

## СОВРЕМЕННЫЙ СТАТУС РАДИАЦИОННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

И.М. Неклюдов, В.Н. Воеводин

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
ул. Академическая, 1, Харьков, Украина, 61108, neklyudov@kipt.kharkov.ua,  
voyev@kipt.kharkov.ua

Развитие ядерной энергетики происходило и происходит в жесткой конкурентной борьбе, как с традиционными технологиями производства электроэнергии, так и с альтернативными (восстанавливаемыми) источниками. Ключевыми вопросами такой конкуренции в 21 веке являются безопасность и экономичность (цена за производимую электроэнергию). В значительной степени безопасную и экономичную работу атомных станций определяет поведение конструкционных материалов, эксплуатируемых и проектируемых ядерных реакторов. Исследование причин изменения физико-механических свойств материалов и их размерной стабильности под действием излучений; определение срока службы элементов конструкций ядерных энергетических установок в различных условиях, отбор и разработка перспективных материалов, обладающих высоким сопротивлением к воздействию излучений – основные цели радиационного материаловедения.

### Введение

В соответствии с оценками Международного энергетического агентства потребление энергии в мире в последние десятилетия росло со скоростью 3% в год. Примерно такой же рост ожидается и в 21 веке. Определяющими факторами в использовании различных источников энергии выступают запасы энергоресурсов, экономические показатели и экологические последствия их использования.

На фоне критического положения в традиционной энергетике из-за дефицита органического топлива, физического и морального старения оборудования тепловых электростанций, из-за вредного воздействия их на экологию окружающей среды, ядерная энергетика работает достаточно стабильно и при соблюдении всех мер безопасности является самым экологически чистым источником энергии.

Конкурентоспособность ядерной энергетики обеспечивается высокими техническими и экономическими характеристиками ядерного топливного цикла. В то же время повышение выгорания ядерного топлива, увеличение длительности кампаний, повышение мощности и энергонапряженности единичных блоков ядерных энергетических установок обуславливают необходимость разработки новых конструкционных материалов, поскольку достижение высоких выгораний топлива ограничивается радиационной стойкостью материалов оболочек и чехлов тепловыделяющих сборок ТВС, а срок эксплуатации реакторов на тепловых нейтронах ограничивается ресурсом материалов корпусов и внутрикорпусных устройств.

Роль конструкционных материалов состоит не только в обеспечении стабильности геометрии активной зоны на весь период эксплуатации, в первую очередь, тепловыделяющих сборок (ТВС) и тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), но и в удержании внутри твэла продуктов деления топлива, сохранении работоспособности органов системы управления и защиты (СУЗ) и обеспечении минимальных последствий возможных аварийных ситуаций, то есть, по существу, в решении ключевых вопросов безопасности реакторной установки.

Разработка конструкционных материалов эксплуатируемых и перспективных ядерных установок представляет собой сложнейшую научно-техническую проблему, решение которой обеспечивает радиационное материаловедение. *Радиационное материаловедение* – наука, изучающая влияние облучения высокоэнергетическими частицами различной природы и энергии на свойства материалов, главным образом, на служебные характеристики материалов ядерных устройств (ЯУ) [1].

*Основные методы* радиационного материаловедения – реакторные испытания, экспериментальная имитация нейтронного облучения на ускорителях заряженных частиц различной природы и энергии, послереакторные макро- и микроскопические исследования структуры облученных материалов и испытания их механических свойств, размерной нестабильности, математическое моделирование.

### Радиационная повреждаемость

Под действием быстрых частиц и излучений в кристаллических телах происходят сложные структурно-фазовые превращения, приводящие к существенному изменению и деградации их исходных свойств. Эти изменения обусловлены радиационно-индуцированной эволюцией микроструктуры и микрокомпозиционного состава [2]. Основными механизмами деградации и размерной нестабильности материалов в процессе облучения являются смещения атомов в решётке, их последующая миграция и кластеризация, участие в процессах сегрегации и трансмутационные эффекты.

В результате непрерывного образования в процессе облучения пар Френкеля и сильного взаимодействия между растворенными атомами твердого раствора и точечными дефектами в материале устанавливаются квазистационарные потоки подвижных точечных дефектов и их комплексов на различные типы стоков. К последним относятся как существовавшие перед облучением (выделения вторых фаз, границы зерен, исходная дислокационная структура), так и возникшие в процессе облучения (компоненты радиационно-индуцированной микроструктуры). Протекание

вышеперечисленных процессов является причиной радиационно-индуцированной сегрегации (РИС) и распада твердого раствора.

