

УДК 621.039  
ББК 620.187.039:531  
У25

Рекомендовано ученым советом  
физического факультета  
27 сентября 2007 г., протокол № 1

**Р е ц е н з е н т ы:**

доктор физико-математических наук, профессор *Ф. Ф. Комаров*;  
доктор физико-математических наук, профессор *Н. Т. Квасов*

**Углов, В. В.**

У25 Радиационные эффекты в твердых телах : пособие для студентов физ., хим. фак. и фак. радиофизики и компьют. технологий, обучающихся по спец. 1-31 04 01 «Физика (по направлениям)» и 1-31 04 02 «Радиофизика» / В. В. Углов. – Минск : БГУ, 2011. – 207 с.  
ISBN 978-985-518-060-0.

Изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований процессов образования дефектов и их скоплений, структурно-фазового состояния и композиционного состава материалов ядерной энергетики при взаимодействии частиц и излучений с твердым телом. Рассмотрена связь этих процессов с радиационно-индуцированными (стимулированными) явлениями и эффектами.

Пособие предназначено для студентов физического, химического и факультета радиофизики и компьютерных технологий БГУ.

**УДК 621.039**  
**ББК 620.187.039:531**

**ISBN 978-985-518-060-0**

© Углов В. В., 2011  
© БГУ, 2011

## ВВЕДЕНИЕ

Воздействие высокоэнергетических частиц и излучения на твердые тела приводит к изменению их структурно-фазового состояния и физических свойств. В основе радиационных методов обработки лежат как первичные процессы взаимодействия заряженных частиц и излучения с твердым телом, так и процессы последующего образования в нем структурных дефектов. Эти два момента являются базисом радиационных явлений и эффектов – важнейшим инструментом радиационных технологий XXI века. В настоящее время исследования в этой области направлены преимущественно на проектирование (конструирование) материалов для ядерных и термоядерных реакторов деления и синтеза, а также на радиационно-стимулированную модификацию свойств материалов и создание новых структур.

Понимание физических изменений, возникающих в твердых телах под влиянием высокоэнергетических частиц и излучения, требует детального ознакомления с ключевыми радиационно-индуцированными (стимулированными) эффектами, вызываемыми различными видами облучения.

Данное пособие посвящено физике радиационных индуцированных (стимулированных) эффектов, возникающих в твердом теле под воздействием различных видов излучения (нейтроны, ионы, электроны,  $\gamma$ -кванты).

В первой главе описаны первичные процессы в твердых телах при радиационном взаимодействии высокоэнергетических частиц и излучений с конденсированным веществом.

Во второй главе рассматриваются образование и эволюция дефектов и их скоплений при радиационном воздействии.

В третьей главе обобщаются наиболее интересные и важные радиационно-индуцированные (стимулированные) явления и эффекты.

В последней главе освещается проблема радиационной инженерии материалов, связанная с комплексным использованием радиационных явлений и эффектов для получения, обработки и конструирования материалов с целью направленного изменения их свойств и изготовления различных изделий, обладающих новыми улучшенными характеристиками и параметрами.

Следует отметить, что рассматриваемая область радиационной физики твердого тела довольно широка и многогранна, в связи с чем основное внимание уделялось рассмотрению физической природы радиационных явлений и эффектов на атомарном уровне с учетом комплексного влияния и изменения микроструктуры, элементного и фазового состава мишеней под воздействием высокоэнергетических частиц и излучений.

При написании пособия учтены результаты творческих дискуссий, состоявшихся на семинарах, конференциях, совещаниях, а также точки зрения известных специалистов в области радиационной физики твердого тела, таких как А. Ф. Тулинов, Г. Г. Бондаренко, Л. И. Иванов, Д. И. Тельбаум, Г. Е. Ремнев, Ю. П. Шаркеев, А. И. Рябчиков, В. В. Козловский, М. И. Гусева, Ю. В. Мартыненко, В. Л. Якушин, А. Е. Лигачев, В. А. Шулов, Л. И. Пранявичюс, Б. Раушенбах, Х. Риссел, И. М. Неклюдов, В. Н. Воеводин, А. Д. Погребняк, К. К. Кадыржанов, С. Б. Кислицын, А. И. Купчишин, В. М. Анищик, Ф. Ф. Комаров, В. П. Гольцев, И. С. Ташлыков, Н. Т. Квасов, П. Н. Гайдук. Подготовку данного пособия во многом стимулировали непосредственный контакт и творческие дискуссии с преподавателями и сотрудниками кафедры физики твердого тела БГУ. Автор с благодарностью вспоминает своих учителей – прекрасных специалистов в области радиационного материаловедения, принимавших активное участие в решении проблем, затронутых в данной книге, тех, кого уже, к большому сожалению, нет рядом: Г. А. Гуманского, П. В. Павлова, И. А. Аброяна, В. С. Соловьева, Т. Э. Туркебаева, А. К. Жетбаева.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

|                    |                                                                                                                  |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| appm               | – атомная доля на миллион (atomic part per million)                                                              |
| ВВЭМ               | – высоковольтный электронный микроскоп                                                                           |
| ГТ                 | – газовые трансмутанты                                                                                           |
| ГПУ                | – гексагональная плотноупакованная структура                                                                     |
| ГЦК                | – гранецентрированная кубическая решетка                                                                         |
| $\Delta V_{i,v}$   | – дилатационный объем                                                                                            |
| ДПМТ               | – дислокационная петля междоузельного типа                                                                       |
| $d\sigma(T, E)$    | – дифференциальное сечение взаимодействия для энергии, передаваемой ПВА                                          |
| $\varepsilon_v$    | – доля вакансий, входящих в вакансионную петлю при разрушении каскада                                            |
| ДВД                | – доля выживших дефектов                                                                                         |
| ДИД <sub>i,v</sub> | – доля изолированных дефектов                                                                                    |
| ДКД <sub>i,v</sub> | – доля кластеризованных дефектов                                                                                 |
| ИНПА-механизм      | – индуцированная напряжением предпочтительная абсорбция точечных дефектов различно ориентированными дислокациями |
| $N_{ii}$           | – концентрация димеждоузлий (диинтерстиций), концентрация междоузельных дислокационных петель                    |
| $D_v$              | – коэффициент диффузии вакансий                                                                                  |
| $D_i$              | – коэффициент диффузии междоузельных атомов                                                                      |
| С                  | – краудинный дефект                                                                                              |
| $M_2$              | – масса атома мишени                                                                                             |
| $M_1$              | – масса налетающей частицы                                                                                       |

|                 |   |                                                                              |
|-----------------|---|------------------------------------------------------------------------------|
| МАГ             | – | междоузельные атомы газа                                                     |
| МД              | – | метод молекулярной динамики                                                  |
| П–С-механизм    | – | механизм переползания и скольжения дислокаций                                |
| ТРН             | – | модель Торренса – Робинсона – Норкетта                                       |
| $F_j$           | – | мощность дилатации                                                           |
| ОЦК             | – | объемно-центрированная кубическая решетка                                    |
| $B$             | – | параметр предпочтения дислокаций                                             |
| ПВА             | – | первично выбитый атом                                                        |
| $\rho_v$        | – | плотность вакансий в обедненной области каскада                              |
| $\varphi$       | – | плотность потока налетающих частиц                                           |
| $\varepsilon_k$ | – | повреждающая способность облучения                                           |
| $P_i$           | – | подвижность междоузельных атомов                                             |
| $P(N)$          | – | вероятность выживания дефекта                                                |
| $\sigma_p$      | – | поперечное сечение ПВА                                                       |
| $E_d$           | – | пороговая энергия смещения                                                   |
| ПЯР             | – | продукты ядерных реакций                                                     |
| РИМ             | – | радиационная инженерия материалов                                            |
| РИС             | – | радиационно-индуцированная сегрегация                                        |
| РСД             | – | радиационно-стимулированная диффузия                                         |
| РУД             | – | радиационно-ускоренная диффузия                                              |
| $R_k$           | – | радиус каскада                                                               |
| $r_{li}$        | – | радиус петли                                                                 |
| РА              | – | растворенный атом                                                            |
| СЭП             | – | сильноточный электронный пучок                                               |
| $K$             | – | скорость создания смещений (скорость повреждения)                            |
| сна             | – | смещение на атом                                                             |
| СМА             | – | собственный междоузельный атом                                               |
| $C_p$           | – | содержание примеси                                                           |
| $F(T)$          | – | степень кластеризации                                                        |
| SAVN-механизм   | – | стимулированное напряжением зарождение пор (stress-assisted void nucleation) |
| СФС             | – | структурно-фазовое состояние                                                 |
| SOI             | – | структуры типа «кремний на изоляторе» («silicon on insulator»)               |

|               |                                                                                                       |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Phi_j$      | – суммарный (интегральный) поток (флюенс) частиц типа $j$                                             |
| $C_v^0$       | – термически равновесная концентрация вакансий                                                        |
| $C_i^0$       | – термически равновесная концентрация междоузельных атомов                                            |
| $\theta$      | – угол рассеяния частиц                                                                               |
| $C_v$         | – установившаяся в процессе облучения концентрация вакансий ( $v$ )                                   |
| $C_i$         | – установившаяся в процессе облучения концентрация междоузельных атомов ( $i$ )                       |
| $\nu(T_{12})$ | – число пар Френкеля                                                                                  |
| $\theta_0$    | – энергетические потери на атом в каскаде                                                             |
| $E_{mi}$      | – энергия миграции междоузельных атомов                                                               |
| $E_1$         | – энергия налетающей частицы                                                                          |
| $E_R$         | – энергия Ридберга                                                                                    |
| $E_b$         | – энергия связи примеси с междоузельным атомом                                                        |
| $T_{12}$      | – энергия, переданная налетающей частицей (излучением) атому мишени (энергия первично выбитого атома) |
| $T$           | – энергия, переданная налетающей частицей атомам мишени                                               |
| $\sigma$      | – эффективное сечение взаимодействия (реакции)                                                        |
| $W$           | – доля пар Френкеля                                                                                   |
| $Z_{dv}$      | – эффективность взаимодействия вакансий с полем напряжения дислокаций                                 |
| $Z_{di}$      | – эффективность взаимодействия междоузельных атомов с полем напряжения дислокаций                     |

# Г Л А В А 1

## ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

### 1.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ И ИЗЛУЧЕНИЙ С ВЕЩЕСТВОМ

Основные стадии радиационного воздействия на вещество и его радиационные повреждения представлены на рис. 1.1. Первичные акты радиационных процессов связаны с возбуждением их электронной и атомной подсистем, со смещением атомов кристаллической решетки из первоначальных равновесных положений и с протеканием ядерных реакций. Эффективность этих процессов в первую очередь зависит от условий облучения и природы материала. Под условиями облучения понимают следующие факторы: 1) тип, энергия и спектр бомбардирующих частиц; 2) плотность потока частиц; 3) продолжительность облучения (доза, флюенс, поток); 4) температура облучения; 5) сопутствующие внешние воздействия.

Из многочисленных характеристик излучений, определяющих эффективность их воздействия на структуру и свойства облучаемого материала, следует выделить массу, заряд, энергию (скорость) и пространственную плотность частиц, составляющих излучение.

Плотность потока налетающих частиц, проходящих через единицу площади в единицу времени ( $\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  или  $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ), при заданной пространственной плотности  $n$ , и движущихся со скоростью  $v$ , имеет вид

$$\Phi = nv. \quad (1.1)$$

Интегральный поток частиц (флюенс, доза), прошедших через единицу площади за время  $t$ ,  $\text{м}^{-2}$  или  $\text{см}^{-2}$ , при этом составляет

$$\Phi = \Phi t. \quad (1.2)$$

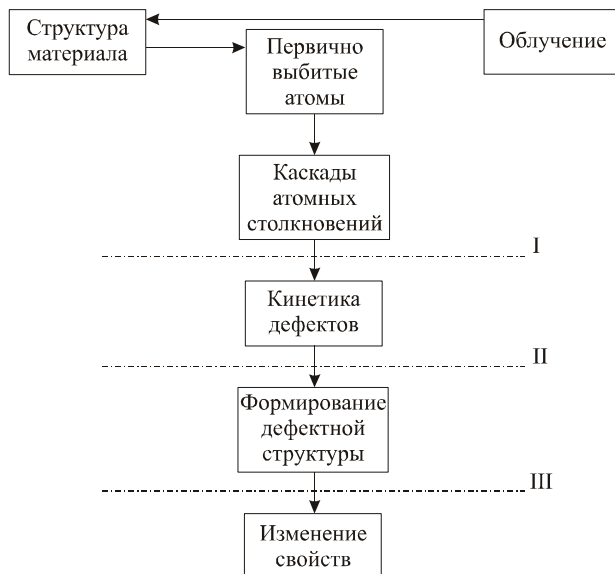


Рис. 1.1. Схема основных стадий радиационной повреждаемости материалов:  
 I – динамическая стадия; II – диффузионная стадия;  
 III – стадия эволюции стоков

Формулы (1.1) и (1.2) применяются при расчете потока и интегрального потока моноэнергетичного пучка одностипных и однородно распределенных в пространстве частиц. В активной зоне тепловых, быстрых и термоядерных реакторов материалы подвержены облучению различными частицами, отличающимися как по природе, так и по спектрам распределения частиц, по скоростям или энергиям. В этом случае в дополнение к характеристикам излучений, перечисленным выше, следует ввести распределение частиц по скоростям или энергиям и спектральную плотность потока частиц типа

$$n_j(v) = \frac{dn_j}{dv}, \quad n_j(E) = \frac{dn_j}{dE},$$

$$\phi_j(v) = \frac{d\phi_j}{dv}, \quad \phi_j(E) = \frac{d\phi_j}{dE}$$

и вычислить интегральный поток (флюенс) частиц по формуле

$$\Phi_j = \int_0^t dt \int_{E_j}^{\infty} \phi_j(E) dE, \quad (1.3)$$

где  $E_j$  – минимальная энергия частиц типа  $j$ .

Попадая в твердое тело, быстрая частица вовлекается в сложный процесс взаимодействия с электронами и ядрами атомов кристаллической решетки. По мере проникновения в глубь материала мишени частицы теряют свою энергию и, передав ее электронной и ядерной подсистемам, останавливаются. Скорость потери энергии бомбардирующих частиц характеризуется тормозной способностью вещества  $dE/dx$ . Расстояние, на которое частица проникает в материал, называется глубиной (длиной) пробега частиц  $R(E)$ . Передача энергии бомбардирующих частиц ядрам мишени и электронам происходит в процессах упругого или неупругого их взаимодействия.

Процесс упругого взаимодействия бомбардирующих частиц с атомами мишени аналогичен классическому упругому соударению твердых шаров. Суммарная кинетическая энергия частиц до и после соударения при их упругом взаимодействии остается неизменной, и энергия реакции такого взаимодействия равна нулю. Распределение энергии между упруго рассеянными частицами определяется соотношением их масс и углом рассеяния. Для частиц в нерелятивистской области скоростей

$$T_{12} = \alpha_{12} E_1 \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (1.4)$$

$$\alpha_{12} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}, \quad (1.5)$$

где  $T_{12}$  – энергия, переданная налетающей частицей атому мишени (энергия первично выбитого атома);  $M_1$ ,  $E_1$  – массовое число и энергия налетающей частицы;  $M_2$  – массовое число атомов мишени;  $\theta$  – угол рассеяния.

При неупругом взаимодействии часть энергии бомбардирующих частиц расходуется на возбуждение, ионизацию атомов мишени, орбитальный переход электронов, ядерные реакции. Энергия реакции неупругого взаимодействия частиц отлична от нуля:

$$T_{12}^* = \alpha_{12} (E_1 - J) \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (1.6)$$

где  $T_{12}^*$  – энергия, переданная атому мишени при неупругом взаимодействии;  $J$  – неупругие потери энергии бомбардирующих частиц.

Характер взаимодействия излучения с веществом связан с пучком падающих частиц и с большим числом атомов мишени. Поэтому при рассмотрении процессов, происходящих в облучаемом материале, требуется статистический подход. В основе такого подхода лежит вероятность протекания того или иного процесса взаимодействия. За меру плотности вероятности события при взаимодействии пучка частиц с твердым телом принято сечение (дифференциальное, парциальное, полное) реакции:

$$\sigma = m/\phi, \quad (1.7)$$

где  $\sigma$  – эффективное сечение взаимодействия (реакции);  $m$  – число взаимодействий (реакций) в единицу времени. Эффективное поперечное сечение имеет размерность площади и обычно выражается в барнах,  $1 \text{ б} = 10^{-28} \text{ м}^2 (10^{-24} \text{ см}^2)$ .

Процессы, происходящие при столкновении налетающих частиц с атомами мишени, а следовательно, и вероятность того или иного процесса взаимодействия частиц, прежде всего, определяются силами их взаимодействия. Силу взаимодействия обычно выражают через потенциальную энергию  $V(l)$ , появляющуюся за счет сближения частиц от бесконечности до расстояния  $l$ . Расчет потенциала взаимодействия  $V(l)$  представляет собой сложную квантовомеханическую задачу. Каждый из описанных в литературе видов  $V(l)$  применим для определенных частиц, конкретного типа взаимодействия и ограниченного интервала сближения частиц. На шкале расстояний имеется две характерных точки: боровский радиус атома водорода  $a_0 = 0,053 \text{ нм}$  и расстояние между двумя ближайшими атомами в кристалле –  $d$ . При  $l \gg d$ , электроны занимают энергетические уровни отдельных атомов; между этими атомами нет силы притяжения. Силы притяжения возникают, когда пара атомов сближается настолько, что перекрываются оболочки валентных электронов. Силы взаимодействия атомов при перекрытии только оболочек валентных электронов не превышают нескольких электрон-вольт и их можно не учитывать при рассмотрении столкновений.

При  $a_0 < l \ll d$  перекрываются внутренние оболочки атомов, а некоторые электроны оказываются в одной и той же области и занимают одинаковые энергетические уровни. При этом часть электронов должна сменить энергетический уровень. Дополнительная энергия появляется за счет работы, которую нужно затратить, чтобы сблизить атомы и обеспечить положительную энергию взаимодействия частиц. Потенциал, описывающий взаимодействие частиц при  $a_0 < l \ll d$  (потенциал Борна – Майера), имеет вид

$$V(l) = Ae^{-l/b}, \quad (1.8)$$

где  $A$  и  $b$  – константы пары налетающая частица – ядро мишени.

При  $l \ll a_0$  ядра становятся ближайшей парой заряженных частиц в системе и кулоновский потенциал взаимодействия преобладает над всеми другими членами в выражении

$$V(l) = \frac{Z_1 Z_2 \epsilon^2}{l}, \quad (1.9)$$

где  $Z_1$  и  $Z_2$  – порядковые номера взаимодействующих ядер (их заряд),  $\epsilon$  – заряд электрона.

С увеличением расстояния становится возможным проникновение электронов в пространство между ядрами. Потенциал взаимодействия уменьшается (по отношению к кулоновскому потенциалу взаимодействия) вследствие электростатического экранирования ядерных зарядов пространственным зарядом самых глубоких электронных оболочек. В этом случае используется экранированный кулоновский потенциал:

$$V(l) = \frac{Z_1 Z_2 \epsilon^2}{l} f(l/a), \quad (1.10)$$

где  $f(l/a)$  – функция экранирования.

Экранированный кулоновский потенциал можно вычислить, используя метод Томаса – Ферми. Для его представления не существует простой функции, но при  $l < a_0$  хорошим приближением является потенциал

$$V(l) = \frac{Z_1 Z_2 \epsilon^2}{l} e^{-l/a}, \quad (1.11)$$

где

$$a = \frac{0,8853a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}. \quad (1.12)$$

Взаимодействие излучений с твердым телом сводится к трем первичным процессам: возбуждение электронной и ядерной подсистем, ядерные реакции и смещение атомов из первоначальных равновесных положений.

Возбуждение электронной и ядерной подсистем играет особую роль в создании радиационных дефектов в ионных кристаллах и в полупроводниках; металлы после подобного возбуждения без каких-либо последствий быстро возвращаются к равновесному состоянию.

При ядерных реакциях в облучаемом материале образуются атомы примеси – трансмутанты и изменяется химический состав облучаемого материала.

В основе большинства явлений радиационной повреждаемости материалов лежит смещение атомов из узлов кристаллической решетки (рис. 1.2).

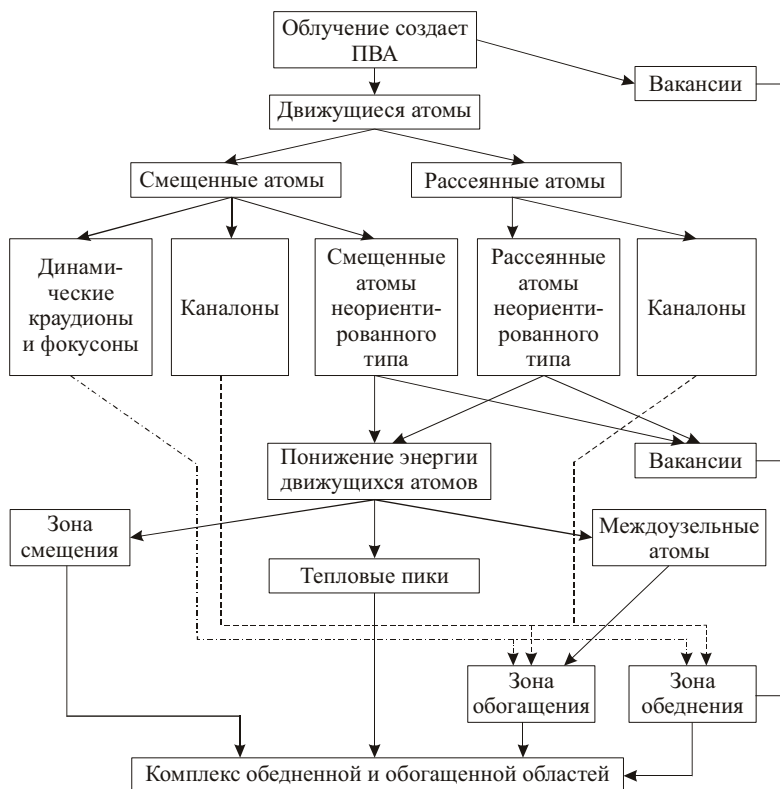


Рис 1.2. Схема развития радиационного каскада в кристалле

При столкновении налетающая частица, испытывая упругое или неупругое взаимодействие, передает атому мишени часть энергии  $T_{12}$ . В зависимости от энергии, переданной атому при столкновении, последний либо только отклоняется от своего первоначального равновесного положения, либо смещается на большое расстояние, превышающее так называемый радиус спонтанной аннигиляции, и создает устойчивую пару Френкеля вакансии – междоузельный атом. Минимальное значение переданной атому мишени энергии  $T_{12}$ , при которой происходит необратимое смещение атома из первоначального положения в кристаллической решетке, принято называть энергией смещения  $T_d$ . Значение этой энергии для различных металлов и кристаллографических ориентаций составляет 15–85 эВ. С точки зрения создания в материалах радиационных повреждений представляют интерес потоки частиц и излучений, передающих

атомам мишени энергию  $T_{12}$ , равную или превышающую порог смещения  $T_d \approx 4 \epsilon_s$  ( $\epsilon_s$  – энергия сублимации).

Если первично выбитый атом (ПВА) способен передавать другому атому решетки энергию  $T_{23} > T_d$ , то он выбивает второй атом, который при том же условии смещает третий атом и т. д. Таким образом, высокоэнергетичные частицы создают в твердых телах целые каскады атом-атомных смещений.

В табл. 1.1 приведены расчетные значения начальной энергии  $E_1$  частиц различного типа, необходимой для передачи атомам мишени (никель) энергии, равной пороговой (около 30 эВ) и значительно ее превышающей (50 кэВ). В первом случае образуются отдельные пары Френкеля, во втором – каскады смещений.

В общем виде скорость создания смещений при облучении кристаллов быстрыми частицами типа  $j$  определяется следующим выражением:

$$K_j = \int_{T_d}^{\infty} dT \gamma(T) \cdot \int_{E_{\min}}^{\infty} \phi_j(E) \frac{d\sigma_j(E, T)}{dT} dE, \quad (1.13)$$

где  $\gamma(T)$  – каскадная функция, характеризующая среднее число смещенных атомов в каскаде соударений;  $\phi_j(E)$  – спектральная плотность

потока частиц;  $\frac{d\sigma_j(E, T)}{dT}$  – дифференциальное сечение образования ПВА с энергией  $T$  при энергии налетающей частицы  $E$ ;  $E_{\min}$  – минимальная энергия, при которой частица способна привести атомы к смещению.

При рассмотрении процесса образования дефектов в каскаде можно выделить несколько стадий, определяемых характерным временем их протекания: образование ПВА ( $t \sim 10^{-16}$  с); динамическая стадия развития каскада ( $t \sim 10^{-13}$  с); стадия релаксации ( $t \sim 10^{-8} \div 10^{-7}$  с).

Таблица 1.1

**Расчетные значения начальной энергии частиц  $E_1$ , при которых энергия смещенных атомов в никеле  $T_{12}$  соответствует 30 и 50 000 эВ**

| Тип частиц    | $T_{12}$ , эВ | $E_1$ , эВ |
|---------------|---------------|------------|
| Ион никеля    | 30            | 60         |
|               | 50 000        | 100 000    |
| Альфа-частица | 30            | 250        |
|               | 50 000        | 400 000    |
| Нейтрон       | 30            | 860        |
|               | 50 000        | 1 600 000  |
| Электрон      | 30            | 800 000    |
|               | 50 000        | 91 000 000 |

Существует ряд моделей для расчета среднего числа смещенных атомов в каскаде соударений, отличающихся друг от друга предполагаемым вкладом различных процессов в создание смещений и потерями энергии в процессах, не приводящих к дефектообразованию.

В качестве международного стандарта для расчета числа смещений в каскаде принята модель Торренса – Робинсона – Норкетта (ТРН-стандарт). В этой модели при расчете числа пар Френкеля в каскаде используется уравнение

$$\nu(T_{12}) = \frac{B(T_{12} - J)}{2T_d} = \frac{BT_{12}^*}{2T_d}, \quad (1.14)$$

где  $J$  – общие электронные потери в каскаде;  $B$  – эффективность смещений ( $B = 0,8$  для всех значений энергии ПВА);  $T_{12}^*$  – энергия первично выбитого атома (при упругом рассеянии частиц). Неупругие потери энергии подсчитываются в соответствии с методом Линдхарда с использованием аппроксимации универсальной функции:

$$T_{12}^* = \frac{T_{12}}{1 + \chi_1 g(\epsilon)}, \quad (1.15)$$

$$\chi_1 = 0,1337 \frac{Z_2^{2/3}}{M_2^{1/2}}, \quad (1.16)$$

$$g(\epsilon) = 3,4008\epsilon^{1/6} + 0,40244\epsilon^{3/4} + \epsilon, \quad (1.17)$$

$$\epsilon = \frac{T_{12}}{86,931Z_2^{7/3}}. \quad (1.18)$$

Обозначения в уравнениях (1.16), (1.18) соответствуют принятым в уравнениях (1.4), (1.5), (1.9).

Существуют методы расчета каскадных функций и геометрии каскадов, в которых учитывается анизотропия кристаллов, наличие в них дефектов и примесей, а также возможность проявления таких факторов, как каналирование, фокусирование и др. Для более точного описания каскада столкновений необходимо знать обобщенную каскадную функцию, включающую не только полное число смещений, но и распределение смещенных атомов по скоростям, координатам и времени.

Структуру развития каскадов, пространственное распределение точечных дефектов и их комплексов определяют энергетические и угловые спектры первично выбитых атомов. При их расчете чаще всего используются экспериментальные и расчетные значения сечений рассеяния частиц при соударении. Для оценки повреждающей способности различных видов излучений используются следующими уравнениями:

при слабо разветвленном каскаде столкновений

$$K_j = \sigma_d(E)[1 + \nu(\bar{T}_{12})]\varphi_j, \quad (1.19)$$

при  $\nu(\bar{T}_{12}) \gg 1$

$$K_j = \sigma_d(E)\nu(\bar{T}_{12})\varphi_j = \sigma_d(E)\frac{B\bar{T}_{12}}{2T_d}\varphi_j, \quad (1.20)$$

где  $\sigma_d(E)$  – сечение создания смещения частицей с энергией  $E$  (в большинстве случаев используется сечение рассеяния частиц с энергией  $E_1$  (табл. 1.2));  $B$  – коэффициент, зависящий от потери энергии в процессе неупругого взаимодействия (как правило, полагают  $B = 0,8 - 1,0$ );  $\bar{T}_{12}$  – средняя энергия, переданная налетающей частицей атому мишени.

Полное дифференциальное сечение образования первично выбитых атомов с энергией  $T\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$  равно сумме дифференциальных сечений в упругих  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_e$  и неупругих  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_n$  процессах взаимодействия потока частиц с веществом:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_e + \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_n. \quad (1.21)$$

Таблица 1.2

**Формулы для расчета сечений образования смещений  
при нейтронном, ионном и электронном облучении**

| Тип излучения | Формула                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Нейтронное    | $\sigma_d = \frac{\text{const}}{\alpha_{12}E_1}$ при $E_1 = 0,02 - 15$ МэВ                                                                                                                                                               |
| Ионное        | $\sigma_d = \frac{\pi^2 a^2 E_a \sqrt{\alpha_{12}}}{4 \sqrt{E_1 T_d}} \text{ при } E_1 < E_a,$ $\sigma_d = \frac{4\pi a_0^2 M_1 Z_1^2 Z_2^2 E_R^2}{M_2 E_1 T_d} \left[ 1 - \frac{T_d}{\alpha_{12} E_1} \right] \text{ при } E_1 \gg E_b$ |
| Электронное   | $\sigma_d \rightarrow \frac{8\pi a_0^2 Z_2^2 E_R^2}{M_2 c^2 T_d}$ при $M_2 c^2 \gg E_1 \gg m_e c^2$                                                                                                                                      |

Примечание. Здесь  $a$  – радиус экранирования;  $a_0$  – боровский радиус атома водорода, равен 0,053 нм.

Потери энергии и вклад каждого из процессов взаимодействия потока частиц с веществом в создание смещенных атомов зависят от энергии, заряда и массы бомбардирующих частиц, а также от заряда и массы мишени. В настоящее время принято условное деление бомбардирующих частиц в зависимости от массы – на легкие  $M_1 < M_p$  ( $M_p$  – масса протона) и тяжелые  $M_1 > M_p$ , от заряда – на нейтральные и заряженные, от энергии – на медленные ( $E_1 < 1$  кэВ), промежуточные ( $1 \text{ кэВ} < E_1 < 100 \text{ кэВ}$ ) и быстрые ( $E_1 > 100 \text{ кэВ}$ ). Ядра мишени в зависимости от массы подразделяются на легкие ( $A < 25$ ), промежуточные ( $25 < A < 80$ ) и тяжелые ( $A > 80$ ).

## 1.2. ОБЛУЧЕНИЕ НЕЙТРОНАМИ

Основной вклад в создание дефектов вносит упругое рассеяние нейтронов. Максимальная энергия, которую способны передать атому нейтроны с энергией  $E_1$ , имеет вид

$$T_{12} = \alpha_{12} E_1 = \frac{4A}{(A+1)^2} E_1, \quad (1.22)$$

где  $A = M_1/M_2$  – приблизительно равно массовому числу ядра мишени. Средняя энергия, переданная атомам при упругом рассеянии нейтронов, равна

$$\bar{T}_{12} = \frac{T_{12}}{2} = \frac{\alpha_{12} E_1}{2} = \frac{2A}{(A+1)^2} E_1. \quad (1.23)$$

Для большинства атомных ядер в широком интервале энергий нейтронов (0,02–15,0 МэВ) дифференциальное сечение передачи энергии можно записать так:

$$\sigma_d(T, E) = \frac{\text{const}}{\alpha_{12} E_1}. \quad (1.24)$$

С увеличением энергии растет вероятность неупругого рассеяния нейтронов. При неупругом рассеянии ядром поглощается некоторая часть энергии падающего нейтрона и ядро переходит в возбужденное состояние. Возврат возбужденного ядра в равновесное состояние сопровождается вторичным излучением (испусканием  $\gamma$ -квантов). Средняя энергия, переданная атомам при неупругом рассеянии, составляет

$$\bar{T}_{12}^* = \frac{2AE_1}{(A+1)^2} - \frac{E_\gamma}{A+1}, \quad (1.25)$$

где  $E_\gamma$  – энергия, израсходованная на возбуждение ядра и испускаемая со вторичным излучением.

При ядерных реакциях на нейтронах  $[(n, \beta); (n, \alpha); (n, f); (n, \gamma)]$  ядра отдачи иногда получают энергию, достаточную для смещения атомов. Число смещений, вызываемых атомом при испускании ядром  $\gamma$ -кванта, определяется из формулы

$$v(\bar{T}_{12}) = \frac{1}{4M_2T_d} \left( \frac{\bar{T}_\gamma}{c} \right)^2, \quad (1.26)$$

где  $\bar{T}_\gamma$  – энергия  $\gamma$ -кванта,

$$\bar{T}_\gamma^2 = 2M_2E_{\text{отд}}c^2, \quad (1.27)$$

где  $E_{\text{отд}}$  – энергия ядра отдачи.

Радиационный захват вносит ощутимый вклад в создание смещений только на медленной составляющей нейтронного потока. При плотности потока тепловых нейтронов  $\Phi_T$  и сечении  $\sigma_T$  реакции  $(n, \gamma)$  скорость повреждения

$$K_j = \sigma_T \Phi_T \frac{1}{4M_2T_d} \left( \frac{\bar{T}_\gamma}{c} \right)^2. \quad (1.28)$$

При испускании  $\beta$ -частиц ядра отдачи также обладают энергией, достаточной для смещения атомов. В этом случае

$$v(\bar{T}_\beta) = \frac{1}{4M_2T_d} \left( \frac{\bar{E}_\beta}{c} \right)^2, \quad (1.29)$$

где  $\bar{E}_\beta$  – энергия  $\beta$ -частиц,

$$K_\beta = \Phi \sigma_{n,\beta} v(\bar{T}_\beta). \quad (1.30)$$

Ядерные реакции, в результате которых образуются высокоэнергетичные ионы, могут рассматриваться как внутренние источники бомбардирующих частиц, и число возникающих при этом смещений определяется по формулам для расчета числа смещений, образуемых ионом, замедляющимся в твердом теле до полной остановки.

Для определения скорости образования смещений при реакторном облучении материалов необходимо знать реальный энергетический спектр нейтронов. Обычно оценка повреждающей способности реакторного облучения сводится к расчету скорости образования смещений для нейтронов средней энергии.

### 1.3. ОБЛУЧЕНИЕ ИОНАМИ

Для описания процесса рассеяния ионов на атомах решетки обычно пользуются простым кулоновским потенциалом (при  $l \ll a$ , где  $l$  – расстояние максимального сближения атомов,  $a$  – радиус экранирования), экранированным кулоновским потенциалом при  $l \approx a$  и экранированным кулоновским потенциалом с учетом потенциала Борна – Майера при  $a < l < 10a$ .

При кулоновском рассеянии ион с энергией  $E_1$  передает покоящемуся атому энергию от 0 до  $T_{12}$ :

$$T_{12} = \alpha_{12} E_1 = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1, \quad (1.31)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – массовые числа взаимодействующих частиц. Средняя энергия, переданная атомам частицей с энергией  $E_1$ , составляет

$$\bar{T}_{12} = \frac{T_d \ln(\alpha_{12} E_1 / T_d)}{1 - T_d / \alpha_{12} E_1}. \quad (1.32)$$

Полное сечение образования смещений при кулоновском рассеянии частиц вычисляется по формуле

$$\sigma_d = \frac{4\pi a_0^2 M_1 Z_1^2 Z_2^2 E_R^2}{M_2 E_1 T_d} (1 - T_d / d_{12} E_1), \quad (1.33)$$

где  $E_R$  – энергия Ридберга (13,605 эВ);  $Z_1, Z_2$  – порядковые номера взаимодействующих частиц.

Облучение ионами с энергией  $E_1$  вызывает смещение атомов со скоростью

$$K = \sigma_d (\bar{T}_{12}) \Phi = \Phi \frac{2\pi a_0^2 M_1 Z_1^2 Z_2^2 E_R^2}{M_2 E_1 T_d} \ln \frac{\alpha_{12} E_1}{T_d}. \quad (1.34)$$

Результаты, приведенные выше, применимы, когда всеми скользящими столкновениями ( $l \geq a$ ) можно пренебречь (они не дают ощутимого вклада в создание смещений). Как предельный критерий применимости простой кулоновской модели используется условие  $E_1 = E_b$ , где  $E_b$  – энергия ионов, при которой для обычного кулоновского потенциала ( $l = a$ )

$$E_b = \frac{e^2 \alpha_{12} E_a^2}{4T_d}, \quad (1.35)$$

где  $E_a$  – энергия ионов, при которой для экранированного кулоновского потенциала ( $l = a$ )

$$E_a = 2E_R (Z_1 Z_2)^{7/6} \frac{M_1 + M_2}{eM_2}. \quad (1.36)$$

Для ионов с энергией меньше  $E_b$  ( $E_a < E_1 \leq E_b$ ), наряду с лобовыми столкновениями ( $l \ll a$ ), следует учесть и скользящие столкновения, для которых  $l \approx a$ . Наиболее приемлемой для расчета спектров ПВА в этом случае является модель экранированного кулоновского взаимодействия в аппроксимации Линдхарда.

При  $E_1 \leq E_a$  нельзя пренебрегать лобовыми столкновениями, но необходимо учитывать скользящие столкновения с прицельным параметром вплоть до  $10a$ , т. е. при  $E_1 \leq E_a$  представляют интерес столкновения, для которых  $n < l < 10a$ . Для этого класса столкновений средняя энергия, переданная атомам, и полное сечение рассеяния имеют вид

$$\bar{T}_{12} = \sqrt{\alpha_{12} E_1 T_d}, \quad (1.37)$$

$$\sigma_d = \frac{\pi^2 a^2 E_a \sqrt{\alpha_{12}}}{4 \sqrt{E_1 T_d}}. \quad (1.38)$$

Высокоэнергетичные ионы могут проникнуть под облако атомных электронов, при этом часть энергии ионов расходуется на ионизацию. Для ионов, способных передать решеточным атомам энергию больше  $T_C$  ( $T_C \sim A$  кэВ), число смещений в каскаде рассчитывается по формуле

$$\nu(T_{12}) = \frac{T_C}{2T_d}, \quad \alpha_{12} E_1 > T_C, \quad (1.39)$$

где  $T_C$  – энергия, выше которой вся энергия тратится на ионизацию, ниже – на смещение атомов при кулоновском рассеянии. По мере проникновения в глубь мишени уменьшается энергия ионов, изменяется механизм и сечение их взаимодействия с атомами мишени, что вызывает изменение скорости повреждения по глубине пробега ионов.

Для расчета профилей повреждения разработан ряд программ и созданы таблицы профилей повреждений, которые следует использовать как стандарты для определения уровня повреждений при ионном облучении.

## 1.4. ОБЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОНАМИ

Вследствие малой массы энергия электронов, способных привести к структурным нарушениям в металлах, превышает 0,5 МэВ. Для электронов с такой высокой энергией можно пренебречь экранированием, обусловленным орбитальными электронами, и использовать релятивистское описание процесса передачи энергии ядрам мишени. При энергии электронов около 1 МэВ расчет скорости образования смещений наиболее прост, поскольку первично выбитые атомы не способны вызвать повторного смещения и развития каскадов смещений.

Средняя энергия, переданная атомам мишени в результате упругого кулоновского рассеяния на них электронов с энергией  $E_1$ , имеет вид

$$\bar{T}_{12} = \frac{\alpha_{12} E_1 T_d}{\alpha_{12} E_1 - T_d} \ln \frac{\alpha_{12} E_1}{T_d}, \quad (1.40)$$

$$T_{12} = \alpha_{12} E_1 = \frac{2(E_1 + 2m_e c^2) E_1}{M_2 c^2}, \quad (1.41)$$

где  $T_{12}$  – максимальная энергия, которую способен передать атому электрон с энергией  $E_1$ ;  $m_e$  – масса электрона;  $c$  – скорость света. Полное сечение образования смещений можно оценить из следующего выражения:

$$\begin{aligned} \sigma_d = & \frac{4\pi a_0^2 Z_2 E_R}{m_e^2 c^4} \frac{1 - \beta^2}{\beta^4} \left( \frac{\alpha_{12} E_1}{T_d} - 1 \right) - \beta^2 \ln \frac{\alpha_{12} E_1}{T_d} + \\ & + \alpha' \beta^2 \left( \frac{\alpha_{12} E_1}{T_d} \right)^{1/2} - 1 - \ln \frac{\alpha_{12} E_1}{T_d}, \end{aligned} \quad (1.42)$$

где  $\beta = v_e / c$  ( $v_e$  – скорость электронов с энергией  $E_1$ ),  $\alpha' \approx Z_2 / 137$ .

Для электронов с энергией, незначительно превышающей пороговую энергию образования смещений, и, следовательно, с величиной  $\alpha_{12} E_1 / T_d$ , незначительно больше единицы,

$$\sigma_d = \frac{4\pi a_0^2 Z_2^2 E_R^2}{m_e^2 c^4} \left( \frac{1 - \beta^2}{\beta^4} \right) \left( \frac{\alpha_{12} E_1}{T_d} - 1 \right). \quad (1.43)$$

При достаточно высоких энергиях электронов  $\sigma_d$  асимптотически приближается к значению

$$\sigma_d \rightarrow \frac{8\pi a_0^2 Z_2^2 E_R^2}{T_d M_2 c^2}, \quad E_1 \gg m_e c^2. \quad (1.44)$$

Уравнение (1.44) обычно используется для оценочных расчетов полного сечения рассеяния электронов на атомах твердого тела.

Скорость повреждения, выраженная числом смещений на атом в единицу времени, при электронном облучении материалов имеет вид

$$K = \sigma_d [1 + v(\bar{T}_{12})] \Phi, \quad (1.45)$$

$$K = \Phi \frac{4\pi a_0^2 Z_2^2 E_R^2}{T_d M_2 c^2} \left[ 2 + \ln \frac{\alpha_{12} E_1}{T_d} \right]. \quad (1.46)$$

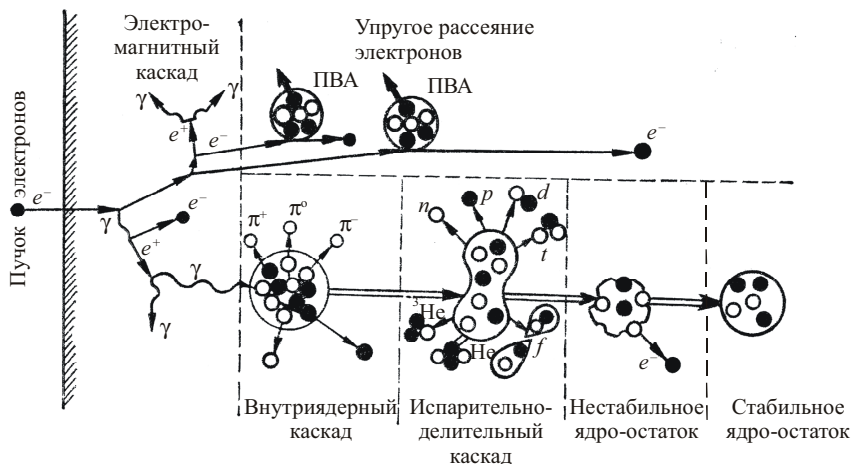


Рис 1.3. Схема процессов, протекающих в материале под действием высокоэнергетичных электронов и  $\gamma$ -квантов

При энергии электронов выше порога ядерных реакций ( $E_1 \gg 10$  МэВ) в дополнение к упругому рассеянию частиц необходимо учесть нарушения, возникающие за счет протекания процессов неупругого взаимодействия (ядер отдачи, нуклонов,  $\gamma$ -квантов). Прохождение высокоэнергетичных (десятки-сотни МэВ) электронов через вещество связано с развитием электронно-фотонного ливня. С увеличением глубины проникновения электронов в твердое тело возрастает число лавинных частиц, уменьшается их энергия и увеличивается количество  $\gamma$ -квантов, способных внести существенный вклад в дефектообразование. Процессы, протекающие при облучении материалов быстрыми электронами и  $\gamma$ -квантами, схематически приведены на рис. 1.3.

## 1.5. ОБЛУЧЕНИЕ $\gamma$ -КВАНТАМИ

Несмотря на то, что дефектообразующая способность  $\gamma$ -квантов по сравнению с быстрыми нейтронами мала, этот вид облучения имеет место в активной зоне реакторов всех типов.

Максимальная энергия, которую способен передать атомам  $\gamma$ -квант с энергией  $E_1$ , имеет вид

$$T_{12} = E_1 \left( 1 + \frac{M_2 c^2}{2E_1} \right)^{-1}. \quad (1.47)$$

При  $E_1 \gg M_2 c^2$  эта формула принимает вид

$$T_{12} = E_1 - \frac{M_2 c^2}{2}. \quad (1.48)$$

При энергии  $E_1 = 1$  МэВ значение  $T_{12}$  составляет несколько десятков электрон-вольт и непосредственное взаимодействие  $\gamma$ -квантов с атомами не приводит к существенным структурным нарушениям. Кроме того, сечение прямого взаимодействия  $\gamma$ -квантов указанной энергии с ядрами очень мало. В основном смещения атомов решетки при облучении  $\gamma$ -квантами вызывают не прямые процессы их взаимодействия с атомами мишени (фотоэффект, эффект Комптона, образование пар), в результате которых образуются высокоэнергетичные электроны, способные привести к смещению атомов.

При облучении  $\gamma$ -квантами высокой энергии ( $E_1 > 10$  МэВ) в твердых телах идут фотоядерные реакции. Переданная ядру при поглощении  $\gamma$ -кванта энергия отдачи достаточно высока для смещения атомов из первоначальных положений в решетке кристалла.

Высокая эффективность действия облучения  $\gamma$ -квантами с энергией десятки-сотни мегаэлектрон-вольт на материалы позволяет имитировать с их помощью явления радиационной повреждаемости материалов в ядерных и термоядерных реакторах.

## 1.6. СООТВЕТСТВИЕ РАДИАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ЯВЛЕНИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ОБЛУЧЕНИЯ

Проведение имитационных исследований для ядерных реакторов (в т. ч. на тепловых нейтронах) основывается на понимании физических аспектов проведения таких экспериментов.

Наиболее полное соответствие радиационных эффектов и явлений в материале при различных видах облучения имеет место при соблюдении равенства основных характеристик облучения:

- 1) скоростей создания радиационных повреждений:

$$K_j = \int_{T_d}^{\infty} dT v(T) \int_{E_{\min}}^{\infty} dE \varphi_j(E) \frac{d\sigma_j(E, T)}{dT}, \quad (1.49)$$

- 2) функций распределения дефектов по энергиям ПВА:

$$P_j = \frac{v(T)}{K_j} \int_{E_{\min}}^{\infty} dE \varphi_j(E) \frac{d\sigma_j(E, T)}{dT}, \quad (1.50)$$

3) скоростей образования продуктов ядерных реакций:

$$K_{pj} = \int_0^{\infty} dE \varphi_j(E) d\sigma_{pj}(E), \quad (1.51)$$

4) функций корреляции координат образования ПВА:

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = \left[ \frac{1}{K_j^2} \int_{T_j}^{\infty} dT \int_{T_d}^{\infty} dT' v(T) v(T') p(T, \vec{r}, T', \vec{r}') \right] - 1, \quad (1.52)$$

где  $v(T)$  – каскадная функция;  $\varphi_j(E)$  – спектральная плотность потока частиц типа  $j$ ;  $d\sigma_j(E, T)/dT$  – дифференциальное сечение образования ПВА с энергией  $T$  частицей типа  $j$  с энергией  $E$ ;  $E_{\min}$  – минимальная энергия налетающей частицы, способной создавать ПВА;  $T_d$  – энергия порога смещения;  $\sigma_{pj}$  – полное сечение образования частицей  $j$  продукта реакции типа  $p$ ;  $p(T, \vec{r}, T', \vec{r}')$  – вероятность образования ПВА с энергией  $T$  в точке  $r$  и ПВА с энергией  $T'$  в точке  $r'$ .

Очевидно, эти условия подобия эффектов облучения различными частицами не могут быть воспроизведены в полной мере даже при использовании однотипных источников излучений. В реальных имитационных экспериментах, например при имитации реакторного облучения на ускорителях тяжелых ионов, все они в той или иной мере нарушаются. Первое условие противоречит идее экспрессности имитационных экспериментов; нарушение второго обусловлено спецификой взаимодействия различного типа частиц с веществом; третье существенно усложняет эксперимент, требуя использования многопучковой методики облучения, и т. д. Поэтому для сравнения результатов облучения используют более «мягкие» условия подобия, справедливость которых подтверждается результатами экспериментов с облучением в реакторах и на ускорителях. К ним относятся:

1. *Условие равенства дозы облучения*, выраженной числом смещений на атом (сна):

$$D_j = \sigma_d \varphi_j t, \quad (1.53)$$

где  $\varphi_j = \int_0^{\infty} dE \varphi_j(E)$  – плотность потока частиц типа  $j$ ;  $\sigma_d$  – полное сечение

дефектообразования. Доза облучения в смещениях на атом – более обоснованная мера дозы повреждения, характеризующая полное число смещений на атом облучаемого материала, так как определение интегральной дозы как количества частиц, приходящегося на единицу площади облучаемой мишени, не является адекватной мерой повреждающей способности частиц. При одной и той же интегральной дозе различные по

типу и однотипные по энергии частицы могут создавать неодинаковое количество дефектов кристаллической решетки.

