

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 радиационного 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. Дешковская¹⁾ В.П. Комар²⁾ И.В. Скорняков²⁾

¹⁾ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

²⁾ Институт физики НАН Беларуси, Минск

Объект исследования - силикатные стекла простого и сложного элементного состава. Цель исследования - выяснение влияния предварительного воздействия ультрафиолетового и γ -излучения на эффективность ионно-лучевой модификации стекол. В качестве легирующих ионов использовались однозарядные ионы B^+ , P^+ , Ar^+ и Sb^+ ($E=100-200$ КэВ, $\Phi=6,2 \cdot 10^{15}-1,2 \cdot 10^{17}$ см⁻², $j=1-5$ мкА/см²). 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 γ -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 γ -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 ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ 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⁺), фосфора (P⁺) и сурьмы (Sb⁺). Энергия ионных пучков E=100-200 кэВ, флюэнс $\Phi=6,2 \cdot 10^{15}$ - $1,2 \cdot 10^{17}$ см⁻², плотность тока j=1-5 мкА/см².

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 γ -излучения).

Известно, что такие потоки (УФ- и γ -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 – γ -излучение с использованием источника ⁶⁰Co (средняя энергия γ -квантов 1,25 МэВ).

При γ -излучении основную роль в создании дефектов играют быстрые электроны, возникающие в результате Комптоновского рассеивания. Максимальная энергия, приобретаемая электроном при Комптоновском рассеянии γ -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⁻¹. 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 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⁻¹ (№1), 1108 см⁻¹ (№2) и 1057 см⁻¹ (№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 (Ar^+ и Sb^+), поэтому максимум основной полосы при 1057 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).

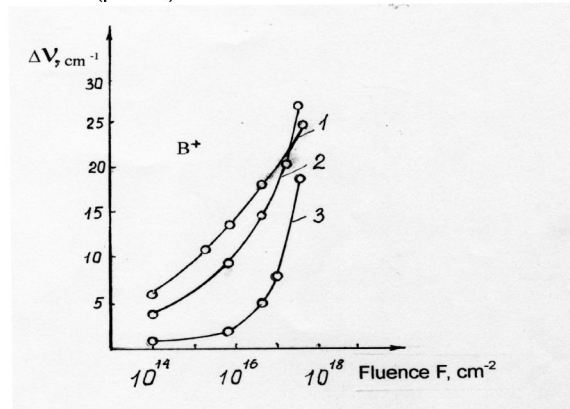


Рис 1. Зависимость величины частотного сдвига основной полосы (вблизи 9 мкм) от флюэнса имплантированных ионов B^+ ($E=100 \text{ кэВ}$) в стеклах различного состава (№ 1-3, табл. 1)

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 Si-O-Si , вследствие их разрушения ионной бомбардировкой.

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

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

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

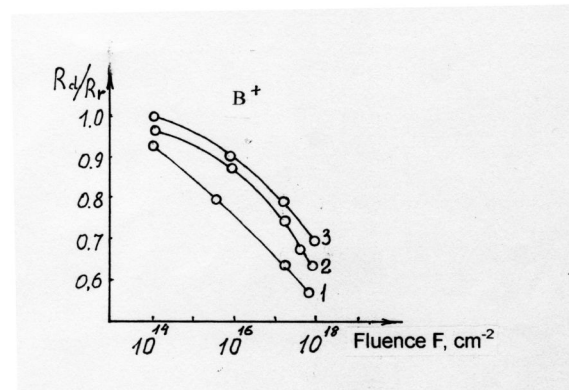


Рис. 2. Эффект просветления для основной полосы в ИКСО в стеклах различного состава (№1-3, табл. 1) после имплантации ионов B^+ ($E=100 \text{ кэВ}$) в зависимости от флюэнса

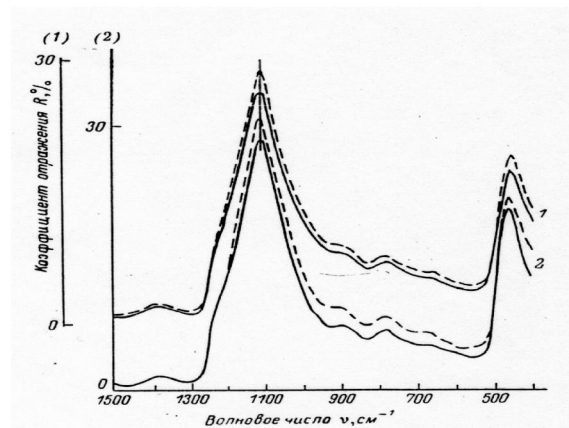


Рис. 3. ИК спектры отражения стекла №2, облученного УФ - (1) и γ -излучением (2). Штриховые линии – спектры тех же образцов стекол до облучения. Доза облучения 10^5 Р . Время УФ-облучения 3 часа

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 см^{-1} (рис. 4).

Имплантация B^+ и 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 см^{-1} в сторону больших частот ($\Delta u = 3$ и 2 см^{-1} соответственно), в то время, как имплантация при тех же условиях в стекло без предварительного облучения вызывает сдвиг на 1 и 3 см^{-1} в сторону низких частот.

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

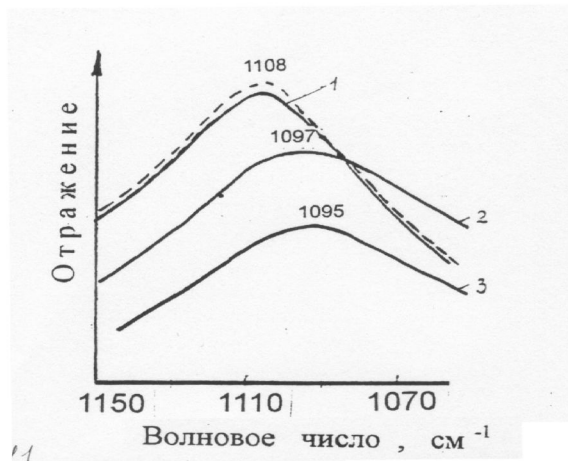


Рис. 4. Влияние предварительного облучения стекла № 2 на положение максимума основной полосы в ИК-СО:

- исходный образец;
- 1 – УФ-облучение 3 часа;
- 2 – имплантация P^+ ($E=200\text{КэВ}$, $\Phi=6,2\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$) без предварительного облучения;
- 3 – имплантация 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 γ -излучения на стекло №3, имплантированное бором, вызывает сначала незначительное (до 3 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 Ar^+ ($E=120\text{КэВ}$, $\Phi=6,2\cdot 10^{15}\text{см}^{-2}$) и 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 γ -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. Dешkovskaya A. // Phys. Chem. Glasses, Eur. J. Glass. Sci. Techn., Part B. 2008. - 49. - 4. - P. 188.
5. Силинь А.Р., Трухин А.Н. // Точечные эффекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном 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. Dешkovskaya¹⁾, V. Komar²⁾, I. Skorniyakov²⁾

¹⁾BSUIR, Minsk, Belarus, aldesch@mail.ru

²⁾Institute of Physics of the NAS, Minsk, Belarus

A preliminary exposure of glass to UV- and γ -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.