В районах вблизи стоков точечных дефектов имеет место перераспределение (обогащение или обеднение) атомов матрицы и примесей. Двумя доминирующими механизмами радиационно – индуцированной сегрегации (РИС) являются: движение быстро мигрирующих примесей замещения против вакансионного потока (этот эффект назван обратным эффектом Киркендалла); формирование комплекса подрастворенных атомов с мигрирующими междузельными дефектами. Радиационно-индуцированная сегрегация ответственна за потерю однородности первоначального твердого раствора и формирование выделений.

Результатом взаимодействия высокоэнергетических частиц с атомами материалов является не только образование атомных смещений, но и чужеродных атомов в результате ядерных реакций трансмутации. Наиболее важными продуктами ядерных реакций трансмутации являются газообразные, – гелий и водород. Атомы гелия и водорода, образовавшиеся в результате трансмутационных реакций, модифицируют процесс эволюции первично образованной радиационной микроструктуры, что приводит к изменению макроскопических свойств облучаемого материала (потере пластичности, охрупчиванию, вакансионному распуханию и т.д.).

Оценки скорости накопления гелия в сталях 06X18H10T при облучении в реакторах типа ВВЭР показали, что накопление гелия пропорционально повреждающей дозе. Скорость его наработки составляет  $\sim 5,4 \text{ млн}^{-1} \text{сна}^{-1}$ , что выше, чем при облучении сталей данного класса в реакторах на быстрых нейтронах, но существенно ниже скорости накопления гелия в этих материалах при облучении в исследовательских высокопоточных реакторах с большим вкладом тепловой части спектра нейтронов.

### Конструкционные материалы ядерных реакторов

Целесообразность использования материалов в ЯЭУ зависит от конструктивных особенностей установки, используемого теплоносителя, энергетического спектра нейтронов и т.д. Нейтронное облучение материалов приводит к следующим изменениям параметров материалов: упрочнению; низко (НТРО) - и высокотемпературному (ВТРО) радиационному охрупчиванию; радиационной ползучести; радиационному росту и радиационному распуханию; появлению наведенной активности. Именно эти характеристики, наряду с коррозионной стойкостью, являются приоритетными при оценке и сравнении различных конструкционных материалов. При разработке новых материалов главной задачей является достижение минимального или допустимого изменения этих характеристик с целью обеспечения требуемой надежности и долговечности элементов конструкции.

Требование малой активируемости или быстрого спада наведенной активности в настоящее

время является обязательным при разработке проектов термоядерных реакторов (ТЯР), ввиду существенно большего, чем в активной зоне реактора деления, объема облучаемых конструкций.

Для быстрых реакторов, работающих при более высоких температурах и энергонапряженности, используются жаропрочные холоднодеформированные аустенитные стали, хромистые ферритно-мартенситные стали, никелевые сплавы.

Повышение радиационной стойкости **аустенитных нержавеющей сталей** возможно путем создания системы стабильных мелкодисперсных выделений. Роль выделений, как доминирующего механизма подавления распухания, сильно зависит от окружающей матрицы и может измениться в течение облучения. Ключевые процессы, ведущие к неустойчивости мелкодисперсных выделений МС или  $\text{Fe}_2\text{P}$ - это сегрегации на поверхности выделений. После облучения до более высоких доз только выделения, которые имеют когерентные границы, или границы с низкой степенью когерентности наблюдаются в сталях. Более высокая стабильность когерентных выделений может быть связана с отсутствием дефектных мест на когерентных границах и с минимизацией сегрегации.

Для первой стенки термоядерного реактора с гелиевым охлаждением основным материалом являются **малоактивируемые хромистые стали**, при охлаждении литием – **сплавы ванадия, легированные титаном и хромом**.

Указанные материалы используются как в отечественных, так и зарубежных реакторах. Отличия состоят в легирующих элементах и технологии получения, которые, в конечном счете, и определяют их служебные характеристики.

**Ферритно-мартенситные стали** в настоящее время являются наиболее перспективными материалами – кандидатами для оболочек и чехлов ядерных реакторов и первой стенки термоядерного реактора, благодаря их малой наведенной активности, низким вакансионному распуханию и ползучести, высокой степени устойчивости к высокотемпературному и гелиевому охрупчиванию. Существуют различные международные программы, направленные на разработку перспективных реакторов 4 поколения, а также термоядерных реакторов. В этих программах предусматривается использование ферритно-мартенситных сталей, способных эксплуатироваться в широком интервале температур, при уровнях повреждающих доз 200 смещений на атом (сна) и выше, а также в большинстве случаев при наработке высоких уровней газов (гелия и водорода).

Основным конструкционным материалом активных зон реакторов на тепловых нейтронах с водным теплоносителем являются **циркониевые сплавы**.