Оценка повреждающей способности реакторного облучения обычно сводится к расчету скорости образования смещений ( $\text{сна/с}$ ) для частиц (нейтронов) средней энергии.

В случае облучения материалов на ускорителях тяжелых ионов степень повреждаемости оказывается существенно неоднородной по глубине материала, поэтому для облученного такими ионами образца необходимо знание пространственного распределения дозы облучения  $P(x)$ .

2. *Условие подобия спектров ПВА.* Этот критерий характеризует степень соответствия функций распределения дефектов по энергиям ПВА. Энергетический спектр ПВА определяет характер эволюции каскадов и, в конечном счете, структуру первичных радиационных повреждений в материале. Для расчета спектров ПВА используются либо экспериментальные данные сечений рассеяния различных частиц при соударении, либо различные модели, описывающие процессы ядерного взаимодействия. В общем случае спектр ПВА в объеме облучаемого материала определяется выражением

$$\left\langle \frac{d\sigma(E, T)}{dT} \right\rangle = \int_{E_{\min}}^{\infty} dE \varphi_j(E) \frac{d\sigma_j(E, T)}{dT}, \quad (1.54)$$

где  $E_{\min}$  – наименьшая энергия частицы, способной создать ПВА с энергией  $T$ .

Само по себе выражение (1.54) не может быть использовано для сравнения различных условий облучения, так как оно еще не определяет количество радиационных нарушений, а сечения  $d\sigma(E, T)/dT$  для различных частиц существенно отличаются. Поэтому необходимо ввести функции, характеризующие эффективность ПВА в дефектообразовании, например функцию  $P_j(T)$ , соответствующую плотности вероятностей образования дефекта ПВА с энергией  $T$  при облучении частицами разного типа, или сопоставлять распределение дефектов по энергиям создающих их ПВА с помощью функции вклада  $B_j(E)$ , которая через

введенную величину  $P_j(T)$  может быть записана как  $B_j(E) = \int_{T_d}^E P_j(T) dT$ .

Величина  $B_j$  характеризует долю дефектов, образованную ПВА с энергиями  $T \ll E$ , причем  $B_j(T_d) = 0$ ,  $B_j(\infty) = 1$ .

3. *Условие равенства отношения скоростей дефектообразования и наработки газовых трансмутантов ( $ГТ$ ), продуктов ядерных реакций ( $ПЯР$ ):*

$$\frac{K_{pn}}{K_n} = \frac{K_{pi}}{K_i}, \quad (1.55)$$

что особенно важно при больших дозах облучения. Для установления соблюдения этого условия возникла необходимость расчета и сопоставления накопления ПЯР в исследуемых материалах под действием нейтронов, заряженных частиц и  $\gamma$ -квантов.

4. *Условие равенства отношения скорости генерации точечных дефектов к скорости их исчезновения на стоках.* Для вакансий это условие записывается следующим образом:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{D_{v1}}{D_{v2}}, \quad (1.56)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  – скорости повреждения в сравниваемых экспериментах,  $D_{v1}$  и  $D_{v2}$  – коэффициенты диффузии вакансий в течение облучения.

$$D_{v(1,2)} = D_0 e^{-E_{mv}/kT_{1,2}}, \quad (1.57)$$

где  $E_{mv}$  – энергия миграции вакансий,  $T_{1,2}$  – температура облучения в сравниваемых экспериментах.

5. *Условие подобия протекания диффузионных процессов*, включая диффузию газовых атомов, рекристаллизацию, распад твердого раствора и растворение выделений, перераспределение компонентов сплавов. Это условие является одним из главных условий корректности имитации. Как известно, имитация реакторных повреждений на ускорителях происходит с гораздо более (на 2–3 порядка) высокими скоростями создания повреждений. При прочих равных условиях это приводит к нарушению подобия в протекании диффузионных процессов по сравнению с реакторным облучением. В простейшем случае, когда процесс контролируется одним каким-либо механизмом, характеризующимся энергией активации  $\epsilon_m$ , подобие диффузионных процессов может быть достигнуто повышением температуры в имитационном эксперименте на величину  $\Delta T$  по сравнению с температурой облучения в реакторе  $T$ .

Установлено, что температурный сдвиг максимума набухания в имитационных условиях по сравнению с реакторами составляет 100–150 °С.

Соблюдение этого условия приводит к подобию в изменении структурно-фазового состояния (СФС) материалов в процессе облучения в реакторах и ускорителях. Это требует необходимых знаний об образовании дефектов и их скоплениях вследствие различных видов радиационного воздействия.

Кроме перечисленных условий при использовании ускорителей заряженных частиц, работающих в импульсном режиме, необходимо учитывать влияние импульсности облучения на создание и эволюцию дефектной структуры облучаемого материала.

## ГЛАВА 2

# ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ И ИХ СКОПЛЕНИЙ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

### 2.1. ПРОСТЕЙШИЕ ТИПЫ ПОВРЕЖДЕНИЙ И ИХ ЭВОЛЮЦИЯ

Простейшими типами повреждений, образующихся при облучении, являются междоузельный атом и вакансии в кристаллической решетке. Образование одиночного междоузельного атома происходит в том случае, когда атом покидает поверхность кристалла и располагается в одном из междоузлий кристаллической решетки. Энергия кристалла увеличивается во время такого перехода на величину  $E_i$ , называемую энергией образования междоузельного атома. Удаление атома из внутреннего узла решетки и расположение его на поверхности кристалла приводит к возникновению вакансии. Энергия кристалла при этом еще раз возрастает на величину  $E_v$ , называемую энергией образования вакансий.

Появление так называемых точечных дефектов не нарушает условия электрической нейтральности кристалла.

Равновесная концентрация дефектов, присутствующих в кристалле при какой-либо температуре, определяется энергией их образования. Концентрация вакансий в твердом теле, находящемся в состоянии теплового равновесия, может быть представлена выражением типа  $C_v \cong \exp(-E_v/kT)$ . Аналогичные выражения применимы для пар Френкеля.

Одиночные дефекты подвижны. Пусть междоузельный атом при температуре абсолютного нуля находится в потенциальной яме глубиной  $E_{mi}$ . Увеличение температуры заставляет междоузельный атом совершать тепловые колебания внутри потенциальной ямы, в результате чего с ростом температуры увеличивается вероятность того, что междоузельный атом выскочит из нее, попав, однако, в точно такую же соседнюю. Частота пере-

скоков междоузельного атома из одной потенциальной ямы в соседнюю записывается следующим образом:

$$f = f_0 \exp(-E_{mi}/kT),$$

где  $f \cong 10^{13} - 10^{14} \text{ сек}^{-1}$  для большинства кристаллов.

Аналогично происходит движение вакансий. Соседние с вакансией атомы имеют возможность занять вакансию в случае получения ими достаточной тепловой энергии; этот процесс эквивалентен движению вакансии. Частота перескоков описывается таким же образом, при этом  $E_{mi}$  заменяется величиной  $E_{mv}$ . Величины  $E_{mv}$  и  $E_{mi}$  известны как энергии активации движения вакансии и междоузельного атома соответственно. Теоретические и экспериментальные оценки величин  $E_i$ ,  $E_v$ ,  $E_{mi}$  и  $E_{mv}$  выполнены для многих материалов. Расчетные значения энергии образования и движения междоузельных атомов и вакансий для плотно упакованных решеток металлов обычно составляют:  $E_v \approx 1$ ;  $E_{mv} \approx 1$ ;  $E_i \approx 5$  и  $E_{mi} \approx 0,1 \text{ эВ}$ .

Попадая в твердое тело, быстрая частица вовлекается в сложный процесс взаимодействия с электронами и ядрами атомов в кристаллической решетке. В основе статистического подхода лежит определение вероятности протекания процесса взаимодействия. За меру плотности вероятности событий при взаимодействии пучков частиц с твердым телом принято сечение реакции:

$$\sigma = m/\varphi, \quad (2.1)$$

где  $m$  – число взаимодействий в единицу времени.

Основную роль во всех явлениях радиационной повреждаемости играют смещения атомов кристаллической решетки за счет процессов упругого или неупругого взаимодействия налетающих частиц (нейтронов, ионов, электронов) с атомом мишени.

При этом одновременно создается вакансия и собственный междоузельный атом (СМА), которые получили название пары Френкеля. Естественно, что вакансии и междоузлия всегда создаются в равных количествах при формировании пар Френкеля.

В зависимости от полученной энергии атом мишени может отклониться от своего первоначального положения и передать избыток энергии решетке, либо сместиться на малое расстояние и образовать неустойчивую пару Френкеля, либо сместиться на расстояние, превышающее радиус зоны спонтанной аннигиляции, и образовать устойчивую пару Френкеля (рис. 2.1).

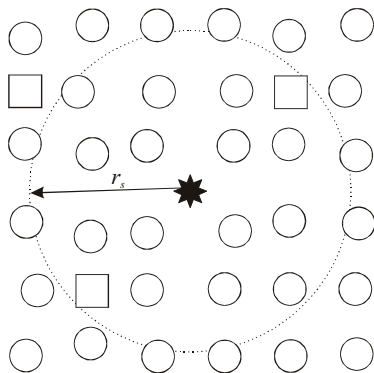


Рис 2.1. Формирование пар Френкеля в материале при облучении:

○ – атом кристаллической решетки;  
 \* – междоузельный атом; □ – вакансия;  
 $r_s$  – радиус спонтанной рекомбинации

Главным требованием для формирования стабильной пары Френкеля является передача атому решетки кинетической энергии, превышающей некую пороговую энергию смещения  $E_d$ . Эта пороговая энергия для различных металлов и кристаллографических направлений для одного и того же кристалла неодинакова. Для большинства металлов она составляет величину порядка 20–50 эВ.

Атомы решетки, непосредственно смещенные налетающими частицами, определяются как первично выбитые атомы. Эти атомы имеют энергетический спектр даже в случае монохроматического облучения, их энергия изменяется от нуля до определенного значения максимума  $T_{\max}$ .

Различные типы облучения отличаются количеством и энергетическим спектром ПВА, который характеризуется дифференциальным сечением  $\sqrt{d\sigma_p(E,T)} = K_p(E,T)dT$ , используемым для подсчета ПВА с энергией  $T$ , когда энергия налетающей частицы равна  $E$ .

Скорость образования ПВА с энергией  $T$  определяется следующим образом:

$$P = \varphi \int_{E_d}^{T_{\max}} dTK_p(E,T). \quad (2.2)$$

Здесь учитываются только те ПВА, которые получили энергию, превышающую пороговую энергию  $E_d$ , необходимую для смещения.

В случае классического упругого соударения энергия  $T$ , переданная налетающей частицей атому мишени, определяется формулой

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0 \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (2.3)$$

где  $M_1$ ,  $E_0$  – масса и энергия налетающей частицы;  $M_2$  – масса атома мишени;  $\theta$  – угол рассеяния частиц.

Интеграл от правой части уравнения (2.3) представляет собой поперечное сечение ПВА  $\sigma_p$ . Известно, что налетающие частицы диссипируют свою первоначальную энергию при движении через кристалл. Следовательно, район диссипации ограничен, и ПВА с поперечным сечением  $\sigma_p$ , соответствующим энергии налетающей частицы, образуются вдоль всего этого района.

Современные реакторы на тепловых и быстрых нейтронах имеют разные спектральные и энергетические параметры, эти различия будут сохраняться и в разрабатываемых в настоящее время реакторах новых поколений. В связи с этим важнейшим практическим вопросом является подсчет числа радиационных повреждений, которое в последнее время выражается в количестве атомных смещений, создаваемых на атом решетки. Смещение на атом рассматривается мировым сообществом как единица дозы облучения, являющаяся физическим базисом для сравнения уровня повреждений в реакторах с различным нейтронным спектром и при облучении различными частицами.

Среди существующих моделей подсчета ПВА наиболее известна сравнительно простая модель Кинчина – Пиза, в которой количество смещенных атомов  $N_d(P)$  определяется следующим образом:

$$N_d(P) = \begin{cases} 0; & 0 < P < E_d, \\ 1; & E_d < P < 2,5E_d, \\ 0,8E_d(P)/(2E_d); & 2,5E_d < P < P_{\max}, \end{cases} \quad (2.4)$$

где  $E_d$  – средняя пороговая энергия смещения;  $P_{\max} = E(4M_1M_2)/(M_1 + M_2)$  – максимальная энергия, которая может быть передана налетающей частицей с энергией  $E$  и массой  $M_1$  атомам мишени с массой  $M_2$ ;  $E_d(P)$  – энергия повреждения, т. е. энергия, диссипируемая в ядерных столкновениях.

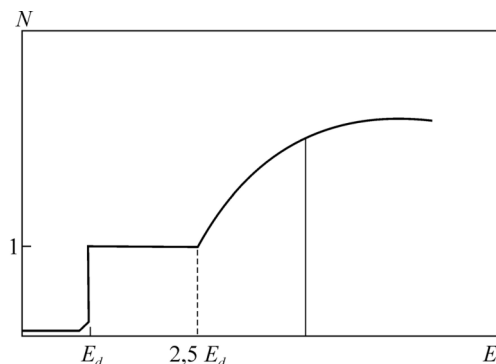


Рис 2.2. Модель Кинчина – Пиза  
для подсчета количества смещенных атомов

При энергиях выше  $2,5 E_d$  потери энергии происходят только за счет эмиссии электронов, а при энергии ниже  $2,5 E_d$  – за счет рассеяния на ядрах атомов как на твердых шарах. Атом, получивший энергию выше пороговой, смещается за пределы зоны спонтанной рекомбинации, в то время как атомы, получившие энергию меньше пороговой, будут возвращаться на свои места в решетке (рис. 2.2).

Приведенные на рис. 2.3 спектры сечений образования ПВА в никеле демонстрируют определенные различия между спектрами нейтронов и заряженных частиц. Разница в энергетических спектрах ПВА приводит к последующему различию в процессах радиационного повреждения. При этом начальное (первичное) распределение дефектов оказывает сильное влияние на эволюцию микроструктуры облучаемого материала.

Количество дефектов увеличивается с повышением энергии ПВА: энергия ПВА может достигать сотен килоэлектрон-вольт, но в общем случае только упругие столкновения смещают атомы в металлах.

Т. Линдхард с соавторами предложили одно из наиболее полных описаний процессов столкновений ПВА, которое учитывает как атомные потенциалы, так и распределение энергий между процессами ядерного и электронного торможения:

$$\hat{E} = \frac{E}{[1 + kg(\epsilon)]}, \quad (2.5)$$

где  $k = 0,1337 Z_1^{1/6} (Z_1 / A_1)^{1/2}$ ;  $\epsilon^{-1} = [A_2 / A_1 + A_2] \cdot [a / Z_1 Z_2 e^2]$ ,  $a$  – борковский радиус;  $e$  – заряд электрона;  $A_1$ ,  $A_2$  – массовые числа двух атомов;  $Z_1$ ,  $Z_2$  – атомные номера мишени;  $g(\epsilon) = 34008 \epsilon^{1/6} + 0,40244 \epsilon^{2/3} + \epsilon$ .

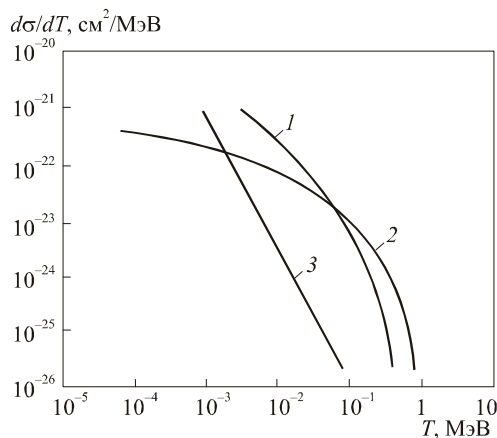


Рис 2.3. Спектры сечений  
образования ПВА в никеле при облучении:  
1 – ионы Ni ( $E = 300$  кэВ); 2 – нейтроны ( $E > 0,1$  МэВ);  
3 – электроны ( $E = 200$  МэВ)

Число дефектов в зависимости от повреждающей дозы определяется как

$$N_d = 10E_d, \quad (2.6)$$

где  $E_d$  измеряется в кэВ.

В том случае, когда ПВА способен передать другому атому решетки энергию  $E \gg E_d$ , образуется второй выбитый атом, который при том же условии может создать третий выбитый атом и так далее, т. е. высоко-энергетичные частицы могут создавать целый каскад атом-атомных столкновений. Другими словами, в каскаде атомы отдачи, которые могут иметь энергию десятки килоэлектрон-вольт, теряют эту энергию в районе нескольких десятков нанометров в диаметре, создавая локально высокую концентрацию смещенных атомов, так называемую обедненную зону (рис. 2.4). В общем случае образование каскадов происходит тогда, когда энергия ПВА превышает 10 пороговых энергий.

При энергиях электронов около 1 МэВ расчет скорости образования смещений наиболее прост, так как средняя энергия ПВА обеспечивает только создание пар Френкеля и недостаточна для развития каскада столкновений в облучаемых материалах.

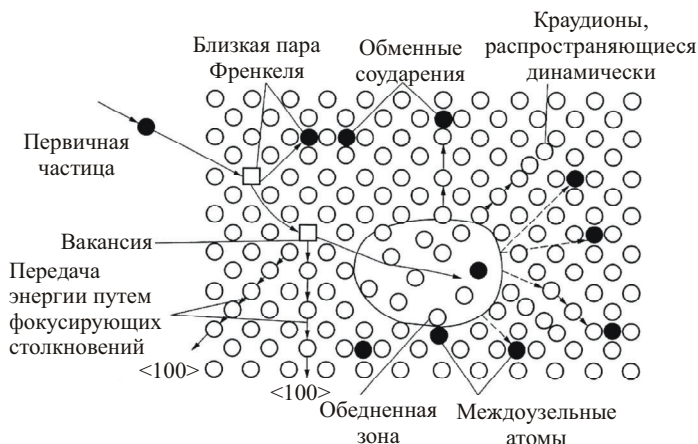


Рис 2.4. Модель радиационных повреждений, производимых при соударении одного нейтрона с атомами решетки

Эволюция повреждения, вызванного энергетичными нейтронами или ионами, предполагает несколько стадий, характеризующихся сильно различающимися временными интервалами (табл. 2.1).

В результате передачи атому решетки энергии, значительно превышающей  $E_d$ , энергия, освобождающаяся в каскаде столкновений, трансформируется главным образом в тепловую, которая диссипирует по прилегающему объему материала. В этом временном интервале происходит интенсивное атомное перемешивание. При этом 70–80 % образовавшихся дефектов – вакансий и междоузлий – рекомбинируют путем взаимной аннигиляции, а на месте прохождения каскада менее чем через 100 пс формируется обедненная зона – «вакансионное ядро», окруженное междоузельной «шубой». Дефекты, избежавшие внутрикаскадной рекомбинации, могут вступать в реакцию с дефектами, выжившими в других каскадах.

Можно считать, что ПВА с энергией 50 кэВ формируют типичный каскад диаметром около 7 нм. Облучение тяжелыми ионами и нейтронами дает значительную часть ПВА с еще большими энергиями отдачи. При соответствующих энергиях каскадные области атомных столкновений состоят из отдельных *субкаскадов*. Считается, что причиной образования субкаскадов являются процессы каналирования отдельных выбитых атомов.

Таблица 2.1

**Стадии образования дефектной структуры в облученных материалах**

| Время, с   | Событие                                      | Результат                                                  | Характеристический параметр               |
|------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| $10^{-18}$ | Передача энергии налетающей частицей         | ПВА                                                        | $T, d\sigma/dT(E, T)$                     |
| $10^{-13}$ | Смещение атома решетки                       | Каскад смещений                                            | $T_d, \nu(T)$                             |
| $10^{-11}$ | Диссипация энергии и спонтанная рекомбинация | Стабильные пары Френкеля                                   | $\nu(T)$ , пространственное распределение |
| $10^{-8}$  | Реакции дефектов при термической миграции    | Рекомбинации вакансий и междоузлий. Кластеризация и захват | $E_i^m, E_v^m, T^t$ и т. д.               |

Тип кристаллической решетки облучаемого материала не оказывает заметного влияния на характеристики субкаскадной структуры. Количество субкаскадов на единицу уменьшения энергии ПВА приблизительно одинаково для всех металлов с различными кристаллическими решетками. Среднее расстояние между субкаскадами составляет около 40 параметров решетки в Cu и Au (ГЦК), Fe и W (ОЦК), облученных ионами Ni с энергией в 300 кэВ. Конфигурация субкаскадов при заданных условиях облучения зависит только от энергетического спектра ПВА, создаваемого налетающими частицами.

Расчет количества смещений в каскадах является сложной математической задачей, так как многие физические аспекты формирования каскадов и точечных дефектов еще недостаточно понятны. Предложены различные модели расчета повреждений в каскадах. В качестве международного стандарта для подсчета числа смещений в каскадах в настоящее время обычно используется модель Торренса – Робинсона – Норкетта (ТРН-стандарт), в которой использован более реалистический вариант атомного рассеяния, описываемый уравнением

$$\nu = \frac{k(E - Q)}{2E_d} = \frac{k\hat{E}}{2E_d}, \quad \bar{E} > 2E_d/k, \quad (2.7)$$

где  $\nu$  – число пар Френкеля в каскаде;  $k$  – эффективность смещений (0,8 для всех значений первично выбитых атомов);  $Q$  – общие электронные потери в каскаде;  $E_d$  – энергия смещения, обычно принимающая значения от 25 до 50 эВ; типичные значения для сталей типа AISI-316, ЭИ-847 равны 30–40 эВ.

Знание числа  $\nu$  и дифференциального сечения взаимодействия  $d\sigma(T, E)$  для энергии, передаваемой ПВА, позволяет подсчитать скорость образо-

вания смещений  $K$ , которая является одним из ключевых параметров, характеризующих явление радиационного повреждения. Она определяется следующим образом:

$$K = \int_0^{E_{\max}} \int_0^{T_{\max}} v(T) \frac{d\sigma(T, E)}{dT} \frac{d\Phi(E)}{dE} dT dE = \sigma_d \Phi, \quad (2.8)$$

где  $d\Phi$  – поток налетающих частиц в энергетическом интервале  $dE$ ;  $\sigma_d$  – поперечное сечение смещения;  $\Phi$  – суммарный поток частиц.

Для определения скорости образования смещений при реакторном облучении материалов необходимо знать реальный энергетический спектр нейтронов. Обычно оценка повреждающей способности реакторного облучения сводится к расчету скорости образования смещений для нейтронов средней энергии.

Сечения процессов взаимодействия нейтронов реакторного спектра с веществом для большинства материалов известны, и расчет скорости образования смещений при нейтронном облучении не вызывает принципиальных затруднений.

Каскады существенно влияют на эволюцию микроструктуры при облучении тяжелыми энергетическими частицами, поскольку каскадная структура:

- модифицирует эффективность выживания точечных дефектов и, следовательно, изменяет эффективное количество смещений;
- формирует высокую локальную плотность дефектов, что существенно изменяет вероятность кластеризации вакансий атермическим захлопыванием вакансионного ядра либо перестройкой атомов в ядре термически, механически или термодинамически и влияет на изменение кинетики дефектов – как междоузлий, так и вакансий;
- способствует атомному перемешиванию, растворению и образованию новых частиц выделений.

Важно, что при различных видах облучения и, соответственно, при различных спектрах ПВА наблюдается неодинаковое пространственное распределение дефектов, сформированных каскадами.

Эффективность выживания точечных дефектов определяется результирующим распределением кластеров по размерам, формирующимся при облучении, так как рекомбинация внутри каскадов будет резко возрастать с увеличением размера кластеров.

Предполагается, что вероятность выживания дефектов  $P(N)$  при рекомбинации внутри кластера спадает примерно экспоненциально с размером кластера:

$$P(N) = (1 - P_{\infty}) \exp[-(N - 1)/N_d] + P_{\infty}, \quad (2.9)$$

где  $N$  – количество пар Френкеля, создаваемых в кластере;  $P_{\infty}$  – доля дефектов, выживающих в большом кластере (обычно таких размеров, как средний субкаскад);  $N_d$  – расстояние, на котором происходит распад кластера.

Снижение вероятности  $P(N)$  до конечной величины связано с увеличением количества пар Френкеля, рожденных в тесной близости, и отражает тот факт, что каскады от высокоэнергетичных ПВА преобразуются в некоторое количество пространственно распределенных субкаскадов. Этот распад происходит, если размер кластера составляет приблизительно от 100 до 200 пар Френкеля.

Компьютерное моделирование на атомном уровне с использованием метода молекулярной динамики (МД) показало, что существенная часть дефектов, сформировавшихся в ходе высокоэнергетичных каскадов смещений, существует в форме скоплений. Свойства скоплений вакансий и собственных междоузельных атомов оказывают чрезвычайно важное влияние на дальнейшее развитие дефектной микроструктуры в том смысле, что они являются в высшей мере стабильными и обнаруживают быстрое движение термоактивированного одномерного скольжения.

МД-моделирование внутрикаскадного образования скоплений вакансий и междоузельных атомов показывает, что фракция междоузлий в скоплениях ( $\epsilon_i$ ) может достигать 50–60 %. Большинство скоплений междоузлий имеет форму скользящих совершенных дислокационных петель. Их фракция наименьшая (всего несколько процентов) в ОЦК-металлах и состоит из метастабильных трехмерных скоплений. Наибольшая (до ~30–40 %) фракция в ГЦК-металлах с низкой энергией дефектов упаковки и включает стабильные дефектные дислокационные петли Франка. Между этими крайними величинами располагается сидячая фракция в ГПУ-металлах.

Образование скоплений вакансий сильно зависит от структуры кристалла. Например, крупные компактные скопления наблюдаются только при моделировании ГЦК- и ГПУ-металлов. В ГЦК-меди они представляют собой идеальные или усеченные тетраэдры дефектов упаковки, тогда как в ГПУ-цирконии – это плоскостные дефекты, подобные призматическим или базисным дислокационным петлям. В ОЦК-металлах не наблюдалось ни крупных компактных плоскостных, ни трехмерных скоплений вакансий.

Стабильность вакансионных кластеров также определяется кристаллической структурой. Наиболее стабильные вакансионные скопления в ГЦК-меди являются дефектами упаковки тетраэдрической формы, кото-

рые при МД-моделировании стабильны до 1000 К в течение, по меньшей мере, нескольких наносекунд. Пример стабильности скоплений вакансий в меди представлен на рис. 2.5.

Все типы скоплений собственных междоузельных атомов в металлических структурах имеют очень высокую энергию связи, порядка 2–3 эВ/СМА (рис. 2.5). Они не могут разлагаться термически, но могут превращаться из метастабильной конфигурации в стабильную.

Обычно наиболее стабильными кластерами являются зародыши идеальных дислокационных петель с вектором Бюргерса  $1/2\langle 110 \rangle$  в ГЦК-меди,  $1/2\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  – в ОЦК-железе и  $1/2\langle 1120 \rangle$  – в ГПУ-цирконии. Эти кластеры могут быть описаны как компактные плоские наборы краудионов; их оси располагаются вдоль направления вектора Бюргерса и являются в основном скользящими.

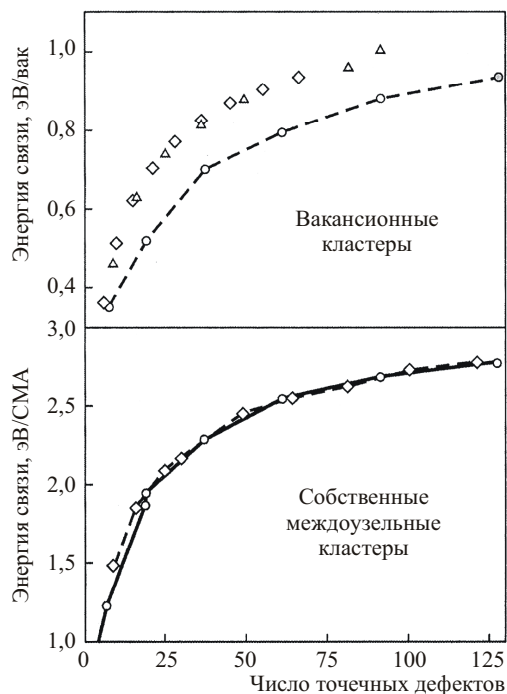


Рис 2.5. Энергия связи собственных междоузельных и вакансионных кластеров в меди:  
 ○ –  $1/3\langle 111 \rangle$ -дефектные петли Франка;  
 ◇ –  $\langle 111 \rangle$ -идеальные петли;  
 Δ – четырехгранные дефекты упаковки

Сидячие стабильные петли формируются в ГЦК-металлах ( $1/3\langle 111 \rangle$ -дефектные петли Франка) и ГПУ-металлах ( $1/2\langle 0001 \rangle$ -дефектные базисные петли), но не формируются в ОЦК-кристаллах, в которых все стабильные кластеры являются собственно скользящими. Крупные кластеры ромбоэдрической формы (стороны вдоль  $\langle 112 \rangle$ ) в меди могут располагаться вдоль направления скольжения. Такие кластеры становятся сидячими вследствие формирования ступенек дислокаций по углам.

Мелкие идеальные дислокационные петли выполняют быстрое, термически активируемое одномерное движение. Их подвижность уменьшается с увеличением размера, но энергия активации не зависит от размера и близка к подвижности отдельного краудина соответствующего типа, например  $\sim 0,02\text{--}0,05$  эВ. Термически активированное движение скоплений подавляется при большом размере, например выше  $\sim 300$  СМА для кластеров  $1/2\langle 111 \rangle$  в железе и  $\sim 120$  СМА для кластеров  $1/2\langle 110 \rangle$  в меди.

Для того чтобы сравнить структуру повреждений (т. е. распределение каскадов по размерам), создаваемых при облучении различными частицами в материале сразу после зарождения каскада до наступления периода термической миграции, предложено введение нормированной функции  $W(T)$ , определяющей долю пар Френкеля, образующихся в каскадах, инициированных ПВА с энергией меньше  $T$ , которая описывается следующим выражением:

$$W(T) = 1/\nu \int_0^E dE / S(E) \int_0^T dT' \frac{d\sigma(E, T')}{dT'} \nu(T'). \quad (2.10)$$

Здесь  $\nu$  – общее количество пар Френкеля, образованных налетающей  $dT$  частицей;  $S(E)$  – энергия, выделяющаяся при торможении;  $d\sigma(E, T')/dT'$  – соответствующее поперечное сечение образования ПВА с энергией  $T'$  частицей с энергией  $E$ ;  $\nu(T')$  – количество пар Френкеля, образуемых ПВА с энергией  $T'$ .

На рис 2.6 показано поведение функции  $W(T')$  для различных видов облучения. Очевидно, что при соответствующей селекции энергии и масс ионов доминирующая энергия каскадов при облучении может варьироваться от десятков электрон-вольт до сотен килоэлектрон-вольт. Образование дефектов для случая собственных энергетических ионов имеет достаточно хорошее согласование с образованием дефектов при облучении быстрыми нейтронами, что очень важно для имитационных экспериментов. Соответствующим параметром для характеристик облучения является энергия  $T_{1/2}$ , для которой  $W(T) = 0,5$ . Часть пар Френкеля образуют ПВА с энергией меньше  $T_{1/2}$ , а часть – ПВА с энергией больше  $T_{1/2}$ .

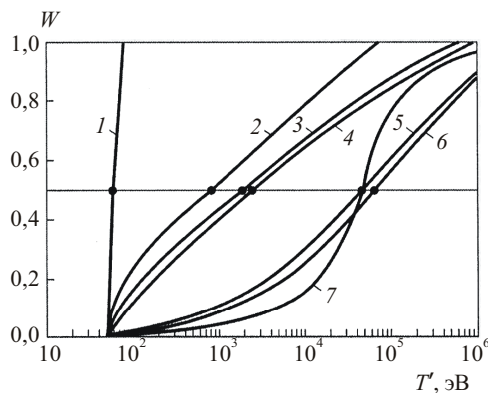


Рис 2.6. Подсчитанная доля дефектов, образованных первичными атомами с энергией меньше  $T'$ , для различных видов облучения:  
 1 – 1 МэВ-электроны; 2 – 1 МэВ Н;  
 3 – 2 МэВ He; 4 – 2 МэВ Li; 5 – 3 МэВ Ni;  
 6 – 3,25 МэВ-кг; 7 – нейтроны ( $E > 0,1$  МэВ)

С увеличением массы бомбардирующего иона соответствие увеличивается, спектр ПВА становится жестче, образуется большее количество дефектов, что увеличивает пространственную корреляцию среди дефектов.

В связи с тем, что в больших каскадах междоузлия и вакансии перемешиваются, а их локальная концентрация очень высока, значительная часть пар Френкеля, генерированных в каскадах, исчезает при спонтанной рекомбинации, временной фактор которой равен около  $10^{-11}$  с.

Таким образом, количество стабильных дефектов  $v$ , которые выживают, меньше, чем количество первоначально смещенных атомов  $v^*$  на фактор  $\beta$  (называемый эффективностью каскада), который имеет значение  $\sim 0,5$  (рис. 2.7).

Каскадный коэффициент (рис. 2.7, кривая 1) указывает лишь на спонтанную рекомбинацию внутри каскада, тогда как коэффициент повреждений (рис. 2.7, кривая 2) также включает процесс термического отжига.

Резюмируя, можно сказать, что значительная часть дефектов, образованных в каскадах, исчезает за счет *внутрикаскадной спонтанной рекомбинации*, формирования неподвижных кластеров и аннигиляции на стоках, существующих в облучаемом материале.

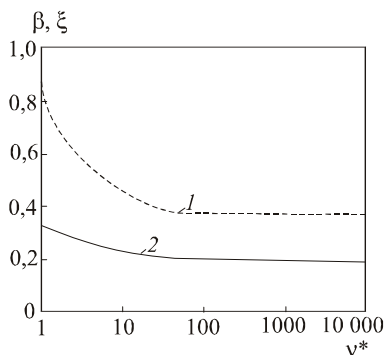


Рис 2.7. Подсчет каскадного коэффициента  $\beta$  (1) и коэффициента повреждений  $\xi$  (2) как функции смещений на ПВА для Cu

Именно часть выживших, так называемых свободно мигрирующих, дефектов ответственна за всю дальнейшую эволюцию микроструктуры в каскадной области. На рис. 2.8 схематически показана кинетика эволюции каскада при облучении нейтронами или тяжелыми ионами при высоких температурах. В процессе облучения образуются мобильные моновакансии ( $v$ ) и мономеждоузлия ( $i$ ), так же, как и малые кластеры дефектов ( $v_n, i_n$ ). Реакции между мобильными дефектами, а также между дефектами и стоками показывают, что существуют потоки радиационно-индуцированных дефектов на постоянные

стоки. Часть же дефектов участвует в реакциях рекомбинации. В процессе облучения происходит и распад кластеров на точечные дефекты.

Считается, что доля выживших дефектов (ДВД) делится на две компоненты: доля изолированных дефектов (ДИД  $i, v$ ), которая состоит из моновакансий и мономеждоузлий, и доля кластеризованных дефектов (ДКД  $i, v$ )

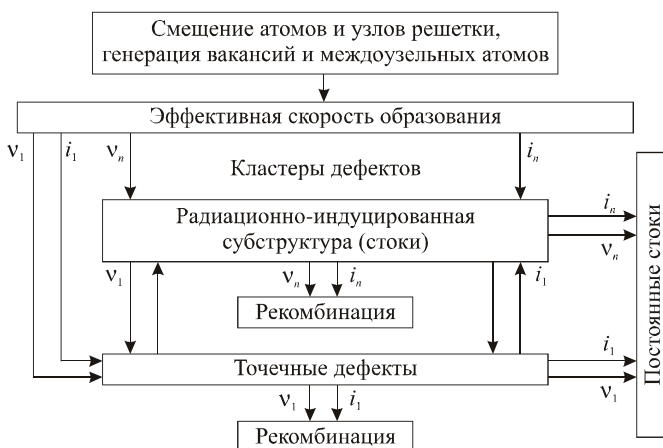


Рис 2.8. Схема эволюции каскада повреждений при высоких температурах

вакансионного и междоузельного типа, которые могут мигрировать путем скольжения в одном направлении. При этом предполагается, что

$$\text{ДВД} = \text{ДКД}_i + \text{ДИД}_i + \text{ДКД}_v + \text{ДИД}_v.$$

Доли как выживших дефектов, так и кластеризованных и изолированных точечных дефектов являются функцией и температуры, и энергии ПВА.

## 2.2. КОНФИГУРАЦИИ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ И ВАКАНСИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Объединение вакансий и междоузлий при их неравновесных концентрациях в комплексы энергетически выгодно. Экспериментальные данные свидетельствуют, что при температурах, при которых созданные в неравновесных концентрациях вакансии и междоузельные атомы подвижны, а их равновесные концентрации относительно низки, идет интенсивное объединение однотипных дефектов и образование вакансионных и междоузельных скоплений.

Определяющим как на стадии зарождения, так и на стадиях роста является поведение точечных дефектов – вакансий и междоузлий, их геометрические и энергетические характеристики. Рассмотрение возможных конфигураций собственных междоузельных атомов в ГЦК-решетке (рис. 2.9) показало, что расщепленная гантель с осью, расположенной вдоль  $\langle 100 \rangle$ , является единственно стабильной конфигурацией в ГЦК-решетке, когда два междоузлия связаны с одним узлом решетки. Дальнейшее поле смещений гантели  $\langle 100 \rangle$  имеет тетрагональную симметрию.

В ОЦК-решетке, являющейся более рыхлой по сравнению с ГЦК-структурой, симметричной конфигурацией СМА также является гантель, но с осью зоны  $\langle 110 \rangle$  (рис. 2.10).

Гантель в ГЦК-решетке мигрирует путем перескока одного из составляющих ее атомов в соседнее место и формирования гантели другой ориентировки (рис. 2.11, а). Этот процесс имеет очень малую энергию активации:  $E_i^m = 0,1$  эВ.

В отличие от гантели (100) в ГЦК-решетке гантель (110) в ОЦК-структуре имеет очень близкие значения энергии активации для миграции и переориентировки ( $E_m^i = 0,21$  эВ,  $E_R^i = 0,25$  эВ). Миграция путем перескока включает в себя также и переориентировку и показана схематически на рис. 2.11, б.

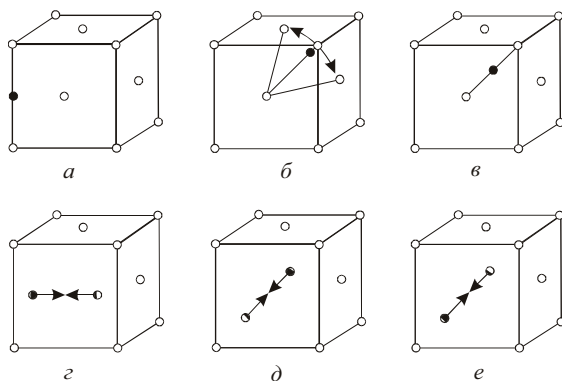


Рис 2.9. Конфигурация собственных междоузлий в ГЦК-решетке:  
*a* – октаэдрическая; *б* – тетрагональная; *в* – краудин;  
*г* – (100)-расщепление (гантель); *д* – (111)-расщепление; *е* – (110)-расщепление

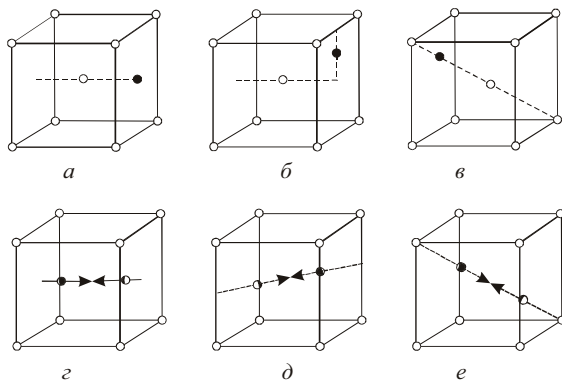


Рис 2.10. Конфигурация собственных междоузлий в ОЦК-решетке:  
*a* – октаэдрическая; *б* – тетрагональная; *в* – краудин;  
*г* – (100)-расщепление (гантель); *д* – (110)-расщепление; *е* – (111)-расщепление

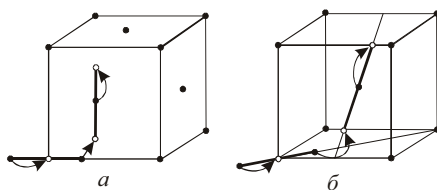


Рис 2.11. Миграция междоузлий:  
*a* – гантель (100) в ГЦК-решетке; *б* – гантель (110) в ОЦК-решетке

Наиболее стабильное междоузлие в ГЦК-решетке состоит из двух параллельных гантелей (100) в узлах ближайших соседей (рис. 2.12, *а*). Энергия миграции димеждоузлия близка к таковой для мономерного междоузлия. Предполагается два механизма их миграции. Оба включают переориентировку димеждоузлия в процессе миграции. Иногда обе гантели могут располагаться под небольшим углом к направлению  $\langle 001 \rangle$ .

Стабильное тримеждоузлие состоит из трех общих ортогональных гантелей в позициях ближайших узлов решетки (рис. 2.12, *б*). На рисунке представлена и другая стабильная конфигурация, энергетически тесно примыкающая к предыдущей.

Перескоком из конфигурации, изображенной на рис. 2.12, *б*, в конфигурацию, представленную на рис. 2.12, *в*, тримеждоузлие может переориентироваться без миграции. Энергия активации для такой переориентировки очень мала:  $E_{3i}^R = 0,1$  эВ, в то время как энергия миграции  $E_{3i}^m$  несколько выше:  $\sim 0,2$  эВ.

В ОЦК-кристаллах энергия связи для наиболее стабильного димеждоузлия, состоящего из двух параллельных гантелей (110) (рис. 2.12, *з*), так же, как и в случае ГЦК-решетки, очень высока и составляет  $E_{2i}^b = 0,9$  эВ. Миграция димеждоузлия требует энергии активации  $E_{2i}^m = 0,18$  эВ, т. е. несколько меньше, чем для мономерного междоузлия в ОЦК-решетке, что может обусловить его более высокую подвижность.

Возможные конфигурации моновакансий и вакансионных комплексов в ГЦК- и ОЦК-структуре представлены на рис. 2.13 и 2.14. Расчетная энергия миграции вакансий в Cu, Ni, Fe, Cr довольно высока и составляет от 0,8 до 1,3 эВ.

Хотя энергия связи вакансионных кластеров значительно меньше, чем кластеров междоузлий, кластеризация (объединение) вакансий также очень часто наблюдается в облученных материалах.

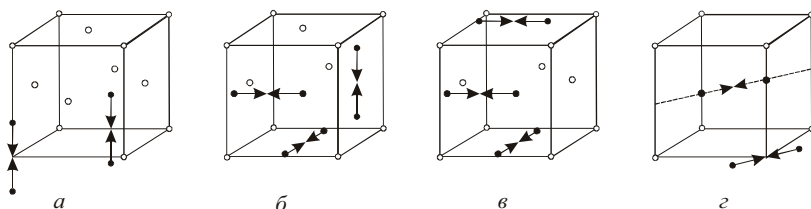


Рис. 2.12. Ди- и тримеждоузельные конфигурации в ГЦК-решетке (*а*, *б*, *в*) и ОЦК-решетке (*з*)

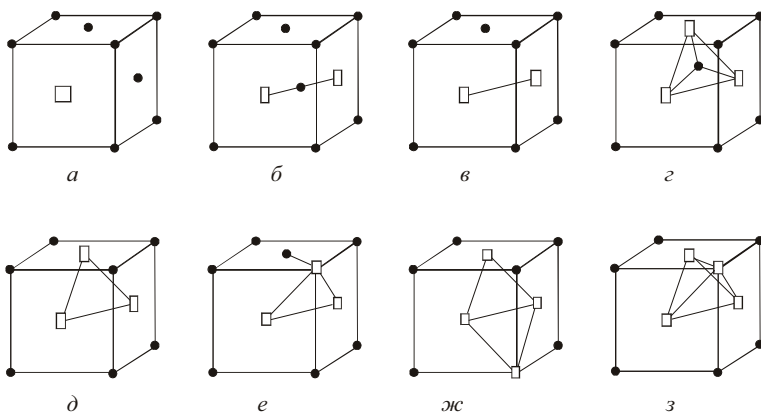


Рис 2.13. Вакансии в ГЦК-решетке:

*a, б* – моновакансия и ее миграция; *в, г* – дивакансия и ее миграция;  
*д, е* – тривакансия и ее переориентация; *ж, з* – тетравакансия и ее миграция

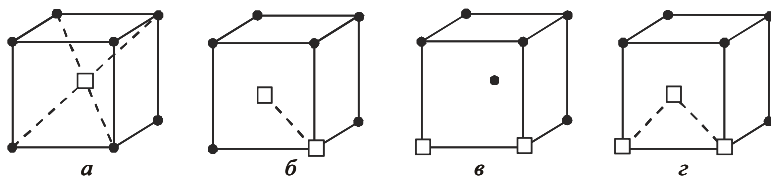


Рис 2.14. Вакансии в ОЦК-решетке:

*a* – вакансия; *б* – метастабильная дивакансия;  
*в* – стабильная дивакансия; *г* – тривакансия

Наиболее стабильная дивакансия в ОЦК-решетке состоит из двух вакансий на позициях ближайших соседей. Их энергия связи составляет  $E_{2v}^b = 0,2$  эВ, что приблизительно на 50 % больше, чем для метастабильной дивакансии на позициях ближайших соседей.

Несмотря на значительные усилия ученых, полного понимания процессов радиационного повреждения и свойств точечных дефектов в ГПУ-металлах (Zr) до сих пор не существует. Векторы смещения решетки  $\langle 1120 \rangle$  в ГПУ-системах обычно являются векторами *a*-типа, а векторы  $[0001]$  – *c*-типа. Плоскости  $\{0001\}$ , являющиеся плотноупакованными, и плоскости  $\{1010\}$  известны как базисные и призматические плоскости (первого порядка) соответственно. Некоторые из важных направлений и плоскостей в ГПУ-структуре показаны на рис. 2.15. Для плотной упаковки

твердых сферических шаров отношение  $c/a$  имеет идеальное значение:  $(8/3)^{1/2} = 1,633$ , однако для большинства ГПУ-металлов оно ниже, чем приведенное. Следует отметить, что даже для самого простого ГПУ-металла – Mg – до сих пор отсутствует однозначное мнение по вопросу стабильной конфигурации вакансий. Результаты, полученные при компьютерном моделировании, указывают на энергию миграции вакансии  $E_m^v$  в интервале  $6-8 kT_{пл}$ , по сравнению с энергией формирования  $E_f^v$  в интервале  $7-10 kT_{пл}$  (величины  $kT_{пл}$  для ГПУ-металлов приведены в табл. 2.2).

Энергия миграции междоузлий приблизительно изотропна. Для собственных междоузельных атомов энергия формирования  $E_f^i$  располагается в интервале  $\sim 14-36 kT_{пл}$  (неопределенность возникает из-за того, что ни один из потенциалов, используемых при компьютерном моделировании, не подходит для получения информации об атомных взаимодействиях при малых межатомных расстояниях, характерных для этого дефекта).

В последнее время для моделирования точечных дефектов парные потенциалы заменяются многомерными потенциалами. Эти потенциалы содержат парный член, описывающий взаимодействие (отталкивающее) между ионными остовами атомов, и многомерный член, описывающий энергию сцепления, приобретенную атомом в момент внедрения в среду, созданную его соседями.

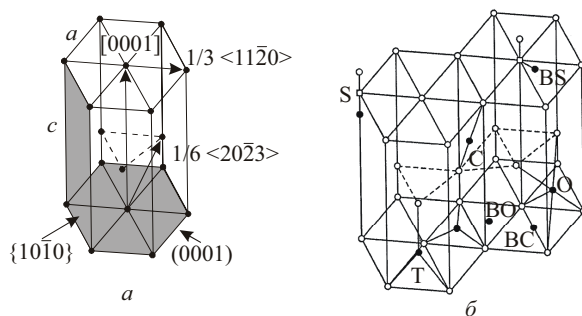


Рис 2.15. Индексы некоторых плоскостей и направлений в ГПУ-решетке (а) и некоторые возможные положения СМА в ГПУ-структуре (б):  
 БО – базисное октаэдрическое; С – внебазисный краудион; ВС – базисный краудион;  
 Т – тетраэдрическое; ВТ – базисное тетраэдрическое; S – гантелеобразное;  
 BS – базисное гантелеобразное

Таблица 2.2

**Соотношение параметров решетки и температура плавления  
некоторых ГПУ-металлов ( $k$  – постоянная Больцмана)**

| Металл | $c/a$ | $T_{пл}$ , К | $kT_{пл}$ , эВ |
|--------|-------|--------------|----------------|
| Be     | 1,568 | 1560         | 0,135          |
| Hf     | 1,581 | 2500         | 0,216          |
| Ru     | 1,582 | 2523         | 0,218          |
| Ti     | 1,587 | 1940         | 0,167          |
| Zr     | 1,593 | 2125         | 0,183          |
| Re     | 1,615 | 3453         | 0,298          |
| Co     | 1,623 | 1768         | 0,153          |
| Mg     | 1,623 | 922          | 0,080          |
| Zn     | 1,856 | 693          | 0,060          |
| Cd     | 1,886 | 594          | 0,051          |

Установлено, что краудионный дефект (C) является стабильным в случае, когда  $E_f^i$  равна 25, 22 и 25  $kT_{пл}$  для Mg, Ti и Zr, и первой метастабильной позицией будет октаэдрическая, базисная октаэдрическая и октаэдрическая. В случае использования двух «модельных» потенциалов, подогнанных к физическим параметрам циркония, но с изменением отношения  $c/a$ , равным либо 1,580, либо 1,625, энергия активации составила 10,2 и 8,9  $kT_{пл}$ , а энергия миграции была почти изотропной для обоих коэффициентов  $c/a$ . Из этих результатов следует два важных заключения. Во-первых,  $E_m^v$  несколько ниже в модели с низким  $c/a$ , так что энергия активации для самодиффузии, равная  $(E_f^i + E_m^v)$ , не зависит от  $c/a$  и равна 14,4  $kT_{пл}$ . Во-вторых, было установлено, что стабильные и первые метастабильные конфигурации собственных междоузельных атомов будут базисной октаэдрической и краудионной в модели с  $c/a = 1,580$ ,  $E_f^i = 19,0$  и 20,0  $kT_{пл}$  соответственно, однако при  $c/a = 1,625$  с  $E_f^i = 24,5$  и 25,3  $kT_{пл}$  стабильной конфигурацией становится краудион, а первой метастабильной – базисная октаэдрическая. Результаты компьютерного моделирования СМА представлены в табл. 2.3.