Материалы, используемые для изготовления **корпусов реакторов водо-водяного типа**, представляют собой малоуглеродистые низколегированные стали **ферритно-перлитного или ферритно-мартенситного** класса. Они обладают высоким сопротивлением хрупкому разрушению,

высокой стабильностью механических характеристик при значительных тепловых выдержках.

Особенностями эксплуатации материалов корпусов реакторов на тепловых нейтронах являются достаточно низкие флюенсы нейтронов и сравнительно невысокие температуры эксплуатации. Все корпусные стали в результате эксплуатации заметным образом упрочняются. Увеличение предела текучести после облучения при температурах 240–290 °С до флюенса  $10^{22}$  нейтронов/см<sup>2</sup> составляет 20–40% [2].

Радиационно-индуцированная деградация механических свойств корпусных сталей в процессе эксплуатации является результатом микроструктурных изменений наноструктурного масштаба. Рассматриваются три основных микро механизма, ответственных за изменение микроструктуры корпусных сталей при облучении:

1) повреждения в матрице из-за образования радиационно-индуцированных кластеров и дислокационных петель;

2) радиационно-ускоренное формирование карбонитридов и мелкодисперсных выделений, обогащенных медью;

3) РИС на границах зёрен и межфазных границах элементов, таких как фосфор, сера, мышьяк, приводящих к охрупчиванию.

Характерной особенностью **сплавов циркония**, работающих в активных зонах реакторов ВВЭР, является наличие ниобия – основного легирующего компонента, как для бинарных, так и для многокомпонентных сплавов. Сплавы Э-110 (1 мас.%Nb), Э-125 (2,5 мас.%Nb) и Э-635 (1,0–1,5 мас. % Sn, 0,9–1,1 мас. % Nb и 0,3–0,5 мас. % Fe) являются базовыми материалами действующих реакторов ВВЭР и РБМК. Эти сплавы используются только в состоянии близком к рекристаллизованному, что обеспечивает их более высокую пластичность в исходном состоянии. За счет присутствия ниобия они существенно меньше поглощают водород, что выгодно отличает их от сплавов типа циркалой. Сплавы Э-110 и Э-635 в воде под давлением имеют высокое сопротивление коррозии – образованию тонких окисных пленок на поверхности изделий.

Сплав Э-635 обладает высоким сопротивлением ползучести, что объясняется значительным упрочнением данного сплава при облучении. Этот сплав имеет также высокую стойкость к радиационному росту. С точки зрения микроструктуры, стойкость к радиационному росту можно объяснить особенностями эволюции дислокационной структуры при облучении. В сплаве Э-635 с очень высокой устойчивостью к радиационному росту высокая концентрация радиационно-индуцированных дислокационных петель <с>-типа, ответственных за процессы радиационного роста, может быть сформирована только при очень высоких дозах облучения (>50 сна), которые практически недостижимы в коммерческих реакторах. Эту особенность эволюции сплава Э-635 можно объяснить ролью  $\alpha$ -твердого раствора, обогащенного железом

Одними из наиболее ответственных элементов реакторов типа ВВЭР, определяющими безопасность эксплуатации АЭС, являются **внутри-**

**корпусные устройства (ВКУ)**, предназначенные для формирования активной зоны, удержания топливных сборок на своих местах, организации потока теплоносителя в реакторе, удержания и защиты органов регулирования, обеспечения нейтронной защиты корпуса реактора.

Выбор **аустенитной нержавеющей стали 08X18H10T** в качестве материала внутрикорпусных устройств (ВКУ) был сделан только по технологическим соображениям, радиационные свойства этой стали на тот момент практически не учитывались. Многочисленные экспериментальные исследования [2] показывают, что высокие дозы нейтронного облучения, характерные для эксплуатации ВКУ, приводят к значительной деградации физико-механических свойств стали 08X18H10T (снижение пластичности и трещиностойкости, возникновение и рост радиационного распухания). Продление проектного ресурса реакторов ВВЭР требует обоснования надежности эксплуатации ВКУ при запроектных сроках эксплуатации. Проведенные в ННЦ ХФТИ расчеты полей распухания в поперечном сечении выгородки реактора ВВЭР-1000 после 30–60 лет эксплуатации, показали возможность образования при длительном сроке эксплуатации областей с повышенным распуханием, что в свою очередь может вызвать падение пластичности материала [3].

Современная атомная энергетика ставит задачу достижения 20 % выгорания топлива в реакторе на быстрых нейтронах. При таком уровне выгорания топлива, повреждающие дозы будут составлять 400...500 сна. В связи с этим возникает необходимость выбора конструкционных материалов для оболочек и чехлов ТВС, что, в свою очередь, требует исследования кандидатных материалов при сверхвысоких дозах облучения. До настоящего времени было достоверно установлено, и считался неоспоримым тот факт, что ОЦК-железо и ферритные сплавы на его основе обладают иммунитетом к высокой скорости распухания.