Энергия  $E_f^i$  располагается в интервале 3,7–4,6 эВ для Zr, и явное преимущество прослеживается для базисных и базисных октаэдрических конфигураций при  $c/a < 1,663$ . Из моделей с  $c/a = 1,663$  затруднительно предсказать, какая краудионная конфигурация будет преобладать в реальных металлах – базисная или небазисная. Результаты указывают на то, что и базисные, и небазисные конфигурации СМА будут, скорее все-

го, стабильными в металлах с  $c/a$ , меньшим или равным идеальной величине. Базисная конфигурация обуславливает связывающую дисторсию, сконцентрированную в основном в своей собственной плоскости: одномерную – для дефекта, имеющего базисную гантелеобразную конфигурацию, и двумерную – для дефекта в базисной октаэдрической конфигурации. Небазисные конфигурации смещают ближайшие соседние атомы в направлении  $\langle 2023 \rangle$ , создавая трехмерный дефект.

Хотя миграция СМА была детально изучена только в двухпарно-потенциальных моделях, можно сказать, что размерность этого дефекта оказывает сильное влияние на его подвижность и вид миграции. Результаты для энергии миграции  $E_m^i$  представлены в табл. 2.3. Несмотря на тот факт, что приведенные величины  $E_m^i$  значительно различаются, наличие относительных величин в пределах одного метода указывает, что базисные октаэдрические конфигурации СМА обладают намного большей подвижностью для скачков в своей плоскости (0001), чем те, которые распространяются на соседние плоскости. Кроме того, междоузлие, обладающее краудионной конфигурацией, должно обнаруживать обратное поведение или мигрировать изотропно.

Предполагается, что различие в поведении междоузлий и вакансий изучаемых металлов зависит главным образом от изменения их объема при введении соответствующего типа точечного дефекта, связанного с релаксацией окружающих атомов, т. е. с так называемым *релаксационным объемом*.

Таблица 2.3

Параметры точечных дефектов в Zr

| Модель                | $c/a$ | $E_f^e$ | $E_m^v(\text{in})$ | $E_m^v(\text{out})$ | $E_f^i$ | Положение | $E_m^i(\text{in})$ | $E_m^i(\text{out})$ |
|-----------------------|-------|---------|--------------------|---------------------|---------|-----------|--------------------|---------------------|
| Парный потенциал      | 1,633 | 8,7     | 6,6                | 6,0                 | 21      | ВО        | 4,4                | 2,7                 |
|                       | —     | —       | —                  | —                   | 22      | С         | 2,7                | 1,6                 |
|                       | 1,633 | —       | —                  | —                   | 25      | С         | —                  | —                   |
| Многомерный потенциал | 1,580 | 10,2    | 4,2                | 4,3                 | 19      | ВО        | —                  | —                   |
|                       | —     | —       | —                  | —                   | 20      | С         | —                  | —                   |
|                       | 1,625 | 8,9     | 5,5                | 5,8                 | 25      | С         | —                  | —                   |
|                       | —     | —       | —                  | —                   | 25      | ВО        | —                  | —                   |

Примечание. Энергия приведена в единицах  $kT_m$ . Термины «in» и «out» показывают миграцию в плоскость (0001) и из нее.

При введении точечного источника дилатации мощностью  $F_j$  в изотропное упругое тело с неограниченной поверхностью изменение объема (релаксационный объем) выражается следующим уравнением:

$$\Delta V_j = 4\pi\Gamma F_j, \quad (2.11)$$

где  $\Gamma$  – фактор Эшелби:  $\Gamma = 3((1-\nu)/(1+\nu))$ ,  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

В табл. 2.4 представлены некоторые релаксационные объемы для различных металлических структур, определенные различными методами.

Видно, что релаксационные объемы для междоузельных атомов в различных материалах с ГЦК-решеткой имеют приблизительно одинаковые значения:  $V_i^{rel} = 1,6 \pm 0,3$  атомных объема. Большие значения  $V_i^{rel}$  могут быть легко объяснены, исходя из модели твердых шаров при формировании плотноупакованной структуры. Объемы релаксации для вакансий малы при низких температурах, но очень сильно зависят от выбора межатомных потенциалов взаимодействия.

Для ОЦК-металлов (Мо,  $\alpha$ -Fe) существует хорошее соответствие значений  $V_i^{rel} = 1,0 \pm 0,2$  атомных объема, т. е. для междоузлий они меньше, чем в ГЦК-металлах, что связано с более рыхлой решеткой ОЦК-сингонии (см. табл. 2.4).

Таким образом, собственные междоузлия имеют большие релаксационные объемы и, следовательно, более высокую энергию образования. Соответственно их энергия миграции мала, результатом чего является высокая подвижность даже при низких температурах.

Таблица 2.4

**Средние релаксационные объемы междоузлий и вакансий**

| Сингония, металл | $V_i^{rel}, \Omega$ | $V_v^{rel}, \Omega$ |
|------------------|---------------------|---------------------|
| ГЦК-металл       |                     |                     |
| Cu               | $1,55 \pm 0,20$     | $-0,25 \pm 0,05$    |
| Al               | 1,9                 | $-0,05$             |
| Ni               | 1,8                 | $-0,2$              |
| Pt               | 1,8                 | $-0,2$              |
| ОЦК-металл       |                     |                     |
| Mo               | 1,1                 | $-0,1$              |
| Fe               | 1,1                 | $-0,05$             |
| ГПУ-металл       |                     |                     |
| Zn               | 3,5                 | $-0,6$              |
| Co               | 1,5                 | $-0,05$             |
| Zr               | 0,6                 | $-0,05-0,18$        |

Энергия образования вакансий обычно меньше, чем половина соответствующего значения для междоузлий. Их энергия миграции, однако, значительно выше, и, следовательно, они менее подвижны, чем собственные междоузельные атомы.

Важнейшим следствием радиационного повреждения является результат взаимодействия точечных дефектов с краевой дислокацией.

В случае поглощения точечного дефекта дислокацией их силовое взаимодействие в первом приближении описывается энергией взаимодействия:

$$E = \frac{(1 - \nu)\mu b \sin \theta}{3\pi(1 + \nu)} \frac{\Delta V_{i,v}}{R}, \quad (2.12)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $\mu$  – модуль сдвига;  $b$  – вектор Бюргерса;  $\Delta V_{i,v}$  – дилатационный объем точечного дефекта;  $R$  – расстояние до точечного дефекта.

Поскольку дилатационный объем междоузельного атома  $\Delta V_i$  равен 1–2 атомным объемам, а для вакансии он составляет  $\Delta V_v = -(0,25–0,50)$  атомных объемов, то из выражения (2.12) следует, что при прочих равных условиях междоузельные атомы сильнее, чем вакансии, поглощаются дислокациями (рис. 2.16).

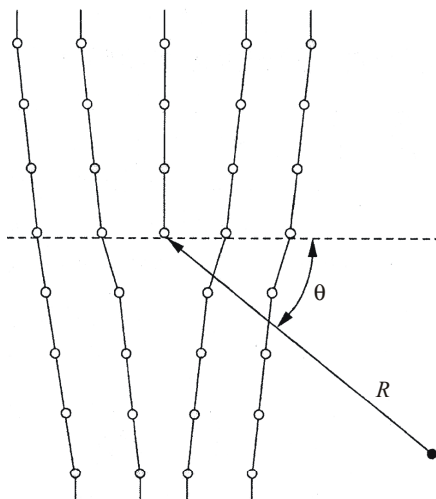


Рис 2.16. Схема взаимодействия краевой дислокации и точечного дефекта

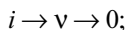
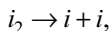
## 2.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДЕФЕКТОВ

В процессе облучения происходят реакции между различными типами дефектов, образованных при облучении. Причина аннигиляции междоузлия и вакансии определяется деформацией противоположных знаков, связанных с напряжениями, возникающими при их образовании. Эффекты, вносимые междоузельным атомом, по абсолютной величине в несколько раз превышают эффекты, вносимые вакансиями. Междоузельный атом приводит к локальным искажениям кристаллической решетки в пределах не менее пяти координационных сфер. На рис. 2.17 представлены некоторые результаты возможных реакций между дефектами в металлах, облученных при высоких температурах.

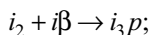
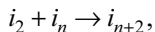
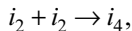
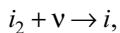
Большая часть информации о реакциях между дефектами получена в экспериментах по отжигу (рис. 2.18). Для рассмотрения технологически важных радиационных явлений процессов набухания материалов, радиационной ползучести и высокотемпературного радиационного охрупчивания из *пяти стадий отжига радиационных дефектов* наибольший интерес представляет изучение реакций между дефектами на III и IV стадиях отжига, т. е. в температурном интервале (0,2–0,4)  $T_{пл}$ .

На стадии отжига III предложены следующие пять механизмов отжига дефектов:

1) диссоциация димеждоузлий и последующая их рекомбинация с вакансиями:



2) миграция димеждоузлий и их объединение с другими дефектами:



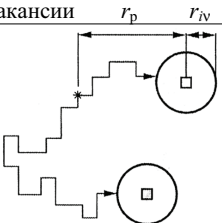
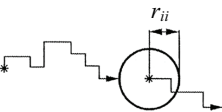
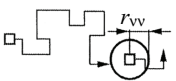
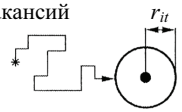
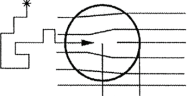
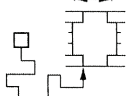
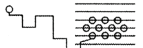
| Взаимодействие                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Результат                                                                                                                                                      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Рекомбинация собственного междоузельного атома и вакансии</p>  <p>скореллированная<br/><math>f_{corr} = 2 r_v / r_p</math></p> <p>нескореллированная</p>                                                                                                                                                                         |  <p>Прямая рекомбинация</p>                                                   |
| <p>Кластеризация</p>  <p>собственных междоузельных атомов (СМА)</p>  <p>вакансий</p>                                                                                                                                                               | <p>Димеждоузлия<br/>Тримеждоузлия<br/>Дислокационные петли<br/>Дивакансии<br/>Тривакансии<br/>Дислокационные петли<br/>Тэтраэдры дефекта упаковки<br/>Поры</p> |
| <p>Захват собственных междоузельных атомов и вакансий</p>  <p>на примеси</p>  <p>на дислокации</p>  <p>на поре,<br/>на границе зерен,<br/>выделениях и т. п.</p> | <p>Смешанные гантели</p> <p>Дислокационные переплетения</p> <p>Рост пор</p>                                                                                    |
| <p>Кластеризация атомов He</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <p>Гелиевые зародыши</p>                                                                                                                                       |

Рис 2.17. Некоторые примеры взаимодействия дефектов в облучаемых материалах при высоких температурах:

\* – собственные междоузельные атомы; □ – вакансии;  $r_p$  – начальное расстояние между СМА и вакансией непосредственно после их возникновения; радиус эффективного взаимодействия:  $r_v$  – между СМА и вакансией;  $r_{ii}$  – между двумя СМА;  $r_{vv}$  – между двумя вакансиями;  $r_{it}$  – между СМА и атомом примеси;  $r_{id}$  – между СМА и дислокацией и т. п.

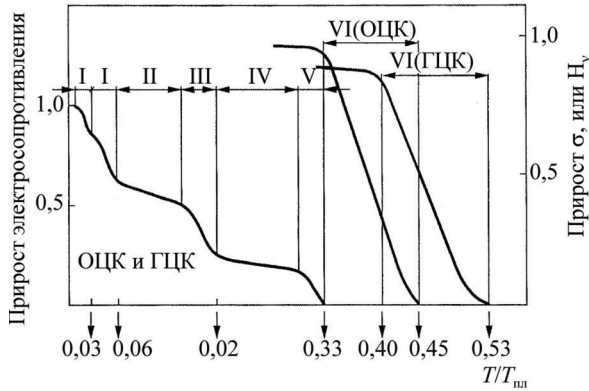
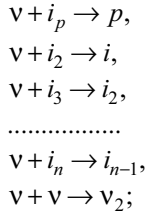
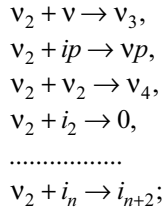


Рис 2.18. Стадии отжига радиационных дефектов в облученном материале с ОЦК- и ГЦК-структурой

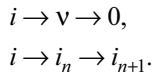
3) миграция вакансий и их рекомбинация с выжившими после стадии II собственными атомами, захваченными примесными атомами, а также объединение движущихся вакансий с неподвижными комплексами:



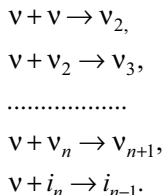
4) миграция дивакансий и их объединение с неподвижными комплексами:



5) миграция конфигураций междоузельных атомов, неподвижных вплоть до стадии отжига III, их рекомбинация с вакансиями и объединение с неподвижными комплексами:



Основное отличие стадии IV от всех предыдущих – активное участие в реакциях вакансий, образующих вакансионные комплексы. На этой стадии мигрируют и участвуют в реакциях с идентичными и другими дефектами структуры вакансии, выжившие на предыдущих трех стадиях отжига:



На стадии V происходит отжиг скоплений и устанавливается состояние термодинамического равновесия. Образование комплексов растворенных атомов с точечными дефектами (вакансия – растворенный атом, междоузлие – растворенный атом), образующимися в процессе облучения, оказывает значительное влияние на кинетику процессов радиационного повреждения сплавов.

Обнаружено, что важнейшим фактором, оказывающим влияние на характеристики таких комплексов, является атомный радиус растворенного элемента.

Установлено также, что большинство примесных атомов в металлах являются эффективными ловушками для междоузлий.

Подразмерные примеси формируют стабильные комплексы с междоузлиями, которые термически не диссоциируют ниже температур, где вакансии становятся мобильными.

Количественное изменение свойств комплексов СМА – РА (где СМА – собственный междоузельный атом, РА – растворенный атом) в ГЦК-металлах может быть объяснено в простой модели Дедерихса. В рамках этой модели возможно объяснение увеличения межатомного расстояния решетки (надразмерные атомы) или ее сжатия (подразмерные атомы).

В окрестности как надразмерного, так и подразмерного растворенных атомов имеется определенное количество узлов решетки, где будут существовать гантели собственных атомов. Узлы, которые предпочтительны для подразмерных атомов, будут отталкивать надразмерные. Увеличение энергии происходит, когда один из двух собственных атомов решетки, формирующих гантель (100), заменяется подразмерным растворенным атомом, образуя так называемую смешанную гантель.

Наличие надразмерных примесных атомов приводит к уменьшению энергии, и, следовательно, они остаются предпочтительно в положении замещения. Эти качественные аргументы хорошо совпадают с результатами, полученными при машинном моделировании.

На рис. 2.19 представлена типичная микроструктура аустенитной стали ЭИ-847, облученной тяжелыми ионами в низкотемпературной области ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ). Доминирующей микроструктурной особенностью является высокая концентрация мелких кластеров «black dots». Средний размер этих кластеров дефектов превышает 3 нм. Численные расчеты, выполненные для сплавов FeCr – Ni и чистых ГЦК-металлов, показали, что большинство кластеров типа «black dots» создаются прямо в каскадах смещения во время «отжига» каскада.

Суммарная плотность кластеров мелких дефектов сравнима со значениями плотности, наблюдаемыми в чистых ГЦК-металлах аналогичной массы, таких, как Ni или Cr. Однако следует отметить, что часть от общего количества кластеров дефектов, тетраэдры дефектов упаковки в нержавеющей стали составляют менее 1 %, в то время как в Ni и Cu в подобных условиях облучения концентрация тетраэдров дефектов упаковки значительно выше (от 25 до 50 %). Это подтверждает, что примеси в нержавеющей стали модифицируют поведение каскада во время закалки и подавляют образование тетраэдров дефектов.

Экспериментально установлено, что в облучаемом материале часть дефектов объединяется, образуя скопления: дислокационные петли, тетраэдры дефектов упаковки и поры.

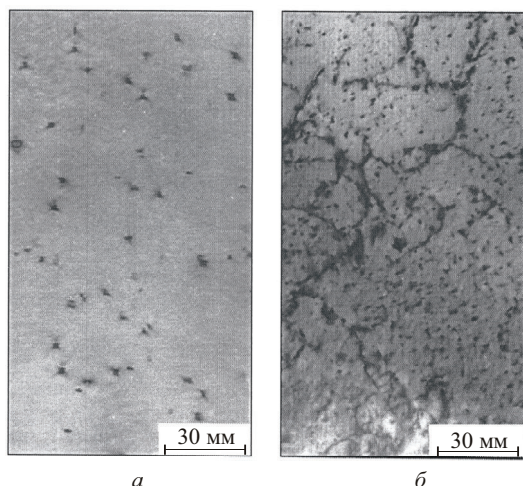


Рис 2.19. Микроструктура стали ЭИ-847 (а) и Ni (б), облученных ионами  $\text{Ni}^{+}$  при комнатной температуре:  
а –  $D = 40$  сна; б –  $D = 20$  сна

## 2.4. ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ ДИСЛОКАЦИОННЫХ ПЕТЕЛЬ

**Междоузельные дислокационные петли.** Уже при температуре 10–20 К и выше междоузельные атомы весьма подвижны (энергия миграции  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  эВ) и быстро образуют скопления. Из-за больших искажений развитие трехмерных скоплений междоузельных атомов энергетически невыгодно. Объединяясь, они образуют только один тип скоплений – дислокационные петли.

При теоретическом рассмотрении междоузельных дислокационных петель в большинстве случаев предполагается, что минимальным зародышем петли является пара междоузлий – диинтерстиция. Согласно теории гомогенного зарождения петель, их равновесная концентрация в чистых металлах на стадии завершения зарождения  $N_{li}$  изменяется с вариацией температуры облучения ( $T$ ,  $K$ ) и скорости смещения атомов ( $K$ ) по следующему закону:

$$N_{li} = \alpha_i K^{1/2} P_i^{-1/2} = \alpha_i K^{1/2} e^{E_{mi}/2kT}, \quad (2.13)$$

где  $\alpha_i$  – константа, характеризующая эффективность стоков в облучаемом материале;  $P_i$  – подвижность междоузельных атомов;  $E_{mi}$  – энергия миграции междоузельных атомов;  $k$  – постоянная Больцмана.

Для металлов с содержанием примесей  $C_p$  и энергией связи с междоузельным атомом  $E_b$  уравнение для расчета концентрации междоузельных дислокационных петель с учетом уменьшения подвижности междоузельных атомов имеет вид

$$N_{li} = \alpha_i C_p^{1/2} K^{1/2} e^{(E_{mi} + E_b)/2kT}. \quad (2.14)$$

Скорость изменения радиуса петли ( $dr_{li}/dt$ ) определяется соотношением диффузионных потоков вакансий и междоузельных атомов к петле и эмиссионного потока вакансий из петли:

$$\frac{dr_{li}}{dt} = \frac{1}{b} \left[ Z_{di} D_i C_i - Z_{dv} D_v (C_v - C_v^l) \right], \quad (2.15)$$

$$C_v^l = C_v^0 \exp \left\{ - \frac{[F_y + \gamma_{д.у.}] b^2}{kT} \right\}, \quad (2.16)$$

где  $C_i$  и  $C_v$  – установившиеся в процессе облучения концентрации междоузельных атомов ( $i$ ) и вакансий ( $v$ ) вдали от петли (определяются из уравнений баланса возникающих и исчезающих на стоках в процессе об-

лучения точечных дефектов);  $C_v^l$  – концентрация вакансий вблизи петли;  $C_v^0$  – термически равновесная концентрация вакансий;  $F_y$  – линейное натяжение дислокационной петли;  $\gamma_{д.у}$  – энергия дефектов упаковки;  $b$  – вектор Бюргерса периферийной дислокации;  $Z_{di}$ ,  $Z_{dv}$  – параметры, характеризующие эффективность взаимодействия междоузельных атомов и вакансий с полем напряжения дислокаций;  $D_i$ ,  $D_v$  – коэффициенты диффузии междоузельных атомов и вакансий.

В условиях низкотемпературного облучения рост междоузельных петель обусловлен *предпочтением (предпочтением в поглощении)* дислокаций по отношению к междоузельным атомам ( $Z_{di}D_iC_i > Z_{dv}D_vC_v$ ). При высокой температуре облучения их росту способствует и термическая эмиссия вакансий из петель.

За эволюцией междоузельных дислокационных петель легко проследить при облучении в высоковольтном электронном микроскопе (ВВЭМ) с одновременным исследованием объектов.

Процесс развития междоузельных петель в ГЦК-металлах и сплавах можно представить в следующей последовательности.

В облучаемых ГЦК-металлах и сплавах междоузельные атомы в большинстве случаев объединяются на плотноупакованных плоскостях  $\{111\}$ , образуя дефектные петли Фраека с вектором Бюргерса  $a/3 [111]$ .

При очень низких температурах облучения (для алюминия и золота ниже 100 К) междоузельные петли образуются при объединении междоузлий, не вступивших во взаимодействие с примесными атомами, т. е. междоузлий, обладающих наибольшей подвижностью и наименьшей энергией их миграции (табл. 2.5). Далее следует температурный интервал, в котором зарождение дислокационных петель контролируется объединением междоузлий, уже вступивших во взаимодействие с примесными атомами, при этом подвижность междоузлий снижается, а энергия миграции равна  $E_{mi} + E_b$  (см. табл. 2.5).

Таблица 2.5

**Энергия миграции междоузельных атомов, контролирующих зарождение петель в различных температурных интервалах**

| Металл | Интервал низких температур<br>$E_{mi}$ , эВ | Промежуточный температурный интервал<br>$E_{mi} + E_b$ , эВ |
|--------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Au     | 0,04                                        | 0,19                                                        |
| Al     | 0,03                                        | 0,08                                                        |
| Fe     | –                                           | 0,26                                                        |
| Mo     | 0,05                                        | 0,18                                                        |
| V      | –                                           | 0,21                                                        |

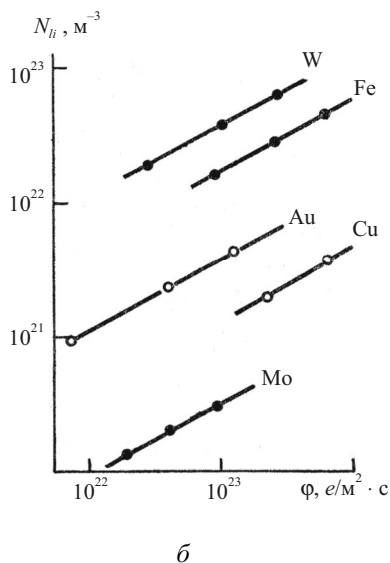
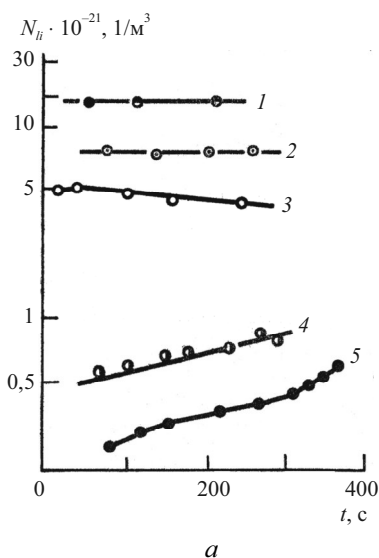


Рис. 2.20. Зависимость концентрации междоузельных дислокационных петель ( $N_{li}$ ) от времени облучения (а) в ВВЭМ в никеле при 273 К (1); алюминии при 298 К (2); золоте при 298 К (3) и 448 К (4); меди при 393–473 К (5) и от интенсивности потока (б) при облучении металлов в ВВЭМ при 298 К

При относительно низких температурах облучения (ниже  $0,3 T_{пл}$ ), когда междоузельные атомы подвижны, а вакансии малоподвижны, концентрация междоузельных дислокационных петель быстро насыщается с дозой (рис. 2.20, а).

С повышением температуры облучения (увеличением подвижности вакансий) продлевается этап зарождения междоузельных дислокационных петель; при высоких температурах их зарождение происходит непрерывно в течение длительного времени облучения (см. рис. 2.20, а).

Экспериментальная закономерность (облучение в ВВЭМ) изменения концентрации междоузельных дислокационных петель в металлах с интенсивностью потока  $\Phi$  (скоростью повреждения  $K$ ) достаточно хорошо описывается уравнением:  $N_{li} \sim \Phi^{1/2}$  ( $N_{li} \sim K^{1/2}$ ) (рис. 2.20, б и 2.21).

Местами, благоприятными для зарождения и роста междоузельных дислокационных петель, часто являются некоторые из структурных несовершенств: дефекты упаковки, границы двойников, плоскости, по которым произошло скольжение, и т. д.

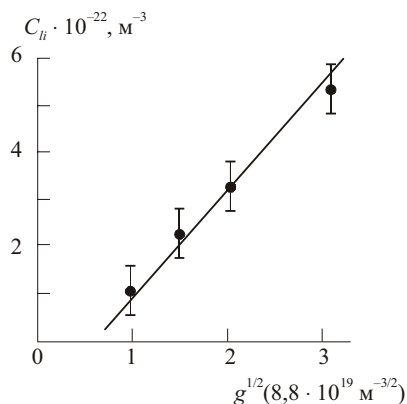


Рис 2.21. Зависимость концентрации дислокационных петель в никеле, облучаемом в ВВЭМ при комнатной температуре, от скорости повреждения ( $g = KN_0$ , где  $N_0$  – число атомов в единице объема)

В нержавеющей стали, облучаемых в реакторе, одноосное растягивающее напряжение, как правило, вызывает увеличение скорости зарождения и роста междоузельных петель в плоскостях, перпендикулярных нагрузке, а в плоскостях, параллельных нагрузке, их зарождение и рост замедляются.

В облученных ГЦК-металлах в зависимости от уровня повреждения дислокационная составляющая радиационного повреждения представлена вначале дефектными петлями Франка, затем сменяющей их популяцией совершенных петель, далее развивающейся в дополнение к петлям сеткой дислокаций и, наконец, в основном сеткой дислокаций. Интервал доз для каждого из этапов повреждения зависит от энергетических свойств дефектов структуры и условий облучения. Чем выше энергия дефектов упаковки, тем короче этап развития дефектных петель Франка и тем быстрее они превращаются в совершенные петли. Увеличение температуры облучения ускоряет процесс образования дислокационной сетки.

В ряде случаев наблюдается рост междоузельных петель до определенного размера, после чего дефектность петли снижается путем зарождения и роста вторичной петли в плоскости, параллельной предыдущей, и т. д. При этом формируются многослойные петли, вероятность образования которых возрастает с увеличением скорости создания смещений.

Многие из закономерностей развития дислокационных петель в ГЦК-металлах присущи и эволюции междоузельных дислокационных петель с увеличением температуры и потока в облучаемых ОЦК-металлах. Основ-

ное различие заключается в кристаллографии и подвижности дислокационных петель, образующихся при облучении в ГЦК- и ОЦК-металлах, а также в значениях доз, при которых происходит переход от дефектных петель к совершенным и возникает сетка дислокаций.

Если критические условия для коалесценции петель при их скольжении и переползании, вызванные упругим взаимодействием петель, не выполняются, то дислокационные петли в ОЦК-металлах, так же как и в ГЦК-металлах, растут за счет преимущественного потока междоузельных атомов к петлям и эмиссии вакансий из петель. Однако если условие для коалесценции дислокационных петель при их скольжении и переползании выполняется (сила упругого взаимодействия между петлями столь высока, что вызывает их движение), то коалесценция – доминирующий процесс роста петель, приводящий к быстрому образованию грубой дислокационной сетки. При низких температурах облучения движение дислокационных петель происходит за счет трубочной диффузии точечных дефектов по периметру петли.

Развитие дислокационной сетки в ГЦК-металлах при рассредоточенных дислокационных петлях, растущих за счет диффузионных процессов в облучаемом объеме, происходит значительно медленнее, чем в ОЦК-металлах. Размер ячеек в ГЦК-металлах более точно повторяет исходное состояние между петлями, чем в ОЦК-металлах.

**Вакансионные петли.** В отличие от междоузельных петель вакансионные петли в условиях облучения являются дефектами нестабильными. Как и в случае междоузельных петель, скорость, с которой изменяется размер вакансионных петель,  $dr_v/dt$ , определяется соотношением диффузионных потоков вакансий и междоузельных атомов к петлям и эмиссионного потока вакансий из них:

$$\frac{dr_v}{dt} = \frac{1}{b} \left[ Z_{dv} D_v (C_v - C_v^l) - Z_{di} D_i C_i \right], \quad (2.17)$$

$$C_v^l = C_v^0 \exp \left[ \frac{(F_y + v_{д.у}) b^2}{kT} \right]. \quad (2.18)$$

Обозначения соответствуют принятым в уравнении (2.15).

В условиях низкотемпературного облучения вакансионные петли растворяются из-за преференции дислокаций по отношению к междоузельным атомам; при высокой температуре облучения их растворение ускоряется термической эмиссией вакансий из петель.

Вакансионные петли не являются характерной составляющей радиационного повреждения материалов при электронном облучении, не способном создавать каскады смещений.

Зарождение вакансионных петель и их рост при электронном облучении материалов происходят в особых условиях. В частности, эти условия выполняются вблизи дислокаций, вдоль сжатой стороны междоузельных дислокационных петель. Предполагается, что фактором, стабилизирующим вакансионные петли, является сегрегация примесей в плоскости расположения петель.

Исходный размер вакансионных петель, образующихся при ионном и нейтронном облучении металлов, настолько велик, что при низких температурах облучения, несмотря на последующее растворение, они сохраняются в течение длительного времени. Электронно-микроскопическое исследование многочисленных ионно-облученных ГЦК- и ОЦК-металлов показало, что в центральных областях каскадов, обогащенных вакансиями, образуются вакансионные петли. Зарождение вакансионных петель при разрушении каскадов смещения является атермическим процессом. Однако конечную форму выживших вакансионных скоплений определяют термически активируемые процессы. При непрерывном нейтронном и ионном облучении устанавливается характерное для данных условий облучения соотношение между скоростями: зарождения вакансионных петель при разрушении вновь образующихся под воздействием облучения каскадов смещений; растворения вакансионных петель, созданных ранее, из-за преференции дислокаций по отношению к междоузельным атомам и термической эмиссии вакансий из петель; зарождения и роста междоузельных петель; зарождения и роста пор.

Образованию вакансионных петель также способствует неконсервативное переползание дислокаций несоответствия от межфазных границ больших некогерентных выделений.

Эволюция вакансионных петель изучается в основном в экспериментах с облучением объектов низкоэнергетичными ионами (до 100 кэВ). Установлено, что они образуются при энергиях налетающих ионов, превышающих некоторую критическую  $E_0$ . При меньшей энергии ионов каскад либо разрушается с образованием скопления, слишком малого для обнаружения размера (меньше 1,5–2 нм), либо остается в неразрушенном состоянии. Так, для пары  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$  критическая энергия  $E_0 = 6$  кэВ.

В условиях пересыщения только вакансиями (закалка), когда наряду с зарождением вакансионные петли растут, в ряде случаев дефектность петли снижается вследствие зарождения и роста вторичных петель, при этом образуются многослойные петли.

Предварительное введение вакансий и вакансионных петель путем закалки или облучения тормозит развитие междоузельных петель при последующем радиационном воздействии.

С увеличением *энергонапряженности каскада* (энергетических потерь на один атом в каскаде) или, что адекватно, с увеличением плотно-

сти вакансий в обедненной зоне каскада возрастает вероятность образования вакансионных петель. Данная закономерность включает зависимость *повреждающей способности облучения* – доли каскадов, разрушающихся с образованием вакансионных петель,  $\varepsilon_k$  ( $\varepsilon_k = N_{IV} / \Phi$ ), и доли вакансий, входящих в вакансионную петлю при разрушении каскада (величина части, именуемая *каскадной эффективностью*,  $\varepsilon_v = n_n / n_k$ , где  $n_n$  – число вакансий в петле,  $n_k$  – число вакансий в каскаде), – от массы бомбардирующих частиц, их энергии и размера каскадов смещений, возникающих под облучением.

Повреждающая способность облучения для чистых ГЦК-металлов выше, чем ОЦК-металлов. В ГЦК-металлах вакансионные петли образуются в отдельных субкаскадах. В сталях разрушение каскадов с образованием вакансионных петель происходит с низкой интенсивностью. Для стали AISI 316, облучаемой ионами  $\text{Cr}^+$  с энергией 40–200 кэВ,  $\varepsilon_k = 0,08\text{--}0,11$ .

Для чистых металлов повреждающая способность облучения равна нулю при энергии ионов от 0 до  $E_0$ , растет с увеличением энергии ионов от  $E_0$  до  $E_s$  и насыщается при энергии ионов свыше  $E_s$ . Для золота, облучаемого ионами  $\text{Xe}^+$  и  $\text{Au}^+$ , значение  $\varepsilon_k$  достигает насыщения ( $\varepsilon_k = 1$ ) при энергии ионов 50 кэВ. На меди, облучаемой ионами  $\text{Cu}^+$ ,  $\varepsilon_k = 0,5$  при  $E_1 = 30$  кэВ и  $\varepsilon_k = 1,1$  при  $E_1 = 90$  кэВ. На молибдене, облучаемом ионами  $\text{Sb}^+$ ,  $\varepsilon_k = 0,29$  при  $E_1 = 120$  кэВ и  $\varepsilon_k = 0,35$  при  $E_1 = 180$  кэВ.

При облучении меди ионами  $\text{Au}^+$  (10–70 кэВ) каскадная эффективность монотонно уменьшается с ростом энергии ионов от  $\varepsilon_v = 0,5$  при 10 кэВ до  $\varepsilon_v = 0,25$  при 70 кэВ (рис. 2.22). В экспериментах с облучением алюминия ионами  $\text{Au}^+$  получен аналогичный результат:  $\varepsilon_v = 0,045$  при  $E_1 = 20$  кэВ и  $\varepsilon_v = 0,017$  при  $E_1 = 70$  кэВ.

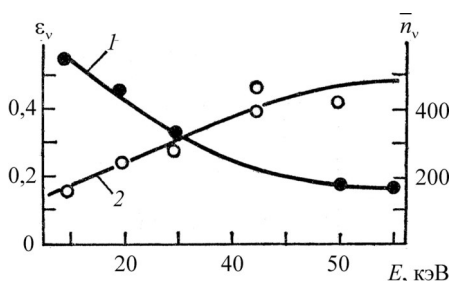


Рис 2.22. Зависимость каскадной эффективности  $\varepsilon_v$  (1) и среднего числа вакансий в дислокационной петле  $\bar{n}_v$  (2), образующихся в меди при облучении, в зависимости от энергии ионов золота

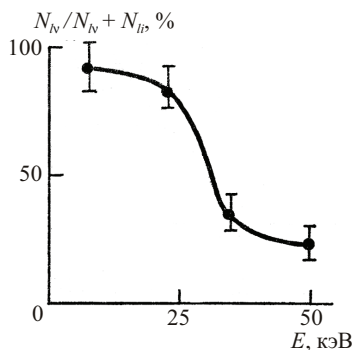


Рис 2.23. Процент вакансионных петель в никеле, облученном ионами аргона, в зависимости от энергии ионов ( $T = 300$  К,  $\phi t = 3 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ )

С увеличением энергии бомбардирующих частиц в дислокационной составляющей радиационного повреждения доля вакансионных петель уменьшается. При исследовании никеля, облученного при комнатной температуре ионами  $\text{Ar}^+$ , установлено, что при энергии выше 30 кэВ доля вакансионных петель резко снижается с ростом энергии ионов (вакансионные петли составляют 90 и 40 % общего числа петель при энергии ионов аргона соответственно 25 и 50 кэВ) (рис. 2.23).

Доля каскадов, разрушающихся с образованием вакансионных петель, и каскадная эффективность при данной энергии бомбардирующих частиц возрастают с увеличением их массы. При облучении железа ионами с энергией 80 кэВ ( $T = 298$  К) доля каскадов, разрушающихся с образованием вакансионных петель, увеличивается от 0 для ионов  $\text{Fe}^+$  до 0,2 для ионов  $\text{W}^+$  (рис. 2.24).

С увеличением массы бомбардирующих частиц изменяется соотношение чисел междоузельных и вакансионных петель в пользу последних. В никеле, облученном при комнатной температуре ионами  $^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{84}\text{Kr}^+$  и  $^{132}\text{Xe}^+$  с  $E_1 = 50$  кэВ, в зависимости от массы бомбардирующих частиц доля вакансионных петель составляет 30, 50 и 80 % соответственно для ионов  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Kr}^+$  и  $\text{Xe}^+$ .

При исследовании меди, облученной ионами  $\text{Cu}^+$  с  $E_1 = 50$  кэВ при температурах в интервале 120–720 К, установлено:

- вплоть до 620 К повреждающая способность облучения не зависит от температуры облучения и резко уменьшается с повышением температуры в интервале 630–670 К;
- при температурах свыше 200 К каскадная эффективность не зависит от температуры облучения.

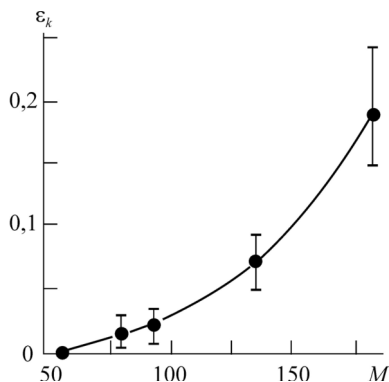


Рис 2.24. Доля каскадов, разрушающихся в железе с образованием вакансионных петель в зависимости от массы ионов

Зависимость доли каскадов, разрушающихся с образованием вакансионных петель, и каскадной эффективности от массы и энергии бомбардирующих частиц можно представить через характеристики дефектных областей, образующихся под облучением: радиус каскадов ( $R_k$ ); плотность вакансий в обедненной области каскада ( $\rho_v = n_k / n_a$ , где  $n_a$  – число атомов в каскаде).

Как правило, при данной энергии ионов доля каскадов, разрушающихся с образованием вакансионных петель, уменьшается с увеличением их радиуса (табл. 2.6). Отметим, что для каждой из трех групп (табл. 2.6) экспериментов увеличению  $R_k$  соответствует уменьшение  $\epsilon_k$ , перекрестное сопоставление результатов не выявляет какой-либо закономерности.

Таблица 2.6

**Доля ( $\epsilon_k$ ) и радиус ( $R_k$ ) каскадов, разрушающихся с образованием вакансионных петель**

| Мишень | Облучающий ион, энергия, кэВ | $\epsilon_k$ | $R_k$ , нм |
|--------|------------------------------|--------------|------------|
| Au     | $\text{Au}^+$ , 70           | 1,0          | 3,5        |
| Cu     | $\text{Au}^+$ , 70           | 0,9          | 3,7        |
| Al     | $\text{Au}^+$ , 70           | 0,2          | 6,5        |
| Cu     | $\text{Au}^+$ , 35           | 0,6          | 2,0        |
| Cu     | $\text{Cu}^+$ , 35           | 0,2          | 3,3        |
| Au     | $\text{Xe}^+$ , 35           | 1,0          | 2,7        |
| Au     | $\text{Kr}^+$ , 35           | 0,6          | 3,2        |
| Au     | $\text{Ar}^+$ , 35           | 0,3          | 7,5        |

Размер каскадов является сопутствующим критерием, не определяющим однозначно вероятность образования вакансионных петель и их долю в дислокационной составляющей радиационного повреждения. Энергетические потери на атом в каскаде ( $\theta_0 = E_1/n_a$ ,  $E_1$  – энергия падающего иона) и плотность вакансий в обедненной области каскада ( $\rho_v$ ) более близко и однозначно характеризуют поведение точечных дефектов, а также тип и форму скоплений, преимущественно образующихся при их объединении. Совместная обработка результатов электронно-микроскопического исследования никеля, меди и золота, облученных при комнатной температуре различными ионами с энергией 10–150 кэВ, показала, что доля вакансионных петель в общем числе петель, образующихся под облучением, увеличивается с возрастанием  $\theta_0$ , а при  $\theta_0 = 2$  эВ/ат происходит переход от дислокационной структуры, в которой преобладают междоузельные петли, к дислокационной структуре с преимущественно вакансионными петлями.

Газовые примеси в металлах, как правило, уменьшают долю каскадов, разрушающихся с образованием вакансионных петель, и каскадную эффективность. Например, в молибдене, прошедшем четырехкратную очистку при зонном рафинировании и облученном при комнатной температуре ионами  $\text{Mo}^+$  с энергией 60 кэВ, доля каскадов, разрушившихся с образованием вакансионных петель, примерно в три раза больше, чем в неочищенном молибдене, облученном в идентичных условиях. В алюминии, облучаемом ионами  $\text{Al}^+$  с энергией 9 МэВ, на глубине 3 мкм при 373 К образуются вакансионные петли; при облучении в идентичных условиях алюминия, в ко-

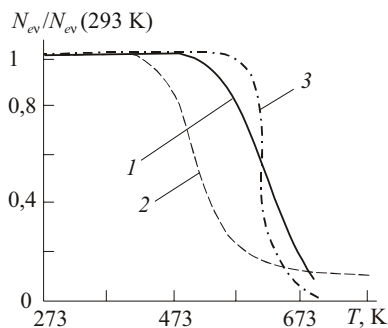


Рис 2.25. Нормированная на значение концентрации вакансионных петель при 293 К температурная зависимость концентрации вакансионных петель в меди (1) и молибдене (2), облученных собственными ионами; 3 – расчетная кривая для меди

торый предварительно введен гелий в количестве 0,1–10 атм, вакансионные петли если и зарождаются при атермическом разрушении каскадов, то быстро исчезают – их сменяет развитие пористости.

При атермическом разрушении каскадов смещений с образованием дислокационных петель вакансионного типа скорость зарождения петель не зависит от температуры облучения. От нее зависит скорость испарения вакансионных петель, т. е. их жизнеспособность. В меди, облучаемой собственными ионами, концентрация вакансионных петель практически не зависит от температуры облучения вплоть до 523 К и резко падает с увеличением температуры в интервале 573–673 К (рис. 2.25). Это согласуется с ожидаемым в указанном температурном интервале быстрым испарением вакансионных петель вследствие интенсивной термической эмиссии вакансий. Для объяснения зависимости  $N_v$  от  $T$  для молибдена (рис. 2.25) следует ввести дополнительный фактор, стимулирующий распад или препятствующий зарождению вакансионных петель при температурах, значительно ниже температуры интенсивной термической эмиссии вакансий из петель. Таким фактором может быть высокий энергетический барьер для зарождения вакансионных петель в молибдене – металле с высокой энергией дефектов упаковки.

## 2.5. РЕАКЦИИ МЕЖДУ ПОДВИЖНЫМИ И НЕПОДВИЖНЫМ ДЕФЕКТОМ

Классическим примером реакций между дефектами является реакция между подвижными дефектами и неподвижным дефектом (поры, дислокации, границы зерен, внешние поверхности), называемым стоком. Они обычно характеризуются феноменологическим радиусом реакции  $r_s$ , на котором концентрация подвижных дефектов спадает до нуля (рис. 2.26).

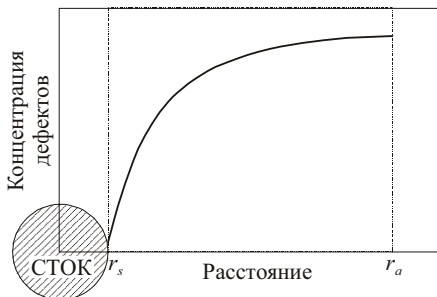


Рис 2.26. Схема концентрационного профиля мобильного дефекта у сферического стока

Для представляющего практический интерес случая многочисленных стоков и первоначальной гомогенной концентрации дефектов концентрационный профиль дефектов вокруг стока  $C(r, t)$  определяется в соответствии с уравнением  $C(r, t) \approx C_0 g(r) \exp(-R_s t)$ , где  $r$  – расстояние от стока;  $t$  – время;  $C_0$  – первоначальная гомогенная концентрация дефектов;  $g(r)$  – стационарная форма концентрационного профиля;  $R_s$  – постоянная скорости процесса.

В общем случае стационарная форма концентрационного профиля  $g(r)$  и константа скорости  $R_s$  зависят от геометрии стока и граничных условий. Скорость исчезновения дефектов на различных типах стоков пропорциональна коэффициентам диффузии соответствующих дефектов  $D$  (табл. 2.7).

Таблица 2.7

**Значение постоянной скорости рекомбинации  
точечных дефектов на стоках**

| Тип стока                                         | Формула для подсчета<br>постоянной скорости $R_s$ , $\text{с}^{-1}$ |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Сфера радиуса $r_s$                               | $4\pi r_s C_s D / \Omega$                                           |
| Цилиндр радиуса $r_s$                             | $2\pi L D / \ln(r_a / r_s)$                                         |
| Поверхность плоскости<br>пластины (шириной $2L$ ) | $2D / L$                                                            |

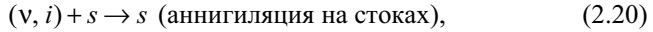
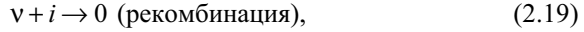
В связи с тем, что технологически важные изменения структурных материалов наблюдаются в течение длительного высокотемпературного облучения, этот интервал очень велик по сравнению со временем релаксации точечных дефектов.

Следовательно, кинетика свободномигрирующих дефектов может быть описана в адиабатическом приближении для квазистационарного состояния, т. е. только медленно меняющаяся субструктура стоков точечных дефектов определяет временную зависимость концентрации точечных дефектов. Действительно, это квазистационарное состояние для концентраций  $C_v$  и  $C_i$  свободномигрирующих вакансий и междоузлий (которые, главным образом, и определяют любой перенос массы) может быть рассчитано из уравнений скоростной теории.

Широкое распространение в кинетической теории радиационного повреждения получил *метод скоростей химических реакций*. Основным его удобством является гомогенизация стоков точечных дефектов по объ-

ему кристалла, позволяющая отказаться от математических сложностей при решении диффузионных задач с граничными условиями.

Основными реакциями точечных дефектов в чистых металлах, определяющими среднюю концентрацию междоузлий и вакансий, являются следующие:



где  $v, i, s$  – вакансии, междоузельный атом и сток соответственно.

Условия баланса, описывающие изменения концентрации свободных междоузельных атомов и вакансий в процессе облучения, в скоростной теории представляются следующим образом:

$$\begin{aligned} K_i^2 + K_i - K_i^2 D_i C_i - \alpha C_i C_v &= \frac{\partial C_i}{\partial t}, \\ K_v^2 + K_v - K_v^2 D_v C_v - \alpha C_i C_v &= \frac{\partial C_v}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Здесь  $K_i = K$  – скорость создания нескоррелированных междоузельных атомов;  $K_v = (1 - \varepsilon)$  – скорость создания нескоррелированных вакансий;  $C_v, C_i$  – концентрации вакансий и междоузлий соответственно;  $D_v$  – коэффициент диффузии вакансий;  $\alpha$  – коэффициент рекомбинации:

$$\alpha = 4\pi r_{v,i} (D_i + D_v) / \Omega, \quad D_{i,v} = D_{i,v} \exp(-E_{i,v}^m) kT, \quad (2.22)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии междоузельных атомов;  $E_{i,v}^m$  – энергии миграции междоузельных атомов и вакансий;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $K_v^2, K_i^2$  – мощности фиксированных стоков для вакансий и междоузлий.

В скоростной теории вопросом особой важности является подсчет общей мощности стоков:

для междоузельных атомов

$$K_i^2 = K_{ин}^2 + K_{мет.дисл}^2 + K_{им.п}^2 + K_{ив.п}^2 + K_{ид.с}^2 + K_{игр.з}^2; \quad (2.23)$$

для вакансий

$$K_v^2 = K_{вп}^2 + K_{вм.п}^2 + K_{vb.п}^2 + K_{вд.с}^2 + K_{вгр.з}^2. \quad (2.24)$$

Расписывая мощности каждого стока, для вакансионных пор получаем

$$K_{ин}^2 = 4\pi r_{п} C_{п} + K_i r_{п}, \quad (2.25)$$

$$K_{вп}^2 = 4\pi r_{п} C_{п} [1 + K_v r_{п}], \quad (2.26)$$

где  $r_{п}$  – средний радиус поры;  $C_{п}$  – объемная концентрация пор.

Скорость эмиссии вакансий из пор определяется как

$$K_{\text{вп}} = K_v^2 D_v C_v \exp \left[ \left( \frac{2\gamma}{\Gamma_{\text{п}}} - P \right) \frac{\Omega}{kT} \right], \quad (2.27)$$

где  $C_v$  – равновесная концентрация вакансий при температуре  $T$ ;  $\gamma$  – поверхностная энергия поры;  $P$  – давление газа в поре.

Мощность стоков различных видов дислокационной структуры может быть представлена в следующей форме:

для междоузельных петель

$$K_{i\text{м.п}}^2 = Z_i \rho_{\text{м.п}}, \quad (2.28)$$

$$K_{\text{вм.п}}^2 = Z_v \rho_{\text{м.п}}, \quad (2.29)$$

где  $Z_i$ ,  $Z_v$  – мощность дислокационных стоков для междоузлий и вакансий; в данном случае  $\rho_{\text{м.п}} = 4\pi N_{\text{м.п}} r_{\text{м.п}}$ ;

для вакансионных петель

$$K_{i\text{в.п}}^2 = Z_i \rho_{\text{в.п}}, \quad (2.30)$$

$$K_{\text{вв.п}}^2 = Z_v \rho_{\text{в.п}}. \quad (2.31)$$

Здесь  $\rho_{\text{в.п}} = 2\pi N_{\text{в.п}} r_{\text{в.п}}$ .

В некоторых моделях скоростной теории дислокационная сетка считается особым стоком с мощностью:

$$K_{i\text{д.с}}^2 = Z_i \rho_d = 2\pi / \ln(r_{\infty}/r_{di}) L, \quad (2.32)$$

$$K_{\text{вд.с}}^2 = Z_v \rho_d = 2\pi / \ln(r_{\infty}/r_{dv}) L. \quad (2.33)$$

Скорость эмиссии вакансий из дислокаций различных типов такова:

$$K_{\text{вм.п}} = K_{\text{вм.п}}^2 D_v C_v^e \exp \left[ - \frac{(\gamma_{\text{д.у}} + F_{\text{м.п}}) b^2}{kT} \right], \quad (2.34)$$

$$K_{\text{вв.п}} = K_{\text{вв.п}}^2 D_v C_v^e \exp \left[ - \frac{(\gamma_{\text{д.у}} + F_{\text{в.п}}) b^2}{kT} \right], \quad (2.35)$$

где  $\gamma_{\text{д.у}}$  – энергия дефекта упаковки;  $F$  – сила на единицу длины параметра междоузельной или вакансионной петли:

$$F = \frac{1}{2\pi r} \frac{\partial}{\partial r} (E_{\text{упр.вз}}); \quad (2.36)$$

$b$  – вектор Бюргерса дислокационной петли.

Суммарная мощность стоков в зерне определяется таким образом:

$$K^2 = K_{\text{монокр}}^2 + K_{\text{гр.з}}^2, \quad (2.37)$$

где  $(K_{\text{гр.з}})^2 = 2L/d^2$ ;  $d$  – диаметр зерна;  $L$  – длина границ зерен (индексы «i» или «v» добавляются, когда необходимо).

Доля потерь междоузлий и вакансий на атом в каждом зерне равна соответственно

$$D_i C_i K_{\text{гр.з}}^2 \text{ и } \{D_v C_v K_{\text{гр.з}}^2 - K_{\text{гр.з}}\}. \quad (2.38)$$

Эффективность некогерентных выделений как стоков точечных дефектов приблизительно равна эффективности вакансионных пор.

Из уравнений баланса следуют два основных механизма аннигиляции: взаимной рекомбинации или аннигиляции на фиксированных стоках:

$$D_v C_v = D_i C_i = \begin{cases} K\Omega/(4\pi r_s C_s), \\ KD_v \Omega/(4\pi r_{i,v})^{1/2}. \end{cases} \quad (2.39)$$

При  $A \ll 1$  имеет место адсорбция на стоках, в случае же  $A \gg 1$  – взаимная рекомбинация. Здесь

$$A = 4K_\alpha / K_i^2 K_v^2 C_s^2, \quad (2.40)$$

где  $C_s$  – суммарная концентрация всех стоков в облучаемом материале;  $r_{i,v}$  – радиус рекомбинации, который в общем случае равен параметру решетки  $a$ .

## Г Л А В А 3

### РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ (СТИМУЛИРОВАННЫЕ) ЯВЛЕНИЯ И ЭФФЕКТЫ

#### 3.1. ДИФФУЗИЯ И ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ

Облучение при определенной температуре увеличивает подвижность атомов кристалла, которые получают возможность для перестройки. В этом случае имеют место три характерных эффекта:

1. Первично выбитый атом, обладающий большой энергией, создает в веществе из элементов со средними и большими атомными весами высокую концентрацию смещенных атомов (пики) и способствует распространению цепочек замещающих столкновений. Можно ожидать, что такой пик разрушит упорядоченную структуру в окружающей области. Кроме того, вполне возможен распад атомных скоплений в матрице вблизи этих пиков.

2. Ускоренные фазовые превращения могут происходить внутри областей, поврежденных в результате облучения. Этот эффект может быть обусловлен необходимостью релаксации больших напряжений в решетке кристалла или присутствием вакансий, содействующих интенсификации процесса.

3. Диффузионные явления в большинстве твердых кристаллов связаны с движением термовакансий, и, следовательно, появление вакансий в результате облучения ускоряет диффузионные процессы. Ускорение диффузии может вызвать рассмотренное выше разупорядочение структуры сплава.

Следует отметить, что эффекты 1 и 2 возникают при наличии первично выбитых атомов, которые обладают значительной энергией и, конечно, не могут появиться в результате облучения электронами или  $\gamma$ -квантами. При облучении легкими частицами можно ожидать только ускоре-

ния диффузионных процессов. Выражение для коэффициента диффузии  $D$  выглядит следующим образом:

$$D = Av_0a^2C_v \exp(-E_{dv}/kT), \quad (3.1)$$

где  $A$  – постоянная, приблизительно равная 10 и связанная с геометрическими параметрами и энтропией;  $v_0$  – дебаевская частота колебаний решетки;  $C_v$  – концентрация вакансий;  $E_{dv}$  – энергия активации движения вакансий;  $k$  – постоянная Больцмана;  $a^2$  – квадрат средней длины скачка. Величина  $C_v$  при тепловом равновесии равна

$$C_{v \text{ равн}} = B \exp(-E_v/kT), \quad (3.2)$$

где  $E_v$  – энергия образования вакансий.

Облучение приводит к увеличению концентрации вакансий  $C_{v \text{ равн}}$  и, следовательно, к возрастанию  $D$ . Скорость образования вакансий в результате облучения определяется величиной потока бомбардирующих частиц, а равновесная концентрация зависит от скорости образования вакансий и скорости их потери в стоках. Концентрация термовакансий увеличивается с температурой по экспоненте, и, следовательно, при высокой температуре она станет преобладающей. С другой стороны, при низкой температуре гораздо большей оказывается концентрация вакансий, введенных в результате облучения. Можно поэтому ожидать, что коэффициент диффузии будет расти при облучении в области низких температур и останется без изменений при высокой температуре.

Если предположить, что поток бомбардирующих частиц обеспечивает равновесную концентрацию вакансий, равную  $10^{-3}$ , и, кроме того, что  $v_0 \cong 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ,  $A \cong 10$ ,  $a^2 \cong 10^{-15} \text{ см}^2$  и  $E_{dv} = 0,7 \text{ эВ}$ , то для указанной концентрации вакансий получаются следующие коэффициенты диффузии:

| $D, \text{ см}^2/\text{с}$ | $10^{-21,5}$ | $10^{-15,5}$ | $10^{-12,5}$ |
|----------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Температура, К             | 200          | 300          | 400          |

В отсутствие облучения ожидаемое значение  $D$  при 400 К равно  $10^{-24} \text{ см}^2/\text{с}$ , а в результате трехмесячного испытания их получено значение  $D = 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$ , что соответствует длине диффузии, равной  $\sim 1 \text{ мкм}$ . Сравнение этих данных с оценками величины  $D$  в присутствии облучения указывает на возможность надежного наблюдения эффекта ускорения диффузионного процесса при облучении. Если предположить, что от зарождения до аннигиляции вакансия будет претерпевать  $n$  скачков, мак-

симальное число скачков, происходящее за время эксперимента, равно  $G_0 t n$ , где  $G_0$  – число вакансий на 1 атом, возникающих за 1 с, и  $t$  – время эксперимента. Максимально возможная длина диффузионного пробега  $L$ , которая может быть получена при этом, равна

$$L = (G_0 t n)^{1/2} a. \quad (3.3)$$

Это выражение служит верхней оценкой длины диффузионного пробега, так как величина  $n$  уменьшается со временем. По мере увеличения концентрации вакансий следует учитывать процессы рекомбинации и образования дивакансий. Равновесная концентрация вакансий может быть рассчитана лишь при внимательном учете этих потерь. Поскольку верхняя оценка величины  $n$  равна  $\sim 10^{10}$ , то для значений  $G_0 t$ , равных  $10^{-4}$  и  $10^{-3}$ , получаем длину диффузии, равную  $3 \cdot 10^{-3}$  и  $10^{-4}$  см соответственно.

**Радиационно-стимулированная диффузия (РСД)**, как и диффузия вообще, представляет собой явление перемещения атомов решетки, которые изменяют свою конфигурацию таким образом, чтобы свободная энергия кристалла стремилась к некоторому минимальному значению. Как и в случае обычной термодиффузии, суммарный эффект РСД будет состоять из суммы микродиффузионных перемещений атомов. Вместе с тем, кроме перемещений, стимулированных тепловой энергией, здесь будут участвовать перемещения атомов, стимулированные прямым взаимодействием с излучением в результате упругих соударений, а также перемещения, активизированные суммарным эффектом тепловой энергии и энергии, переданной электронно-ионной подсистеме быстрой заряженной частицей при ее торможении в системе ион – электронный газ.

В области низких температур тепловой энергии недостаточно для микродиффузионного перемещения дефектов. В этом случае влияние средней энергии, приобретенной решеткой в результате взаимодействия с излучением, должно проявляться более четко.

РСД зависит от числа свободно мигрирующих дефектов, создаваемых облучением, и параметров облучения, которые влияют на миграцию дефектов. Значительные потоки дефектов создаются только тогда, когда при облучении оба типа точечных дефектов являются подвижными. В ином случае доминирует рекомбинация дефектов, которая существенно подавляет массоперенос на большие расстояния. Температурный интервал, в котором РСД может создавать перераспределение элементов сплава на больших расстояниях, равен  $0,3-0,6 T_{пл}$ .

Рекомбинация вакансий с междоузельными атомами возрастает при увеличении плотности ионного тока. При низких температурах, когда рекомбинация определяет аннигиляцию дефектов, РСД на единицу потока уменьшается при увеличении плотности ионного пучка. В лимити-

руемом рекомбинацией температурном интервале концентрация свободно мигрирующих дефектов изменяется обратно пропорционально корню квадратному из плотности ионного тока. Спад кривой Аррениуса для коэффициента РСД обычно соответствует  $-1/2E_a$ , где  $E_a$  – энергия активации миграции вакансий.

Аннигиляция дефектов на стоках доминирует в интервале более высоких температур, а коэффициент диффузии тогда независим от температуры. При высокотемпературных облучениях полная концентрация вакансий приблизительно равна их равновесной концентрации, а количество аннигилировавших дефектов на единицу дозы не зависит от плотности ионного пучка.

Известно, что в металлах термодиффузия происходит преимущественно по вакансионному механизму. При ионном облучении концентрация вакансий возрастает на величину, определяемую из баланса между скоростью генерации вакансий при смещениях и потерей их за счет рекомбинации с междоузельными атомами и аннигиляции на стоках. Определенный вклад, особенно при не очень высоких температурах, в РСД вносят и создаваемые облучением междоузельные атомы. Коэффициент РСД с учетом обоих типов дефектов рассчитывается как

$$D^* = D(v) + D(i) = (b^2 / 6)Z(C_v v_v + C_i v_i), \quad (3.4)$$

где  $b^2$  – среднеквадратичная длина индивидуальных скачков частицы при диффузии;  $Z$  – число ближайших вакантных позиций для перемещения вакансии или междоузельного атома;  $C_v$ ,  $C_i$  – атомные концентрации точечных дефектов двух видов;  $v_v$ ,  $v_i$  – частота их перескоков. Концентрация дефектов в этом уравнении может быть определена из теории скоростей реакций.

В чистом кристалле при условии отсутствия кластерообразования в общем случае РСД собственных атомов описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_v}{\partial t} &= D_v \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} + \alpha^* P - \frac{D_v}{l^2} (C_v - C_v^0) - 4\pi R_{iv} N D_v C_v C_i; \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} &= D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \alpha^* P - \frac{D_i}{l^2} C_i - 4\pi R_{iv} N D_i C_v C_i; \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$D^* = D_v C_v + D_i C_i,$$

где  $C_v$  – общая концентрация вакансий;  $C_v^0$  – концентрация вакансий без облучения;  $C_i$  – концентрация междоузельных атомов;  $P$  – скорость обра-

зования вакансионно-междоузельных пар;  $\alpha^*$  – доля точечных дефектов, участвующих в РСД;  $l$  – аннигиляционная длина;  $N$  – атомная концентрация материала;  $R_N$  – радиус рекомбинационной области;  $D_v$ ,  $D_i$ ,  $D^*$  – коэффициенты диффузии для вакансий, междоузельных атомов и суммарный коэффициент самодиффузии соответственно.

Суммарный коэффициент самодиффузии может быть записан следующим образом:

$$D^* = \frac{-D_v}{4\pi NR_N l^2} + \left[ \left( \frac{-D_v}{4\pi NR_N l^2} + C_i^0 D_v \right)^2 + \frac{\alpha^* P D_v}{\pi NR_N} \right]^{1/2}. \quad (3.6)$$

При ионной бомбардировке достаточно быстро устанавливается квазистационарное равновесие концентрации дефектов, при котором количество образующихся дефектов уравнивается процессами их рекомбинации, образования кластеров и аннигиляции на стоках. Зависимость коэффициента диффузии от температуры определяется механизмом потерь дефектов в кристалле. Если дефекты аннигилируют в основном на фиксированных стоках (поверхность кристалла, границы зерен и т. д.), то выражение для коэффициента диффузии (3.6) упрощается и не зависит от температуры:

$$D^* = 2\alpha^* P l^2. \quad (3.7)$$

Это соотношение описывает РСД при промежуточных температурах (рис. 3.1). При более низких температурах определяющим механизмом потерь неравновесных дефектов становится их рекомбинация. В этом случае коэффициент РСД зависит от температуры:

$$D^* = \sqrt{\alpha^* P D_v / \pi NR_N}, \quad (3.8)$$

где

$$D_v = g v_D a_0^2 \exp(-H_v^M / kT); \quad (3.9)$$

$g = 1/8$ ;  $v_D = (6\pi^2 N)^{1/3} v_{зв}$ ;  $a_0$  – постоянная решетки;  $H_v^M$  – энтальпия образования и миграции вакансий;  $v_{зв}$  – скорость звука в кристаллах. Наконец, при высоких температурах вклад РСД снижается и доминирующей становится термодиффузия.

Необходимо отметить тот факт, что пример, иллюстрирующий такое поведение коэффициента диффузии (см. рис. 3.1), соответствует идеализированному случаю, реализуемому лишь в специальных экспериментах. При облучении кристалла потоком заряженных частиц возникает большое

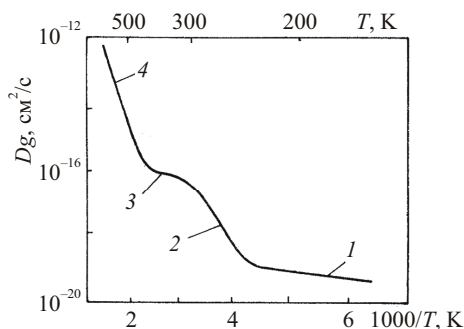


Рис 3.1. Зависимость коэффициента диффузии от температуры для системы алюминий – цинк:  
 1 – доминирует каскадное перемешивание; 2 – РСД через рекомбинацию;  
 3 – РСД через фиксированные стоки; 4 – термическая диффузия

количество новых стоков дефектов, плотность которых из-за их отжига зависит от температуры. Следовательно, температурная зависимость коэффициента РСД будет наблюдаться даже при аннигиляции дефектов на стоках.

Многочисленные эксперименты по исследованию перемешивания металлических покрытий на кремниевой подложке в процессе ионной бомбардировки показали, что РСД в условиях, когда точечные дефекты подвижны, играет определяющую роль и может способствовать образованию силицидов, часто отличных по фазовому составу от получаемых обычным термическим отжигом. Два отчетливых типа перемешивания были обнаружены в системах металл – полупроводник, которые образуют эвтектики (золото – кремний, золото – германий, германий – алюминий). Облучение ионами ксенона не всегда приводило к перемешиванию. Перемешивание в системах золото – кремний и золото – германий объяснялось образованием в процессе облучения потоков точечных дефектов, которые вызывают миграцию атомов золота. Потоки возникают вследствие того, что золото является более быстрым диффузантом, чем атомы матрицы (так же, как и в системе медь – кремний). Атомы золота могут быстрее обмениваться местами с вакансиями в кремнии и германии, так как коэффициенты самодиффузии атомов матрицы малы. Поэтому золото мигрирует в направлении, противоположном созданному облучением градиенту вакансий. Однако в алюминии вакансии подвижны при комнатной температуре и, по сравнению с системами золото – кремний и золото – германий, процесс, описываемый обратным эффектом Киркендал-

ла, будет мал, так как коэффициент самодиффузии алюминия в данных условиях намного больше, чем кремния и германия. Поэтому определяющим фактором в формировании равновесных фаз будет не процесс атомного перемешивания, а процесс зародышеобразования.

Пространственное распределение областей образования и аннигиляции радиационных дефектов обуславливает существование потоков дефектов, что в свою очередь вызывает движение атомов, которое приводит к неоднородному распределению их в объеме, т. е. к сегрегации.

### 3.2. СЕГРЕГАЦИЯ, РАФИНИРОВАНИЕ И ГЕТТЕРИРОВАНИЕ

**Сегрегация.** Явление радиационно-индуцированной сегрегации (РИС) является более общим, чем эффект диффузии, поскольку оно проявляется посредством радиационно-стимулированной диффузии. В противоположность РСД, которая ускоряет достижение термодинамического равновесия элементов, РИС определяет возникновение концентрационных градиентов и часто вызывает появление бимодальных пространственных концентрационных распределений или возникновение неравновесных преципитатов. В результате непрерывного образования пар Френкеля в процессе облучения 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 стоки (компоненты радиационно-индуцированной микроструктуры). Это является причиной РИС и распада твердого раствора.

Следствием распада гомогенного твердого раствора в облучаемом материале являются два важных взаимосвязанных процесса: во-первых, перераспределение и локальное изменение композиционного и примесного состава материалов и, во-вторых, зарождение и рост новых выделений вторых фаз и модификация композиций фаз, существовавших до облучения.

**ГЦК-металлы (аустенитные стали).** Представленные на рис. 3.2 спектры измеренных концентраций распределения основных и легирующих компонентов твердого раствора – Cr, Ni, Si, как функции расстояния от стационарной границы зерна в образцах аустенитной стали ЭИ-847, облученной в реакторе, показывают, что облучение нейтронами до дозы

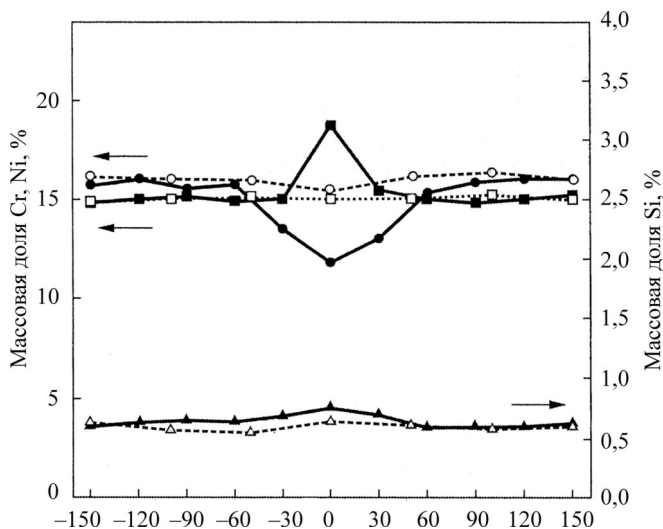


Рис. 3.2. Профили сегрегации элементов на границе зерна в облученной стали ЭИ-847 ( $T_{\text{обл}} = 440^\circ\text{C}$ ):  
 $\Delta, \blacktriangle$  – Si;  $\square, \blacksquare$  – Ni;  $\circ, \bullet$  – Cr ( $\Delta, \square, \circ$  –  $D = 8$  сн;  
 $T_{\text{обл}} = 340^\circ\text{C}$ ;  $\blacktriangle, \blacksquare, \bullet$  –  $D = 13$  сн)

8 сн при  $T_{\text{обл}} = 340^\circ\text{C}$  незначительно изменяет концентрации элементов у границы зерен (см. рис. 3.2). Сегрегационные профили для этой же стали, облученной при температуре  $T_{\text{обл}} = 440^\circ\text{C}$  до дозы 13 сн, однозначно свидетельствуют об обеднении границ хромом и обогащении никелем. Следует отметить, что пик Ni более узкий, чем Cr, но все профили обладают достаточной симметрией относительно фиксированной линии изображения границы.

Различие в величине пиков Cr и Ni для этих двух экспериментов иллюстрирует сильную температурную зависимость процессов распада твердого раствора и собственно процессов радиационно-индуцированной сегрегации, так как в обоих экспериментах дозы облучения отличаются незначительно.

При всех температурах (рис. 3.3) добавки гелия ускоряют диффузионную подвижность хрома и подавляют никель. Это означает, что направления диффузии для двух различных типов атомов отличаются одно от другого. Если эти изменения диффузионной подвижности атомов проявляются при облучении, могут иметь место сегрегация и ускоренное формирование выделений вторых фаз.

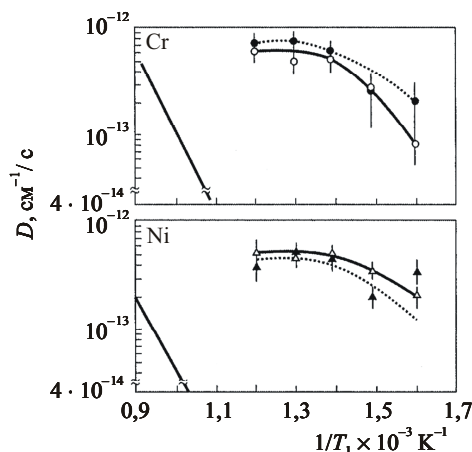


Рис. 3.3. Эффективные константы диффузионной подвижности хрома и никеля в стали ЭИ-847 ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $E = 3$  МэВ,  $D = 25$  сна):  
 — термическая;  $\circ$ ,  $\Delta$  — без He;  $\bullet$ ,  $\blacktriangle$  — с He

Ситуация в реальных облучаемых сталях осложняется тем фактом, что значительная ( $> 70\%$ ) часть границ зерен не фиксирована, а мигрирует в процессе облучения.

Представленные на рис. 3.4 профили распределения основных и легирующих элементов на мигрирующей границе (сталь ЭИ-847, облучение ионами  $\text{Cr}^{3+}$  с энергией 3 МэВ,  $T_{\text{обл}} = 600$  °С,  $D = 80$  сна) показывают, что сегрегационные профили теряют свою симметричность. Объем, «заметаемый» мигрирующей границей, обогащен никелем и обеднен хромом. При этом не наблюдается значительного различия в концентрации кремния в матрице и объеме. Перед фронтом мигрирующей границы имеет место образование сравнительно узкой ( $\sim 100$  нм шириной) зоны с обратным изменением композиции, где никель обедняется, а хром обогащается.

Процессы сегрегации на дислокационных сегментах, составляющих часть дислокационной сетки, протекают аналогичным образом.

Профили сегрегации на большой дефектной петле Франка (рис. 3.5) связаны с более значительным по сравнению с дислокационным сегментом возрастанием концентрации никеля и кремния, а также снижением концентрации хрома.

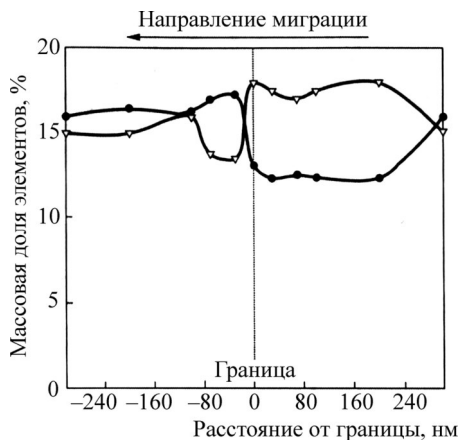


Рис. 3.4. Профили распределения элементов (V – Ni, ● – Cr) на мигрирующей границе в стали ЭИ-847 ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $E = 3$  МэВ,  $D = 80$  сна,  $T_{\text{обл}} = 600$  °C)

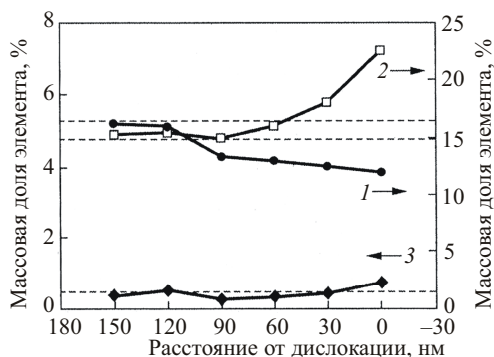


Рис. 3.5. Распределение элементов в плоскости дефекта упаковки петли Франка (пунктирные линии показывают среднее содержание элементов в матрице): 1 – Cr; 2 – Ni; 3 – Si (ЭИ-847(A),  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $E = 3$  МэВ,  $T_{\text{обл}} = 600$  °C,  $D = 25$  сна)

Снижение размера петли значительно понижает уровень сегрегации всех элементов. До 80 % дислокационных петель диаметром более 80 нм обнаруживали детектируемую сегрегацию, а петли размером менее 40 нм такой сегрегации не показывали.

**ОЦК-металлы (ферритные стали).** В материалах ферритного класса, как и в аустенитных сталях, под действием облучения происходит распад твердого раствора и сегрегация в результате взаимодействия радиационно-индуцированных точечных дефектов и атомов твердого раствора.

В ферритных сталях они имеют свои характерные особенности. Сегрегационный профиль границы феррит – феррит в облученной стали ЭП-450 (рис. 3.6) демонстрирует, что при температуре облучения 400 °С в пределах ошибки измерений существенного изменения концентраций Si, Cr не наблюдается. Максимально регистрируемое обогащение границы кремнием и обеднение хромом в экспериментах (облучение  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $E = 4,5$  МэВ) происходит при температурах 500 °С.

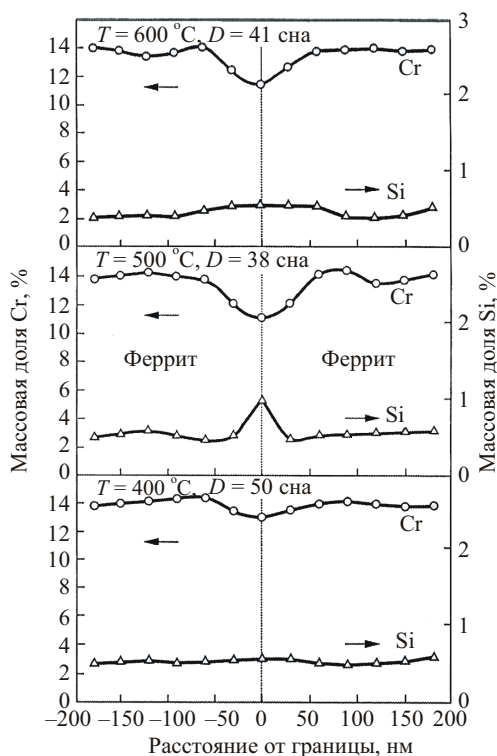


Рис. 3.6. Температурная зависимость профиля сегрегации в стали ЭП-450 ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $E = 4,5$  МэВ,  $k = 5 \cdot 10^{-3}$  сна/с)

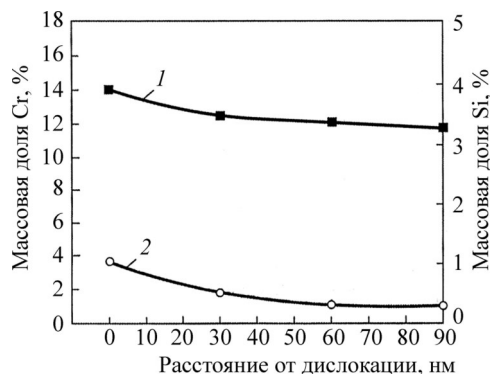


Рис. 3.7. Сегрегационный профиль у большой дислокационной петли в стали ЭП-450 ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $E = 4,5$  МэВ,  $D = 48$  снэ,  $T_{\text{обл}} = 575$  °С): 1 – Cr; 2 – Si

Анализ профиля (рис. 3.7) показывает, что на междоузельных петлях с вектором Бюргерса  $a <100>$  в процессе облучения имеет место обогащение Cr по сравнению с матрицей (фактор обогащения составляет 1,12). Следует отметить, что на дислокационных петлях, имеющих меньшие векторы Бюргерса, обогащения Cr не наблюдается.

Обнаруженное нехарактерное поведение Cr на дислокационных петлях (обычно Cr обедняется на таких стоках, как границы зерен и межфазные границы) влияет на степень взаимодействия между дислокационными петлями и междоузлиями и изменяет степень рекомбинации точечных дефектов.

**Механизмы радиационно-индуцированной сегрегации.** Обратный эффект Киркендалла по вакансионному механизму РИС подтверждает, что предпочтительная миграция атомов возникает из-за различий в скорости обмена атомов и вакансий. Относительная частота перескоков каждой разновидности может быть определена из термических коэффициентов самодиффузии. Очевидно, что потоки атомов движутся в направлении, противоположном вакансионному потоку, таким образом, что наиболее медленно диффундирующий элемент обогащается на стоках точечных дефектов, в то время как быстро диффундирующие элементы обедняются (рис. 3.8).

Миграция связанных комплексов атом – вакансия также будет вызывать сегрегацию. Однако для осуществления возможности миграции такого комплекса сумма энергий связи комплекса и энергии миграции дефекта должна превышать энергию миграции комплекса. Это соотношение накладывает очень строгие условия на энергию связи, которая встречается довольно редко.

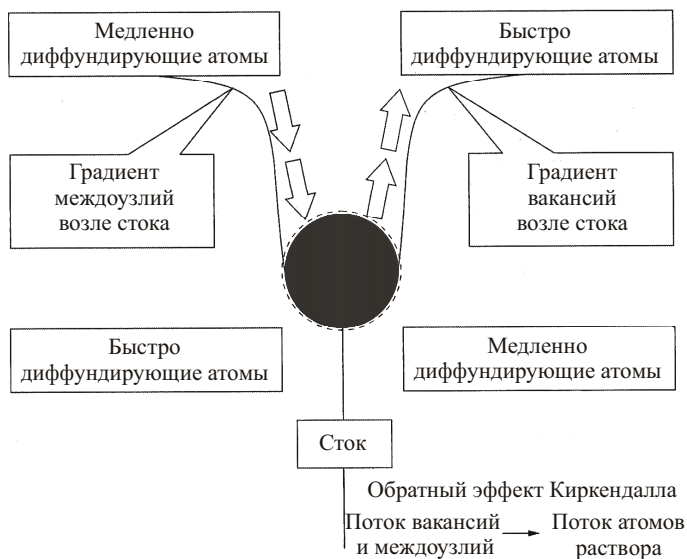


Рис. 3.8. Схема обратного эффекта Киркендалла вблизи стока дефектов

Обратный эффект Киркендалла (рис. 3.8) по междоузельному механизму РИС аналогичен вакансионному, однако в этом случае поток атомов движется в том же самом направлении, что и поток дефектов.

Обратный эффект Киркендалла вблизи стока дефектов в двойном сплаве с компонентами  $A$  и  $B$  описывается следующими уравнениями:

$$\frac{I_A^i}{I_B^i} = \frac{D_A^i C_A}{D_B^i C_B}, \quad (3.10)$$

$$\frac{I_A^v}{I_B^v} = \frac{D_A^v C_A}{D_B^v C_B}, \quad (3.11)$$

где  $I_A^v$ ,  $I_B^v$  — потоки атомов по вакансионному механизму;  $I_A^i$ ,  $I_B^i$  — потоки атомов по междоузельному механизму;  $D_A^v$ ,  $D_A^i$ ,  $D_B^v$ ,  $D_B^i$  — парциальные коэффициенты диффузии компонентов  $A$  и  $B$  по вакансионному и междоузельному механизмам;  $C_A$ ,  $C_B$  — атомные концентрации компонентов  $A$  и  $B$ .

В настоящее время очень мало известно о парциальных коэффициентах диффузии по междоузлиям, поэтому точно определить вклад междоузельного механизма в сегрегационный процесс затруднительно.

Миграция комплексов междоузлие – атом оказывается очень важной для сегрегации компонентов с атомным радиусом, меньшим, чем радиус атомов матрицы, особенно для микролегирующих элементов в технологически важных сталях (P, Si).

В противоположность термической радиационно-индуцированная сегрегация представляет собой квазистационарный баланс между притоком диффузантов (связанных с образованием в процессе облучения потоков точечных дефектов) и обратным направлением нормальной диффузии потоком, который будет удалять диффузионный градиент.

Радиационно-индуцированная сегрегация имеет место при выполнении двух следующих условий: во-первых, при наличии устойчивых потоков дефектов из отдельных пространственных областей или в них и, во-вторых, при преимущественном взаимодействии потоков атомов отдельных элементов сплава с этими потоками дефектов.

Так как атомы растворенного элемента и растворителя мигрируют в сплавах замещения при высоких температурах путем обмена местами с вакансиями, кинетика диффузии зависит от природы взаимодействия между растворенными атомами и точечными дефектами. В настоящее время накоплено мало достоверной информации об энергиях связи точечных дефектов с растворенными атомами, поэтому в значительной степени понимание процессов радиационно-индуцированной сегрегации определяется на уровне отношений атомных радиусов.

**Эффекты сегрегации в аустенитных сталях.** Данные по РИС в аустенитных сталях свидетельствуют, что на нейтральных и *преференциальных стоках* имеет место сильное обогащение по Ni, Si, P, а также относительное снижение уровня Cr, Ti и/или Mo. Для элементов замещения в традиционных аустенитных сталях типа 316 данные свидетельствуют, что Ni, Si и P являются в таких сталях подрамерными элементами, что совпадает с результатами по обогащению стоков этими элементами.

Перечисленные ранее механизмы сегрегации будут действовать совместно в одну сторону, способствуя обогащению на стоках атомов никеля; миграция комплекса междоузлие – примесный атом будет вызывать обогащение кремнием, а механизм диффузии кремния по вакансиям, вызывающий уход атомов кремния, будет приводить к относительному снижению этого уровня.

Степень сегрегации определяется соотношением потоков атомов по различным механизмам и в свою очередь зависит от парциальных коэффициентов диффузии, чувствительных к составу и структуре сплава.

Важной особенностью РИС в аустенитных сталях является следующая: миграция комплексов междоузлие – примесный атом дает более сильное обогащение, чем вакансионный обратный эффект Киркендалла. Этот

механизм доминирует, даже если вакансионный обратный эффект Киркендалла действует в противоположном направлении.

Эффект влияния температуры облучения на процессы РИС может быть интерпретирован следующим образом: мощные потоки дефектов при облучении возникают только тогда, когда оба типа дефектов (вакансии и междоузлия) подвижны. В противном случае преобладает рекомбинация, а массоперенос на большие расстояния невелик. Радиационно-индуцированная сегрегация в общем случае имеет температурную зависимость, подобную температурной зависимости набухания ( $0,3\text{--}0,7 T_{\text{пл}}$  при  $10^{-6}$  сна/с вблизи  $0,5 T_{\text{пл}}$ ), но пик температуры максимума сегрегации несколько смещен в область более низких температур по сравнению с температурным максимумом набухания. Связь примесных атомов с дефектами при высоких температурах менее эффективна, поэтому комплексы дефект – примесь определяют процесс сегрегации в основном при низких температурах, тогда как обратный эффект Киркендалла может доминировать при высоких температурах.

Влияние предварительно инжектированного гелия на процессы сегрегации естественно связать с поведением потоков точечных дефектов. При этом модификация профилей сегрегации может быть объяснена двумя причинами: изменением при введении гелия энергии взаимодействия между растворенными атомами и точечными дефектами в процессе облучения и изменением диффузионных путей растворенных атомов и точечных дефектов при развитии системы стоков, имеющих высокую концентрацию. Как известно, гелий активно взаимодействует с точечными дефектами (так, например, в Ni энергия комплекса атом гелия – вакансия составляет 2,1 эВ). Если это взаимодействие между атомами твердого раствора и вакансиями интенсифицируется наличием гелия, ранее описанное сегрегационное поведение хрома может быть объяснено.

Предполагается, что наиболее важным фактором модификации РИС является увеличение количества внутренних стоков (мелкие поры и дислокации), которое с возрастанием концентрации гелия увеличивается на порядок. Если эти стоки являются преференциальными, поток междоузлий на границе зерен будет уменьшаться, а вакансий – увеличиваться.

Обнаружено, что основной вклад в фазовую нестабильность аустенитной матрицы вносит сегрегация на компонентах дислокационной структуры. Дислокационные петли в процессе эволюции облучаемой структуры являются основным стоком точечных дефектов, параметры дислокационной структуры прямым образом определяют степень сегрегации.

Рост больших дислокационных петель продолжается в течение значительно большего времени, чем малых петель, и, следовательно, у них больше шансов для развития зоны радиационно-индуцированной сегре-

гации. Как известно, интегральный поток растворенных атомов на дислокационную петлю пропорционален интегральному потоку точечных дефектов (междоузлий, вакансий или совместно, в зависимости от действующего механизма сегрегации) на эту петлю. При четырехкратном различии в размерах (30 нм по сравнению со 120 нм) количество точечных дефектов, аннигилирующих на большой петле, возрастает в 16 раз; соответственно во столько же раз возрастает и количество транспортированных этими дефектами растворенных примесей, сегрегирующих на поверхности петли. При этом следует учитывать и изменение фактора предпочтения при росте петли.

Как известно, малые петли являются сильным преференциальным стоком для междоузлий. С увеличением диаметра дислокационной петли эффективность поглощения междоузлий снижается и асимптотически приближается к фактору предпочтения дислокаций в сетке ( $\sim 1,3$ ). Как следствие этого, на дислокационной петле, поглощающей поток точечных дефектов, фактор предпочтения междоузлий будет более высоким на первоначальной стадии роста. На последующих стадиях роста вакансионный поток превышает поток междоузлий или становится почти равным ему. Если вакансионный механизм радиационно-индуцированной сегрегации доминирует над междоузельным, то изменение в сторону относительно более высоких вакансионных потоков для больших дислокационных петель будет приводить к предпочтительной сегрегации для больших петель.

Следует отметить, что частичная релаксация дальнедействующих полей напряжений между дислокационными системами на противоположных сторонах малой петли (10–50 нм) может уменьшить ее эффективность для сегрегации растворенных атомов по сравнению с большой дислокационной петлей, однако для определения роли этого механизма требуются расчеты РИС на растущих дислокационных петлях.

Пространственное распределение *уровня сегрегации* на дислокационной петле является источником дополнительной информации о роли вакансионных и междоузельных механизмов в процессах сегрегации. Поля напряжений сжатия и растяжения на междоузельной петле пространственно сепарируют входящие потоки вакансий и междоузлий. Вакансии притягиваются к петле вдоль ее нормали, в то время как междоузлия имеют тенденцию приближаться к дислокационной петле через район растяжения упругого поля напряжений, который располагается с наружной стороны дислокации у плоскости петли. Если предположить сильный вклад в РИС потока междоузельных атомов, то растворенные атомы, транспортируемые к стоку, будут обогащаться в плоскости петли как раз снаружи дислокационной петли.

Можно предположить, что уровень сегрегации на дислокационных петлях изменяется в процессе эволюции общей дефектной структуры. На первых стадиях облучения аустенизированной нержавеющей стали дислокационные петли являются основными стоками для точечных дефектов, однако с развитием дислокационной сетки петли должны коалесцировать с ней, что будет снижать сегрегацию на дислокационных петлях на исследуемых стадиях развития дефектной структуры. В процессе эволюции образуется определенный поток избыточных междоузлий, который существует перед установлением стационарных условий. Этот избыток междоузлий может оказывать влияние на уровень сегрегации дислокационных петель, образующихся в процессе переходного периода, по сравнению с петлями, формирующимися под воздействием стационарных потоков точечных дефектов. В связи с этим возможно, что дислокационные петли, существующие при высоких уровнях повреждений, маскируют первоначальное зарождение петель, и поэтому период роста может не показывать прямой связи с наблюдаемыми композиционными флуктуациями.

Следует учитывать, что роль всех описанных сегрегационных механизмов естественно изменяется в процессе облучения. Нельзя сравнивать петлю в начале облучения, на завершающей стадии инкубационного периода и на стадии стационарного распухания.

**Эффекты сегрегации в ферритных сталях.** Наблюдаемые эффекты сегрегации в ферритных сталях также определенным образом можно связать с различиями в величине атомных радиусов компонентов и примесных атомов по сравнению с основным компонентом этих сталей – железом. В табл. 3.1 представлены данные по параметрам несоответствия для  $\alpha$ -Fe, на основании которых можно делать определенные выводы о механизмах сегрегации интересующих элементов.

Таблица 3.1

**Параметры несоответствия для различных элементов, растворенных в  $\alpha$ -Fe**

| Элемент | Объемное несоответствие, $\delta$ |
|---------|-----------------------------------|
| P       | -13,2                             |
| Si      | -7,9                              |
| Ni      | +4,9                              |
| Cr      | +4,4                              |
| V       | +10,5                             |
| Mo      | +27,5                             |
| Mn      | +4,9                              |

Экспериментально установлено, что на нейтральных стоках имеет место обеднение по хром, молибдену, ванадию и обогащение по кремнию.

Хром для  $\alpha$ -Fe является надразмерным атомом ( $\delta = +4,4$ ; см. табл. 3.1), а также быстро диффундирующим элементом.

Обеднение хрома на границах зерен объясняется тем, что хром, являясь надразмерным атомом, сегрегирует от границы по вакансионному механизму в соответствии с обратным эффектом Киркендалла или образует мобильный комплекс междоузлия – примесный атом и также сегрегирует от границы.

Атомы молибдена и ванадия также надразмерные ( $\delta_{Mo} = +27,5$ ,  $\delta_V = +10,5$ ) и обладают более высокой диффузионной подвижностью, чем железо. Наблюдаемое обеднение этими элементами границ зерен связывается с действием вакансионного обратного эффекта Киркендалла и механизма слабой связи атомов примесей с потоком междоузлий.

Принципиальный интерес представляет вопрос о перераспределении никеля в ферритных сталях, так как этот процесс в таких сложных системах не всегда можно фиксировать. Никель – предельный надразмерный растворимый атом в  $\alpha$ -железе (размерное несоответствие составляет всего +1,1), поэтому дискуссионным остается вопрос, является ли никель более быстрым или более медленным диффузантом, чем железо в решетке ферромагнитного  $\alpha$ -железа. Поведение никеля на нейтральных стоках может объясняться традиционным механизмом сегрегации, если никель является более медленно диффундирующим элементом, чем  $\alpha$ -железо, или если имеется возможность связи атомов никеля с вакансионным потоком, что проблематично.

Результаты по изменению концентрации никеля в процессе облучения (обогащение на преференциальных петлях типа  $a < 100$ , слабое обеднение на границах зерен, заметное обеднение границ карбидных выделений МС-матрица) предполагают, что никелем обогащаются все междоузельные стоки, а обедняются предпочтительно вакансионные стоки.

Эти результаты показывают, что поведение никеля в ферритных сталях значительно отличается от его поведения в аустенитных сталях, в которых на стоках обязательно происходит обогащение никелем, а также кремнием.

Сегрегационное поведение концентрационной зависимости никеля может быть объяснено при рассмотрении процессов его взаимодействия с вакансиями и междоузлиями. Взаимодействие с междоузлиями может приводить к обогащению никеля на междоузельных стоках, а транспортировка никеля в обратном вакансионном потоке направлении может аннулировать распад на нейтральных стоках и изменить в обратную сторону распад на вакансионных стоках.

Разница в поведении никеля в аустенитных и ферритных сталях может быть связана с различием в размере атома относительно матрицы. В аустенитных сплавах никель – подразмерный элемент, поэтому предполагается, что он сильно взаимодействует с междоузлиями. В этом случае обогащение никелем происходит даже на стоках с вакансионным предпочтением, так как они все равно поглощают междоузлия. В ферритных сталях ситуация несколько изменяется: так как размер атомов никеля очень близок к размеру атомов матрицы, взаимодействия с точечными дефектами становятся более слабыми и сложными.

Наблюдаемое обогащение кремнием на границах зерен объясняется тем, что в растворе  $\alpha$ -Fe кремний является подразмерным атомом ( $\delta = -7,9$ ), а также более быстрым диффузантом, чем железо. Эти два фактора свидетельствуют о том, что обогащение по кремнию на стоках связано с формированием комплексов междоузлие – примесный атом.

Эффект температурной зависимости сегрегации, как и в аустенитных сталях, объясняется различием в поведении вакансий при изменении температуры облучения. При низких температурах ( $\sim 350^\circ\text{C}$ ) имеет место лишь незначительная сегрегация, поскольку вакансии остаются относительно неподвижными. Их концентрация становится больше и, соответственно, большинство междоузлий рекомбинирует с вакансиями скорее, чем диффундирует к границам и другим стокам дефектов. Это затрудняет формирование потока точечных дефектов.

При облучении стали в области более высоких температур ( $\sim 450^\circ\text{C}$ ) вакансии становятся подвижными, мигрируют к стокам. Из-за снижения степени взаимной рекомбинации междоузлия образуют поток к границам, а это приводит к интенсификации сегрегационных эффектов.

Пик сегрегации наблюдается при  $500^\circ\text{C}$ , а дальнейшее повышение температуры до  $600^\circ\text{C}$  опять приводит к снижению количества сегрегирующего элемента уже из-за эффективной диффузии хрома от обогащенного района.

Резюмируя, можно сказать, что смысл сегрегации в ферритных сплавах предсказывается размерным фактором: надразмерными атомами границы обедняются, подразмерными – обогащаются. Двойственное поведение никеля необходимо рассматривать в зависимости от типа стока.

**Рафинирование.** Одной из традиционных и важнейших задач современной металлургии является очистка (иначе называемая рафинированием) первичных (черновых) металлов от примесей. Особо чистые материалы необходимы для получения сплавов с заранее заданными свойствами, для ионной имплантации, легирования полупроводников, нанесения проводящих покрытий в технологиях электронного машиностроения. В основе большинства методов рафинирования (пирометаллургических, электролитических и химических) лежит различие некоторых свойств рафини-

руемых элементов: температур плавления, плотности и других. Для рафинирования благородных металлов (называемого *аффинажем*) также существуют свои специальные методы. Однако они достаточно сложны, энергоемки и не всегда обеспечивают заданное качество рафинирования. Более успешным является применение лазеров и пучков заряженных частиц. Например, лазерное импульсное облучение использовалось для разделения элементов в сплавах. Однако для реализации такого процесса необходимо обеспечить высокую степень чистоты поверхности сплава до обработки. Кроме того, недостатком такого способа является малая глубина обработки ( $\sim 0,1$  мкм).

Более высокое качество рафинирования обеспечивала комбинированная электронно-лучевая плавка меди в высоком вакууме с последующей перекристаллизацией из расплава. Но для осуществления этого способа необходимы высокий вакуум и несколько электронных пушек для плавки металла, а кристаллизация металла из расплава не всегда обеспечивала требуемое качество рафинирования. Такое качество можно повысить, используя электронное облучение. При этом варьируемыми внешними факторами были: 1) параметры электронного облучения: энергия частиц  $E$ , плотность тока  $j$ , интегральный поток  $\Phi$ ; 2) угол между осью пучка и облучаемой поверхностью  $\varphi$ ; 3) температура образца, регулирование которой обеспечивалось выбором режима обдувки передней и задней поверхностей образца инертным газом. Выходным оптимизируемым параметром являлась степень чистоты получаемого материала (качество рафинирования). Поперечные размеры образцов при однородном облучении всей поверхности на качество рафинирования не влияли, а их толщина определяла время процесса. Наилучшие результаты получены при:  $E = 2\text{--}10$  МэВ;  $j = 10\text{--}100$  мкА/см<sup>2</sup>;  $\Phi = 10^{16}\text{--}10^{17}$  см<sup>-2</sup>;  $\varphi = 80\text{--}100^\circ$ ; температуре в центре образца  $600\text{--}800$  °С. Выбор указанных режимов облучения обуславливался следующим. Минимальная энергия электронов 2 МэВ является пороговой. Верхняя, 10 МэВ, определяет максимально допустимый градиент температуры. Нижний предел,  $j = 10$  мкА/см<sup>2</sup>, создает минимальную требуемую температуру, верхний,  $100$  мкА/см<sup>2</sup>, обоснован тем, что при больших плотностях образцы начинают плавиться. Значение  $\Phi = 10^{16}\text{--}10^{17}$  см<sup>-2</sup> связано с тем, что при меньших дозах рафинирование еще не закончено, а дозы выше  $10^{17}$  см<sup>-2</sup> практически не влияют на его качество. Диапазон углов поверхности к пучку  $80\text{--}100^\circ$  подтвержден экспериментально: ему соответствует максимальная эффективность рафинирования. Обдув образца потоком инертного газа при облучении охлаждает поверхность, способствует созданию градиента температуры и предотвращает радиационную коррозию поверхности.