В ННЦ ХФТИ исследовано распухание промышленных **ферритно-мартенситных сталей ЭП-450 и НТ-9** – российского и американского производства, соответственно, – при облучении их ионами хрома до больших доз [4]. Реализована возможность высокодозного облучения и проведено исследование распухания ферритно-мартенситных сталей под облучением металлическими ионами  $\text{Cr}^{3+}$  (1,8 МэВ) до доз 300 сна в интервале температур 430...550 °С. После продолжительного инкубационного периода ~150 сна наблюдается переход к стационарной стадии распухания со скоростью 0,14 %/сна. Показано, что распухание стали с ОЦК решеткой может достигать величины свыше 20 %.

## Заключение

Несмотря на значительные усилия исследователей во всех странах мира, развивающих атомную энергетику, экономически необходимые уровни эксплуатации существующих ядерных реакторов до сих пор не достигнуты. В значительной степени это определяется недостаточ-

ной радиационной стойкостью основных конструктивных материалов существующих ядерных установок - нержавеющей сталей различных классов и циркониевых сплавов. Исследование причин изменения физико-механических свойств материалов и их размерной стабильности под действием излучений; определение срока службы элементов конструкций ядерных энергетических установок в различных условиях, отбор и разработка перспективных материалов, обладающих высоким сопротивлением к воздействию излучений – основные цели физико-механического материаловедения. Поставленные цели могут быть достигнуты только на базе современных научных представлений о роли микроструктурных процессов, отвечающих за эволюцию структурного состояния и деградацию первоначальных физико-механических характеристик.

### Список литературы

1. Воеводин В.Н., Неклюдов И.М. Радиационное мате-

риаловедение и реакторные материалы // Неорганическое материаловедение: в двух томах / Нац. акад. наук Украины, Ин-т проблем материаловедения им. И.Н. Францевича; под ред. Г.Г. Гнесина, В.В. Скорохода; – Энциклопедическое издание. – Киев: Наукова думка, 2008. – Т. 2. – С. 191-198.

2. Воеводин В. Н., Неклюдов И.М. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструктивных материалов. Монография. Киев. Наукова думка. – 2006. – С. 378.
3. Kalchenko A.S., Bryk V.V., Lazarev N.P., Voyevodin V.N., Garner F.A. Prediction of void swelling in the baffle ring of WWER-1000 reactors for service life of 30-60 years // J. of Nucl. Mater. 2013. – 437, – issue 1-3, – P. 415 – 423.
4. Бородин О.В., Брык В.В., Воеводин В.Н., Кальченко А.С., Куприянова Ю.Э., Мельниченко В.В., Неклюдов И.М., Пермяков А.В. Радиационное распухание ферритно-мартенситных сталей ЭП-450 и НТ-9 при облучении металлическими ионами до сверхвысоких доз // Вопросы атомной науки и техники. 2011. – №2. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (97). – С. 10-15.

## MODERN STATUS OF RADIATION MATERIAL SCIENCE

I.M. Neklyudov, V.N. Voyevodin

National science center "Kharkov institute of physics and technology"  
Akademicheskaya street, 1, Kharkov, Ukraine, 61108, 38 057 3353795  
neklyudov@kipt.kharkov.ua, voyev@kipt.kharkov.ua

Development of nuclear power was realized and is realizing in hard competition with traditional technologies of electric power production and also with alternative (reproducible) sources. The key problems of such competition in 21 century are the safety and economical efficiency (the price of the produced electrical power). The safe and economical operation of nuclear power station is determined by the behavior of structural materials of operating and designed nuclear reactors. Study of reasons of physical-mechanical properties changes of materials and of their dimensional stability under irradiation; determination of operation life of structural elements of nuclear power plants in different conditions, selection and development of prospective materials with high radiation strength are the main objectives of radiation material science.

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ФОТОННЫХ И ИОННЫХ ПОТОКОВ

А.А. Дешковская<sup>1)</sup> В.П. Комар<sup>2)</sup> И.В. Скорняков<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

<sup>2)</sup>Институт физики НАН Беларуси, Минск

Объект исследования - силикатные стекла простого и сложного элементного состава. Цель исследования – выяснение влияния предварительного воздействия ультрафиолетового и  $\gamma$ -излучения на эффективность ионно-лучевой модификации стекол. В качестве легирующих ионов использовались однозарядные ионы  $B^+$ ,  $P^+$ ,  $Ag^+$  и  $Sb^+$  ( $E=100-200$ КэВ,  $\Phi=6,2 \cdot 10^{15}-1,2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>,  $j=1-5$  мкА/см<sup>2</sup>). Метод исследования – анализ ИК спектров отражения (ИКСО) силикатных стекол после ионно-лучевой модификации.