После облучения материал обычно подвергается механической обработке. В случае если на поверхность вышел чистый материал, то он уда-

ляется, затем сошлифовывается слой концентрированной примеси и облучение повторяется. Если на поверхность вышла примесь, то вначале сошлифовывается ее слой, затем снимается слой чистого материала и облучение повторяется до полного рафинирования всего образца.

Рассмотренный способ позволяет проводить рафинирование без расплавления материала. При этом имеет место радиационно-стимулированный процесс (эффект) расслаивания материала, т. е. выход одного элемента на поверхность и миграция другого вглубь. Последнее обусловлено двумя взаимосвязанными процессами. Во-первых, в зависимости от сечения рассеяния электронов разные атомы получают различные импульсы: атомы с большим сечением смещаются в глубь образца, с меньшим – мигрируют к поверхности. Во-вторых, распределение поглощенной дозы имеет максимум на глубине  $(0,2-0,3)R_0$ , где  $R_0$  – средний пробег электронов данной энергии, которому соответствует максимальная температура. Варьируя плотность тока и скорость обдува поверхности, можно создать значительные градиенты температуры (до 2000 К/см), вызывающие перераспределение элементов: более подвижные атомы смещаются к холодному концу (к поверхности), менее подвижные – к горячему. После облучения в течение 40 мин нихрома (Ni – 50 %, Cr – 50 %) электронами ( $E = 10$  МэВ;  $j = 60$  мкА/см<sup>2</sup>) с одновременной обдувкой потоком азота облучаемой передней и задней поверхности на внешней поверхности образца образовался слой хрома толщиной ~20 мкм и средней концентрацией 99,9 %, затем следовала зона смешанного состава ~50 мкм, за которой был слой никеля ~25 мкм и с концентрацией 99,9 %.

Экспериментально установлено, что радиационно-стимулированное рафинирование применимо практически для всех твердых элементов таблицы Менделеева и ряда химических соединений. При этом рафинирование производят при низких температурах без расслаивания материалов, степень же чистоты получаемого материала достигает 99,9 %. Невысокая энергоемкость и универсальность в сочетании с высоким качеством рафинирования позволяет использовать этот способ в современных промышленных технологиях.

**Геттерирование.** Под геттерированием обычно подразумевается процесс удаления неконтролируемых примесей и дефектов из активной зоны полупроводниковых приборов и их перемещение в пассивные области. Для этого в пассивных областях пластин или приборов формируются либо специальные стоки и центры преципитации геттерируемой примеси (*релаксационное* геттерирование), либо создаются условия для повышенной растворимости этой примеси (*сегрегационное* геттерирование). При этом геттерируемые примеси или удаляются из приповерхностного рабочего слоя пластины в ее объем (*внутреннее* геттерирование), или уда-

ляются с рабочей поверхности и объема на тыльную нерабочую сторону пластины (*внешнее* геттерирование на *тыльную сторону*).

В последние годы значительное внимание уделялось разработке процессов геттерирования с использованием высокодозной ионной имплантации различных элементов – В, С, N, Ne, Si, Ar, H, He. Основным достоинством данного метода геттерирования является точность и воспроизводимость при создании геттерирующих областей в непосредственной близости от активных слоев полупроводниковых приборов. Это позволяет уменьшить дистанцию диффузии геттерируемых примесей на стоки, снизить температуру и длительность процесса геттерирования и повысить эффективность удаления неконтролируемых примесей. Следует отметить, что сравнение технологии геттерирования при использовании имплантации различных ионов показало, что применение имплантации ионов водорода или гелия в режиме формирования скрытых пористых слоев имеет ряд преимуществ. К этим преимуществам относятся простота создания глубоко скрытых геттерирующих слоев с использованием стандартных низкоэнергетичных ускорителей, малая степень радиационного повреждения активных рабочих слоев в кристалле над геттерирующим слоем и высокая эффективность геттерирования. Высокая эффективность геттерирования в случае пористых слоев объясняется наличием большой внутренней поверхности пор с ненасыщенными химическими связями, благодаря которым и происходит эффективный захват примесных атомов.

Геттерирование примесей металлов, наиболее часто загрязняющих активные слои полупроводниковых приборов, позволяет снизить деградацию их электрических характеристик. В качестве примера рассмотрим геттерирование меди в кремнии. Пористый слой создавался на глубине  $\sim 1$  мкм под поверхностью пластин Si(100) после имплантации протонов с энергией 100 кэВ, дозой  $3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Медь была имплантирована в ту же поверхность пластин при энергии 70 кэВ и дозе имплантации  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , что обеспечивало ее локализацию в приповерхностном слое толщиной  $\sim 0,1$  мкм. В процессе постимплантационного отжига медь перераспределялась с поверхности кристалла на внутреннюю поверхность пор в нарушенном слое. С повышением температуры отжига количество меди, локализованной у поверхности, уменьшалось, а в пористом слое – возрастало и при 780 °С превышало 95 % всей имплантированной меди. Следует отметить, что в равновесных условиях при 780 °С примерно треть имплантированной меди могла бы раствориться в пластине кремния, обеспечив среднюю концентрацию на уровне растворимости меди  $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Тем не менее почти вся медь была прогеттерирована пористым слоем, заполнив внутреннюю поверхность пор и даже образовав в порах объемную фазу  $\text{Cu}_3\text{Si}$ .

Сравнение эффективностей геттерирования железа с использованием внутреннего геттерирования и геттерирования скрытыми пористыми слоями, созданными имплантацией ионов гелия с энергией 1,5 МэВ, выявило ряд преимуществ в последнем случае: 1) пористый слой может быть сформирован в непосредственной близости от рабочей поверхности; 2) поры в пористом слое образуют плотную квазинепрерывную систему геттерирующих стоков в отличие от рассредоточенных по объему пластины центров внутреннего геттерирования; 3) в порах геттерирование примесей происходит как за счет их захвата ненасыщенными связями на внутренней поверхности пор, так и за счет образования и роста силицидов металлов.

Первые два преимущества обеспечивают ускоренную кинетику геттерирования металлических примесей из-за малой дистанции диффузии примесей по отношению к геттерирующему пористому слою. Третье преимущество позволяет уменьшать концентрацию геттерируемой примеси до существенно меньших значений по сравнению со случаем внутреннего геттерирования. Физический механизм внутреннего геттерирования не может обеспечить снижение концентрации металлических примесей ниже уровня их равновесной растворимости в кристалле, так как уменьшение концентрации примеси в рабочем слое пластин происходит за счет образования и роста силицидов металлов на внутренних геттерирующих стоках (включения  $\text{SiO}_2$ ). Это возможно лишь в случае, когда исходная концентрация примесей в кристалле превышает предел равновесной растворимости при заданной температуре геттерирующего отжига. При геттерировании примесей пористым слоем помимо образования силицидов геттерируемая примесь захватывается ненасыщенными связями на внутренней поверхности пор, т. е. работает дополнительный механизм геттерирования – хемосорбция. Действие этого механизма не зависит от исходной концентрации геттерируемой примеси в кристалле, что обеспечивает возможность снижения концентрации металлических примесей в рабочем слое пластин существенно ниже предела их растворимости. Все это делает технологию геттерирования с использованием пористых слоев более эффективной в сравнении с методами внутреннего геттерирования.

Таким образом, метод геттерирования примесей с использованием скрытых пористых слоев является наиболее эффективным при геттерировании примесей металлов в полупроводниковых пластинах. Он может быть также с успехом использован как для внешнего геттерирования примесей на тыльную сторону пластин, так и для *локального геттерирования* примесей из приборной зоны интегральных схем на ближайшие стоки.

### 3.3. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

**Аустенитные стали.** Существующая в настоящее время классификация выделений вторых фаз в аустенитных сталях (*радиационно-индуцированные, радиационно-модифицированные и радиационно-стимулированные*) хорошо отражает физику их формирования и эволюцию в процессе облучения.

Одним из важных следствий распада гомогенного твердого раствора в облучаемом материале является зарождение и рост новых выделений вторых фаз и модификация композиций фаз, существовавших до облучения. Очевидно, что РИС является ключевым моментом в поведении выделений под облучением в связи с изменением матричной композиции вблизи стоков.

Влияние облучения на поведение выделений вторых фаз подразделяется на две категории:

1) *модификация фаз*, существовавших в материале перед облучением (т. е. ускорение, замедление, растворение или изменение композиции выделений, сформировавшихся в процессе первоначальной термообработки или последующего термического старения);

2) *образование новых* неравновесных выделений (т. е. радиационно-индуцированных), появление которых в материале можно связать главным образом с РИС на дислокационных петлях, границах зерен, межфазных границах матрица – выделение.

Особый интерес представляет образование в результате РИС в исследуемых сталях *фаз, не ожидаемых (не предусмотренных) из диаграмм для равновесного состояния* и являющихся лишь результатом облучения, – это  **$\gamma'$ -фазы,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $G$ -фазы, фосфиды.**

В частности,  $G$ -фаза (относится к группе *радиационно-индуцированных выделений*) представляет собой двойной силицид стехиометрического состава  $\text{A}_6\text{M}_{12}\text{X}_7$ , где  $\text{A} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ;  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}$ ;  $\text{X} = \text{Si}, \text{B}, \text{C}$ . Эта фаза имеет кубическую решетку  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  с параметрами от 1,115 до 1,145 нм в зависимости от исходного состава. Она обогащена никелем и кремнием подобно  $\gamma'$ -фазе, но относительное содержание кремния в  $G$ -фазе ниже, чем в  $\gamma'$ -фазе. Результаты исследований последних лет дают основание утверждать, что  $G$ -фаза является одной из основных фаз, образующихся в процессе облучения данного типа сталей и определяющих их радиационную стабильность. Эта фаза формируется в процессе облучения нейтронами в быстром реакторе и при облучении тяжелыми ионами (с небольшими вариациями в химическом составе). Наиболее характерной для морфологии выделений  $G$ -фазы является пруткообразная и глобулярная форма. Размер и концентрация частиц  $G$ -фазы могут изменяться в широких пределах, что отражает изменения в локальном составе сталей.

Выделения  $G$ -фазы являются преобладающими в Ti- и Nb-модифицированных аустенитных сталях в процессе нейтронного облучения. В таких сталях  $G$ -фаза формируется в широком температурном интервале – от 400 до 650 °С. Очень важно то, что  $G$ -фаза остается стабильной с увеличением дозы. Такие выделения формируются легче в отожженных сталях, чем в холоднообработанных. Это свидетельствует о том, что формирование  $G$ -фазы замедляется с увеличением концентрации стоков точечных дефектов.

Формирование  $G$ -фазы, наблюдаемое в широком температурном интервале в процессе нейтронного облучения, и морфология  $G$ -фазы очень чувствительны к температуре и изменяются с колебаниями  $T_{\text{обл}}$  – увеличение температуры приводит к изменению состава в сторону повышения содержания никеля и понижения содержания кремния.

Карбиды MC (NbC, TiC, VC и т. д.) являются представителями следующей группы выделений – *радиационно-модифицированных*, скорость формирования которых изменяется в процессе облучения, но композиция при этом изменяется незначительно по сравнению с термически образованными выделениями.

Обязательное наличие в композиционном составе исследуемых сталей сильных карбидообразующих элементов (главным образом ниобия и титана, вводимых как для увеличения сопротивления ползучести и уменьшения образования коррозионных трещин, так и для снижения радиационного распухания и гелиевого охрупчивания) приводит к образованию в структуре материала выделений карбидов (карбонитридов) MC. Эти выделения (NbC, TiC, VC и т. д.) могут быть крупнозернистыми (первично остались нерастворенными в процессе обработки в растворе) и мелкодисперсными, содержащими небольшие количества кремния.

Мелкие *внутризеренные (вторичные) карбидные выделения* являются следствием облучения, так как они не характерны для состаренных аустенитных сталей.

В стабилизированных аустенитных сталях, обработанных на твердый раствор, эти обычно крупные (до 1 мкм) карбиды (карбонитриды) являются главным образом сфероидальными выделениями, очевидно нерастворимыми в процессе термообработки (первичные карбиды). Карбиды MC имеют кубическую структуру типа B1 Fm3m с четырьмя металлическими атомами в единичной ячейке и параметром решетки  $a = 0,443$  нм (NbC),  $a = 0,442$  нм (TiC),  $a = 0,445$  нм (VC). Часть атомов углерода в этих карбидах может быть частично замещена атомами азота, кислорода, т. е. в общем виде эти выделения следует классифицировать как MX, где  $X = [C, O, N]$ , но для унификации изложения эти карбонитриды будем называть MC. Зарождение этих выделений происходит, как правило, на дислокациях или дефектах упаковки.

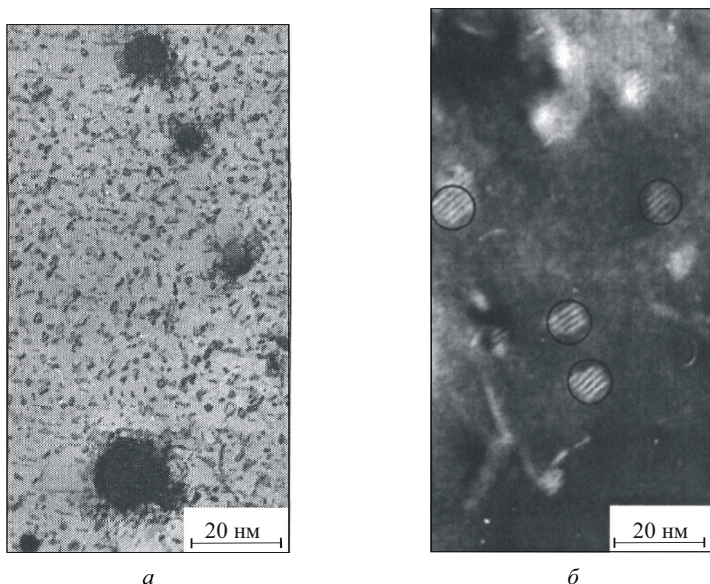


Рис. 3.9. Выделения МС в стали ЭИ-847:  
*а* – первичные карбиды  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $E = 3 \text{ МэВ}$ ,  
 $T_{\text{обл}} = 625 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $D = 2 \text{ сна}$ ; *б* – вторичные карбиды

Наличие муарового узора на электронно-микроскопическом изображении выделения  $\text{NbC}$  свидетельствует о его *высокой когерентности с матрицей*, а образование в процессе облучения на поверхности выделения междоузельных петель демонстрирует большое положительное несоответствие с матрицей (рис. 3.9).

Образующиеся в процессе облучения вторичные карбиды МС, популяции которых распределены главным образом по телу зерен, очень мелкодисперсны и имеют высокую концентрацию.

В процессе нейтронного облучения стали Х18Н10Т первичные карбонитриды обогащаются никелем и кремнием, а вторичные (*радиационно-индуцированные*) не претерпевают значительного изменения состава. При облучении не происходит *инфильтрация* (переход в выделения вторых фаз элементов твердого раствора) никеля и кремния в первичные выделения МС.

Основными карбидообразующими элементами в аустенитных сталях, применяемых в настоящее время в активных зонах реакторов, являются титан и ниобий. Сейчас предполагается использовать для этих же целей ванадий и цирконий. Ключевым вопросом поведения выделений являет-

ся их термическая и радиационная стабильность. Зарождение выделений типа МС обычно фиксируется в легированных сталях при относительно малых дозах облучения (10–20 сна).

Вторичные радиационно-индуцированные выделения сформировались как когерентные выделения, и вплоть до потери когерентности этот состав остается практически неизменяемым. После потери когерентности эволюция вторичного выделения подобна первичным МХ-выделениям.

Еще одним из представителей *радиационно-ускоренной фазы* является **η-фаза ( $M_6C$ )**. Большинство частиц развивается в форму ромбоэдрических дисков, имеющих по отношению к матрице ориентацию куб в кубе или двойникованную ориентацию. Их кристаллография имеет кубическую форму,  $Fd3m$ ,  $E93$ , объемное несовпадение с  $\gamma$ -матрицей (0,1), и это значит, что данная фаза обладает поверхностью раздела с матрицей высокой линии когерентности. Основной особенностью в составе этих фаз при облучении является увеличение содержания кремния по сравнению с термическим старением. Важно то, что в процессе нейтронного облучения существенное формирование выделений  $\eta$ -фазы происходит при значительно более низких температурах (по сравнению с оригинальной сталью) при одинаковых периодах экспозиции.

Спектр выделений вторых фаз в облученных аустенитных сталях в действительности существенно шире, но описанные выше выделения, имея высокую объемную долю, являются основными выделениями, которые оказывают влияние на эволюцию микроструктуры и состава. При более высоких температурах в дополнение к упомянутым выше фазам наблюдались и такие термически стабильные фазы, не обладающие хорошей когерентностью с матрицей, как фазы Лавеса,  $\sigma$ - и  $\chi$ -фазы. По всей видимости, при этих температурах радиационно-индуцированная сегрегация не оказывает существенного влияния на стабильность второй фазы.

Следует отметить различное поведение выделений вторых фаз при облучении в реакторах с различным спектром, что приводит к разнице в наработке гелия. Влияние гелия может быть выявлено при облучении на ускорителях тяжелых ионов с его дополнительной инъекцией или при двойной имплантации.

В частности, микроструктуры облученных сталей типа 316, модифицированных добавками кремния и титана, показывают сильное влияние гелия на стабильность выделений МС-фазы и на взаимодействие между МС- и  $G$ -фазами. В образцах без гелия концентрация выделений МС имеет максимум при 40 сна, мелкие МС-выделения затем растворяются в пользу крупных частиц  $G$ -фазы, которая преобладает в микроструктуре. При совместном внедрении гелия плотность МС-частиц намного выше, чем в образцах без гелия. Формируется довольно мало крупных и изолированных

частиц  $G$ -фазы, т. е. гелий не только обуславливает обильное формирование пузырьков и пор, но также значительно замедляет замену  $MC$ -фазы  $G$ -фазой, т. е. уменьшает радиационно-индуцированную сегрегацию.

Таким образом, гелий может одновременно увеличивать концентрацию стабильных пор и уменьшать радиационно-индуцированную сегрегацию атомов растворенного вещества и образование выделений. Логическим объяснением такой картины является то, что введение гелия приводит к возрастанию концентрации стоков точечных дефектов (пор и петель). Это в свою очередь увеличивает рекомбинацию точечных дефектов на стоках и, соответственно, уменьшает их концентрацию в матрице. Следовательно, потоки точечных дефектов и ассоциируемые потоки растворенных атомов к стокам сокращаются, что замедляет радиационно-индуцированную сегрегацию и формирование выделений. Дальнейшее уменьшение сегрегации и фазовыделения следует из того факта, что фиксированное количество атомов твердого раствора теперь должно распределяться между большим количеством стоков.

**Ферритные стали.** Классификация выделений вторых фаз в ферритомартенситных сталях выражена менее отчетливо по отношению к аустенитным сталям, что связывается с неадекватным поведением хрома.

В частности, в температурном интервале от 350 до 425 °C (ионы  $Cr^{3+}$ ,  $E = 3$  МэВ,  $D = 10$  сна и выше, сталь ЭП-450) облучение приводит к образованию большого количества мелкодисперсных выделений второй фазы. При температуре облучения 350 °C концентрация их достигает  $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а размер – от 1,5 до 2 нм. Их наноразмерность максимально затрудняет идентификацию наблюдаемой фазы. С ростом температуры облучения (400 °C) концентрация выделений второй фазы несколько падает (до  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), а размер увеличивается (до 5–10 нм). Выделения гомогенно распределены по ферриту и сорбиту. Большинство выделений обладают муаровым узором, что свидетельствует о когерентности второй фазы (рис. 3.10). Микрорентгеновский спектр от этих выделений свидетельствует об обогащении их хромом.

Формирование мелкодисперсной ОЦК  $\alpha'$ -фазы (обогащенного хромом феррита) наблюдается также в целом ряде ферритных сталей с 9 и 12 % Cr, облученных в быстрых реакторах, причем отмечается чрезвычайная чувствительность образования  $\alpha'$ -фазы к температуре облучения.

Наряду с  $\alpha'$ -фазой, в температурном интервале 300–350 °C и дозах  $\sim 10$  сна в феррите происходит образование игольчатых выделений типа  $M_2X$ , по составу близких к  $Cr_2N$ . Размер этих выделений растет от 50 нм при 300 °C до 100 нм при 550 °C. Максимальное количество выделений данного типа наблюдалось при  $T_{\text{обл}} = 460$  °C и дозе 150 сна, их концентрация при этом составляла  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

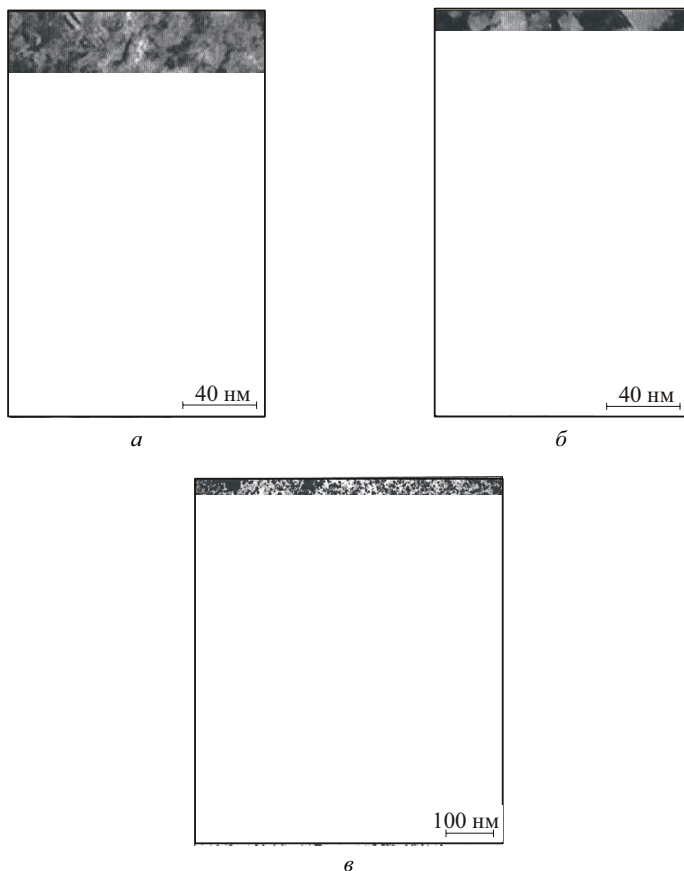


Рис. 3.10. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение выделений вторых фаз:

*а* –  $\alpha'$ -фаза в стали ЭП-450 ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $E = 3 \text{ МэВ}$ ,  $D = 150 \text{ сна}$ ,  $T_{\text{обл}} = 412 \text{ }^\circ\text{C}$ );  
*б* –  $\text{M}_2\text{X}$  в феррите (ЭП-450,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $E = 3 \text{ МэВ}$ ,  $D = 80 \text{ сна}$ ,  $T_{\text{обл}} = 510 \text{ }^\circ\text{C}$ );  
*в* –  $\text{M}_6\text{C}$  в стали ЭП-823 ( $D = 50,5 \text{ сна}$ ,  $T_{\text{обл}} = 365\text{--}385 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Облучение при температурах  $500\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к появлению в феррите небольшого количества ( $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) выделений типа МС, обогащенных ванадием; помимо матричного феррита они выделяются также на границах зерен. Размер их составляет  $50\text{--}60 \text{ нм}$ .

Повышение температуры облучения до  $550\text{--}650 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит лишь к коагуляции зернограницных выделений типа  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  и  $\text{M}_6\text{C}$ ; образования радиационно-индуцированных фаз при таких температурах не отмечалось.

Наблюдаемое различие в величине инкубационного периода формирования выделений  $\alpha'$ -фазы в сплавах связано с влиянием азота на радиационно-стимулированную диффузию, являющуюся следствием того, что коэффициенты диффузии атомов пропорциональны концентрациям точечных дефектов.

Атомы азота, активно взаимодействуя с радиационно-индуцированными вакансиями, уменьшают идущее по вакансионному механизму движение атомов хрома к зародышам. Результатом этого является увеличение инкубационного периода формирования выделений  $\alpha'$ -фазы в сплаве с большим содержанием элементов внедрения.

В *феррито-мартенситных сталях* главную роль в процессах РИС играет или сегрегация Cr, или локальное пересыщение Cr. При повышенных температурах, кроме перечисленных фаз, в сталях наблюдаются фазы Лавеса,  $\sigma$ - и  $\chi$ -фазы, являющиеся термически устойчивыми и не имеющие хорошей когерентности с матрицей. По-видимому, при этих температурах РИС существенно не влияет на устойчивость вторых фаз. Так, в результате облучения до дозы 50,5 сна при температурах 365–385 °C в структуре стали ЭП-823 образуются мелкодисперсные сферические выделения типа  $M_6C$ , имеющие средний размер 5 нм и концентрацию  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , и, как показано на рис. 3.10, в, их распределение является «случайным» как в ферритных, так и в мартенситных зернах.

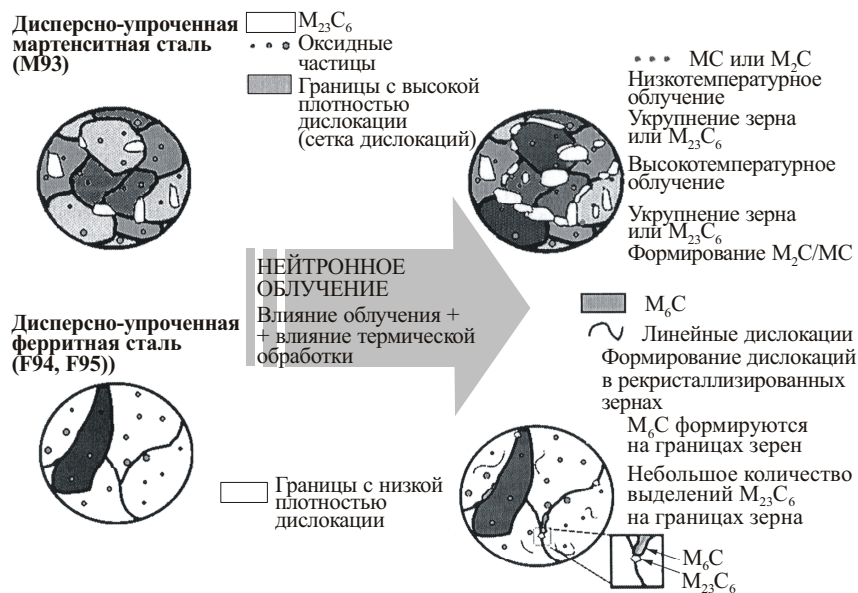


Рис. 3.11. Эволюция структуры дисперсно-упрочненных сталей под облучением

Мелкие выделения распределяются неоднородно в ферритных зернах с формированием небольших кластеров – карбидов  $M_6C$ . Облучение в интервале температур от 465 до 535 °С приводит к полному растворению существовавших до облучения в зернах феррита плоских выделений  $M_2X$ . Также на границах зерен происходит некоторый рост и увеличение числа карбидов типа  $M_{23}C_6$ .

**Дисперсно-упрочненные стали.** Микроструктурная эволюция основных видов дисперсно-упрочненных сталей под облучением приведена на рис. 3.11.

**Механизмы эволюции выделений вторых фаз.** Созданные в процессе облучения потоки точечных дефектов, чрезвычайно подвижные при исследуемых температурах, будут стимулировать эволюцию выделений второй фазы. Эта эволюция может происходить по нескольким направлениям: 1) *рост* выделений; 2) *растворение* выделений; 3) *инфильтрация* (переход в выделения вторых фаз элементов твердого раствора) в выделения (из выделений) других элементов (из/или) в твердый раствор (рис. 3.12).



Рис. 3.12. Схема направленной микроструктурной эволюции и классификация выделений при облучении

Экспериментальные результаты демонстрируют, что указанные возможности динамического поведения выделений могут быть реализованы в аустенитных и ферритных нержавеющих сталях в различных комбинациях. Один из вероятных результатов таких эффектов – неожиданные фазовые превращения.

Несмотря на различия в процессах радиационно-индуцированной сегрегации в материалах аустенитного и ферритного классов поведение выделений в облученных аустенитных и ферритных сталях имеет много общего.

**Фаза МС.** На начальной стадии облучения сталей, стабилизированных сильными карбидообразователями (Ti, Nb), выпадают мелкодисперсные карбонитриды Ti или Nb. Имея большой параметр несоответствия (хотя и изоморфную с матрицей решетку), фазы МС сохраняют когерентность лишь при очень малых размерах. Однако по дозе этот процесс растянут на десятки сна, например, для стали ЭИ-847 при облучении тяжелыми ионами карбиды NbC сохраняют свою когерентность до доз 40 сна. С ростом дозы облучения размер выделений растет, и на определенной стадии они теряют когерентное сопряжение с матрицей. В результате происходит их растворение, поскольку при больших дозах облучения (> 80 сна) радиационно-индуцированные выделения МХ не наблюдаются. Первичные выделения МС имеют размер >0,1 мкм и некогерентную с матрицей границу. В их составе – в основном Ti или Nb, а также Mo, Fe, Cr. При облучении состав карбонитридов модифицируется, они обогащаются Ni и Si, причем с увеличением дозы облучения степень обогащения возрастает (табл. 3.2). Различие в фазовом составе с ростом дозы облучения объясняется инфильтрацией Ni и Si в фазы МС с некогерентной границей и фазовым переходом МС→G (рис. 3.13).

Анализ литературных источников, а также совокупности существующих экспериментальных и теоретических результатов дает основание считать, что главными механизмами, оказывающими влияние на фазовую стабильность в процессе облучения, являются:

а) *радиационно-ускоренная диффузия* (РУД). Этот эффект является первопричиной формирования термических выделений, а также оказывает

Таблица 3.2

**Изменение композиции карбидов в процессе облучения**

| Доза облучения | Массовая доля элемента, % |     |     |     |    |    |    | Фаза   |
|----------------|---------------------------|-----|-----|-----|----|----|----|--------|
|                | Nb                        | Mo  | Fe  | Cr  | Ni | Mn | Si |        |
| Без облучения  | 99                        | 0,5 | 0,3 | 0,2 | –  | –  | –  | МС     |
| 40 сна         | 72                        | 2   | 10  | 3   | 9  | –  | 4  | МС     |
| 100 сна        | 11                        | 3   | 16  | 4   | 51 | 3  | 12 | G-фаза |

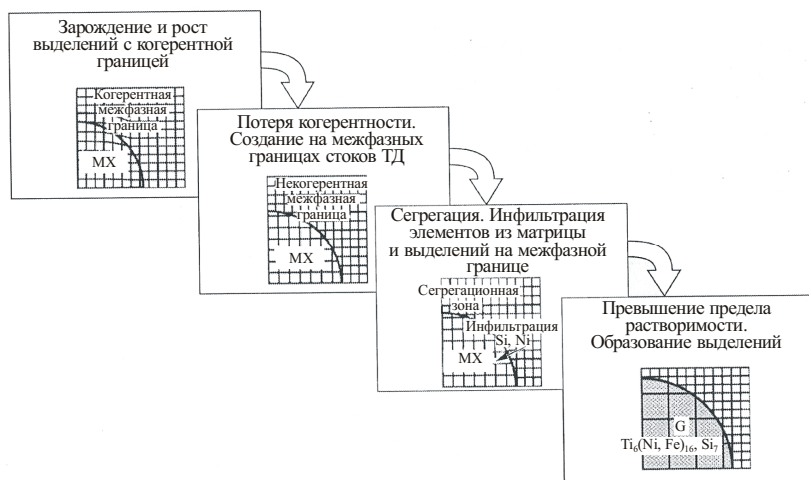


Рис. 3.13. Стадии трансформации выделений типа MX в процессе облучения

влияние на радиационную модификацию выделений и их коалесценцию под облучением;

б) *растворение выделений* при каскадообразующем облучении. Этот эффект часто является основным дестабилизирующим фактором для выделений, существующих в условиях облучения;

в) *радиационно-индуцированная сегрегация* атомов. Этот эффект является причиной образования радиационно-индуцированных и радиационно-модифицированных выделений в аустенитных нержавеющих сталях; проявляется на стоках с «триггерным» формированием выделений при превышении локального предела растворимости;

г) *эффект пересыщения точечными дефектами*. Пересыщение концентраций вакансий и междоузлий в процессе облучения может существовать как в матрице, так и в фазовых выделениях. Некоторые фазы могут абсорбировать или испускать вакансии пропорционально их объему несоответствию с окружающей матрицей; однако большинство теоретиков предполагают, что этот эффект сравнительно мал.

В общем случае механизмы «а» и «б» оказывают влияние на стабильность частиц выделений вторых фаз только в процессе их формирования, поэтому только механизмы «в» и «г» могут объяснить образование неравновесных или не ожидавшихся из диаграммы состояния фаз в процессе облучения.

Существует мнение о прямом воздействии каскадов на стабильность МС-выделений. Предполагается, что *каскадное растворение* МС-выделений вместе с поглощением атомов титана *G*-фазой ухудшает стабильность МС-выделений в облученных аустенитных сталях. В то же время экспериментальные данные указывают на то, что эти эффекты, особенно влияние каскадов, недостаточны, чтобы вызвать нестабильность МС-выделений.

Теоретические оценки, выполненные с использованием вычислительной модели Монте-Карло, показали, что максимальный размер выделений, которые могут быть разрушены высокоэнергетичными каскадными столкновениями, достаточно ограничен по сравнению с размером каскада – размер выделения для полного растворения составляет порядка 10 нм. Это значит, что выделения обладают большей стабильностью, чем считалось ранее, и должны учитываться другие механизмы при описании фазовой стабильности таких выделений.

Существует мнение, что ключевым процессом, ведущим к нестабильности мелких МС-частиц, являются сегрегационные механизмы на поверхности МС-выделений. Нестабильность МС-выделений и превращение в  $M_6C$  в процессе облучения объясняются *неравновесной сегрегацией* элементов из твердого раствора сталей, в данном случае в основном хрома.

Изменение фазового состава с увеличением дозы объясняется инфильтрацией никеля и кремния в МС-фазы на некогерентной стадии эволюции и реализацией  $MC \rightarrow G$ -перехода, где (в *G*-фазе) растворяются внедренные элементы.

Очень важным для фазовой стабильности является влияние технологически значимой *холодной деформации* на поведение выделений. Основной эффект холодной обработки в стали AISI-316 – сдвиг кривой МС-выделений к более низким дозам и смещение кривой *G*-фазы к более высоким дозам. После дозы в 100 сна остается незначительное количество МС, дислокационная структура, сформированная холодной деформацией, восстанавливается, и в микроструктуре начинают преобладать крупные частицы *G*-фазы, так как в этом случае локальная концентрация растворенных атомов, образованных радиационно-индуцированной сегрегацией, может быть достаточно высокой для того, чтобы *G*-фаза зародилась и росла.

Холодная деформация обеспечивает высокую плотность мест зарождения МС-выделений и достижение их максимальной весовой фракции. При этом поверхностная плотность сегрегированных частиц выше, чем в случае аустенизированного материала.

Холодная деформация способствует уменьшению скорости эволюции выделений. Ее влияние не ограничивается только увеличением степени рекомбинации точечных дефектов благодаря первоначально высокой плотно-

сти дислокаций. Необходимо рассматривать изменение состава и структуры облученного материала в процессе облучения. Блокирование дислокациями потоков точечных дефектов, сокращение их концентрации и подвижности, безусловно, снижают скорость протекания диффузионных процессов перемещения атомов и замедляют сегрегационные процессы извлечения из матрицы мигрирующих элементов и, соответственно, выделения.

Несмотря на разнообразие экспериментальных данных, описанных выше, можно выделить ряд общих черт эволюции фазового состава многокомпонентных материалов.

Во всех случаях поведение выделения под облучением зависит от структуры межфазной границы и может изменяться при изменении характера сопряжения решеток выделения и матрицы. Вследствие взаимодействия потоков растворенного вещества с потоками точечных дефектов скорость роста выделений сильно зависит от структурного состояния, т. е. от того, содержит ли поверхность раздела (или само выделение) стоки для точечных дефектов. Исследованные выделения обладают различным размерным несоответствием с матрицей и (с кристаллографической точки зрения) различным сопряжением с решеткой или матрицей.

Установлено, что наличие в матрице сплавов выделений второй фазы с различной степенью сопряжения или без него приводит к перераспределению точечных дефектов и избирательному развитию радиационно-индуцированной микроструктуры.

После облучения до больших доз в материале преимущественно сохраняются выделения, имеющие когерентные границы или границы с малой степенью некогерентности, причем эти выделения могут быть как в исходных образцах, так и появляются в процессе облучения. Повышенная устойчивость когерентных выделений объясняется тем, что когерентная граница не содержит дефектных мест и не поглощает точечные дефекты. Поэтому в окрестности когерентного выделения, расположенного вдали от стоков точечных дефектов, не возникает сегрегационных эффектов, т. е. состав сплава под облучением не изменяется.

Это означает, что условие устойчивости когерентных выделений не нарушается – термически устойчивые выделения не должны растворяться под облучением. При потере когерентности (в процессе роста выделения) на межфазной границе появляются стоки точечных дефектов (например, дислокации несоответствия). Вследствие связи между потоками компонентов сплава и потоками точечных дефектов на межфазную границу (обратный эффект Киркендалла) скорость роста некогерентного выделения изменяется.

Для бинарного сплава условие устойчивости некогерентного выделения удобно сформулировать, введя понятие *радиационно-модифициро-*

ванной (-индуцированной) растворимости. Она определяется как средняя концентрация примеси, при которой скорость роста выделения обращается в ноль. Очевидно, что радиационно-индуцированная растворимость зависит от степени некогерентности, которая характеризуется плотностью стоков точечных дефектов на межфазной границе. При этом соотношение между термической и радиационно-модифицированной растворимостью зависит от соотношения между диффузионными коэффициентами сплава. В бинарном сплаве сегрегационные эффекты приводят либо к растворению некогерентных выделений, либо к их ускоренному росту. Это же справедливо и для когерентных выделений, расположенных вблизи и на стоках точечных дефектов.

В сплавах, содержащих три и более компонентов, возникает новый эффект *сегрегации элементов, не входящих в состав выделения*. Это обычно происходит на границе некогерентного выделения. Инфильтрация этих элементов в выделение может приводить к фазовому переходу с изменениями стехиометрии и типа решетки. По-видимому, именно по такому механизму из фосфидов и крупных карбонитридов образуются выделения *G*-фазы.

Описанные выше механизмы эволюции фазового состава действуют в интервале температур, где облучение вызывает сегрегационные процессы. С ростом скорости создания смещений высокотемпературная граница этого интервала сдвигается в область более высоких температур. Соответственно расширяется область устойчивости некогерентных фаз.

В облучаемом сплаве скорости роста когерентных и некогерентных выделений существенно отличаются вследствие сегрегационных эффектов.

Скорость изменения объема выделения определяется диффузией примеси к выделению (или от него) и каскадным растворением. Для описания разупорядочения выделений каскадами используется модель *каскадно-индуцированного растворения (каскадного источника)* (рис. 3.14). Предполагается, что каскады разупорядочивают поверхностный слой выделения на глубину  $l_1$  и частично выбрасывают примесь в матрицу. При этом в приповерхностном слое выделения образуется неоднородная концентрация примеси с характерным пространственным масштабом  $l$ . Разница между этими величинами ( $l_1 - l$ ) порядка размера каскада.

Разрушение приповерхностного слоя выделения приводит к формированию обогащенного примесью слоя, в котором рождаются атомы примеси со скоростью  $g(r)$  (эта функция играет роль источника в диффузионном уравнении для примеси). При достаточно высоких температурах разупорядоченные области внутри выделения быстро отжигаются и не оказывают влияния на эволюцию выделения. Кроме того, предполагалось, что при каскадном растворении структура межфазной поверхности раздела остается неизменной.

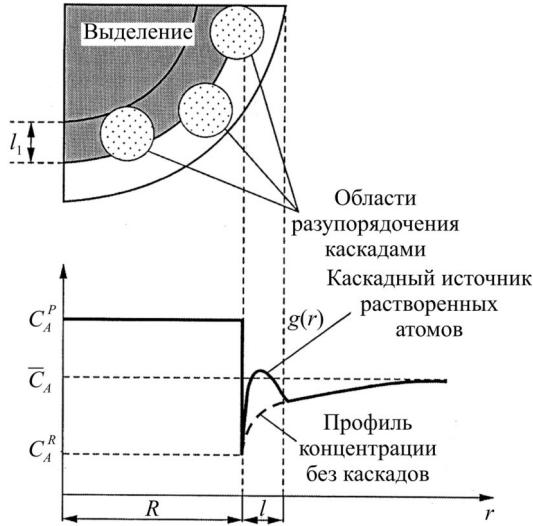


Рис. 3.14. Схема каскадно-индуцированного растворения сферического выделения

Скорость изменения объема выделения, радиус  $R$  которого больше размера каскада, и полный поток примеси к выделению  $J_A$  связаны соотношением

$$4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = \frac{J_A}{C_A^P - C_A^R} - 4\pi R^2 l_1 \gamma K, \quad (3.12)$$

где  $C_A^P$  – концентрация примеси в выделении;  $C_A^R$  – концентрация примеси на границе выделения;  $\gamma$  – количество разупорядоченных атомов на одну подвижную пару Френкеля;  $K$  – скорость генерации свободно-мигрирующих точечных дефектов. Второе слагаемое описывает каскадное растворение и связано с интенсивностью каскадного источника:

$$\int_R^\infty g(r) r^2 dr = \gamma K l_1 R^2 (C_A^P - C_A^R). \quad (3.13)$$

Из-за связи между потоком примеси и потоками точечных дефектов скорость роста выделения зависит от того, содержит ли поверхность раздела (или само выделение) сток для дефектов.

Когерентные выделения с идеальной границей не содержат стоков точечных дефектов. Поэтому концентрационные профили диффундирую-

щих элементов около изолированных когерентных выделений определяются следующими уравнениями:

$$j_i = j_v = 0, \quad \text{div } j_A = g(r), \quad (3.14)$$

$$C_A \Big|_{r=R} = C_A^R, \quad C_n \Big|_{n \rightarrow \infty} = \bar{C}_n, \quad n = A, i, v. \quad (3.15)$$

Из решения этих уравнений можно получить полный поток растворенного элемента к выделению  $J_A$ , следовательно, и скорость роста когерентного выделения:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_{A \text{ coh}}^{irr}}{R(\bar{C}_A - C_A^R)} \left\{ \bar{C}_A - C_A^R - \frac{1}{D_{A \text{ coh}}^{irr}} \int_R^{R+1} g(r) \left( \frac{r^2}{R} - r \right) dr \right\}, \quad (3.16)$$

где  $D_{A \text{ coh}}^{irr}$  – коэффициент взаимной диффузии под облучением вблизи когерентного выделения.

Средняя концентрация примеси, при которой  $dR/dt = 0$ , аналогична равновесной растворимости примеси и является пределом растворимости примеси по отношению к когерентным выделениям. Ее также называют *кинетически равновесной когерентной растворимостью*. С точностью до членов второго порядка малости по отношению  $l/R$  кинетически равновесная когерентная растворимость имеет вид

$$(C_A^{irr})_{coh} = C_A^e + \frac{D_{mix}}{D_{A \text{ coh}}^{irr}} (C_A^P - C_A^e), \quad (3.17)$$

где  $D_{mix} = 0,5 l_1 \gamma K$  имеет смысл *коэффициента атермической диффузии* за счет каскадного перемешивания;  $C_A^e$  – термическая растворимость. Уравнения (3.16) и (3.17) показывают, что условие устойчивости когерентных выделений зависит от интенсивности каскадного перемешивания, т. е. от параметров каскада, а следовательно, типа облучения. При этом сегрегационные эффекты несутельственны.

В случае некогерентных выделений в приближении малой объемной доли стоков концентрационные профили примеси точечных дефектов около выделения удовлетворяют следующим уравнениям:

$$\text{div } j_n = K, \quad n = i, v, \quad \text{div } j_A = g(r), \quad (3.18)$$

$$C_A \Big|_{r=R} = C_A^R, \quad C_n \Big|_{n \rightarrow \infty} = \bar{C}_n, \quad n = A, i, v.$$

Некогерентное выделение является стоком точечных дефектов, поэтому на нем поддерживаются равновесные значения концентраций точечных дефектов:

$$C_v \Big|_{r=R} = C_v^e, \quad C_i \Big|_{r=R} = 0.$$

В предельном случае  $C_A \ll 1$  и  $d_{Av} = d_{Bv}$  из этих уравнений аналитически можно получить скорость роста некогерентного выделения:

$$4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = \frac{J_v}{C_A^P - C_A^R} \frac{\lambda - 1}{1 - \varphi} (\bar{C}_A - C_{Ainc}^{irr}), \quad (3.19)$$

$$J_v = 4\pi R d_{Av} (\bar{C}_v - C_v^e), \quad \varphi = \left[ 1 + \left( \frac{\bar{C}_v}{C_v^e} - 1 \right) (\lambda + 1) \right]^{\frac{1-\lambda}{1+\lambda}}, \quad (3.20)$$

где

$$C_{Ainc}^{irr} = \varphi \left( C_A^e + \frac{D_{mix}}{d_{Av} C_v^e} (C_A^P - C_A^e) \right) \quad (3.21)$$

является *радиационно-модифицированной некогерентной растворимостью*. Величина  $\varphi$  описывает влияние сегрегации на рост выделения. При  $\lambda > 1$  примесь мигрирует к стокам, в результате растворимость примеси уменьшается ( $\varphi < 1$ ). Каскадное перемешивание (второе слагаемое в скобках (3.21)) всегда приводит к повышению растворимости примеси.

Таким образом, условия устойчивости выделений существенно зависят не только от вида облучения, но и от типа межфазных границ.

Описанные выше результаты были получены в приближении *слабой рекомбинации*, когда сегрегация не влияет на устойчивость когерентных выделений.

В случае *сильной рекомбинации* критерий стабильности когерентных выделений может измениться, поскольку из-за разницы в скоростях рекомбинации в выделении и матрице возникают направленные потоки точечных дефектов к когерентным выделениям (или от них). Это значит, что под действием облучения вблизи от когерентного выделения также существуют сегрегационные потоки легирующих элементов. Однако в отличие от некогерентных выделений направление этих потоков зависит от направления потоков точечных дефектов, которое определяется зависимостью между свойствами матрицы и выделений. Сегрегационные потоки легирующих элементов, обусловленные рекомбинацией точечных дефектов, могут существенно влиять на устойчивость выделения, например, могут стабилизировать когерентные выделения термически неравновесных фаз либо приводить к модификации химического состава фаз с последующим фазовым превращением в выделение с другим типом решетки.

В рассматриваемой модели когерентные и некогерентные выделения идеализированны: считаем, что поверхности раздела матрицы полностью

упорядоченные или разупорядоченные. Существует широкий спектр полукогерентных поверхностей раздела с некоторой степенью упорядочения. Очевидно, что когда несовершенство полукогерентной границы уменьшается, влияние радиационно-индуцированной сегрегации на рост выделения также уменьшается.

Наиболее стабильными под облучением являются выделения, обладающие хорошим кристаллографическим сопряжением с матрицей.

Состав некогерентного выделения под облучением изменяется. С ростом дозы облучения некогерентное выделение либо растворяется, либо трансформируется в выделение с малой степенью некогерентности. Рассматриваемая физическая модель не учитывает разупорядочение выделений и растворение каскадами смещений, поэтому справедлива при достаточно высоких температурах, когда основным механизмом потери фазовой стабильности является радиационно-индуцированная сегрегация. Предлагаемые механизмы сегрегации примеси к некогерентным выделениям показаны на рис. 3.15.

Известно, что некогерентные границы (и полукогерентные) охватывают зону когерентности между матрицей и второй фазой и дефектные районы, содержащие дислокации несоответствия, скопления точечных дефектов и др. Существование на границе поверхности раздела таких дефектных районов может служить стимулятором для радиационно-стимулированных процессов, так как эти дефектные участки поглощают точечные дефекты.

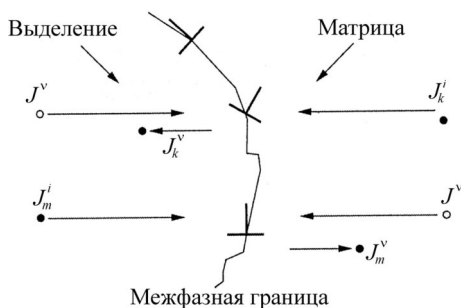


Рис. 3.15. Схема механизма радиационно-стимулированной (принудительной) инфильтрации элементов, сегрегирующих на некогерентную межфазную границу:

$J^v$  – поток вакансий;  $J_{k,m}^v$  – поток атомов типа  $k$  и  $m$  от границы по вакансиям;  $J_k^i$  – поток атомов типа  $k$  к границе по междоузлиям

Примеси, которые мигрируют к границе поверхности раздела через междоузельный механизм и аннигилируют на поверхностях раздела дислокаций, могут мигрировать в соседнюю фазу, если на эту дислокацию одновременно приходит вакансия. В соответствии с этим механизмом происходит выпрыскивание атомов твердого раствора в выделение. Известно, что никель практически не растворим в карбидах NbC, TiC, но в результате действия описанного выше механизма происходит принудительное легирование этих карбидов никелем.