### Введение

В отличие от потоков электромагнитных излучений, влияющих на структуру облучаемого слоя стекла, потоки энергетичных ионов приводят к одновременному изменению и состава, и структуры этого слоя.

Экспериментально это различие проявляется в некоторых спектральных изменениях, наблюдаемых в силикатных стеклах. В частности, в ИК спектрах отражения (ИКСО) может изменяться положение максимума полосы, характеризующей валентные колебания связи Si-O-Si.

Ионная бомбардировка, как известно, вызывает в структурной сетке стекла два основных процесса – атомное распыление и атомное внедрение, каждый из которых по-разному влияет на положение максимума основной полосы в ИКСО. Первый, в результате которого из структурной сетки стекла удаляются слабо связанные атомы (Na), приводит к высокочастотному сдвигу максимума полосы; второй, результатом которого является химическое взаимодействие внедренных примесей с окружением (ионный синтез), вызывает смещение максимума в противоположную сторону (низкочастотный сдвиг).

Ультрафиолетовое и  $\gamma$ -излучение не изменяют элементный состав стекла, а лишь способствуют ослаблению или разрыву мостиковых и немостиковых кремнекислородных связей. Поэтому частотное положение максимума указанной полосы не меняется. При этом может незначительно изменяться лишь его интенсивность.

Однако, если ионной бомбардировке подвергается стекло, предварительно облученное ультрафиолетовым (УФ) и  $\gamma$ -излучением, то оба процесса, сопутствующие ионной бомбардировке, должны протекать более интенсивно, чем без облучения. Предварительное облучение активирует не только процесс распыления стекла, но и ионный синтез.

### Эксперимент и обсуждение

Предмет исследования – простые и сложные по элементному составу силикатные стекла: кварцевое КУ-2(№1), малощелочное алюмосиликатное (пирекс) (№2) и многощелочное алюмосиликатное (№3).

Таблица 1 — Химический состав стекол

№ сте-к-ла	Состав, вес. %						
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
1.	100	-	-	-	-	-	-
2.	80,5	12	2	-	0,5	1	4
3.	71,3	-	-	3,6	7,0	0,4	15,8

Опытные образцы стекол (№ 1-3) подвергались ионно-лучевой модификации. В качестве имплантируемых ионов использовались однозарядные ионы бора (B<sup>+</sup>), фосфора (P<sup>+</sup>) и сурьмы (Sb<sup>+</sup>). Энергия ионных пучков  $E=100-200$  кэВ, флюэнс  $\Phi=6,2 \cdot 10^{15}-1,2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>, плотность тока  $j=1-5$  мкА/см<sup>2</sup>.

Ранее [1-3] было установлено, что ионная бомбардировка силикатных стекол изменяет их оптические и механические свойства, и причиной этих изменений являются структурные нарушения. Главным из них является ионный синтез – фазообразование в результате химического взаимодействия внедренных примесей с окружающими атомами структурной сетки стекла [4].

В связи с этим представляет интерес поиск стимулирующих факторов, влияющих на эффективность ионно-лучевого синтеза в стекле. Одним из них может быть предварительное воздействие на стекло энергетичных фотонных потоков (например УФ- и  $\gamma$ -излучения).

Известно, что такие потоки (УФ- и  $\gamma$ -излучение) способны вызывать структурные изменения в стеклах, генерируя в них различного типа дефекты – новые дефекты в атомной подсистеме и электронные возбуждения. Последние, в свою очередь, могут аннигилировать или создавать новые дефекты по подпороговому механизму или путем перезарядки существующих нарушений структуры атомной подсистемы [5]. Поэтому представляло интерес выяснить влияние таких воздействий на стекла как до, так и после ионной бомбардировки.

Воздействия на стекла электромагнитных излучений приводит к двум процессам: ионизации и смещению. В качестве ионизирующего излучения нами использовалось 3-х часовое облучение опытных образцов вакуумным УФ при комнатной температуре (энергия квантов примерно 8,5 эВ). В качестве смещающего воздействия –  $\gamma$ -излучение с использованием источника <sup>60</sup>Co (средняя энергия  $\gamma$ -квантов 1,25 МэВ).

При  $\gamma$ -излучении основную роль в создании дефектов играют быстрые электроны, возникающие в результате Комптоновского рассеивания. Максимальная энергия, приобретаемая электроном при Комптоновском рассеянии  $\gamma$ -кванта с энергией 1,25 МэВ составляет 1,04 МэВ. Эта энергия оказывается достаточной для образования дефектов по ударному механизму (минимальная энергия электрона для образования вакансий кислорода и кремния составляет соответственно 110 и 320 кэВ[6].