### 3.4. РАСПУХАНИЕ И ПОРООБРАЗОВАНИЕ

К наиболее значимым и интересным радиационным эффектам (явлениям), существенно ограничивающим работоспособность конструкционных материалов быстрых и термоядерных реакторов, относится *радиационное распухание* – увеличение объема и изменение плотности облучаемого материала за счет образования и роста многочисленных вакансионных и газовых пор. Повышенный научный интерес к радиационному распуханию связан с пониманием закономерностей взаимодействия радиационных (точечных) дефектов с дислокациями, примесями, порами, когерентными и некогерентными границами, а также с эволюцией точечных дефектов в поле однородного и неоднородного распределения стоков различной эффективности. Практическим результатом этого эффекта является уменьшение проходного сечения каналов с теплоносителем, что приводит к изменению теплового режима работы реактора и может вызвать заклинивание пакетов с твэлами, а также их разгерметизацию.

Для зарождения и роста пор в облучаемом материале необходимо, чтобы выполнялись три условия:

- 1) термодинамическое условие – достаточно высокое вакансионное пересыщение;
- 2) кинетическое условие – достаточно высокая подвижность вакансий и решеточных атомов, обеспечивающая приход вакансий к позициям роста пор в решетке и уход атомов из этих позиций;
- 3) условие стабилизации трехмерного вакансионного скопления – действие сил, препятствующих разрушению трехмерного вакансионного скопления до дислокационной петли.

Выполнение перечисленных условий в свою очередь зависит от структурного состояния материала, энергетических характеристик дефектов структуры (энергии образования и миграции точечных дефектов, энергии взаимодействия дефектов в структуре, энергии дефектов упаковки и т. д.) и параметров облучения (температуры облучения, типа и энергии бом-

бардирующих частиц, интенсивности потока и интегрального потока), что обуславливает зависимость поведения материалов под облучением от этих факторов.

Соотношение между изменением объема, связанного с развитием пористости, температурой, структурным состоянием и дозой, можно записать в виде трех сомножителей:

$$S = f(T)J\Psi(D), \quad (3.22)$$

где  $f(T)$  представляет собой зависимость распухания  $S$  от температуры,  $J$  – от структуры,  $\Psi(D)$  – от дозы.

**Зависимость распухания от температуры облучения.** Температура облучения – один из основных параметров, определяющих форму образующихся под воздействием облучения вакансионных скоплений, скорость их зарождения и роста.

С выполнением кинетического и термодинамического условий развития радиационной пористости связано наличие нижнего ( $T_n$ ) и верхнего ( $T_b$ ) температурных пределов порообразования – поры зарождаются и растут в интервале температур, в котором как междоузельные атомы, так и вакансии подвижны и вакансионное пересыщение достаточно высокое. Оба параметра входят в функцию  $f(T)$ , характеризующую зависимость распухания материала от температуры облучения:

$$f(T) = \frac{2}{\xi} \left[ (1 + \xi)^{1/2} - 1 - \frac{1}{2} \xi \exp \left( \frac{-Q}{k} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right] \right) \right], \quad (3.23)$$

где

$$\xi = 400 \exp \left( \frac{-E_{mv}}{k} \left[ \frac{1}{T_n} - \frac{1}{T} \right] \right); \quad (3.24)$$

$Q$  – энергия самодиффузии;  $E_{mv}$  – энергия миграции вакансий.

Поскольку дефектная структура материала и ее эволюция в процессе радиационного воздействия зависят от температуры облучения, последняя влияет на распухание металлов и сплавов также через *структурный фактор*  $J$  (3.22), определяющий соотношение в интегральной эффективности действия дислокаций и пор как стоков для точечных дефектов:

$$J = \dot{v}N_v/K, \quad (3.25)$$

где  $\dot{v}$  – скорость изменения объема пор радиусом  $r_v$ ;  $N_v$  – концентрация пор;  $K$  – скорость повреждения;

$$\dot{v} = 4\pi r_v^2 \frac{dr}{dt} = 4\pi r_v^2 \frac{BKZ_{di}\rho_d}{(Z_{di}\rho_d + 4\pi r_v N_v)(Z_{di}\rho_d + 4\pi r_v N_v + 4\pi r_p N_p)}, \quad (3.26)$$

где  $\rho_d$  – плотность дислокаций;  $r_p$  и  $N_p$  – радиус и концентрация выделений;  $B$  – параметр *преференции дислокаций*:

$$B = Z_{di} - Z_{dv} / Z_{di} \quad (3.27)$$

В уравнении (3.26) предполагается, что поры – нейтральный сток как для вакансий, так и для междоузельных атомов.

Для чистых металлов и твердых растворов  $4\pi r_p N_p = 0$  и

$$\dot{v} = 4\pi r_v^2 \frac{BKZ_{di}\rho_d}{(Z_{di}\rho_d + 4\pi r_v N_v)^2}. \quad (3.28)$$

Из уравнения (3.28) видно, что скорость набухания металлов максимальна в случае выполнения следующего условия:  $Z_{di}\rho_d = 4\pi r_v N_v$  (равновесие в действии дислокаций и пор как стоков для точечных дефектов,  $J = 0,25$  В). Если  $Z_{di}\rho_d > 4\pi r_v N_v$ , то дислокации являются эффективным стоком не только для междоузельных атомов, но и для вакансий, последнее приводит к замедлению набухания. В случае  $Z_{di}\rho_d < 4\pi r_v N_v$  эффективным стоком для междоузельных атомов становятся поры, что также замедляет набухание.

Для большинства металлов и сплавов температурная зависимость набухания от температуры обычно имеет колоколообразный вид (рис. 3.16) с максимумом, высота и положение которого определяются структурным состоянием исследуемого материала, свойствами дефектов структуры и условиями облучения. При температуре, соответствующей максимуму набухания, быстро устанавливается и длительное время сохраняется баланс интегральной эффективности действия стоков, имеющих преференцию по отношению к междоузельным атомам (дислокациям). При реакторном облучении никеля порообразование имеет место при температурах в интервале  $0,3-0,55 T_{пл}$  с максимумом при  $0,45 T_{пл}$ . Положения нижнего ( $T_n$ ) и верхнего ( $T_v$ ) температурных пределов порообразования и максимума набухания ( $T_m$ ) определяются энергетическими свойствами точечных дефектов и их скоплений. Чем меньше отношение энергии миграции вакансий к температуре плавления и ниже термическая стабильность вакансионных петель в облучаемом металле, тем ниже *гомологическая температура облучения*, при которой начинают образовываться поры. Так, в вольфраме обнаружены поры после облучения в реакторе до флюенса нейтронов  $4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$  ( $E > 1 \text{ МэВ}$ ) при температуре  $0,177 T_{пл}$ . Для металлов и сплавов с низкой энергией образования вакансий и малой термической стабильностью дислокационной структуры и пор под облучением температурный максимум набухания и верхний температурный предел порообразования сдвинуты в область более низких гомологических температур. Температурная зависимость набухания материалов проходит через максимум, и с ростом температуры облучения при температуре начала интенсивного отжига дислокаций начинается спад набухания.

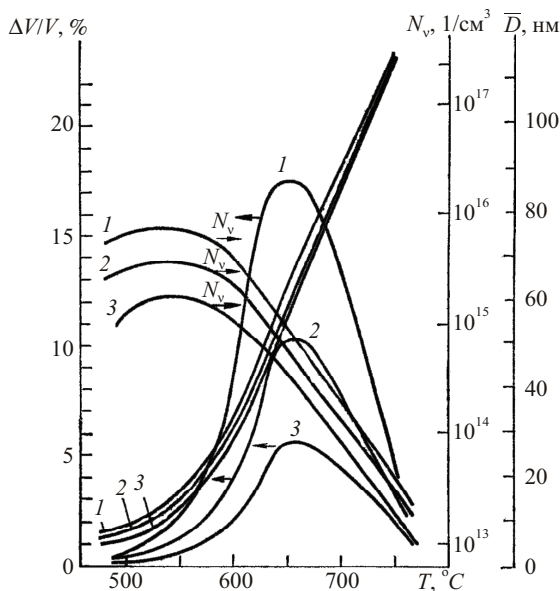


Рис. 3.16. Температурная зависимость концентрации ( $N_v$ ), размера пор ( $\bar{D}$ ) и распухания ( $S = \Delta V/V$ ) для аустенитной стали 09X16H15M3Б, облученной ионами  $\text{Cr}^+$ ,  $D = 100$  сна при различной степени холодной деформации ( $\epsilon$ ):  
 1 –  $\epsilon = 0$ ; 2 –  $\epsilon = 10\%$ ; 3 –  $\epsilon = 30\%$

Скорость зарождения вакансионных комплексов (дислокационных петель и пор) и их стабильность зависят от структуры первичных радиационных повреждений, скоростей повреждения и введения при накоплении газов. От этих факторов зависят ширина и положение температурного интервала порообразования. Нижний температурный предел порообразования при электронном облучении, приводящем к образованию отдельных пар Френкеля, сдвинут в область более низких температур по сравнению с ионным и реакторным облучением. Увеличение скорости повреждения приводит к сдвигу температурного интервала порообразования в область более высоких температур. С введением газов этот интервал расширяется и в области высоких температур появляется второй максимум распухания.

В большинстве случаев во всем температурном интервале порообразования концентрация пор уменьшается, в то время как их размер увеличивается с ростом температуры облучения (см. рис. 3.16). На графике  $N_v \rightarrow f(T^{-1})$  можно выделить два температурных интервала с различной

энергией активации процесса зарождения пор  $E_{mj}$ . В низкотемпературном интервале  $E_{mj} \cong \frac{1}{2} E_{mv} (N_v \approx e^{E_{mj}/kT})$ ; в высокотемпературном интервале  $E_{mj} > 0,5 E_{mv}$ . Температура перехода составляет 0,43–0,50  $T_{пл}$ ; ее значение возрастает с увеличением концентрации газа в облучаемом объеме и несколько меньше для ОЦК-металлов по сравнению с ГЦК-металлами.

По температурной зависимости концентрации пор можно судить о механизме их зарождения. При *гомогенном* зарождении пор

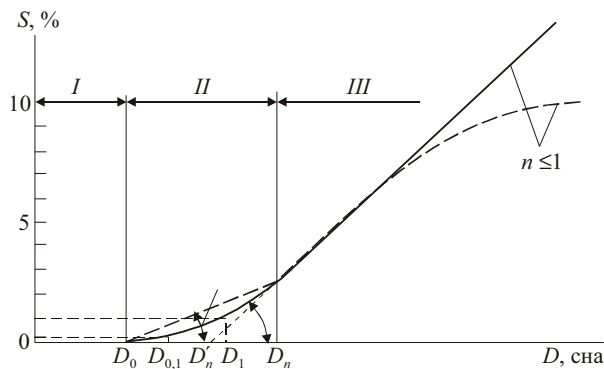
$$N_v \approx K^{1/2} \exp(E_{mv}/2kT).$$

При *гетерогенном* зарождении пор на предварительно существующих местах концентрация пор инвариантна по отношению к температуре и дозе облучения.

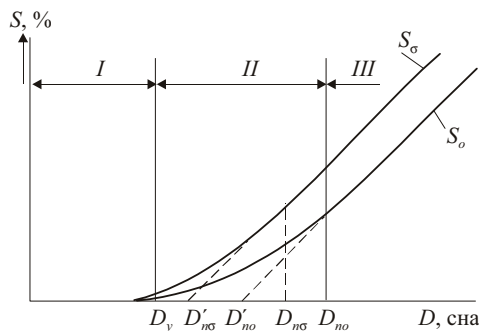
Для некоторых металлов и сплавов температурная зависимость распухания имеет несколько максимумов. Их появление обусловлено влиянием на радиационное распухание сопутствующих процессов, в том числе дислокационной структуры, введенной предварительной деформацией, рекристаллизации, распада твердого раствора, а также повышенной активности действия окружающей среды и предварительно введенных или генерируемых в процессе облучения газов, в частности гелия, на зарождение и рост пор.

Температурную зависимость распухания материалов можно представить через температурную зависимость параметра предпочтения для поглощения междоузлий дислокациями и порами. Величина этого параметра зависит от упругих полей стоков, связанных с сегрегацией примесей, барьеров для поглощения точечных дефектов на их поверхности, степени поглощения (усвояемости) точечных дефектов стоками, собственной или наведенной внешней нагрузкой анизотропии диффузии. Перечисленные характеристики стоков изменяются с температурой облучения и определяют температурную зависимость предпочтения, посредством чего контролируют развитие пористости в облучаемых материалах. Контролируемое изменение эффективности действия стоков точечных дефектов является одним из основных методов управления процессом развития пористости в облучаемых материалах.

**Зависимость распухания от дозы.** На кривой, характеризующей зависимость распухания от дозы, обычно выделяются три периода: *I* – *инкубационный*:  $S = 0-1 \%$ , *II* – *переходной*:  $S \sim (D-D_0)^n$ ,  $n \geq 1$  (сплошная),  $n = 1$  (штриховая), и *III* – *установившийся*:  $S \sim (D-D_n)$  (сплошная), при  $n = 1$ ,  $\alpha_1$ ,  $II \leq \alpha_1$ , *III* (рис. 3.17).



а



б

Рис. 3.17. Схематическое представление зависимости распухания металлов от дозы в отсутствие (а) и при приложении (б) в течение облучения напряжения: *I* – инкубационный период; *II* – переходной период; *III* – установившийся период

Инкубационный период предшествует интенсивному зарождению и росту пор в облучаемом материале. В настоящее время отсутствуют достаточно четкие представления о процессах, происходящих в течение инкубационного периода, что обусловлено методическими трудностями изучения в динамике поведения дефектов малого размера. На практике используется несколько характеристик инкубационного периода: *порог порообразования*,  $D_0$ ; *порог распухания*,  $D_p$ ; *условный порог распухания*  $D_{0,1}$ ,  $D_1$ . Порог порообразования – доза, при которой поры достигают размера, достаточного для их фиксации. Согласно теоретическим представлениям, за время инкубационного периода обеспечивается избыточный, достаточный для интенсивного роста пор поток вакансий в поры. Дозу, при которой такое

состояние достигается и резко ускоряется процесс роста пор ( $D_p$ ), принимают за порог распухания. Дозу, при которой распухание составляет 0,1 или 1,0 % называют *условным порогом распухания* соответственно  $D_{0,1}$ ,  $D_1$ .

Длительность инкубационного периода зависит от свойств материала, его структурного состояния и химического состава, типа и энергии бомбардирующих частиц, скорости введения газов.

В зависимости от перечисленных факторов значение  $D_0$  изменяется от  $10^{-4}$  до 10 сна.

Инкубационный период ( $D_0$ ), как правило, сокращается с увеличением энергии дефектов упаковки в облучаемом материале. В никеле, обладающем высокой энергией дефектов упаковки ( $290 \text{ эрг/см}^2$ ), облученном в реакторе при 673 К до флюенса нейтронов  $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (порядка  $3 \cdot 10^{-1}$  сна), обнаружены поры. Порог порообразования в аустенитных сталях (энергия дефектов упаковки  $20\text{--}30 \text{ эрг/см}^2$ ) на 2–4 порядка выше.

Инкубационный период ( $D_0$ ) сокращается при предварительном и одновременном со смещением атомов введении газа, под действием растягивающего напряжения и с уменьшением степени каскадности повреждения. Зависимость длительности инкубационного периода от плотности дислокаций в облучаемом материале проходит через минимум при плотности дислокаций порядка  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

На переходной стадии зависимость распухания от дозы может быть представлена в виде степенной функции  $S \sim (D - D_0)^n$ ,  $n \geq 1$ . В большинстве случаев на этой стадии распухание ускоряется с увеличением дозы ( $n > 1$ ), что может быть вызвано более эффективным, чем популяция пор, действием дислокаций как стоков для точечных дефектов, перестройкой дефектной структуры в облучаемом материале и потерей термодинамической устойчивости исходного структурного состояния материала (восстановлением дислокационной структуры, введенной предварительной деформацией, обеднением твердого раствора вследствие его распада). В течение переходной стадии устанавливается характерная для данного материала и условий облучения плотность дислокаций, а концентрация пор достигает максимального значения (рис. 3.18).

По завершении процессов, вызывающих ускорение распухания с дозой, при выходе на насыщение плотности дислокаций и концентрации пор, а также при установлении баланса в интегральной эффективности действия дислокаций и пор как стоков для точечных дефектов происходит переход к установившейся стадии распухания. Аналитически зависимость распухания материалов от дозы на третьей стадии может быть представлена в виде  $S \sim (D - D')$ . Длительность переходной стадии определяется как точка пересечения касательной к начальному участку зависимости  $S(D)$  на установившейся стадии с осью абсцисс,  $D'_n$  (рис. 3.17), или как доза, при которой распухание выходит на установившуюся стадию,  $D_n$ . При таком определении переходная стадия включает инкубационный период.

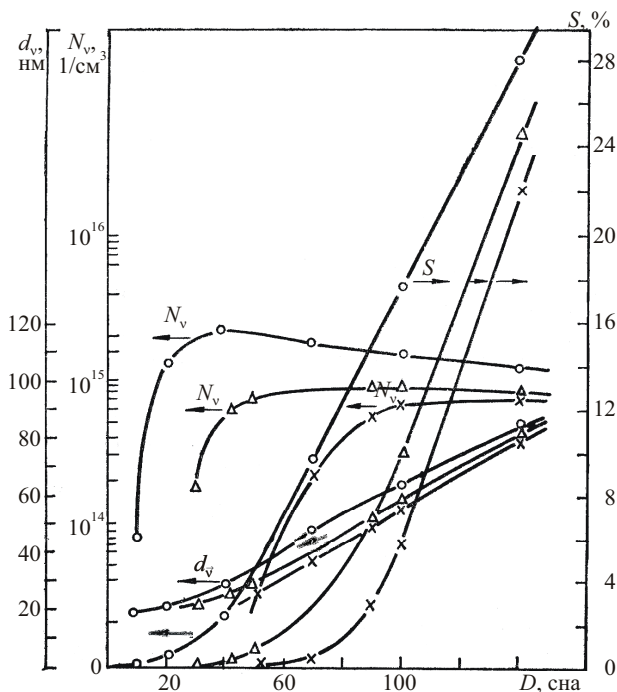


Рис. 3.18. Зависимость концентрации ( $N_v$ ), размера пор ( $d_v$ ) и распухания ( $S$ ) аустенитной стали 09X16H15M3B, облучаемой ионами  $\text{Cr}^+$  при 923 К от дозы при различных степенях холодной деформации ( $\epsilon$ ):  
 $\circ - \epsilon = 0$ ;  $\Delta - \epsilon = 10\%$ ;  $\times - \epsilon = 30\%$

Для металлов и сплавов с плотноупакованной решеткой (ГЦК и ГПУ) установившаяся стадия, как правило, длительная, и после переходного периода распухание линейно увеличивается с ростом  $S = R(D - D'_n)$ .

При такой закономерности изменения распухания склонность материала к радиационному распуханию полностью определяется длительностью переходного периода ( $D'_n$ ) и скоростью распухания на установившейся стадии. В результате исследований, проведенных на сплавах Fe – Cr – Ni, установлено, что все вариации в химическом составе, их исходном состоянии и в условиях облучения вызывают значительные изменения в длительности переходного процесса, а также в зависимости распухания от дозы на переходной стадии и значительно меньше влияют на скорость распухания на установившейся стадии, в течение которой материалы распу-

хают со скоростью, характерной данной кристаллографической сингонии при данных условиях облучения.

В зависимости от процентного соотношения основных составляющих сплава, концентрации легирующих элементов и примесей, исходной структуры, напряженного состояния и условий облучения длительность переходного периода для сплавов Fe – Cr – Ni изменяется в широких пределах (1–150 сна); на установившейся стадии аустенитные сплавы Fe – Cr – Ni при температуре максимального распухания распухают со скоростью 0,1–1,0 % сна. Многие чистые ГЦК-металлы (никель, медь, алюминий) распухают на установившейся стадии с аналогичной скоростью.

Состав и исходное состояние сплавов Fe – Cr – Ni, тип и энергия бомбардирующих частиц, температура облучения и скорость повреждения определяют развитие пористости на переходной стадии. В частности, при реакторном облучении показатель степени в зависимости распухания стали 1,4988 от дозы ( $S \sim D_n$ ) пропорционален температуре облучения. К увеличению показателя степени  $n$ , как правило, приводит деформация сталей.

Зависимость распухания от дозы для ОЦК-металлов и сплавов может быть представлена в виде степенной функции:  $S \sim (D - D'_n)^n$ . Часто наблюдаемое на опыте замедление распухания ОЦК-металлов и сплавов с ростом дозы ( $n < 1$ ) свидетельствует о происходящей в них под облучением перестройке дефектной структуры и образовании дефектов, сдерживающих развитие пористости, а также быстром превращении популяции пор в более эффективный сток, чем дислокации.

Насыщение или замедление распухания с ростом дозы может быть обусловлено следующими причинами:

- 1) увеличением концентрации примесных атомов при ядерном превращении и при облучении материалов «инородными» ионами;
- 2) влиянием введенных в решетку дополнительных междоузельных атомов при облучении металлов «собственными» ионами;
- 3) превращением популяции пор в более эффективный сток, чем дислокации (при этом поры имеют преференцию по отношению к междоузельным атомам);
- 4) образованием решетки пор;
- 5) испусканием вакансий из пор при пересечении фокусирующей цепочки междоузельных атомов с порами;
- 6) сегрегацией примесей вокруг пор;
- 7) наличием примесных атмосфер у дислокаций;
- 8) образованием когерентных выделений, играющих роль центров рекомбинации вакансий и междоузельных атомов;
- 9) уменьшением концентрации от дислокаций в матрице в результате их переползания и скольжения.

Все отклонения от описанных выше закономерностей изменения распухания с ростом дозы обусловлены влиянием на развитие пористости сопутствующих процессов, присущих только данному материалу (группе материалов) и конкретным условиям облучения. В частности, поры в молибдене, возникающие при облучении нейтронами, растворяются при флюенсе свыше  $10^{22} \text{ см}^{-2}$ , что вызвано сегрегацией образующегося в результате ядерных превращений технеция на поверхности пор.

**Зависимость распухания от скорости повреждения.** К основным радиационным эффектам, связанным с увеличением скорости повреждения, относятся температурный сдвиг, диспергирование поровой структуры, повышение термической устойчивости пор и вакансионных петель, изменение в процессах фазовых превращений.

Температурный сдвиг объясняется необходимостью сохранения постоянным соотношения между скоростями возникновения точечных дефектов и их исчезновения на стоках для воспроизводства уровня вакансионного пересыщения.

В связи с этим температурная зависимость распухания и соответствующая максимуму распухания температура ( $T_m$ ) при одинаковой интегральной дозе сдвигаются с ростом скорости создания точечных дефектов в область более высоких температур. Значения температур соответствия ( $T_1$  и  $T_2$ , К) взаимосвязаны следующим образом:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{k}{E_{mv}} \ln \frac{K_2}{K_1}, \quad (3.29)$$

где  $K_1$ ,  $K_2$  – значения скорости смещения атомов в сравниваемых экспериментах.

Для значений скоростей создания дефектов в реакторе на быстрых нейтронах ( $K_1 = 10^{-6}$  сна/с) и на ускорителях ( $K_2 = 10^{-3}$  сна/с) этот сдвиг для различных материалов обычно составляет 100–250 К.

Наблюдаемые на опыте различия величин радиационного распухания в максимуме могут быть обусловлены:

- изменением условий зарождения пор в области температурного сдвига;
- неадекватностью вызванных температурным сдвигом изменений в скоростях рекомбинации точечных дефектов и диффузионных процессов, включая рекристаллизацию, диффузионное переползание дислокаций, распад твердого раствора и растворение выделений, диффузию газовых примесей, а также диффузию возникающих под облучением точечных дефектов.

Температурный сдвиг, обусловленный изменением скорости смещения атомов, необходимо оценивать при сопоставлении температурных зависимостей распухания, отвечающих близким интегральным дозам. В частности, исследование никеля, облученного ионами  $\text{Ni}^{+}$  с энергией 2,8 МэВ до дозы 8,1 сна, показало, что с уменьшением скорости создания дефектов от  $4 \cdot 10^{-2}$  до  $4 \cdot 10^{-4}$  сна/с величина радиационного распухания при темпе-

ратуре в максимуме ( $T_{\max} = 823 \text{ K}$  при  $4 \cdot 10^{-4} \text{ сна/с}$  по сравнению с  $898 \text{ K}$  при  $4 \cdot 10^{-2} \text{ сна/с}$ ) увеличивается от 1,2 до 2,4 % (рис. 3.19), что может быть вызвано увеличением скорости рекомбинации точечных дефектов и, следовательно, уменьшением числа вакансий, достигающих поры, с увеличением вакансионного пересыщения. Так, для никеля, облученного ионами  $\text{N}^+$  (500 кэВ) при  $723 \text{ K}$  при  $K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$  и  $K_2 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ сна/с}$ , уменьшение интенсивности потока в десять раз сопровождается изменением формы вакансионных скоплений.

Сдвиг температурного интервала порообразования обусловлен, прежде всего, изменениями в процессах преобразования дислокационной структуры и зарождения вакансионных скоплений, вызванных увеличением вакансионного пересыщения. Если газовые атомы успевают подойти к зародышам пор до того, как они вырастают до критического размера, то образуются поры. В противном случае возникшие вначале трехмерные вакансионные скопления по достижении критического размера разрушаются до дислокационной петли. Время, за которое зародыши пор вырастают до критического размера, сокращается с увеличением вакансионного пересыщения, при этом возрастает вероятность образования вакансионных петель и их жизнеспособность.

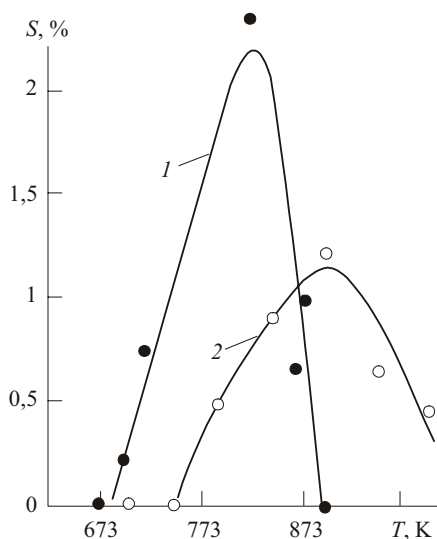


Рис. 3.19. Температурная зависимость распухания никеля при облучении ионами  $\text{Ni}^+$  (2,8 МэВ,  $D = 8,1 \text{ сна}$ ) при различных скоростях повреждения  $K$ :  
 1 –  $K = 4 \cdot 10^{-4} \text{ сна/с}$ ; 2 –  $K = 4 \cdot 10^{-2} \text{ сна/с}$

Облучение высокоэнергетичными ( $\sim 1$  МэВ) электронами не сказывается на величине и скорости радиационного распухания, но значительно диспергирует поровую структуру – концентрация пор  $N_v$  изменяется со скоростью повреждения  $K$ :  $N_v \sim K^{0.5}$ . В случае облучения ионами ( $\text{Ni}^+$ ,  $\text{C}^+$ ) и нейтронами эта закономерность принимает вид  $N_v \sim K^{0.27}$ .

Первый из рассмотренных результатов влияния скорости повреждения на концентрацию пор согласуется с закономерностью, теоретически предсказанной в модели гомогенного зарождения пор. Из второго результата следует, что гомогенность в их зарождении нарушается каскадностью повреждения.

**Влияние структуры первичных радиационных повреждений на развитие радиационной пористости.** Структура первичных радиационных повреждений при электронном облучении (в ВВЭМ) значительно отличается от структуры, образовавшейся в результате воздействия ионами и нейтронами. Вместо обычных для ионного и нейтронного облучения каскадов смещений (облучение в ВВЭМ) в материалах вначале образуются только отдельные пары Френкеля.

Попытки согласования результатов по распуханию материалов при облучении частицами различного типа в рамках классических теорий зарождения и роста пор способствовали развитию *скоростной теории распухания*, в которой учтено присутствие вакансионных петель. Тем самым продемонстрирована необходимость учета вероятности *атермического разрушения каскадов* с формированием вакансионных петель. Скоростная теория распухания позволяет оценить соотношение доз, отвечающих одинаковому уровню распухания при облучении электронами и собственными ионами:

$$\frac{D_e}{D_i} \cong 1 - \frac{E_i Z_{dv} + E_{iv} Z_{di}}{Z_{di} - Z_{dv}}, \quad (3.30)$$

где  $E_i$  – доля внедренных ионов на одно смещение;  $E_{iv}$  – доля вакансий, идущих на образование дислокационных петель;  $Z_{di}$ ,  $Z_{dv}$  – параметры, характеризующие эффективность взаимодействия междоузельных атомов ( $i$ ) и вакансий ( $v$ ) с дислокациями. Если предположить, что  $Z_{di} - Z_{dv} = 0,08$ ;  $E_i Z_{di} + E_{iv} Z_{di} = 0,04$ , то  $D_e/D_i = 0,5$ .

Следует учитывать, что при одинаковой дозе, выраженной в числе смещений на атом, радиационное распухание при электронном облучении выше, чем при каскадном повреждении.

Различие в структуре первичных радиационных повреждений вызывает более быстрое (примерно в два раза) распухание аустенитных ста-

лей при облучении легкими ионами ( $C^{2+}$ , 20 МэВ). При исследовании никеля, облученного в идентичных условиях, указанного различия в скорости распухания не обнаружено.

В некоторых ОЦК-металлах (Mo, Cr, W), имеющих низкую термическую стабильность вакансионных петель, различие в структуре радиационных повреждений оказывает значительно меньшее влияние на развитие радиационной пористости, чем в ГЦК-металлах.

При протонном и электронном облучении температурный интервал порообразования в материалах распространяется до более низких температур, чем при облучении тяжелыми ионами и нейтронами. Так, для сталей нижний температурный предел порообразования при ионном облучении составляет от 673 до 773 К; при реакторном – от 573 до 623 К, в то время как при электронном облучении стали развитие пористости происходит уже при 473 К. Полагают, что температурный сдвиг в этих случаях обусловлен различием в процессе зарождения пор. Зародыши пор возникают как результат конкуренции процессов объединения вакансий и притока газовых атомов к вакансионным комплексам. Условие формирования пор –  $t_p \gg t_g$ , где  $t_p$  – время, за которое зародыши пор вырастают до критического размера,  $t_g$  – время, за которое газовый атом подходит к скоплению.

В условиях электронного облучения вакансионные скопления образуются в результате объединения отдельных вакансий, а при ионном облучении каскадные области являются местами зарождения больших вакансионных скоплений, поэтому  $t_p^i < t_p^e$ . В случае, когда  $t_p^i < t_g < t_p^e$ , поры образуются только при электронном облучении. Как следствие этого формирование пор под воздействием электронного пучка начинается при более низкой температуре по сравнению с нижним пределом порообразования в условиях ионного облучения.

От структуры первичных радиационных повреждений зависит доза, при которой появляются фиксируемые поры. Так, в случае электронного облучения аустенитных сталей доза порообразования меньше 1 сна, в то время как в условиях ионного облучения пористость проявляется по достижении дозы в несколько смещений на атом. В железе, облучаемом электронами при 623–723 К, инкубационный период ( $D_0$ ) в пять раз короче, чем при облучении ионами  $Ni^{2+}$  (4 МэВ).

Каскадность повреждения усиливает тенденцию к упорядочению пор (*решетка пор* образуется во многих металлах и сплавах в результате ионного и реакторного облучения, и только при наличии газовых приме-

сей у очень ограниченного круга материалов наблюдается упорядочение пор при электронном облучении).

Таким образом, изменение структуры первичных радиационных повреждений от образования каскадов смещений к формированию отдельных пар Френкеля приводит к:

- сокращению инкубационного периода;
- уменьшению дозы, при которой концентрация пор выходит на насыщение или начинает уменьшаться;
- увеличению скорости распухания;
- смещению нижнего температурного предела порообразования в область более низких температур.

**Влияние кристаллического строения металлов на развитие радиационной пористости.** Зарождение и рост пор при облучении являются процессами, характерными для металлов и сплавов с различными типами кристаллической решетки: ГЦК (алюминий, медь, никель, платина, аустенитные стали, высоконикелевые сплавы); ОЦК (ванадий, молибден, тантал, железо, хром, ферритные и ферритомартенситные стали); ГПУ (магний, рений, титан) и др.

Закономерной связи между склонностью металла к радиационному распуханию и его кристаллическим строением не установлено. Среди металлов каждой кристаллографической сингонии есть как подверженные интенсивному порообразованию, так и те, в которых развитие пористости либо подавлено, либо замедлено. Как класс материалов, наиболее подверженных порообразованию, обычно представляют ГЦК-металлы и сплавы. Однако, например, золото и серебро, имеющие ГЦК-решетку, обладают большим сопротивлением к развитию радиационной пористости. Среди чистых металлов (Al, Ni, Mg, V, Mo, W, Fe) очень высокой склонностью к радиационному распуханию отличается магний. Поэтому высокую стойкость циркония и титана по отношению к распуханию нельзя объяснить только их кристаллическим строением.

Результаты по распуханию различных металлов следует сопоставлять при так называемых температурах соответствия, связанных соотношением  $T_1/T_{пл1} = T_2/T_{пл2}$ , где  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_{пл1}$ ,  $T_{пл2}$  — температуры соответствия и плавления для каждого из металлов. Отношение  $T/T_{пл}$  называется *коэффициентом соответствия* или *гомологической температурой*. На практике представляет интерес сравнение материалов по их склонности к радиационному распуханию в режиме работы ядерных установок и сопоставление поведения материалов при температурах их максимального распухания.

К характерным особенностям развития радиационной пористости в ОЦК-металлах и сплавах следует отнести: короткий инкубационный период, малую скорость набухания по его истечении, высокую скорость зарождения пор при низкой скорости их роста, связанную с положением температурного интервала порообразования. Для ОЦК-металлов и сплавов температурный интервал порообразования сдвинут в область низких температур по отношению к температурному интервалу порообразования в ГЦК-металлах. Нижний температурный предел порообразования при реакторном облучении в ОЦК-металлах составляет  $0,17-0,242 T_{пл}$ , в ГЦК-металлах –  $0,3 T_{пл}$ . Представляется, что развитие пористости в ОЦК-металлах и сплавах при относительно низких температурах облучения обусловлено малым значением отношения энергии миграции вакансий к температуре плавления и низкой термической стабильностью вакансионных петель, образующихся в этих металлах и сплавах при разрушении каскадов смещений.

Поры в ОЦК-металлах и сплавах никогда не достигают размера, характерного для ГЦК-металлов, облученных при температурах, близких их верхнему пределу порообразования. Для большинства ГЦК-металлов и сплавов температурный режим работы тепловых и быстрых реакторов охватывает весь температурный интервал порообразования. Большинство ОЦК-металлов и сплавов – тугоплавкие материалы. Для них температурный режим работы тепловых и быстрых реакторов захватывает только часть низкотемпературного интервала порообразования, в котором идет интенсивное зарождение пор при малой скорости их роста.

Из сплавов системы с ГЦК-структурой наибольшей размерной стабильностью обладают те, которые в процессе облучения остаются в *однофазном состоянии*, причем увеличение стабильности как ферритного (ОЦК), так и аустенитного (ГЦК) состояния сплава приводит к уменьшению его склонности к радиационному набуханию.

**Роль дислокационной структуры в развитии радиационной пористости.** Согласно современным представлениям, движущей силой зарождения и роста пор в облучаемом материале является вакансионное пересыщение, обусловленное неадекватностью взаимодействия вакансий и междоузельных атомов с дислокациями. По этой причине характер распределения дислокаций и дислокационных петель, а также эволюция дислокационной структуры предопределяют процессы зарождения и роста пор и их пространственное распределение в объеме облучаемого материала.

Анализ результатов совместного исследования дислокационной структуры и развития радиационной пористости позволил установить следующие закономерности:

1) в чистых металлах поры вначале зарождаются вдоль сжатой стороны краевых дислокаций;

2) необходимым условием для зарождения пор в облучаемом материале является достаточно высокая исходная плотность дислокаций;

3) увеличение подвижности дислокаций сопровождается увеличением скорости роста пор;

4) легирование металлов и сплавов, приводящее к уменьшению скорости роста междоузельных дислокационных петель, как правило, вызывает увеличение длительности инкубационного периода и уменьшение скорости роста пор по его истечении;

5) интенсивное развитие вакансионных петель в облучаемом материале замедляет, а иногда и вообще подавляет развитие пористости;

6) дислокации, присутствующие в сплавах и металлах с примесями до облучения, часто являются местами интенсивного зарождения и роста пор (дислокации покрыты строчками пор). Представляется, что примеси, в том числе и газовые, декорируют дислокации, чем способствуют интенсивному зарождению пор на этих структурных дефектах. При этом следует учитывать, что трубчатая диффузия вакансий вдоль дислокаций может вызвать растворение пор на дислокациях, индуцированных облучением; с трубчатой диффузией газовых атомов вдоль дислокаций связано интенсивное развитие газовых пузырьков на дислокациях (рис. 3.20);

7) от исходной плотности дислокаций зависят длительность инкубационного периода распухания, скорость зарождения пор. Инкубационный период вначале сокращается, а по достижении некоторой плотности дислокаций начинает увеличиваться.

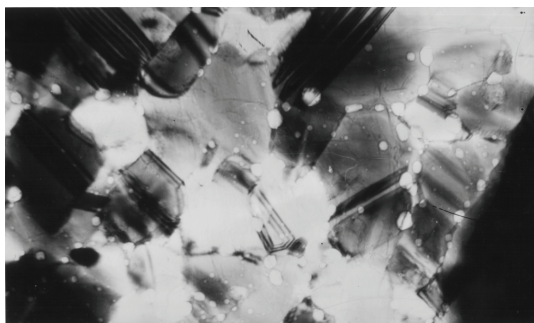


Рис. 3.20. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение пор на структурных дефектах в никеле, облученном ионами  $\text{Ag}^+$  дозой  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  при 970 К

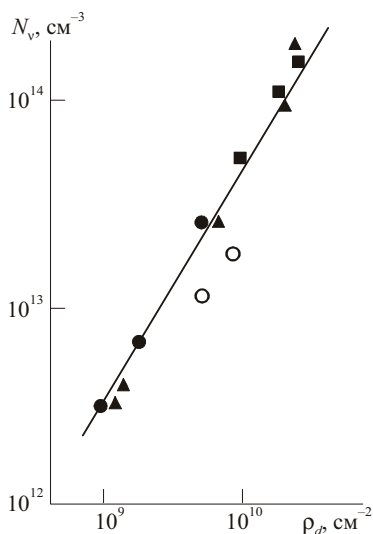


Рис. 3.21. Соотношение между концентрацией пор и плотностью дислокаций в нейтронно-облученном магнии:  
 ○ —  $\varphi = 9,9 \cdot 10^{12}$ ; ● —  $4 \cdot 10^{13}$ ; ▲ —  $1,3 \cdot 10^{14}$ ; ■ —  $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}\cdot\text{с}$

С ростом дозы облучения преобразуется дислокационная структура как отожженного, так и деформированного материала, при этом скорости зарождения пор и их рост определяются текущей плотностью дислокаций. В облучаемом материале плотность дислокаций и концентрация пор взаимосвязаны. Так, например, в ионно-облученной меди и нейтронно-облученном магнии концентрация пор увеличивается с ростом плотности дислокаций (рис. 3.21). Скорость роста индивидуальных пор зависит от их расстояния до дислокаций: вблизи дислокаций поры растут с большей скоростью, чем вдали от них. Средняя скорость роста пор уменьшается с увеличением текущей плотности дислокаций. Зависимость скорости распухания от текущей плотности дислокаций имеет колоколообразный вид.

Эволюция дислокационной структуры в процессе облучения зависит от температуры и длительности облучения, чистоты металла или композиционного состава сплава, что обуславливает зависимость от этих факторов влияния предварительной деформации на склонность металлов и сплавов к радиационному распуханию. Например, увеличение исходной плотности дислокаций от  $2 \cdot 10^8$  до  $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  в алюминии приводит к увеличению распухания (облучение нейтронами) при 328 К и к уменьшению — при 493 К ( $\varphi t = 5,4 \cdot 10^{20}$ – $3,1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ,  $E > 0,1 \text{ МэВ}$ ).

При высоких дозах облучения зависимость плотности дислокаций от дозы в отожженных и деформированных материалах достигает насыщения. Существует связь между длительностью переходного периода и дозами, при которых плотность дислокаций достигает насыщения, а концентрация пор – максимального значения. При этом чем меньше доза при насыщении плотности дислокации ( $D_g$ ), тем короче переходной период ( $D_n$ ) и меньше доза, при которой концентрация пор проходит через максимум ( $D_n$ ).

Поры в облучаемом материале создают барьер для движения дислокаций: в одних случаях они увлекаются движущимися дислокациями, в других – дислокации тормозятся на цепочках пор, что, наряду с гетерогенным зарождением и ростом пор, приводит к соответствию в их пространственном распределении и пространственном распределении дислокаций. В цепочках пор, расположенных на дислокациях, рост одних пор за счет других при трубочной диффузии вдоль дислокаций происходит легче, чем при объемной диффузии.

Из закономерности изменения скорости распухания с изменением плотности дислокаций следует, что повысить стойкость материала по отношению к радиационному распуханию можно как путем отжига дислокаций, так и путем введения многочисленных дислокаций, поглощающих практически все дефекты, генерируемые облучением.

Предварительный отжиг дислокаций не является радикальной мерой, позволяющей подавить порообразование в облучаемых материалах вплоть до высоких доз. Его влияние сводится к увеличению длительности инкубационного и переходного периодов. Доза, до которой в материалах с очень низкой исходной плотностью дислокаций эффективно сдерживается распухание, обычно не превышает 10 сна. Следует отметить, что глубокую очистку металлов, а тем более сложных композиционных сплавов, от дислокаций трудно реализовать на практике. В этой связи уменьшение интенсивности радиационного распухания аустенитных сталей (основных материалов оболочек твэлов и чехлов каналов быстрых реакторов) достигается путем прокатки, волочения иковки при комнатной температуре.

**Влияние двумерных протяженных дефектов на развитие радиационной пористости.** Поверхности кристаллов, границы зерен и двойников относятся к стокам точечных дефектов (двумерным протяженным дефектам), действие которых вызывает пространственную неоднородность в развитии пористости. Вдоль границ зерен, как правило, образуются свободные от пор (обедненные) зоны. Их развитие подтвердило представление о границах зерен и поверхности образца как о неограниченных стоках для междоузельных атомов, вакансий, атомов газа и дислокаций.

Влияние поверхности и границ зерен проявляется не только в образовании обедненных зон, но и зон повышенной пористости, в которых рас-

пухание, размер и концентрация пор или дислокационных петель значительно больше, чем в центральной части зерна и в глубине поврежденного слоя. Существует несколько причин возникновения таких зон:

- междоузельные атомы, ввиду более высокой подвижности, мигрируют к некогерентным границам с большего расстояния, чем вакансии, что приводит к образованию на некотором расстоянии от этих границ слоя с высоким вакансионным пересыщением;

- под облучением в сплавах идет перераспределение основных составляющих, легирующих элементов и примесей и в ряде случаев в некотором отдалении от поверхности или границ зерна образуется слой интенсивно напухающего материала;

- граница зерна мигрирует в ходе облучения, и часто ее исходное положение является местом интенсивного развития пористости; при скачкообразном движении границы зерна на некотором расстоянии друг от друга образуются *цепочки пор*, фиксирующие места остановки границы.

Эффективность действия границ зерен и поверхности уменьшается с введением гелия и других газов. Часто предварительное введение газов в металлы является условием, необходимым для развития пористости в очень тонких фольгах, облучаемых электронами. В образцах, насыщенных гелием и облученных нейтронами или заряженными частицами, зоны, свободные от пор, значительно уже или вообще отсутствуют. Кроме того, для газовых пузырьков границы зерен являются местами наиболее интенсивного зарождения и роста, а вдоль границ зерен в металлах и сплавах, облучаемых ионами газа, образуются зоны, свободные от вакансионных пор, заполненные газовыми пузырьками (см. рис. 3.20).

При электронном облучении и одновременном электронно-микроскопическом исследовании напухания сталей замечено, что часто поры, возникшие в начале облучения, начинают растворяться, а иногда и вообще исчезают при дальнейшем облучении. Растворение пор может быть обусловлено:

- трубочной диффузией вакансий вдоль дислокаций от пор и междоузельных атомов к порам;

- растворением пор, на некотором этапе роста вошедших в соприкосновение с обедненной зоной;

- превращением популяции пор в более сильный сток для междоузельных атомов, чем поверхность образца;

- вызванной напряжением миграцией пор в обедненную зону (напряжение обусловлено неравномерностью напухания по толщине и в продольном сечении образца) с последующим растворением пор;

- проникновением обедненной зоны в глубь образца в результате его утонения за счет эрозии в ходе облучения.

Эффект образования вдоль границ зерен обедненных зон положен в основу одного из методов создания радиационно-стойких материалов – *диспергирования зеренной структуры*. В результате исследований, проведенных на материалах с ультрамелкозернистой структурой, установлено, что диспергирование только в том случае эффективно сдерживает развитие пористости, если оно не приводит к обеднению матрицы легирующими элементами, которые сдерживают распухание, а размер зерен соизмерим с шириной обедненных зон.

Пространственная неоднородность развития дефектов структуры при закалке и под облучением часто связана с границами двойников. Так, в закаленном золоте свободные от вакансионных петель зоны присутствуют вдоль когерентных границ двойников. В никеле, облученном ионами  $\text{Ni}^{2+}$  при 863 К,  $D = 25 \pm 5$  сна, у границ двойников обнаружены зоны, свободные от пор, при этом вдоль некогерентных участков границы двойника эти зоны были значительно шире, чем вдоль ее когерентных участков. Таким образом, как некогерентные, так и когерентные границы двойников являются эффективными стоками для точечных дефектов, однако когерентные границы двойников иногда имеют преференцию по отношению к междоузельным атомам.

Влияние выделений на развитие пористости в облучаемом материале в значительной мере определяется действием поверхностей раздела выделения – матрица как стоков для точечных дефектов. Поверхности когерентных выделений являются нейтральными стоками для вакансий и междоузельных атомов, местами их интенсивной рекомбинации. Эффективность действия сферических когерентных выделений как стоков для вакансий  $Z_{pv}$  и междоузельных атомов  $Z_{pi}$  составляет:

$$Z_{pv} = Z_{pi} = 4\pi r_p N_p, \quad (3.31)$$

где  $r_p$  и  $N_p$  – радиус и концентрация выделений.

К некогерентным границам раздела выделения – матрица прилегают области упруго-искаженного материала. По обе стороны от некогерентной границы раздела включение – матрица ( $\gamma'/\gamma$ ) действуют напряжения, равные по величине и противоположные по знаку (сжатие – растяжение). При *степени несоответствия* 0,25 уровень этих напряжений составляет 250 МПа, что может вызвать значительные изменения в развитии дислокационной структуры и пористости, *стимулировать развитие пористости в области растяжения и сдерживать распухание в области сжатия*. Исследование влияния степени несоответствия ( $-0,25 \div +0,72$ ) на границе раздела включения с матрицей  $((d_{\gamma'} - d_{\gamma})/d_{\gamma})$ , где  $d$  – период ре-

шетки в плоскости сопряжения для включения ( $\gamma'$ ) и матрицы ( $\gamma$ ) свидетельствует, что при большом отрицательном несоответствии ( $d_\gamma > d_{\gamma'}$ ) поры преимущественно образуются в выделениях, при большом положительном – в матрице, при малой степени несоответствия – вдоль границ раздела  $\gamma'/\gamma$ .

Другим двумерным протяженным дефектом кристаллического строения является дефект упаковки. К наиболее характерным процессам, вызванным действием дефектов упаковки, относятся превращение дефектных дислокационных петель в бездефектные, образование многослойных дислокационных петель, сегрегация атомов газа и легирующих элементов, образование выделений вдоль плоскости дефектов упаковки. Посредством данных процессов дефекты упаковки влияют на развитие пористости в облучаемом материале.

**Влияние напряжений.** В активной зоне ядерных установок большинство элементов конструкции работает под напряжением, под напряжением находится и повреждаемый при ионном и электронном облучении слой материала. В оболочках твэлов в процессе работы реактора уровень напряжений обычно составляет 50–150 МПа.

Радиационное распухание металлов и сплавов связано со следующими процессами: генерация и диффузия точечных дефектов; преобразование дислокационной структуры в облучаемом материале; распад твердого раствора и растворение выделений. Указанные процессы в материале, облучаемом под нагрузкой, претерпевают значительные изменения. Расчеты показывают, что скорость генерации точечных дефектов и их подвижность увеличиваются под действием растягивающего напряжения. Любая анизотропия в поле напряжений вызывает соответствующую ей анизотропию пространственного распределения дислокационных петель. Ориентационная зависимость пространственного распределения дислокационных петель предполагает действие в материале, облучаемом под нагрузкой *ИНПА-механизма* (*индуцированная напряжением предпочтительная абсорбция точечных дефектов различно ориентированными дислокациями*). Такой механизм заключается в том, что эффективность действия дислокации как стока точечных дефектов  $Z_{dj}$  ( $j$  – тип точечного дефекта) зависит от напряжения и угла между осью нагрузки и вектором Бюргерса дислокации. Для дислокаций с вектором Бюргерса, параллельным оси нагрузки,  $Z_{dj}$  больше, чем для дислокаций с вектором Бюргерса, перпендикулярным приложенной нагрузке.

Наряду с ИНПА-механизмом, вызывающим пространственную неоднородность потоков точечных дефектов, и, как следствие, изменение про-

странственного распределения дислокационных петель, в материале, облучаемом под нагрузкой, действуют *индуцированное напряжением переползание и скольжение дислокаций (П-С-механизм)*. Действие такого механизма обусловлено изменением под нагрузкой скорости скольжения и переползания дислокаций. В материале, облучаемом под нагрузкой, как правило, дислокации более подвижны, быстрее формируется дислокационная сетка и достигается характерный для данных условий облучения уровень дислокационной плотности.

Зависимость длительности переходного периода и распухания от напряжения может быть представлена в следующем виде:

$$D'_{n\sigma} = \frac{D'_{n0} + q(T)\sigma_n D'_{nM}}{1 + q(T)\sigma_n}, \quad (3.32)$$

$$S_\sigma = S_0[1 + P(T)\sigma_n], \quad (3.33)$$

$$\sigma_n = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = \frac{1}{2}\sigma_\theta, \quad (3.34)$$

где  $D'_{n\sigma}$  и  $D'_{n0}$  – длительность переходного периода в ненапряженном и напряженном состоянии;  $D'_{nM}$  – длительность минимального переходного периода;  $S_0$  и  $S_\sigma$  – распухание материала в ненапряженном и напряженном состоянии;  $q(T)$  и  $P(T)$  – параметры, зависящие от температуры облучения;  $\sigma_n$ ,  $\sigma_1, 2, 3$  и  $\sigma_\theta$  – гидростатическое, осевые и тангенциальное напряжения (растяжения).

Из уравнения (3.32) следует, что при низком уровне напряжения переходный период сокращается с ростом растягивающего напряжения:

$$D'_{n\sigma} = D'_{n0} - q(T)\sigma_n(D'_{n0} - D'_{nM}) \quad (3.35)$$

при  $q(T)\sigma_n \ll 1$  и  $D'_{n\sigma} > D'_{nM}$ .

При больших напряжениях длительность переходного периода стремится к насыщению:

$$D'_{n\sigma} \approx D'_{nM} \text{ при } q(T)\sigma_n \gg 1. \quad (3.36)$$

Величина  $D_{nM}$  является характеристикой материала, а возможно, и целого класса материалов. Так, для сплавов системы Fe – Cr – Ni при реакторном облучении ее значение находится в пределах 4–10 сна. Из уравнения (3.36) видно, что величина, на которую переходной период сокращается под напряжением, понижается с уменьшением его длительности в ненапряженном состоянии  $D'_{n0}$ ,  $(D'_{n0} - D'_{n\sigma} \approx D'_{n0} - D'_{nM})$ , при  $D'_{n0} = D'_{nM}$  растягивающее напряжение не вызывает сокращения переходного периода.

Особенностью радиационного распухания материалов под напряжением является изменение эффективности действия напряжения на распу-

хание материалов по мере набора дозы облучения. На зависимости распухания от дозы можно выделить участки эффективного и неэффективного действия внешней нагрузки (рис. 3.17, б). В области низких доз вплоть до  $D_y$  напряжение практически не влияет на распухание материала. Наиболее эффективно действие напряжения проявляется в интервале доз  $D_y \div D_{n0}$ . При дозе выше  $D_{n0}$  эффективность действия напряжения на распухание уменьшается, и часто скорость распухания материалов на установившейся стадии не зависит от уровня напряжений.

Напряжение вызывает изменения в развитии радиационной пористости посредством влияния на процессы генерации и диффузии точечных дефектов, формирование дислокационной сетки и микрохимические преобразования в облучаемом материале. Механизмы действия напряжения на развитие радиационной пористости посредством влияния на сопутствующие процессы дополняют механизмы, в основу которых заложено изменение под напряжением энергетических характеристик образующихся пор и их термической стабильности. В данную группу механизмов входят *SAVN-механизм (stress-assisted void nucleation – стимулированное напряжением зарождение пор)* и *эмиссия точечных дефектов из стоков*. В SAVN-механизме предполагается, что эффективность действия пор как стоков для точечных дефектов в  $Z_{vj}$  зависит от уровня внешних напряжений, поры обладают преференцией по отношению к междоузельным атомам, при этом величина преференции зависит от уровня напряжений и уменьшается с увеличением размера пор:

$$Z_{vj} = 1 + \left[ \frac{(1+\nu)^2}{36\pi(1-\nu)} \frac{G\Delta V_j^2}{kT} \right]^{1/3} \frac{1}{r_v} - \frac{3}{56} \frac{\alpha_j^G}{G^2} \left( \frac{2\gamma}{r_v} - \sigma_n \right)^2 \frac{1}{kT}, \quad (3.37)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $\Delta V_j$  – изменение объема, связанное с образованием точечного дефекта типа  $j$ ;  $r_v$  – радиус пор;  $\gamma$  – поверхностная энергия;  $G$  – модуль сдвига;  $\alpha_j^G$  – сдвиговая поляризуемость точечных дефектов.

При отрицательной сдвиговой поляризуемости точечных дефектов ( $\alpha_i^G = -150$  эВ;  $\alpha_v^G = -15$  эВ) растягивающее напряжение уменьшает эффективность взаимодействия пор с точечными дефектами. При этом больше снижается эффективность взаимодействия междоузельных атомов с порами, что вызывает уменьшение преференции пор по отношению к междоузельным атомам и снижает барьер для зарождения пор.

Термически равновесная концентрация вакансий у поверхности пор

$$C_v^v = C_0^v \exp \left[ \left( \frac{2\gamma}{r_v} - P_g - \sigma_n \right)^2 \frac{\Omega}{kT} \right]. \quad (3.38)$$

Из уравнения (3.38) следует, что в поле растягивающего напряжения скорость термической эмиссии вакансий из пор уменьшается. Это повышает термическую стабильность пор и стимулирует их развитие. Процесс термической эмиссии вакансий из стоков значительно влияет на развитие пористости при высоких температурах облучения.

Известен и достаточно хорошо изучен процесс развития пористости под действием напряжений – кавитация. Его характерная особенность – преимущественное развитие пор на границах зерен, перпендикулярных приложенной нагрузке. При этом по границам зерен, расположенным под углом около  $45^\circ$  к оси нагрузки, идет процесс растрескивания. В области перехода от преимущественно радиационной пористости к преимущественной кавитации наблюдается пространственное перераспределение пор относительно оси нагрузки.

Теоретически показано, что при нагрузке выше пороговой на поре флуктуационно возникают дислокационные петли и скользят в глубь образца. В зависимости от нагрузки (сжатие или растяжение) поры будут соответственно растворяться, распадаясь на вакансионные петли, или расти, испуская междоузельные петли. Экспериментально данный процесс реализуется на газовых пузырьках, растущих за счет вызванного внутренним давлением в них испускания междоузельных атомов и междоузельных дислокационных петель.

**Роль нестационарных полей температуры и радиации.** Элементы активной зоны ядерных (термоядерных) реакторов работают в сложных и, как правило, нестационарных режимах по температуре, потоку частиц, механической нагрузке и другим воздействиям. Нестационарность температурного и радиационного режимов облучения может вызвать значительные изменения в эволюции дислокационной структуры и в развитии радиационной пористости.

В эксперименте со скачкообразным изменением температуры от 748 до 848 К ( $T_n \rightarrow T_v$ ) и наоборот ( $T_v \rightarrow T_n$ ) в электронно-облученной стали М316 (40 сна) выявлено, что при циклах  $T_n \rightarrow T_v$  и  $T_v \rightarrow T_n$  наблюдается значительное различие в развитии пористости и дислокационной структуры. При цикле  $T_v \rightarrow T_n$  плотность дислокаций на втором этапе облучения быстро увеличивается с ростом дозы, в то время как при цикле  $T_n \rightarrow T_v$  плотность дислокаций на этом же этапе практически постоянна.

Теоретически показано, что влияние циклического изменения температуры на развитие пористости при двухстадийном облучении (цикл  $T_v \rightarrow T_n$ ) связано с развитием двух популяций пор.

Две популяции пор (крупные и мелкие) обнаружены в никеле, облученном ионами  $Ni^+$  (50 кэВ, 823 К (20 сна) + 723 К (20 сна)). Изменение температуры от 823 до 573 или 323 К при 20 сна ведет к растворению пор и их полному исчезновению за последующие 20 сна.

При импульсном облучении эволюция дислокационной и поровой составляющих радиационного повреждения зависит как от температуры облучения, длительности импульса и скважности, так и от их соотношения.

**Влияние газов.** Реакторное облучение металлов и сплавов наряду со смещением атомов из узлов решетки приводит к накоплению ядер-трансмутантов, из которых особую роль в развитии пористости играют гелий и водород. При этом газовые атомы стимулируют объединение вакансий в комплексы и стабилизируют трехмерные вакансионные скопления, препятствуя их разрушению до дислокационной петли.

Введение гелия и других газов в металлы и сплавы способствует процессу зарождения пор и замедляет их рост. При этом характер изменения скорости и величины распухания (уменьшение или увеличение) зависит от свойств материала и условий облучения.

Зависимость концентрации (скорости зарождения) пор от содержания (скорости введения) гелия достаточно хорошо описывается следующим уравнением:

$$N_v \approx C_{\text{He}}^n; \quad \frac{dN_v}{dt} \approx \left( \frac{dC_{\text{He}}}{dt} \right)^n. \quad (3.39)$$

В большинстве случаев показатель степени  $n = 0,5$ . На рис. 3.22 приведена зависимость концентрации пор в стали AISI304, облученной ионами  $\text{Si}^{6+}$  (28 МэВ) при 973 К до  $D = 3$  сна, от концентрации гелия для трех способов его введения: предварительное введение гелия при комнатной температуре и температуре последующего ионного облучения, при одновременном облучении ионами  $\text{Si}^{6+}$  и  $\text{He}^+$ . Вне зависимости от способа введения гелия концентрация пор в стали AISI304 пропорциональна корню квадратному от содержания гелия. Однако некоторые изменения в значении показателя степени  $n$  может внести гетерогенное зарождение пор на дефектах структуры и коалесценция пор при высоких дозах.

С введением газа в облучаемый материал и увеличением его концентрации температурный максимум распухания и верхний температурный предел порообразования сдвигаются в область более высоких температур. На рис. 3.23 приведены температурные зависимости распухания сплава инколой 825 без гелия и содержащего 10 атрм гелия.

Эффективность влияния границ зерен и поверхности на развитие радиационной пористости уменьшается с введением гелия или других газов и увеличением их концентрации. В образцах, насыщенных газом, зоны, свободные от пор вдоль границ зерен и поверхности образца, значительно уже или вообще отсутствуют. Кроме того, для газовых пузырьков границы зерен являются местами наиболее интенсивного зарождения и роста.

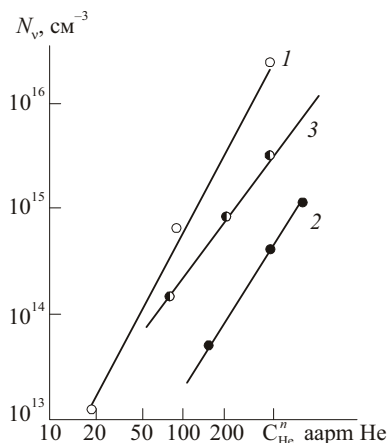


Рис. 3.22. Зависимость концентрации пор в стали AISI304, облученной ионами  $Si^{6+}$  (28 МэВ) при 973 К до  $D = 3$  сна, от концентрации гелия, введенного предварительно при 298 (1) и 973 К (2) при одновременном облучении с ионами  $Si^{6+}$  (3)

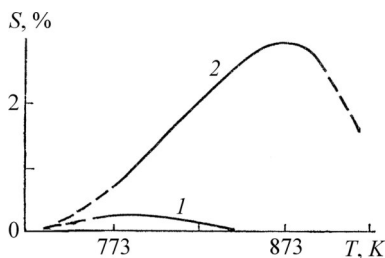


Рис. 3.23. Температурная зависимость распухания сплава инколой 825 при электронном облучении: 1 –  $D = 50$  сна; 2 – 10 appm He,  $D = 10$  сна

С введением газов и увеличением их концентрации в облучаемом материале, как правило, возрастают концентрация междоузельных дислокационных петель и их доля в дислокационной составляющей радиационного повреждения. В материалах, насыщенных газом, наряду с конденсацией междоузельных атомов на плотно-упакованных плоскостях начинает действовать еще один механизм формирования междоузельных дислокационных петель – их эмиссия из газовых пузырьков. Кроме того, зарождение и рост междоузельных дислокационных петель ускоряются за счет междоузельных атомов, испускаемых газовыми пузырьками. На-

конец, возможно, что газовые атомы способствуют объединению не только вакансий, но и междоузельных атомов.

При определенных условиях облучения (температура облучения и отношение скорости введения атомов инертного газа к скорости смещения атомов) внедрение атомов инертного газа в решетку облучаемого материала приводит к развитию *двух систем пор*, отвечающих размерам двух типов (мелкие и крупные) и обладающих различной термической стабильностью. Совместное развитие мелких гелиевых пузырьков и крупных (преимущественно вакансионных) пор происходит в сталях, облучаемых в реакторах на быстрых нейтронах при температурах вблизи 873 К. При исследовании металлов и сплавов, облученных ионами инертного газа и одновременно облученных ионами металла и газа, установлено, что развитие двух систем пор – характерная особенность структуры радиационного повреждения при концентрации газа 10–1000 атрт. Две системы пор: мелкие (газовые) – средний размер 6 нм и крупные (преимущественно вакансионные) – средний размер 108 нм, образуются в слое максимального повреждения образцов никеля, облучаемых ионами  $\text{Xe}^+$  с  $E = 2$  МэВ при 873 К до  $D = 50\text{--}150$  сна (рис. 3.24).

При высокой скорости введения газов (соответствующей облучению в термоядерном реакторе) и низких температурах облучения (включая комнатную) образуются газовые пузырьки. Эмиссия собственных междоузельных атомов и междоузельных дислокационных петель из газовых пузырьков, вызванная сверхвысоким давлением в них, которое приводит к пластической деформации и переносу массы, может обеспечить необходимое для роста пузырьков пополнение вакансиями. Процесс формирования газовых пузырьков при низких температурах облучения начинается с заполнения вакансий газовыми атомами, например, атомами гелия.

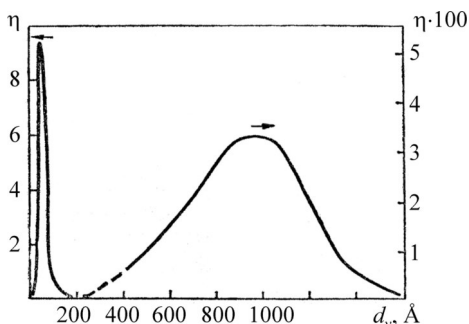


Рис. 3.24. Распределение пор по размерам в стали X16H15A13B, облученной ионами  $\text{Xe}^+$  ( $E = 2$  МэВ) при 873 К до  $D = 150$  сна

По мере заполнения комплекса  $v\text{He}_j$  атомами гелия увеличивается его давление на окружающую решетку и ее искажение вокруг комплекса. По достижении некоторого критического числа атомов гелия на одну вакансию при присоединении следующего атома гелия к комплексу собственный атом выталкивается из решетки в междоузлие  $v\text{He}_j + \text{He} \rightarrow v_2\text{He}_{(j+1)} + i$ . Согласно расчетам, выталкивание собственного атома в междоузлие происходит при 5–20 атомах гелия на вакансию. В дальнейшем процесс выталкивания решеточных атомов в междоузлие, приводящий к увеличению числа вакансий в комплексе, повторяется при пересыщении комплекса атомами гелия  $v_n\text{He}_j + \text{He} \rightarrow v_{(n+1)}\text{He}_{(j+1)} + i$ .

По достижении некоторого критического размера комплекс  $v_n\text{He}_j$  начинает испускать не только междоузельные атомы, но и междоузельные дислокационные петли  $v_n\text{He}_j + \text{He} \rightarrow v_{(n+1)}\text{He}_{(j+1)} + L_l$ , где  $L_l$  – дислокационная петля из  $l$  атомов. Вероятность испускания междоузельных петель и их размер увеличиваются с увеличением размера комплекса.

Степень заполнения пор газом характеризуется отношением числа газовых атомов в поре к числу атомов газа в равновесном газовом пузырьке  $\Gamma$  и параметром  $\eta = 2\gamma/P_g r_v$ , где  $\gamma$  – поверхностная энергия пор;  $P_g$  – давление газа в порах;  $r_v$  – радиус пор. Теоретическая зависимость  $\Gamma(T)$  и  $\eta(T)$  для никеля, облучаемого в реакторе ( $K = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ атом}\cdot\text{с}^{-1}$  и  $K = 3,9 \cdot 10^{-7} \text{ сна}\cdot\text{с}^{-1}$ ), приведена на рис. 3.25. По мере увеличения температуры облучения степень заполнения пор газом вначале уменьшается, имеет минимальное значение при температуре 0,4–0,5  $T_{\text{пл}}$ , а затем вновь увеличивается. Для газовых пузырьков параметр  $\eta \leq 1$ , для преимущественно вакансионных пор  $\eta > 1$ , для условий облучения никеля в термоядерном реакторе  $\eta > 1$  при температурах 0,3–0,5  $T_{\text{пл}}$ . Таким образом, полагаем, что при облучении никеля в термоядерном реакторе в двух температурных интервалах (при температурах ниже 0,3  $T_{\text{пл}}$  и выше 0,5  $T_{\text{пл}}$ ) образуются *газовые пузырьки*, а в промежуточном температурном интервале (0,3–0,5  $T_{\text{пл}}$ ) основным процессом является развитие преимущественно *вакансионной пористости*. В высокотемпературном интервале газовые пузырьки зарождаются и растут за счет термически активируемых процессов объединения мигрирующих вакансий и газовых атомов, а также слияния газовых пузырьков. При высоких температурах облучения рост газовых пузырьков за счет испускания междоузельных атомов и междоузельных петель также происходит, однако не является преобладающим. Четкой границы между температурными интервалами развития вакансионной и газовой пористости нет. Области перекрытия этих температурных интервалов являются температурными интервалами развития двух систем пор.

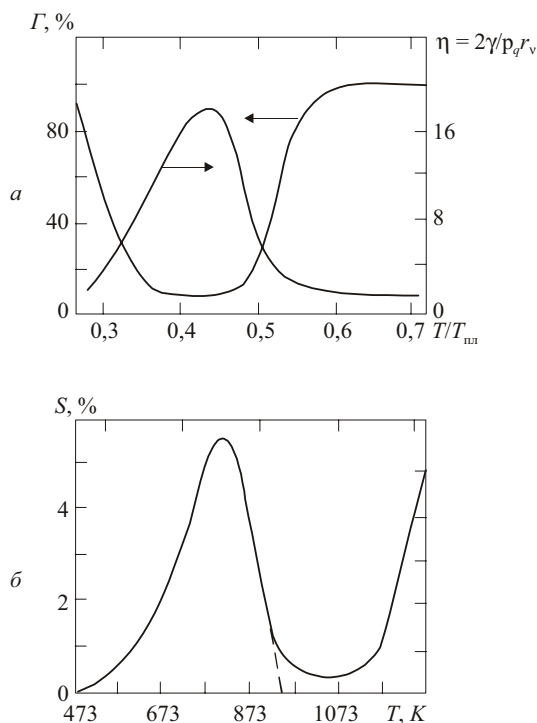


Рис. 3.25. Температурная зависимость степени заполнения пор газом (а) и распухания (б) никеля при  $K = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ атм} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $K = 3,9 \cdot 10^{-7} \text{ сн} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $D = 1 \text{ сн}$  (сплошная линия); без газа (штриховая)

Положение и ширина каждого из температурных интервалов зависят от условий облучения. В частности, температурный интервал развития вакансионной пористости сдвигается в область более высоких температур с увеличением скорости повреждения.

Важным аспектом является *пространственное распределение вакансионной и газовой пористости*. Здесь следует учитывать, что концентрация газа изменяется вдоль проективного пробега (траектории) ионов газа. Последнее связано с изменением природы пор вдоль трека: в начале пробега – пористость вакансионная; в промежуточном интервале – смешанная (две системы); и в конце – газовая. По мере повышения концентрации газа вдоль пробега частиц и перехода от вакансионной пористости к газовой возрастает термическая стабильность пор. Поры в первой

пленке пакета (материал пленок – никель), облученного ионами  $\text{Ag}^+$  (2 МэВ) при 873 К до флюенса  $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , отжигаются полностью при 1173 К, в то время как в пятой пленке, где концентрация аргона на 3–4 порядка больше, чем в первой, поры, стабилизированные аргоном, более устойчивы к отжигу и сохраняются вплоть до предплавильных температур.

При одновременном облучении ионами металла и газа максимум температурной зависимости распухания сдвинут в область более высоких температур по отношению к соответствующему параметру для случая облучения только ионами металла.

Количество и способ введения газов, в частности гелия, влияют на скорости зарождения и роста, тип, состав и пространственное распределение радиационно-стимулированных и радиационно-индуцированных фаз, а также на стабильность выделений, присутствующих в сплавах до облучения. Установлено, что введение газов может вызвать следующие изменения в фазовых превращениях под облучением:

- подавить образование одних фаз и стимулировать зарождение и рост других фаз, не присущих условиям безгазового облучения;
- задержать, замедлить или изменить нормальную последовательность фазовых превращений в течение облучения; изменить состав образующихся фаз;
- вызвать интенсивное растворение выделений, присутствующих в необлученном материале, или, напротив, повысить их стабильность.

Наконец, на развитие пористости влияет *поглощение газов из окружающей среды* при их облучении объектов в «плохом» вакууме и дегазация материалов при их высокотемпературном облучении в высоком вакууме. К резкому уменьшению концентрации пор в стали 316, возникающему при облучении электронным пучком ( $T_{\text{обл}} = 873 \text{ К}$ ), приводит снижение давления в колонне электронного микроскопа от  $6,6 \cdot 10^{-6}$  до  $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ .

**Форма и упорядочение пор.** Поры в облученных металлах часто имеют огранку, зависящую от кристаллического строения металла. В ГЦК-металлах встречаются поры, имеющие форму октаэдра, куба, усеченного октаэдра и усеченного куба, кубооктаэдра (рис. 3.26, *a–d*). Октаэдр огранен плоскостями  $\{111\}$  и усечен по плоскостям  $\{100\}$ . Куб огранен плоскостями  $\{100\}$  и усечен по плоскостям  $\{111\}$ . В ОЦК-металлах поры имеют форму куба, октаэдра и других многогранников, ограненных плоскостями  $\{100\}$  и  $\{110\}$  (рис. 3.26, *e–л*). При огранке куба плоскостями  $\{100\}$  он часто усечен по плоскостям  $\{110\}$ ; при боковой огранке куба плоскостями  $\{110\}$  он может быть усечен по плоскостям  $\{100\}$ . Полиэдрические поры в ГПУ-металлах огранены плоскостями (0001), (01 $\bar{1}$ 0) и (01 $\bar{1}$ 1) (рис. 3.26, *м*).

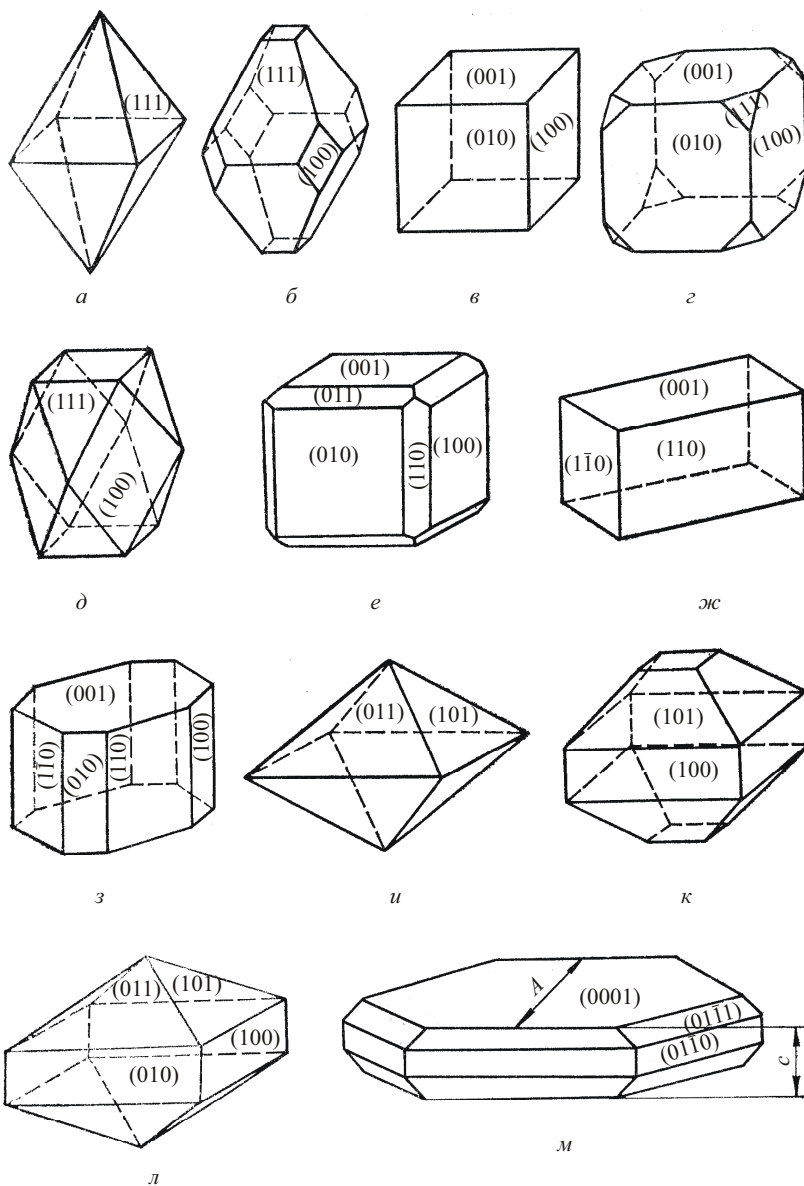


Рис. 3.26. Форма пор в ГЦК-металлах (*a–д*);  
ОЦК-металлах (*е–л*) и ГПУ-металлах (*м*)

Симметрия и ориентация решетки пор в ОЦК- и ГЦК-металлах совпадают с симметрией и ориентацией кристаллической решетки. Тенденция пор к упорядочению с образованием решетки пор наиболее характерна для ОЦК-металлов и сплавов. В ГПУ-металлах образуется слоистая поровая структура, в которой плоскости, усеянные порами, чередуются с областями без пор и отстоят друг от друга на определенном расстоянии. Газовые пузырьки в титане, облученном ионами гелия, образуют ГПУ-решетку.

Во всех металлах, наряду с частными особенностями, развитие упорядоченной структуры пор подчиняется некоторым общим закономерностям. Установлено, что образованию совершенной *решетки пор* предшествует инкубационный период, включающий развитие неупорядоченной и *частично упорядоченной пористости*. Например, до трехмерного пространственного упорядочения поры выстраиваются в ряды; упорядочение пор в отдельных областях происходит до того, как охватывается весь объем. Доза до частичного упорядочения пористости в молибдене, облучаемом в реакторах или на ускорителях тяжелых ионов при температуре  $0,4 T_{пл}$ , составляет 2 сна; при дозе около 10 сна образуется решетка пор, при дальнейшем увеличении дозы возрастает степень ее совершенства.

Симметрия и ориентация решетки пор и основной кристаллической решетки совпадают.

Решетка пор имеет такие дефекты, как краевые дислокации с экстраплоскостями из пор, вакантные позиции и междоузлия, смещения пор из узлов решетки, несколько пор в одном узле решетки, различие в размере пор, составляющих решетку.

Поры в решетке мало различаются размерами. При упорядочении выживают и достигают среднего радиуса  $r_v$  лишь поры, расположенные в узлах решетки. Далее зарождение и рост пор прекращается, отношение  $a_p/r_v$  ( $a_p$  – постоянная решетки пор) является характеристикой материала, мало изменяющейся во всей области формирования решетки пор. Ее значение лежит в пределах от 5 до 15. Термодинамическая устойчивость решетки пор значительно выше, чем неупорядоченно-распределенных пор.

Образование решетки пор коррелирует со скоростью их зарождения. Являясь характерной особенностью эволюции пористости в молибдене и вольфраме – металлах с экстремально высокой скоростью зарождения пор – упорядочение в других металлах происходит эпизодически; ему способствуют введение инертного газа, примесей, предварительное низкотемпературное облучение и другие меры стимуляции процесса зарождения пор. Достаточно высокая концентрация пор – условие, необходимое для их упорядочения.

Упорядоченная структура из пор формируется при температурах облучения в интервале  $T_H^P - T_B^P$ ;  $T_H^P$  – температура начала возникновения упо-

рядочения в распределении пор,  $T_v^p$  – температура разрушения решетки пор. Следовательно, силы, вызывающие упорядочение в поровой структуре, эффективно действуют только в определенном температурном интервале. На рис. 3.27 приведены температурно-дозные интервалы, в которых при ионном и реакторном облучении молибдена наблюдается неупорядоченное (I), частично-упорядоченное (II) и упорядоченное (III) развитие пористости.

Параметр решетки пор и их размер увеличиваются с повышением температуры облучения. Для тугоплавких металлов (ниобий, молибден, вольфрам), нейтронно облученных в реакторе, параметр решетки пор линейно растет с увеличением температуры облучения  $a_p = mT$ , где  $m = 0,032$  нм/К. Однако во всем температурном интервале формирования решетки пор изменение ее параметра с температурой облучения не аппроксимируется линейной зависимостью.

За исключением узкой низкотемпературной области интервала упорядочения пор, отношение параметра решетки пор к их размеру практически не зависит от температуры облучения. От температуры облучения зависит степень совершенства решетки пор при данной дозе. Наибольшего совершенства она достигает при температуре незначительно ниже температуры максимального распухания металла.

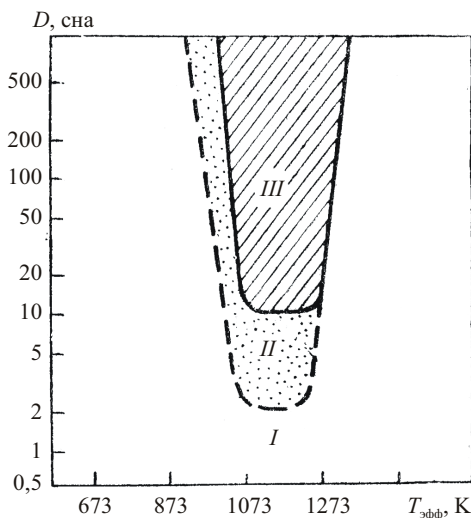


Рис. 3.27. Температурно-дозные интервалы неупорядоченной (I); частично-упорядоченной (II) и упорядоченной (III) пористости в молибдене при скорости повреждения  $10^{-3}$  сна  $\cdot$  с $^{-1}$

При фиксированной температуре облучения параметр решетки пор уменьшается с ростом скорости повреждения.

Тенденция к упорядочению пор повышается с увеличением степени каскадности повреждения. Во многих металлах и сплавах решетка пор образуется при ионном и нейтронном облучениях в результате развития каскадов смещения, и только при наличии примесей внедрения в очень ограниченном круге материалов происходит упорядочение пор при электронном воздействии.

Следует подчеркнуть, что решетка пор дает соответствующие ей рефлексы на электронограмме.

При одновременном со смещением атомов из узлов решетки введении газа происходит упорядочение газовых пузырьков. Наряду с общими закономерностями развития решетки из пор и газовых пузырьков процесс упорядочения газовых пузырьков имеет свои особенности:

- температурный интервал формирования решетки из газовых пузырьков в область низких температур простирается вплоть до комнатной температуры;
- параметр решетки из газовых пузырьков практически не зависит от температуры облучения;
- размер газовых пузырьков и параметр решетки из них значительно меньше, чем соответствующие параметры для пор.

Решетка из газовых пузырьков обычно дает размытое кольцо на электронограмме.

Природа упорядочения пор и газовых пузырьков в облученных материалах связана с широко распространенными в твердых телах механизмами процессов упорядочения: установление периодичности расположения дефектов упаковки, антифазных границ, плоскостей скольжения, двойников и выделений; образование решетки из вакансий и междоузельных атомов в упорядоченных сплавах; упорядочение атомов при кристаллизации.

В основе упорядочения или усиления тенденции к упорядочению пор (газовых и пузырьковых) могут лежать процессы, обусловленные стремлением системы к минимуму энергии, эффектами анизотропии, некоторыми неравновесными процессами. Эффективность действия различных механизмов упорядочения пор зависит от условий облучения и свойств материала. Сегрегация примесей у поверхности пор усиливает тенденцию к упорядочению за счет эффектов упругой анизотропии. В этом случае условие стабильности в поровой структуре определялось нами из ус-

условия минимума энергии их упругого взаимодействия, из которого следует, что в зависимости от расстояния между порами они либо притягиваются, либо отталкиваются. Притягиваются поры, отстоящие на большом расстоянии друг от друга, в то время как близко расположенные – отталкиваются. Любое изменение в микроструктуре материала, приводящее к нарушению равновесия в системе стоки – точечные дефекты, вызывает периодичность в распределении точечных дефектов с характерной для этого состояния длиной волны. Можно предположить, что преобладающий механизм упорядочения зависит от условий его реализации. Однако в основе большинства известных на сегодняшний день случаев упорядочения пор лежит единый процесс (или единая комбинация процессов, допустим, стремление системы к минимальной энергии, усиленное эффектами анизотропии), о чем свидетельствует наличие целого ряда общих закономерностей развития упорядоченной поровой структуры. Все остальные механизмы только усиливают или ослабляют его действие.

### 3.5. БЛИСТЕРИНГ И ФЛЕКИНГ

При бомбардировке поверхности металлов ионами слабо растворимых в них газов ( $H^+$ ,  $D^+$ ,  $T^+$ ,  $He^+$ ,  $Ne^+$ ,  $Ar^+$  и др.) с энергиями от нескольких кэВ до нескольких МэВ происходит накопление этих атомов в приповерхностном слое и при достижении больших концентраций ( $\sim 10\text{--}50$  ат % в области проективного пробега  $R_p$ ) внедренных атомов газа – отрыв участков этого приповерхностного слоя. В результате на поверхности идет процесс *образования вздутий (блистеринг)*, имеющих правильную, куполообразную форму (рис. 3.28, а), или – *отшелушивание (флекинг) слоев* неправильной формы (рис. 3.28, б); в ряде случаев происходит отделение от матрицы сплошной пленки облучаемого участка. Сами же вздутия обычно называются *блистерами*. Возникновение одной из приведенных на рис. 3.28 структур зависит от характера исходной обработки сплава (высокотемпературный отжиг, холодная прокатка, другие типы деформаций), флюенса ионов, температуры мишени при облучении, кристаллографической ориентации поверхности относительно пучка ионов, плотности ионного тока. Процессы блистеринга и флекинга происходят при дозах облучения, превышающих критическую величину  $D_{кр}$ , зависящую от температуры облучения, типа и энергии ионов. Как правило, блистеринг начинается с температур жидкого азота.

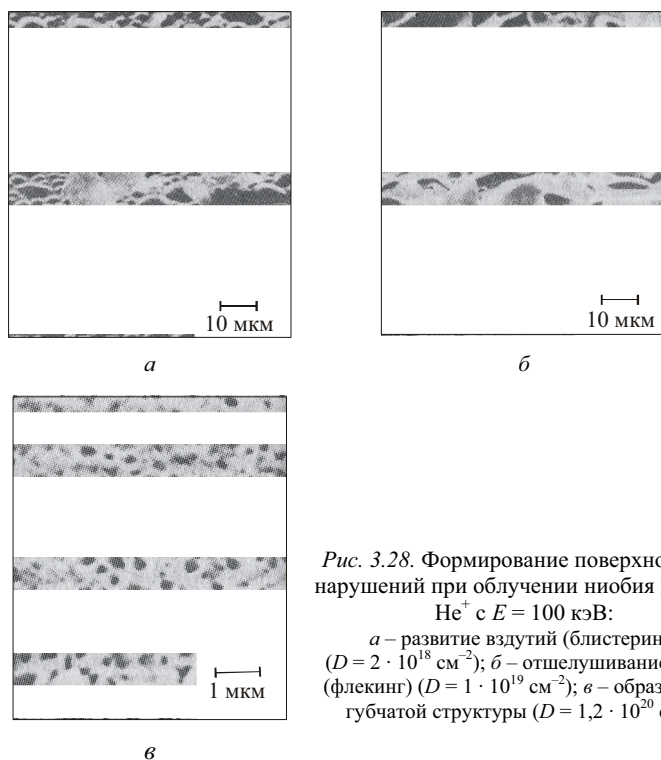


Рис. 3.28. Формирование поверхностных нарушений при облучении ниобия ионами  $\text{He}^+$  с  $E = 100$  кэВ:

$a$  – развитие вздутий (блистеринг) ( $D = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ );  $б$  – отшелушивание слоев (флекинг) ( $D = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ );  $в$  – образование губчатой структуры ( $D = 1,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ )

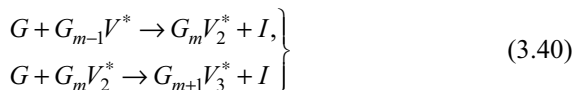
При облучении металлов ионами гелия до  $D \approx 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$  в поверхностном слое образуются и накапливаются точечные дефекты и малые комплексы типа  $\text{He}_m V_n^*$  (где  $V^*$  – вакансии). В этом интервале интегральные сжимающие напряжения, обусловленные распуханием облученного слоя, линейно растут с дозой ионов. Дозам от  $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$  соответствуют образование гелиевых пузырьков, их рост, миграция и формирование решетки пузырьков. Скорость роста напряжений на этой стадии существенно ниже, чем на первой ( $D = 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ). Критическая доза блистерообразования  $D_{\text{кр}} \approx (2-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

Снижение величины интегральных сжимающих напряжений на этой стадии, вероятнее всего, происходит из-за коалесценции гелиевых пузырьков, образования блистеров на поверхности материала и их разрушения.

В диапазоне температур  $(0,1-0,3)T_{\text{пл}}$  обычно наблюдается флекинг. В том случае, когда температура облучения  $T \geq 0,6 T_{\text{пл}}$  при достижении не-

которой критической дозы  $\approx 10^{20} \text{ см}^{-2}$  (рис. 3.28, в), возникает *губчатая структура поверхности*. В диапазоне температур, характерных для блистеринга, облучение поверхности материала после достижения критической дозы приводит к росту плотности блистеров, а затем к отрыву крышек блистеров от матрицы. На участках поверхности, где произошел отрыв крышек, возникает новое поколение блистеров. Число поколений ограничено и увеличивается с ростом энергии бомбардирующих ионов. Так, например, при энергии ионов  $E = 100 \text{ кэВ}$  возникает до шести поколений блистеров. После образования последнего поколения дальнейшее ионное облучение приводит к созданию губчатой структуры. Развитая поверхность такой структуры является эффективным стоком создаваемых дефектов. Поэтому система оказывается стабильной и в дальнейшем уже не подвержена блистерингу. В случае облучения ионами водорода критические дозы для указанных процессов приблизительно на порядок выше. Диаметр блистеров растет с энергией ионов, толщина крышек блистеров при  $E < 40 \text{ кэВ}$  составляет  $(2-3)R_p$ , а при более высоких энергиях приблизительно соответствует  $R_p$ . Оценки коэффициента эрозии материалов за счет блистеринга дают величину от 0,1 до 3 атом/ион.

При температурах, равных или меньше  $0,3 T_{пл}$ , вакансии оказываются неподвижными, в то время как междоузельные атомы газа (МАГ) с малым атомным размером (например, гелий) и собственные междоузельные атомы (СМА) являются подвижными дефектами. Обычно энергия миграции СМА меньше, чем МАГ. Тогда возможный механизм образования пузырей может быть описан следующим образом: 1) вакансии могут захватывать МАГ и образовывать комплексы:  $GV^*$ ,  $G_2V^*$ , ...,  $G_mV^*$  (где  $G$  – атом газа), содержащие до  $m$  атомов газа на вакансию. Комплекс  $G_mV^*$  переходит в  $G_mV_2^*$  при создании свободного подвижного СМА. Этот процесс повторяется спонтанно в соответствии с уравнением реакций



и т. д., где  $I$  – собственный междоузельный атом. Когда вакансионный кластер, наполненный газом (пузырь), достигает определенного размера, энергетически более выгодной может оказаться генерация *дислокационной петли междоузельного типа* (ДПМТ), чем серии одиночных междоузельных атомов.

Механизм роста кластера путем эмиссии СМА эффективен только тогда, когда давление газа внутри кластера превышает так называемое пороговое давление  $P_l$ , требуемое для перемещения атома металла в междоузлия:

$$P_l = E_l^f / \Omega, \quad (3.41)$$

где  $E_l^f$  – энергия образования СМА;  $\Omega$  – атомный объем металла. Согласно выражению (3.41), пороговое давление составляет  $\approx 10^5$  МПа. Когда число вакансий в газовой-вакансионном кластере (пузыре) по указанному механизму достигает определенного значения  $N_n$ , генерация ДПМТ, а не эмиссия одиночного междоузельного атома становится энергетически более выгодной. Пороговое давление внутри кластера, требуемое для образования ДПМТ, уменьшается по мере роста радиуса кластера  $r$ :

$$P_n = (2\gamma + \mu b) / r, \quad (3.42)$$

где  $\gamma$  – поверхностная энергия на единицу площади;  $\mu$  – модуль сдвига металла;  $b$  – длина вектора Бюргерса для петли. Пороговое число вакансий в пузырьре  $N_n$  изменяется обычно от 25 до 100. По мере роста пузыря формируемые ДПМТ увеличиваются в размере путем агломерации и пересечений друг с другом. В конце концов это приводит к образованию дислокационной сетки. Определенный вклад в рост пузырей может давать также и механизм эмиссии одиночных СМА, которые затем мигрируют на поверхность или поглощаются на дислокациях.

При  $T > 0,5 T_{пл}$  появляются дополнительные *тепловые вакансии*, которые благодаря своей высокой подвижности могут захватываться малыми газовыми кластерами. С увеличением числа захваченных вакансий давление внутри пузырей начинает релаксировать вплоть до достижения равновесного радиуса пузырей  $r$ . Этот радиус определяется из условия равенства внутреннего давления газа  $P_p$  поверхностному натяжению  $2\gamma/r$ :

$$P_p = 2\gamma / r. \quad (3.43)$$

Выражение (3.43) свидетельствует о том, что давление газа уменьшается по мере роста пузыря. Границы зерен и дислокаций, а также некогерентных двойников являются наиболее предпочтительными местами зарождения пузырей. Кинетика роста пузырей при таких температурах может быть описана выражением

$$dr/dt = (D_0/r) \exp(-Q/kT) [1 - \exp(2\gamma/r - P)\Omega/kT], \quad (3.44)$$

где  $Q$  – энергия активации самодиффузии.

Пузыри могут расти также за счет миграции и коалесценции с другими пузырями, а также за счет поглощения (вытягивания) атомов газа и вакансий из меньших пузырей.

До сих пор остаются недостаточно ясными механизмы вспучивания поверхности и отрыва пленки от подложки, образующей затем *крышку*

*блистера*. Известны два фактора, определяющие отрыв участка пленки и возникновение купола блистера: давление газа, выделяющегося в возникшую полость, и поперечные напряжения, создаваемые слоем внедренного газа. Непонятным остается вопрос о природе «толчка», определяющего момент отрыва будущей крышки блистера от подложки. В настоящее время имеются три модели для описания последней стадии в формировании блистеров. Одна из них базируется на представлениях о коалесценции газовых пузырьков и возникновении избыточного газового давления в полостях, образующихся по различным механизмам; вторая – на возникновении больших поперечных напряжений в имплантированном слое; третья – на сильной зависимости коэффициентов диффузии атомов газа или их комплексов с вакансиями от концентрации таких атомов и возможности спонтанного истечения их из решетки в пузыри при достижении критической концентрации. Это приводит к ускоренному росту пузырьков и образованию блистеров.

### 3.6. РАСПЫЛЕНИЕ

Бомбардировка поверхности твердого тела ионами с достаточно высокой энергией сопровождается эмиссией частиц вещества мишени в вакуум, т. е. *распылением мишени*.

Рассмотрим только *физическое распыление*, пренебрегая химическим взаимодействием падающих частиц с атомами мишени.

Эффективность распыления принято характеризовать *коэффициентом распыления*  $S$ . Естественно, что  $S$  как величина среднестатистическая может выражаться нецелым числом. Следует сразу же оговориться, что при распылении частицы могут покидать поверхность в разных зарядовых состояниях – нейтральном, положительно и отрицательно заряженном. В двух последних случаях мы имеем дело соответственно с положительной и отрицательной ионно-ионными эмиссиями.

Очевидно, что физическое распыление является результатом передачи атомам мишени кинетической энергии, вносимой первичным бомбардирующим ионом. Для того чтобы атом покинул поверхность твердого тела, эта энергия должна превышать энергию связи атома с ним. Естественным результатом такого подхода является введение понятия *пороговой энергии распыления*  $E_s$ . Если энергия налетающей частицы  $E_1 < E_s$ , то атому мишени не может быть сообщена энергия, большая энергии связи, и распыления не происходит. При  $E_1 \geq E_s$  с ростом энергии  $E_1$  увеличивается количество атомов в поверхностных слоях мишени, которым в ре-

результате торможения первичного иона будет передана энергия, большая энергии связи. Таким образом, рост  $E_1$  в припороговой области энергий должен сопровождаться быстрым увеличением  $S$ . Обычно энергия порога распыления  $E_s$  для разных комбинаций ион – твердое тело составляет 10–30 эВ. Следует иметь в виду, однако, что понятие пороговой энергии распыления удобно вводить для идеализированной модели твердого тела. Для реальных твердотельных мишеней из-за наличия ступенек атомного размера на поверхности, адсорбированных или примесных атомов, различных дефектов структуры, например дислокаций, характерно не одно дискретное значение энергии связи, а некоторое распределение по энергиям. Вследствие этого, а также из-за теплового движения атомов поверхностного слоя четко выраженного энергетического порога распыления в экспериментах наблюдать не удастся.

Передача атомам мишени энергии и импульса, необходимых для того, чтобы они покинули твердое тело и вышли в вакуум, может осуществляться разными путями. На рис. 3.29, *а* показан механизм распыления рикошетом, когда атом отдачи, получивший энергию от первичного иона, столкнувшись с другим атомом мишени, сразу же рикошетом вылетает в вакуум. Схема на рис. 3.29, *б* соответствует распылению атомов отдачи, получивших энергию непосредственно от первичного иона. До выхода в вакуум атом претерпевает серию последовательных столкновений, при каждом из которых уменьшается его энергия и изменяется направление движения. Наконец, на рис. 3.29, *в* показан каскад столкновений, рожденный первичным ионом. В результате передачи энергии от первоначально смещенных атомов к другим атомам мишени и далее происходит ее распыление. Рис. 3.29, *а* и 3.29, *б* соответствуют быстрым процессам, для которых характерны значения времени  $t \sim 10^{-15} \div 10^{-14}$  с, а рис. 3.29, *в* – медленным процессам с  $t \sim 10^{-14} \div 10^{-12}$  с. Кроме этих процессов вклад в распыление могут давать также фокусированные столкновения.

Очевидно, что эмиссия атомов при бомбардировке ионами может быть также обусловлена их термическим испарением из области теплового пика. Характерное время этого процесса лежит в интервале  $10^{-12} \div 10^{-10}$  с.

В предположении, что именно представленные на рис. 3.29 процессы определяют распыление твердых тел ионами, П. Зигмунд разработал теорию катодного распыления аморфных и поликристаллических материалов, наилучшим образом описывающую экспериментально наблюдаемые закономерности этого явления. Согласно этой теории, коэффициент распыления  $S$  прямо пропорционален *сечению упругого торможения*  $S_n$  при  $E = E_1$  и обратно пропорционален энергии *связи атомов* на поверхно-

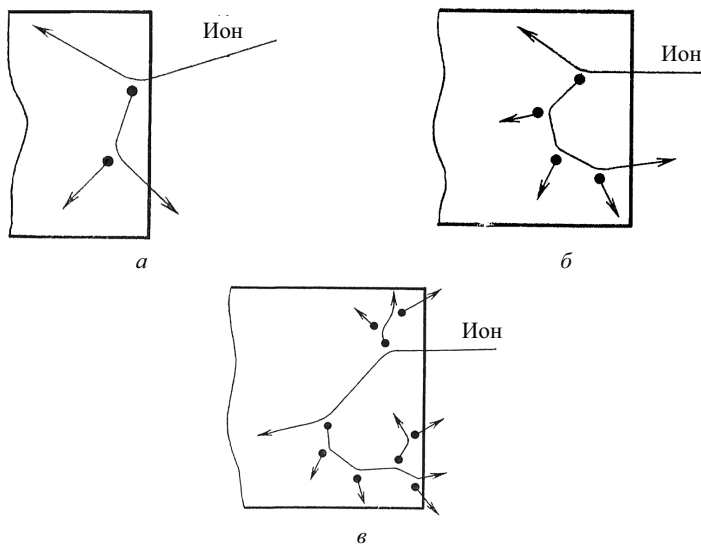


Рис. 3.29. Схемы столкновений, приводящих к распылению:  
 а – вылет рикошетом; б – выход первично смещенных атомов отдачи;  
 в – выбивание атомов в каскаде столкновений

сти –  $E_b$ . В области энергий ионов  $E_1 \geq 1$  кэВ эта зависимость с достаточной точностью описывается формулой

$$S(0) = 4,2 \cdot 10^{14} \alpha_s S_n / E_b.$$

Здесь  $E_b$  выражено в эВ;  $S_n$  – в эВ · см<sup>2</sup>;  $4,2 \cdot 10^{14}$  – множитель, имеющий размерность см<sup>-2</sup>;  $\alpha_s$  – безразмерный коэффициент, характеризующий эффективность передачи энергии, который зависит от отношения масс взаимодействующих частиц и слабо изменяется с энергией первичных ионов. Для интервала, где безразмерная энергия первичных ионов  $\varepsilon_1 < 2$ , функция  $\alpha_s(M_2/M_1)$  при нормальном падении пучка ионов (угол, отсчитываемый от нормали к поверхности,  $\vartheta = 0^\circ$ ) показана на рис. 3.30, а. Рост  $\alpha_s$  с повышением  $M_2/M_1$  является следствием увеличения вероятности рассеяния первичного иона на большие углы, в результате чего часть каскадов столкновений оказывается сконцентрированной вблизи поверхности. При  $M_2/M_1 < 1$  ион движется практически по прямой линии и большинство столкновений в каскадах происходит уже далеко от поверхности, откуда выход атомов в вакуум затруднен.