Для исследования спектральных особенностей опытных стекол нами использовался метод ИК спектроскопии отражения (ИКСО). Спектры ИКСО записывались на спектрофотометре «Perkin-Elmer-180» в интервале 400-1500 см<sup>-1</sup>. Анализировалось положение максимума полосы, обусловленной валентными колебаниями связи Si-O-Si. Согласно [7] именно эта полоса является наиболее чувствительной к изменению ближайшего окружения структурной группировки  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ . При имплантации это окружение меняется, поэтому величина смещения максимума этой полосы была принята нами [1] за меру структурных нарушений в силикатных стеклах.

Для исходных стекол (не подверженных фотонным и ионным воздействиям) положение максимума этой полосы в зависимости от состава стекла составляло: 1121 см<sup>-1</sup> (№1), 1108 см<sup>-1</sup> (№2) и 1057 см<sup>-1</sup> (№3).

Ранее [4] было показано, что бомбардировка силикатных стекол широким рядом химических элементов в условиях низких, средних и высоких энергий, флюэнсов и плотностей ионного тока, приводит к общей для всех случаев закономерности – смещению максимума основной полосы в ИКСО. Этот сдвиг является результатом суммарного действия нескольких процессов, происходящих одновременно в стеклах под действием ионной бомбардировки. Наибольшее влияние на его величину оказывают атомное внедрение и атомное распыление. Величина и направление частотного сдвига определяются тем, какой из этих процессов преобладает. Первый из них, благодаря встраиванию примесных атомов в структурную сетку стекла, вызывает сдвиг полосы в низкочастотную область. Вторым, вызванным удалением из стекла атомов (щелочных, как наиболее легких, подвижных и менее прочно связанных со структурной сеткой) приводит к сдвигу полосы в обратную (высокочастотную) сторону. Этот процесс аналогичен химическому выщелачиванию стекол, при котором анализируемая полоса также сдвигается в высокочастотную область, указывая на обогащение поверхностного слоя кремнеземом.

Проведенные нами исследования показали, что реакция на ионную бомбардировку у различ-

ных стекол оказывается различной в зависимости от их состава (№1-3), в частности, от содержания щелочных атомов, а также наличия атомов бора и алюминия, способных удерживать возле себя часть атомов натрия. У многощелочных стекол (№3) эффект распыления наибольший, что особенно заметно при имплантации тяжелых ионов ( $\text{Ag}^+$  и  $\text{Sb}^+$ ), поэтому максимум основной полосы при  $1057 \text{ см}^{-1}$  смещается в сторону высоких частот.

Эффект ионного легирования сильнее проявляется в стеклах с минимальным содержанием щелочей, а также в щелочных стеклах, содержащих бор и алюминий. Поэтому при равных условиях легирования наибольшие частотные сдвиги в сторону низких частот наблюдались в стеклах №1 и 2 (рис. 1).

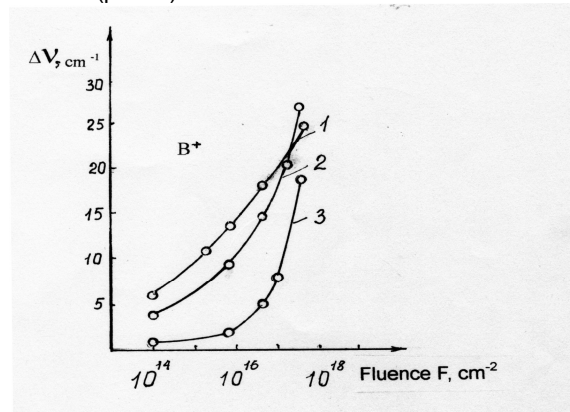


Рис 1. Зависимость величины частотного сдвига основной полосы (вблизи 9 мкм) от флюэнса имплантированных ионов  $\text{B}^+$  ( $E=100 \text{ кэВ}$ ) в стеклах различного состава (№ 1-3, табл. 1)

Кроме частотного сдвига, влияние ионной бомбардировки на ИКСО стекол проявлялось в изменении интенсивности ряда полос, в том числе и анализируемой.

Установлено, что имплантация вызывает эффект просветления, т.е. снижения интенсивности отражения ИК-излучения от легированной стороны по сравнению с исходной, т.е.  $R_D / R_r < 1$  (где  $R_D$  и  $R_r$  - интенсивности отражения ИК излучения соответственно от легированной и той же стороны образца до имплантации) (рис. 2).

Замечено, что эффект просветления усиливается с ростом флюэнса и энергии имплантированных ионов. В кварцевых стеклах эффект просветления выражен сильнее, чем в многощелочных (рис. 2).

Снижение интенсивности основных полос а ИКСО стекол после имплантации может быть обусловлено уменьшением числа мостиковых связей  $\text{Si-O-Si}$ , вследствие их разрушения ионной бомбардировкой.

Изучение ИКСО неимплантированных стекол (№ 1-3) после УФ-облучения в течение трех часов и  $\gamma$ -облучения в течение 120, 190 и 310 часов показало, что положение максимума полосы при  $1121, 1108$  и  $1057 \text{ см}^{-1}$  не изменяется ( $\Delta u = 0$ ).

Снижается лишь его интенсивность (рис. 3). Причиной отсутствия смещения полосы является то, что при УФ- и  $\gamma$ -облучении неимплантирован-

ных стекол элементный состав стекла не меняется, а комплексообразование из оборванных связей, если и возможно, то является, по-видимому, короткоживущим процессом.

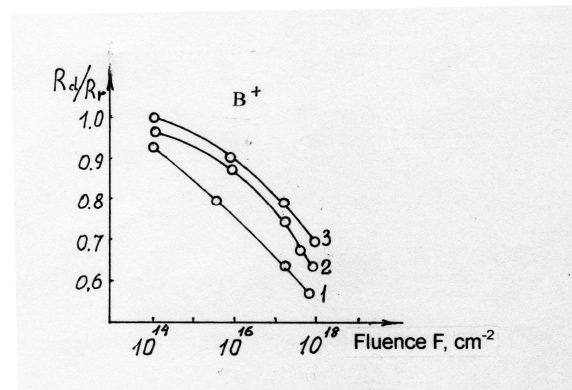


Рис. 2. Эффект просветления для основной полосы в ИКСО в стеклах различного состава (№1-3, табл. 1) после имплантации ионов  $\text{B}^+$  ( $E=100 \text{ кэВ}$ ) в зависимости от флюэнса

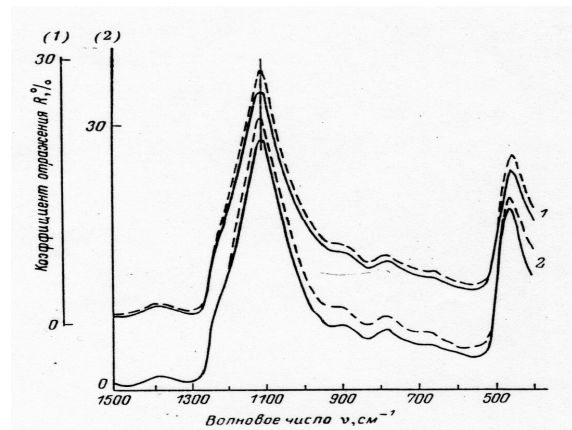


Рис. 3. ИК спектры отражения стекла №2, облученного УФ - (1) и  $\gamma$ -излучением (2). Штриховые линии – спектры тех же образцов стекол до облучения. Доза облучения  $10^5 \text{ Р}$ . Время УФ-облучения 3 часа

Однако если имплантация проводится в предварительно облученные стекла, то процессы, сопутствующие ионной бомбардировке, усиливаются. Это проявляется в изменении спектральной картины. Так, например, предварительное УФ-облучение стекла № 2 усиливает частотный сдвиг при последующей имплантации на  $2 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4).

Имплантация  $\text{B}^+$  и  $\text{P}^+$  ( $E = 100 \text{ кэВ}$ ,  $\Phi=6,2 \cdot 10^{16} \text{ ион/см}^2$ ) в стекло № 3, предварительно облученное УФ-излучением, вызывает сдвиг максимума основной полосы при  $1057 \text{ см}^{-1}$  в сторону больших частот ( $\Delta u = 3$  и  $2 \text{ см}^{-1}$  соответственно), в то время, как имплантация при тех же условиях в стекло без предварительного облучения вызывает сдвиг на  $1$  и  $3 \text{ см}^{-1}$  в сторону низких частот.

Предварительное  $\gamma$ -облучение стекла № 3 в течение 190 часов также стимулирует сдвиг полосы при последующей имплантации  $\text{Ag}^+$  ( $E=120 \text{ кэВ}$ ,  $\Phi=6,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) в сторону больших частот на  $6 \text{ см}^{-1}$  и на  $3 \text{ см}^{-1}$  при имплантации  $\text{P}^+$  ( $E=100 \text{ кэВ}$ ,  $\Phi=6,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ).

Эффект просветления также усиливается после предварительного воздействия на стекла №№1-3 УФ- и  $\gamma$ -излучения, поскольку излучение дополнительно генерирует в стекле большое количество дефектов в виде разорванных связей типа  $\equiv\text{Si}$ - и  $\equiv\text{Si}-\text{O}$ . Например, для стекла №3, предварительно облученного  $\gamma$ -излучением в течение 190 часов, а затем имплантированного  $\text{Ar}^+$  ( $E=120\text{КэВ}$ ,  $\Phi=6,2\cdot 10^{15}\text{см}^{-2}$ ), отношение  $R_D/R_r$  составляет 0,59 по сравнению с  $R_D/R_r = 0,94$  (для тех же образцов, имплантированных без предварительного облучения).

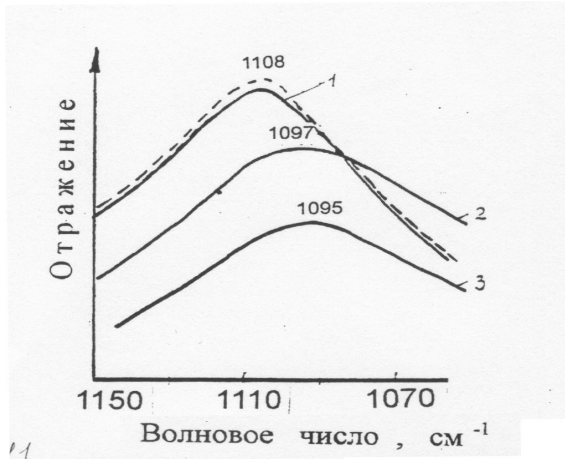


Рис. 4. Влияние предварительного облучения стекла № 2 на положение максимума основной полосы в ИК-СО:

- исходный образец;
- 1 – УФ-облучение 3 часа;
- 2 – имплантация  $\text{P}^+$  ( $E=200\text{КэВ}$ ,  $\Phi=6,2\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$ ) без предварительного облучения;
- 3 – имплантация  $\text{P}^+$  ( $E=200\text{КэВ}$ ,  $\Phi=6,2\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$ ) после УФ-облучения

Если воздействовать УФ-излучением на имплантированные стекла, то частотный сдвиг, вы-

званный имплантацией, почти не изменяется, а просветление незначительно усиливается. Воздействие  $\gamma$ -излучения на стекло №3, имплантированное бором, вызывает сначала незначительное (до  $3\text{ см}^{-1}$ ) усиление частотного сдвига, однако через 8 месяцев наступает его полная релаксация ( $\Delta\nu = 0$ ). Аналогичная картина наблюдается в стеклах того же состава, имплантированного  $\text{Ar}^+$  ( $E=120\text{КэВ}$ ,  $\Phi=6,2\cdot 10^{15}\text{см}^{-2}$ ) и  $\text{Sb}^+$  ( $E=120\text{кэВ}$ ,  $\Phi=4,4\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$ ).

Временная зависимость для частотного сдвига, наблюдаемая в имплантированных стеклах после их облучения свидетельствует о частичном радиационном отжиге структурных дефектов, вызванных имплантацией.

## Выводы

Установлено, что предварительное облучение исследуемых стекол УФ- и  $\gamma$ -излучением активизирует ионный синтез стекла в стекле, поскольку способствует росту числа разорванных связей в структурной сетке стекла, стимулируя тем самым процессы химического взаимодействия имплантированных примесей с их окружением.

## Список литературы

1. Дешковская А.А., Комар В.П., Скорняков И.В. // Физика и химия стекла. - 1984. - 10. - 5. - С. 586.
2. Дешковская А.А., Рихтер Э. // Перспективные материалы. - 1999. - 6. - С. 85.
3. Дешковская А.А., Рихтер Э. // Взаимодействие излучений с твердым телом. Материалы IX Международной конференции. - Мн., 2011. - С. 213.
4. Deshkovskaya A. // Phys. Chem. Glasses, Eur. J. Glass. Sci. Techn., Part B. 2008. - 49. - 4. - P. 188.
5. Силинь А.П., Трухин А.Н. // Точечные эффекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном  $\text{SiO}_2$ . - Рига: Зинатне, 1985. - 244 с.
6. Вичман Э. // Квантовая физика (перев. с англ.). - М.: Наука, 1927. - 415 с.
7. Сидоров Т.А. // Ж. прикладная спектроскопия. - 1967. - Т. 7, № 3. - С. 376.

## SPECTROSCOPIC STUDYING OF SILICATE GLASSES SUBJECTED TO PHOTON AND ION FLUXES

A. Deshkovskaya<sup>1)</sup>, V. Komar<sup>2)</sup>, I. Skornyakov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>BSUIR, Minsk, Belarus, aldesch@mail.ru

<sup>2)</sup>Institute of Physics of the NAS, Minsk, Belarus

A preliminary exposure of glass to UV- and  $\gamma$ -radiation activates the ion synthesis of glass within glass as it causes the increase of number of broken bonds in glass structural net through stimulation of the processes of chemical interaction of the implants with their neighbors.