Значения энергии  $E_b$  связи атомов на поверхности для различных материалов обычно лежат в интервале 2–8 эВ. Они несколько меньше, чем значения соответствующих величин в объеме, так как прочность закрепле-

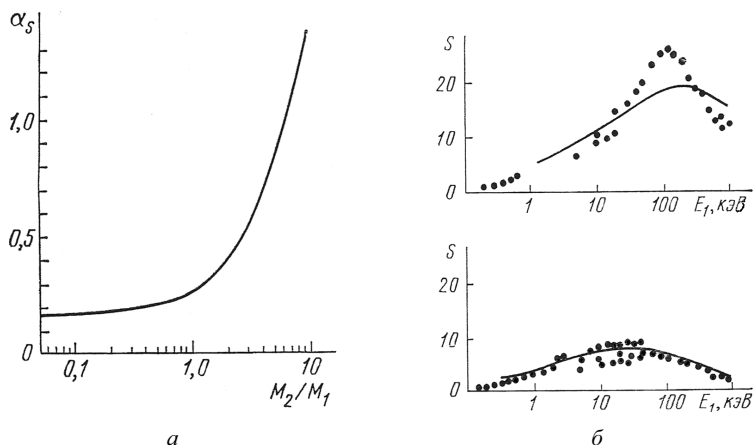


Рис. 3.30. Усредненная зависимость  $\alpha_s$  от отношения масс атома мишени и иона, рассчитанная для потенциалов  $V(r) \sim r^{-2}$  и  $V(r) \sim r^{-3}$  (а) и зависимости  $S(E_1)$  для меди, облученной ионами  $\text{Xe}^+$  и  $\text{Ag}^+$  (б)

ния атома в узле решетки зависит от числа связей, а на поверхности часть из них оборвана. Иными словами, в общем случае  $E_b$  меньше *пороговой энергии смещения*  $E_d$ , характеризующей образование радиационных дефектов в объеме. С другой стороны, поскольку распыление является неравновесным процессом, значения энергии  $E_b$  могут несколько превышать значения *энергии сублимации*.

На рис. 3.30, б показаны зависимости коэффициента распыления меди от энергии ионов ксенона и аргона. Общий вид функции  $S(E_1)$  (рост при низких энергиях, наличие максимума и спад при больших энергиях) отражает характер изменения с энергией сечения упругого торможения  $S_n$ .

Толщина слоя, из которого в вакуум выходит основное количество распыленных атомов, обычно составляет 1–2 нм, что, как правило, значительно меньше глубины проникновения ионов. Из-за этого коэффициент распыления зависит от угла падения ионов  $\vartheta$ , отсчитываемого от нормали к поверхности. В первом приближении можно считать, что путь, проходимый ионом в активном слое – поставщике распыленных атомов, пропорционален  $1/\cos \vartheta$ . Энергия, рассеиваемая в этом слое, а следовательно, и коэффициент распыления  $S$  изменяются примерно по такому же закону. Количественный расчет в рамках теории П. Зигмунда приводит к выражению

$$S(\vartheta) = S(0)/(\cos \vartheta)^f,$$

где  $S(0)$  – коэффициент распыления при  $\vartheta = 0$ ;  $f$  – фактор, определяемый соотношением масс сталкивающихся частиц (для  $M_1 \geq M_2$   $f \approx 1,7$ ; для  $M_1 \ll M_2$   $f \approx 1,0$ ).

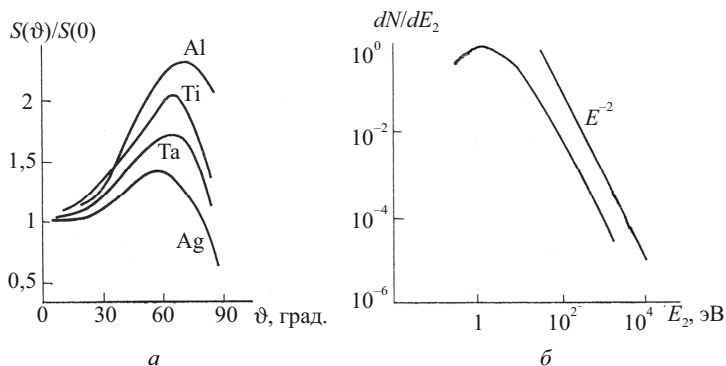


Рис. 3.31. Угловые зависимости коэффициентов  
распыления поликристаллических образцов  
ионами  $\text{Ar}^+$  с  $E_1 = 1$  кэВ

Заметим, что при наклонном падении ионов на мишень в дополнение к столкновениям, изображенным на рис. 3.29, становятся возможными такие соударения, когда ион сразу же выбивает атом в вакуум.

Экспериментальные угловые зависимости коэффициентов распыления поликристаллических образцов приведены на рис. 3.31. При углах падения, больших некоторого критического  $\vartheta_{\text{max}}$ , происходит уменьшение коэффициента распыления, что обусловлено увеличением с ростом  $\vartheta$  количества отраженных от поверхности мишени первичных ионов и их «выходом из игры» до развития полного каскада столкновений.

Коэффициенты распыления нейтронами исследованы очень плохо, поскольку возможные в экспериментах дозы нейтронного облучения еще довольно низки. Немногочисленные измеренные коэффициенты распыления по порядку величины равны  $10^{-5}$  атом/нейтрон (в прямом направлении), что удовлетворительно согласуется с расчетами по каскадной теории. Несколько лучше исследована эмиссия с поверхности радиоактивных первично выбитых атомов, поскольку такие атомы гораздо легче регистрировать.

Распыление нейтронами представляет некоторый интерес в исследованиях по управляемому термоядерному синтезу в связи с тем, что распыленные атомы стенки могут попадать в качестве примеси в плазму. Эмиссия радиоактивных первично выбитых атомов на установке с большими потоками высокоэнергетических нейтронов может приводить к радиоактивному заражению жидкости, применяемой для охлаждения.

### 3.7. ТРЕКООБРАЗОВАНИЕ

Для быстрых ионов с кинетической энергией  $E \geq 1 \text{ МэВ} \cdot \text{а. е. м.}^{-1}$  интенсивность выделения энергии в электронную подсистему  $(dE/dx)_e$  в  $10^3$ – $10^4$  раз превышает выделение энергии в ядерную подсистему твердого тела  $(dE/dx)_n$ . Например,  $(dE/dx)_e$  составляет 20–30 кэВ  $\cdot \text{нм}^{-1}$  для тяжелых ионов масс  $\approx 100 \text{ а. е. м.}$  и  $E \approx 1 \text{ МэВ} \cdot \text{а. е. м.}^{-1}$ . Высокая скорость выделения энергии в электронную подсистему усиливает роль электронных возбуждений в генерации дефектов структуры, вызывает интенсивное неупругое распыление материалов и инициирует ряд специфических эффектов, таких как формирование треков, локальное плавление, аморфизация, создание необычных фаз (фазы высокого давления, фуллерены, нанотрубки). Наиболее важным и интересным результатом прохождения высокоэнергетических ионов в твердых телах является формирование специфических *пространственно распространенных макродефектов – треков*. В англоязычной литературе такие дефекты называют «*latent tracks*».

**Металлы.** Установлено, что электронные возбуждения высокой плотности вызывают образование дефектов в некоторых кристаллических металлах. Например, исследование титана, облученного ионами  $\text{Pb}^+$  с  $E = 1$ – $5 \text{ ГэВ}$ , с помощью электронного микроскопа просвечивающего типа выявило формирование *плотных агломераций кластеров дефектов*, ориентированных вдоль направления пучка ионов. Величина сечения дефектообразования  $\sigma$ , полученная экспериментально по измерениям электросопротивления при криогенных температурах, была значительно больше теоретической оценки  $\sigma_{\text{calc}}$ , полученной при учете только упругих смещений атомов матрицы. Эффективность дефектообразования  $\xi$  определяется как  $\xi = \sigma/\sigma_{\text{calc}}$ . Так, для Ti, облученного ионами  $\text{Pb}^+$  с  $E = 4,484 \text{ ГэВ}$ ,  $\xi$  достигает 21,5, а для сплава  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ , облученного ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E = 445 \text{ МэВ}$ ,  $\xi = 22,8$ .

Подтверждением особой пространственной локализации нарушений является аморфизация металлических сплавов в индивидуальной трековой области около траектории иона. Исследования облученных сплавов  $\text{NiZr}_2$  позволили непосредственно измерить средний диаметр трека ( $\approx 4 \text{ нм}$ ). Первоначальная вытянутая *каплеобразная* форма треков с ростом  $(dE/dx)_e$  постепенно переходит в непрерывную *цилиндрическую*.

В металлах электронные возбуждения вызывают образование нарушений только при очень высокой плотности энергии, выделяемой в электронную подсистему. Например, *прерывистые* треки формируются в  $\text{NiZr}_2$ , когда скорость выделения энергии в ответ на электронные возбуждения превышает  $40 \text{ кэВ} \cdot \text{нм}^{-1}$ , в то время как типичные пороговые значения  $(dE/dx)_e$  для образования треков в изоляторах приблизительно на порядок меньше. Чтобы в полной мере рассмотреть проблему формирования де-

фектов в металлах за счет электронных возбуждений, необходимо вначале выделить основные процессы: релаксацию сильного электронного возбуждения с передачей части энергии в атомную подсистему и последующую термализацию возмущенных атомов с передачей избытка энергии в окружающую матрицу.

Первый процесс определяется типом материала (металл, полупроводник или диэлектрик), концентрацией электронов в зоне проводимости (на уровне Ферми) и их подвижностью. Транспорт энергии из электронной в атомную подсистему также зависит от типа материала, его структурных особенностей (массив, тонкая пленка, размер зерен в поликристаллах, концентрация и тип примесей и т. д.). Процесс термализации и структурные особенности области после «остывания», как и при низкоэнергетической имплантации, зависят от типа материала, типа кристаллической решетки, соотношения объемов материала в жидкой и твердой фазах, наличия аллотропных форм. Для оценки процессов передачи энергии от электронов к решетке и диссипации локальной запасенной решеточной энергии обычно используют подход, учитывающий электрон-электронные и электрон-фононные взаимодействия.

Существует несколько механизмов образования треков:

1) механизм так называемого *кулоновского взрыва*, который эффективен, когда скорость ионов становится близкой к скорости электронов  $K$ -оболочки атомов мишени. Он может быть ответственным за образование треков в легких мишенях (LiF, пластмасса, алмаз, кубический нитрид бора и др.). Движущийся ион создает в мишени цилиндрическую высокоионизованную среду, которая нестабильна из-за кулоновского расталкивания между электростатическими зарядами одного знака (ионные остовы). На основе этого механизма сформулировано несколько родственных моделей: плазменного ядра трековой области, ударных волн и модифицированного потенциала решетки;

2) высокая плотность ионизации приводит к значительному *снижению пороговой энергии смещения* атомов из узлов решетки  $E_d$ . Низкие значения  $E_d$  увеличивают вероятность смещения тех матричных атомов, которые получают малое количество упругой энергии от движущегося иона;

3) в рамках механизма *термического пика* считается, что энергия от возбуждаемой электронной подсистемы передается в решетку через электрон-фононные взаимодействия.

Впервые треки в металлических массивных материалах наблюдались в интерметаллических сплавах (аморфные области). К первому классу относятся сложные по составу материалы, которые легко аморфизуются за счет упругих столкновений при их облучении низкоэнергетическими ионами или электронами и характеризуются низкой локальной кристаллографической симметрией. Среди них такие, как  $\text{NiZr}_2$ ,  $\text{NiTi}$  и  $\text{Ni}_3\text{B}$ , имеют особую

практическую значимость. В отличие от  $\text{Ni}_3\text{B}$  и  $\text{NiZr}_2$ , которые имеют соответственно орторомбическую и тетрагональную кристаллические структуры во всем температурном диапазоне,  $\text{NiTi}$  претерпевает мартенситное превращение при температуре, близкой к 300 К, находится в кубической (высокотемпературной) В2-фазе при  $T > 300$  К и в моноклинной (низкотемпературной) – при температуре ниже фазового перехода.

Второй класс состоит из материалов, характеризующихся высокой локальной симметрией ( $\text{Li}_2$ -кристаллографические структуры). Он включает в себя сплав  $\text{Zr}_3\text{Al}$ , который достаточно трудно аморфизовать за счет упругих столкновений, и  $\text{Cu}_3\text{Al}$ , который никогда не аморфизуется, но может претерпевать химическое разупорядочение при низкотемпературном облучении в режиме упругих столкновений.

В сплаве  $\text{NiTi}$  чувствительность кубической и моноклинной фаз к электронным возбуждениям различна. Выше порогового значения  $(dE/dx)_e \approx 48$  кэВ  $\cdot$  нм $^{-1}$  треки в этом сплаве наблюдаются только в тех областях образца, которые были в моноклинной фазе в процессе облучения. На рис. 3.32 представлена электронная микрофотография образца, в котором при облучении присутствовали обе фазы. Треки видны в моноклинной прослойке и отсутствуют в окружающей кубической матрице. Треки, созданные в низкотемпературной фазе, четко выявляются, имеют диаметр 12 нм и представляют собой гомогенно нарушенные цилиндрические области. Они аморфны по данным электронной дифракции и остаются стабильными при переходе образца обратно в кубическую структурную модификацию при температуре сплава 300 К.

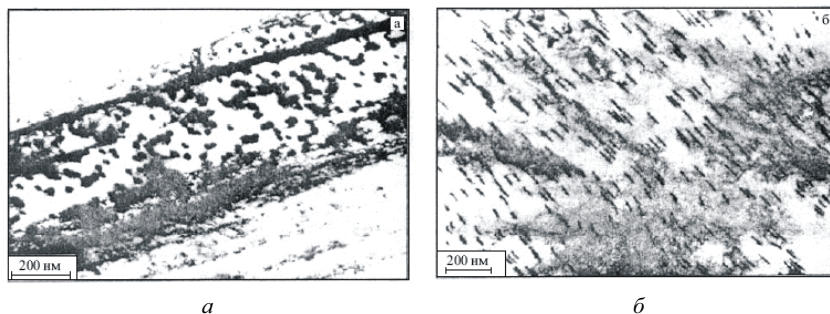


Рис. 3.32. Светлопольные электронные микрофотографии:  
*a* – образца  $\text{NiTi}$ , облученного при  $T = 300$  К ионами свинца с  $E = 0,84$  ГэВ,  $(dE/dx)_e \approx 52$  кэВ  $\cdot$  нм $^{-1}$  и дозой  $10^{11}$  см $^{-2}$ ; *б* – моноклинного образца  $\text{NiTi}$ , облученного при  $T = 80$  К ионами урана с  $E = 0,76$  ГэВ,  $(dE/dx)_e \approx 57$  кэВ  $\cdot$  нм $^{-1}$  и дозой  $5 \cdot 10^{10}$  см $^{-2}$  (снимок получен при  $T = 300$  К).

Скрытые треки на рисунке *a* видны только в моноклинной решетке, но не в окружающей матрице, которая была в кубической фазе в течение облучения

**Полупроводники.** Условия формирования треков и их внутренняя структура (фазовый состав) в металлах и полупроводниках сильно различаются. Наиболее обстоятельные и широкие исследования трекообразования в полупроводниках  $A_3B_5$  выполнены в случае облучения монокристаллов InP высокоэнергетическими ионами  $He^+$  и  $Kr^+$ . Детальные исследования методом просвечивающей электронной микроскопии поперечного сечения кристаллического InP, облученного ионами  $He^+$  с  $E = 250$  МэВ и флюенсом  $7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  при комнатной температуре, выявили (рис. 3.33) следующие основные характерные черты в распределении нарушений по глубине кристалла. В результате облучения ксеноном в InP создаются две базовые зоны нарушений. Первая зона формируется на глубине между 19 и 21 мкм и представляет собой слой сильно нарушенного InP, состоящий из аморфных и кристаллических областей и по положению совпадающий с максимумом упруго выделенной энергии. Вторая приповерхностная зона до глубины около 10 мкм содержит скрытые треки с диаметром от 7 до 15 нм. Треки представляют собой непрерывные прямые цилиндры длиной в несколько микрон или вытянутые дефекты, похожие на цепочку жемчужин, расположенные вдоль траектории ионов на глубинах от 35 до 100 нм и от 7 до 10 мкм. Полученные данные описываются моделью трекообразования в InP, базирующейся на приближении термопиков и предполагающей плавление материала вокруг траектории иона до глубин, на которых электронные потери энергии превышают критическое значение  $(dE/dx)_{c.th.}$ . Критические потери энергии зависят от материала мишени (а также от степени совершенства кристаллической структуры) и отражают эффективность механизма, который преобразует энергию электронных возбуждений в движение атомов, по сравнению с эффективностью конкурирующих механизмов, ответственных за диссипации энергии возбуждений. Показано, что критическое значение электронных потерь энергии для трекообразования в кристаллическом InP составляет  $\approx 13 \text{ кэВ} \cdot \text{нм}^{-1}$ .

Особенности процесса затвердевания расплава, создаваемого вокруг траектории иона, предлагают рассматривать в качестве второго критерия трекообразования. Расплавление трека сопровождается быстрым охлаждением и *ресолидификацией* окружающей матрицы. В исходном образце расплавленные ядра окружены совершенным кристаллом, и в течение процесса закалки термопика должна происходить эпитаксиальная рекристаллизация. Однако рекристаллизованная область не совсем совершенна, в ней остается определенное число точечных дефектов и комплексов дефектов. Когда на кристалл падают последующие ионы, эпитаксиальная рекристаллизация трековых областей может не достигаться, так как ок-

ружающий кристалл уже не совершенен. При дальнейшем облучении скорость рекристаллизации может стать значительно меньшей, чем скорость затвердевания, что приводит к «замораживанию» достаточно непрерывного аморфного трека.

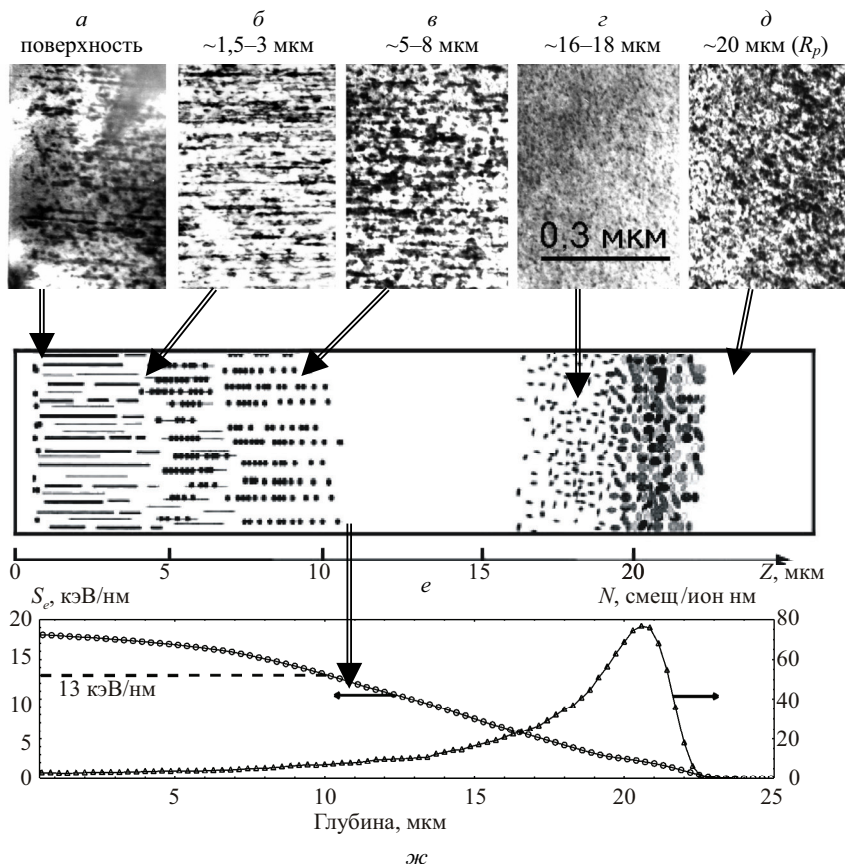


Рис. 3.33. Светлополюсные электронные фотографии структуры InP (указаны сверху), полученные в поперечном сечении одного образца на различной глубине от поверхности (а-д). Кристалл InP был имплантирован ионами  $\text{Xe}^+$  с энергией 250 МэВ до дозы  $7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Соответствующее схематическое изображение распределения дефектов по глубине, воссозданное по данным электронно-микроскопических исследований (е). Профили распределения по глубине:  $S_e$  – энергия, выделенная в электронную подсистему;  $N$  – количества атомов, смещенных ионом  $\text{Xe}^+$  на 1 нм длины пути за счет ядерных потерь энергии (жс). Получены из расчетов TRIM-95

Процессы трекообразования при облучении материалов высокоэнергетическими ионами способствуют образованию *дискретных прерывистых треков*, геометрия которых изменяется от квазинепрерывной до бусинкообразной по мере прохождения иона в глубь мишени (см. рис. 3.33). Для интерпретации этих данных привлекаются различные механизмы. Предполагается, что треки образуются преимущественно за счет процесса ионизации внутренних оболочек атомов тормозящей среды, который сопровождается интенсивным образованием низкоэнергетических  $\delta$ -электронов. Считается, что дискретность треков является следствием *дискретности процесса ионизации внутренних электронных оболочек*. При этом отмечается, что только малая часть энергии иона может быть высвобождена в результате ионизации внутренних оболочек атомов тормозящей среды. Предполагают, что главным «топливом» для трекообразования является *непрерывное выделение энергии ионов в электронную подсистему твердого тела*. Кроме того, на тех участках траектории иона в мишени, где ионизация внутренних электронных оболочек отсутствует, треки вообще не образуются.

Второй подход, относящийся к структуре треков, связывается с дискретностью формирования потока электронов вдоль пути иона, что обусловлено действием закона сохранения импульса.

Третий подход связан с предположением о том, что среднее число наблюдаемых в треке дефектов напрямую связано с флуктуацией в плотности ионизации, а не с ее средним значением. Однако, как и в других указанных выше подходах, здесь не рассматриваются первичные процессы, связанные со статистическими флуктуациями зарядового состояния движущихся в твердом теле ионов за счет процессов «обдирки» и захвата электронов. Именно *флуктуации зарядового состояния* иона могут приводить к значительному изменению выделяемых в электронную подсистему потерь энергии на определенных участках траектории иона. Роль этих процессов становится заметной, когда энергия движущегося иона близка к энергии, которой соответствуют пороговые значения средних потерь энергии  $(dE/dx)_{e,th}$  для образования трека.

Таким образом, наблюдаемые в экспериментах прерывистые треки могут быть обусловлены статистическими флуктуациями в процессах перезарядки с потерей ионом одного или нескольких электронов, когда величина  $(dE/dx)_e$  становится на определенном отрезке пути иона больше, чем  $(dE/dx)_{e,th}$  для трекообразования. Средний путь пробега иона до изменения зарядового состояния будет определять длину дефектной области в прерывистом треке и расстояние между такими дефектами, а диаметр и геометрия дефекта определяются числом оторванных электронов в одном акте.

### 3.8. КАНАЛИРОВАНИЕ И БЛОКИРОВКА

Для понимания основных особенностей взаимодействия ионов с монокристаллами рассмотрим сначала упрощенную задачу. Пусть ион с энергией  $E_1$  направлен на цепочку атомов, располагающихся на равном расстоянии  $d_a$  (рис. 3.34, а) друг от друга. Угол между осью цепочки и направлением движения иона на расстоянии, где его взаимодействием с атомами можно пренебречь, достаточно мал и равен  $\psi$ . В этой ситуации ион испытал бы лобовое соударение с атомом  $A$ , если бы на него не воздействовали предыдущие атомы цепочки. На самом деле при приближении иона к атомному ряду на него действуют силы отталкивания, причем из-за упорядоченного расположения атомов это отталкивание коррелировано, т. е. направлено все время в одну сторону. В результате никакого лобового соударения не происходит, а ион просто отражается от такой цепочки, приблизившись к ней на расстояние  $\rho_{\min}(E_1, d_a, \psi)$ , которое может существенно превышать расстояние максимального сближения для случая лобового столкновения иона, имеющего энергию  $E_1$ , с атомом  $A$ . Эффект этот очень интересен и важен, поскольку он приводит к существенному изменению всех параметров, характеризующих ионно-атомные взаимодействия (должны измениться угол рассеяния иона, потери энергии и т. д.), по сравнению с ситуацией, когда корреляцией между отдельными парными соударениями можно пренебречь. Очевидно, что такая корреляция столкновений происходит, если ион в процессе движения к оси цепочки вступит во взаимодействие с достаточно большим числом атомов. В этом случае можно рассматривать рассеяние не на потенциале каждого атома, а на *усредненном потенциале* всех атомов цепочки  $U(\rho)$ .

Ион, подлетающий к цепочке атомов под углом  $\psi$ , меньшим, чем критический  $\psi_c$ , вместо того, чтобы испытать сильное рассеяние, отражается от нее под тем же углом  $\psi$ . При этом он не может приблизиться к атомному ряду на расстояние, меньшее, чем *параметр экранирования*  $a$ .

Подробное рассмотрение может быть проведено также для рассеяния иона на какой-либо плоскости, заполненной атомами. При достаточно малых углах скольжения, когда энергия поперечного движения иона мала по сравнению с усредненным потенциалом взаимодействия с такой плоскостью, ион отражается от нее, не испытывая близких взаимодействий с атомами.

Для этого рассмотрим рис. 3.34, б. На нем показан участок кристалла, поверхность которого совпадает с низкоиндифференцированной кристаллографической плоскостью. Из вакуума на кристалл падает пучок ионов, параллельный плотноупакованным рядам атомов. При пересечении поверхности кристалла направление движения ионов в общем случае изменяется, причем все ионы можно условно разделить на три группы. Ионы группы  $A$  пересекают поверхность на таких расстояниях от атомов, находящихся в на-

чале атомных рядов, что будут рассеиваться на углы, больше критических  $\psi_c$  (часть из них может даже отразиться от поверхности). Очевидно, ионы группы *A* не будут испытывать коррелированных соударений, т. е. в первом приближении их движение можно рассматривать как движение в неупорядоченной среде. Ионы группы *B*, прицельные параметры для соударения с поверхностными атомами которых оказываются достаточно велики, рассеиваются на углы, малые по сравнению с критическим. Эти ионы отражаются от атомных цепочек, осциллируя между ними, но все время оставаясь на больших по сравнению с *a* расстояниях от осей атомных рядов. Пространственный период колебаний ионов группы *B* должен быть очень велик и значительно превосходить межатомное расстояние  $d_a$ . Наконец, группе *B* соответствуют ионы, рассеянные на углы, близкие к  $\psi_c$ . Период осцилляции между атомными цепочками для этих ионов относительно мал, составляя единицы межатомного расстояния. При рассеянии на цепочках ионы группы *B* приближаются к их осям на расстояния, сравнимые с постоянной экранирования. Подобную же картину получим, если будем рассматривать эволюцию пучка ионов, имеющего в вакууме направление, параллельное какой-либо системе плоскостей в кристалле, и пересекающего границу вакуум – твердое тело. Заметим, что критические углы  $\psi_c$  для коррелированного взаимодействия с плоскостями всегда меньше, чем  $\psi_c$  для подобного взаимодействия с атомными цепочками, имеющими те же кристаллографические индексы.

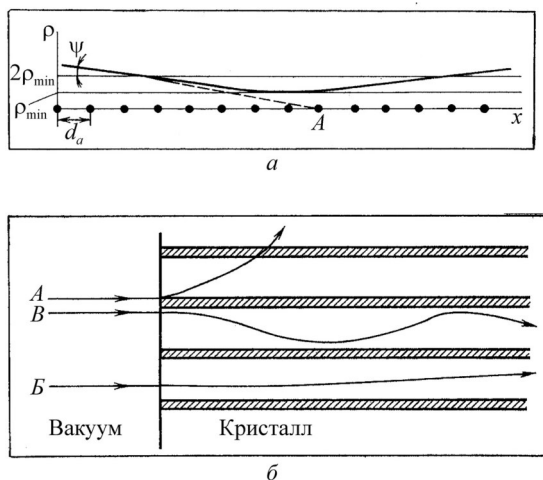


Рис. 3.34. Взаимодействие ионов с упорядоченными структурами:  
*a* – с цепочкой атомов; *б* – с монокристаллом

Ионы групп *Б* и *В* называют *каналируемыми*, а сам эффект коррелированного движения ионов в пространстве между атомными рядами или плоскостями – *каналированием*. Если движение каналируемых частиц определяется рассеянием на атомных цепочках, то говорят об *аксиальном каналировании*, а если на плоскостях, – то о *плоскостном каналировании*.

Таким образом, при проникновении пучка ионов внутрь монокристалла он распадается на две компоненты: *хаотический пучок* (группа *А*) и *каналируемый пучок* (*Б* и *В*). По мере отклонения оси первичного пучка от низкоиндцированного направления в кристалле, вдоль которого располагаются плотноупакованные атомные ряды, все большая часть первичных ионов переходит в хаотический пучок и все меньше сказывается влияние упорядоченного расположения атомов в кристалле на ионный пучок в целом. При угле падения, большем  $\psi_c$ , каналирование должно подавляться.

Наконец, еще одной особенностью движения канализованных частиц является спрямление траекторий по сравнению с их траекториями в неупорядоченном веществе. Особенно это заметно на примере движения легких ионов в мишенях, состоящих из тяжелых атомов.

Описанные выше ориентационные эффекты наблюдаются также и для легких частиц: электронов и позитронов. Положительно заряженные позитроны отталкиваются атомными рядами так же, как положительные ионы, и движутся между рядами или плоскостями, где имеются области с малым потенциалом. Таким образом, качественно они ведут себя в экспериментах по канализованию, подобно протонам. Напротив, минимум потенциала для электронов располагается внутри ряда или плоскостей атомов кристалла, что соответствует притяжению стенками канала. В результате направляющий эффект как для позитронов, так и для электронов имеет одинаковую анизотропию относительно направлений, но различен по происхождению. Последнее проявляется в «переворачивании» кривой выхода по сравнению с кривой, соответствующей положительным частицам; если для положительных частиц исключаются тесные взаимодействия с атомами, что в результате приводит к минимуму выхода реакции в направлении канала, то отрицательные частицы движутся в области с высокой плотностью атомов и, следовательно, обеспечивают максимум выхода реакции.

Рассмотрим, как будет выглядеть распределение по глубине внедренных ионов в случае, подобном изображенному на рис. 3.35. Для хаотического пучка (ионы группы *А*), как уже говорилось, можно пренебречь влиянием упорядоченности атомов в кристалле. Эти ионы в первом приближении будут иметь распределение по глубине, характерное для аморфного вещества. Ионы группы *Б*, для которых условия канализования выполняются «с запасом», будут двигаться, испытывая главным образом неупругие потери, причем несколько сниженные из-за запрета на близкие взаимодей-

ствия. Максимальный пробег  $R_{\max}$  для таких ионов, очевидно, определяется соотношением

$$R_{\max} = n_0^{-1} \int_0^{E_1} S_e^{*-1}(E) dE = 2E_1^{0,5} / (n_0 k_e^*). \quad (3.45)$$

Здесь  $S_e^* = k_e^* E^{0,5}$  и  $k_e^*$  соответственно учитывают тот факт, что тормозное сечение для каналируемых ионов может отличаться от  $S_e$  и  $k_e$  для ионов, движущихся в аморфном веществе. Если каналирование существенно, то для этой группы ионов наблюдается второй максимум в распределении внедренных ионов, расположенный глубже максимума, соответствующего хаотическому пучку. Заметим, что при каналировании осцилляции зависимости  $S_e^*(Z_1)$  при постоянной скорости оказываются значительно большими, чем в аморфных мишенях. Если в последних амплитуда таких осцилляций не превышает 50 %, то для хорошо каналируемых частиц отношение  $S_e^*$  в максимуме и минимуме может быть больше 10. Это, несомненно, надо учитывать, так как для каналируемых ионов электронные потери являются определяющими. Кроме того, установлено, что сечения торможения для хорошо каналируемых ионов не всегда пропорциональны  $E_1^{0,5}$ . На самом деле показатель степени в зависимости  $S_e^* = k_e^* E_1^{P_c}$  также осциллирует с  $Z_1$ , изменяясь в пределах 0,3–0,9, причем положение максимумов и минимумов  $p_c(Z_1)$  приблизительно совпадает с экстремумами зависимости  $S_e(Z_1)$ .

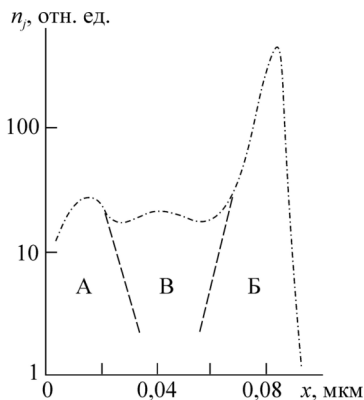


Рис. 3.35. Распределение внедренных в монокристалл вольфрама вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  ионов  $K^+$  при наличии каналирования

Ионы группы *B* часто и близко подходят к атомным цепочкам, легко могут рассеяться на углы, большие  $\psi_c$ , даже из-за небольшого увеличения  $E_{\perp}$ , например, в результате взаимодействия с тепловыми колебаниями цепочки. Такие ионы перестанут испытывать коррелированные взаимодействия и произойдет *деканализация*. На самом деле деканализация может иметь место и для хорошо каналируемых ионов, например, в результате взаимодействия с дефектами кристаллической решетки. Деканализованные ионы, пройдя часть пути в условиях каналирования, а часть в виде хаотического пучка, должны остановиться в кристалле на глубине, промежуточной между двумя максимумами, о которых уже шла речь. Распределение, полученное экспериментально при внедрении ионов  $K^+$  с  $E_1 = 500$  кэВ в монокристалл вольфрама вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ , показано на рис. 3.35. В нем четко выделяются три участка, соответствующие трем группам ионов. Реально столь четкое разделение наблюдается редко, поскольку обычно амплитуда тепловых колебаний атомов, которые не учитывались, достаточно велика уже при комнатной температуре. Это «смазывает» всю картину, и при облучении распределение ионов по глубине параллельно атомным рядам имеет вид «аморфного» распределения с «хвостом» в область больших глубин, который резко обрывается при  $R_{\max}$ . Если в результате ионной бомбардировки образуются устойчивые нарушения кристаллической структуры, то, накапливаясь по мере набора дозы, они будут изменять условия каналирования, приводя сначала к усилению деканализации, а затем просто к полному разрушению атомных плоскостей и цепочек.

Температура, при которой происходит облучение, может приводить к изменению распределения каналируемых ионов по глубине по двум причинам. С одной стороны, ее повышение вызывает увеличение амплитуды тепловых колебаний атомов и соответственно рост деканализации ионов. С другой стороны, рост температуры может приводить к снижению концентрации устойчивых радиационных дефектов, что должно снижать деканализацию. Какая из этих двух причин будет определяющей, зависит от конкретных условий облучения: материала мишени, типа ионов, дозы, диапазона температур и др.

Следует отметить, что во многих случаях на поверхности бомбардируемого образца могут находиться неконтролируемые загрязнения, окисные пленки и прочее. Ионный пучок, проходя через такие пленки, рассеивается, в результате чего распределение частиц по углам входа в монокристалл уширяется. Если исходный пучок был направлен параллельно какому-либо атомным рядам, то условия каналирования для части ионов из-за наличия поверхностной пленки ухудшаются.

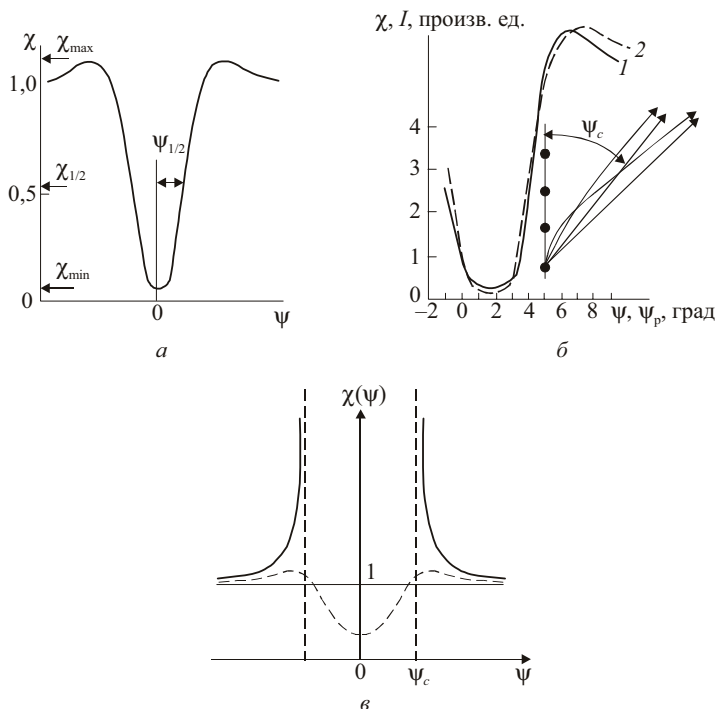


Рис. 3.36. Каналирование и блокировка ионов:

- a* – зависимость выхода процесса, связанного с близким взаимодействием, от угла между направлениями пучка ионов и атомных цепочек;
- б* – зависимость выхода рассеяния протонов с  $E_1 = 400$  кэВ от монокристалла W в окрестности направления  $\langle 100 \rangle$  при постоянном угле рассеяния  $\psi_p$  от угла падения  $\psi$  (1) и тока рассеянных ионов ( $I$ ) при постоянном  $\psi$  от угла рассеяния  $\psi_p$  (2);
- в* – схематические кривые выхода  $\chi(\psi)$  для случая блокировки:
- — статическая решетка, - - - - решетка с тепловыми колебаниями

Рассмотрим подробнее, как будет зависеть эффективность какого-либо процесса, обусловленного близкими взаимодействиями атомов, расположенных внутри атомной цепочки, от угла падения первичных ионов на монокристалл. Таким процессом может быть, например, рассеяние ионов на большой угол. В качестве количественной характеристики введем величину  $\chi$ , которую назовем *относительным выходом процесса*. Эта величина равна отношению числа актов прохождения данного процесса в монокристалле к числу таких актов в аморфном веществе, если все остальные условия эксперимента одинаковы. В случае, когда атомы, близкое взаимодействие с которыми приводит к исследуемому процессу, распо-

ложены внутри атомных цепочек, облучение монокристалла ионами в направлении, параллельном этим цепочкам, должно приводить к появлению провала на кривой выхода (рис. 3.36, *a*). Этот эффект обусловлен тем, что близкие взаимодействия с такими атомами могут испытывать только ионы, перешедшие в хаотический пучок, а их тем меньше, чем лучше совпадает направление падения первичных частиц с направлением цепочек.

Если рассматривать идеальный случай, т. е. предполагать отсутствие загрязнений на поверхности образца, абсолютную юстировку пучка и его нулевую расходимость, а также не учитывать деканализирования ионов в процессе их движения в глубь образца, то значение относительного выхода в точке минимума  $\chi_{\min}$  можно оценить как  $n_0 d_a \pi \rho_c^2$ , где  $\rho_c$  – расстояние минимального сближения иона с атомным рядом при движении иона под углом  $\psi_c$  к последнему. Учет тепловых колебаний атомов со средним квадратом отклонения в плоскости, перпендикулярной направлению цепочки  $\rho_{\perp}^2$ , дает

$$\chi_{\min} = n_0 \pi d_a (\rho_c^2 + \rho_{\perp}^2). \quad (3.46)$$

Реально измеряемые на опыте значения  $\chi_{\min}$  могут достигать нескольких процентов. Отклонение от условия точного каналирования приводит к росту  $\chi$  и при больших  $\psi$ , если только не начнется каналирование на других атомных цепочках или плоскостях,  $\chi = 1$ , т. е. эффективность взаимодействия ионов с атомами совпадает с эффективностью для аморфного вещества.

Угловая ширина провала, связанного с каналированием первичных ионов, может быть оценена его угловой полушириной на полувысоте  $\psi_{1/2} = (1 - \chi_{\min})/2$ . Эксперименты показали, что  $\psi_{1/2} = \alpha_c \psi_c$ , где значение  $\alpha_c$  порядка единицы. В области  $\psi$ , непосредственно примыкающей к провалу, наблюдаются «плечи», для которых  $\chi > 1$ , т. е. в этом случае корреляция взаимодействий ионов с цепочкой приводит к увеличению вероятности близких столкновений по сравнению с их вероятностью в аморфном веществе. Чтобы лучше понять природу «плечей», обратимся к *эффекту блокировки, или эффекту теней*.

**Блокировка (эффект теней).** Открыта А. Ф. Тулиновым в 1965 г. Для частиц, которые размещаются внутри атомных рядов или плоскостей, вылет в направлениях с малыми индексами «блокирован». Этот эффект можно наблюдать, например, на радиоактивных частицах, изотропно вылетающих из узлов решетки. Всякий раз, когда атом отдачи испускается вдоль или вблизи направления с малым индексом, он испытывает рассеяние на большой угол в результате столкновения с ближайшим соседом в этом направлении, поэтому вряд ли его удастся обнаружить в таком на-

правлении. Этот же эффект можно наблюдать и на падающих частицах, испытывающих резерфордское рассеяние на большой угол при столкновениях с атомами решетки. Поскольку прицельные расстояния, соответствующие рассеянию на большие углы, значительно меньше амплитуды тепловых колебаний атомов решетки, рассеянные частицы начинают свое движение практически из узлов решетки, и их траектории после столкновения подвержены блокировке точно так же, как и траектории радиоактивных атомов, вылетающих из узлов. При наблюдении блокировки на рассеянных частицах нет необходимости использовать ориентированный или даже параллельный пучок налетающих частиц.

Измерение блокировки заключается в определении выхода испускаемых или рассеиваемых частиц в зависимости от угла наблюдения относительно направления или плоскости с малым индексом. Сходство кривых выхода, полученных в таких экспериментах, с кривыми, полученными в экспериментах по каналированию, не случайно.

Рассмотрим атом в атомной цепочке, который начинает двигаться с энергией  $E_1$  из узла решетки под небольшим углом  $\varphi$  по отношению к направлению ряда (рис. 3.37). При столкновении с ближайшим соседом он испытывает отклонение на угол  $\varphi'$ , поэтому направление его движения после этого столкновения соответствует углу

$$\psi = \varphi + \varphi'. \quad (3.47)$$

Предполагая, что  $\varphi'(b)$  определяется кулоновским рассеянием и что, кроме того, все углы малы, из соотношения (3.47) получаем

$$\psi = b/D + C/b, \quad (3.48)$$

где в величину  $C$  входят заряды и массы партнеров по столкновению и начальная энергия. Из уравнения (3.48) следует, что существует минимальный угол  $\psi = \psi_c$ , поскольку угол отклонения убывает с увеличением прицельного расстояния, а начальный угол возрастает. Наличие этого минимального угла  $\psi_c$  означает, что при  $\psi < \psi_c$  нельзя наблюдать испускание частиц вследствие эффекта блокировки (или тени) вылетающей частицы ближайшим соседом. Можно найти угловое распределение вылетающих частиц (интенсивность); на рис. 3.36, б схематически изображена такая кривая выхода (интенсивности) для блокировки. Выбросы при  $\psi \geq \psi_c$  компенсируют исчезновение выхода при  $\psi < \psi_c$ . Если учесть тепловые колебания, то выбросы уменьшаются и частицы можно наблюдать также в запрещенной области  $\psi < \psi_c$ . Такое простое классическое описание блокировки обычно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Согласие можно улучшить учетом многократного рассеяния, которое стремится сгладить кривую выхода.

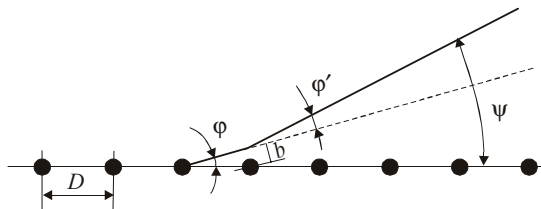


Рис. 3.37. Испускание атома решетки из атомного ряда и блокировка ближайшим соседом:

$D$  – параметр решетки;  $\varphi$  – начальный угол;  $b$  – прицельное расстояние;  $\varphi'$  – угол отклонения;  $\psi$  – конечный угол относительно направления ряда

Имеется общее соответствие между кривыми выхода для блокировки и для каналирования. Качественно этот вывод следует из того факта, что в экспериментах по каналированию измеряют вероятность попадания ориентированного пучка частиц в атом кристалла, тогда как в экспериментах, связанных с блокировкой, определяют вероятность попадания в ориентированный детектор частицы, вылетающей из узла.

Блокировка является фактически процессом, обратным каналированию. Согласно классической теореме обратимости, которая для данного конкретного случая сформулирована И. Линдхардом, если  $A$  эмиттирует  $\nu$  частиц в единицу времени в единичный телесный угол в направлении  $B$ , где сечение процесса  $\sigma$ , то вероятность  $P_{AB}$  прямого процесса равна вероятности  $P_{BA}$  обратного процесса, для которого  $B$  излучает  $\nu$  частиц в единицу времени в единичный телесный угол и сечение процесса, в  $A$  есть  $\sigma$ . В случае каналирования и блокировки как раз и имеем дело с таким обращением. Действительно, в экспериментах по каналированию исследуют вероятность попадания ориентированного пучка атомных частиц с малой угловой расходимостью в центральную область атома, расположенного в цепочке, а при изучении блокировки – вероятность попадания атомной частицы, испущенной ядром атома в цепочке, в ориентированный детектор с малым углом входа. Таким образом, траектории частиц, соответствующих блокировке и каналированию, должны совпадать с точностью до направления движения. На рис. 3.36, в показано, что частицы, испущенные атомом, находящимся в цепочке, под углом к ее оси, меньшим, чем  $\psi_c$ , рассеиваются на углы, большие  $\psi_c$ , и создают «плечи» на зависимости числа вышедших частиц от угла их выхода из кристалла. В силу теоремы обратимости, если ионы, испущенные ядрами с большей вероятностью, выходят из кристалла под определенными углами, то такие же частицы, направленные под такими же углами из вакуума в кристалл, будут с большей вероятностью попадать в ядро, что и

приводит к формированию «плечей» на зависимости  $\chi$  от угла падения первичного пучка.

Блокировка наблюдалась не только для тяжелых частиц, но и для позитронов и электронов, испускаемых из атомов, расположенных в узлах решетки. Как и каналирование, блокировку можно наблюдать для атомных рядов (*аксиальная блокировка*) и атомных плоскостей (*плоскостная блокировка*).

### 3.9. ДАЛЬНОДЕЙСТВИЕ

Эффект дальнего действия в основном связывается с изменением дефектной структуры, структурно-фазового состояния и физико-механических свойств материалов на расстояниях, превышающих толщину легированного (случай ионного воздействия) слоя. Проявление эффекта и его масштабы приведены на рис. 3.38.

Наиболее простым проявлением эффекта дальнего действия является *сверхглубокое проникновение примеси*, и наиболее простое объяснение такой миграции – это диффузия. Однако обычная диффузия при температурах, характерных для низкотемпературной ионной имплантации (около 100 °С), недостаточна для объяснения наблюдаемых глубин проникновения имплантируемой примеси. Увеличение коэффициента диффузии может быть связано с образованием радиационных дефектов в соответствии с механизмами А. Дамаска и Дж. Динса. Такие радиационные дефекты образуются на глубине, равной величине проективного пробега ионов, а на большую глубину они могут распространяться в результате диффузии. Получена зависимость коэффициента диффузии  $D$  от глубины  $x$ . Предполагается, что

$$D(x) = \begin{cases} D_0 = D^*, & \text{при } 0 \leq x \leq l, \\ D_0 + D^* \exp(-(x-l)/L_D), & \text{при } x \geq l, \end{cases} \quad (3.49)$$

где  $D_0$  – коэффициент термической диффузии примеси;  $l$  – глубина образования дефектов;  $L_D$  – глубина, на которую диффундируют дефекты;  $D^* = CD_0 D_d / D_s$  – коэффициент радиационно-стимулированной диффузии, определяемый через коэффициент диффузии дефектов  $D_d$ , концентрацию дефектов  $C$  и коэффициент самодиффузии  $D_s$ . Однако не дается ответа на вопрос, какова характерная глубина  $L_D$ , на которую возможна радиационно-стимулированная диффузия.

Глубокое проникновение радиационных дефектов многими авторами бралось за основу объяснения эффекта дальнего действия. Однако при типичных параметрах ионного облучения (температура и время) точечные дефекты могут диффундировать всего лишь на глубины не более микрона.

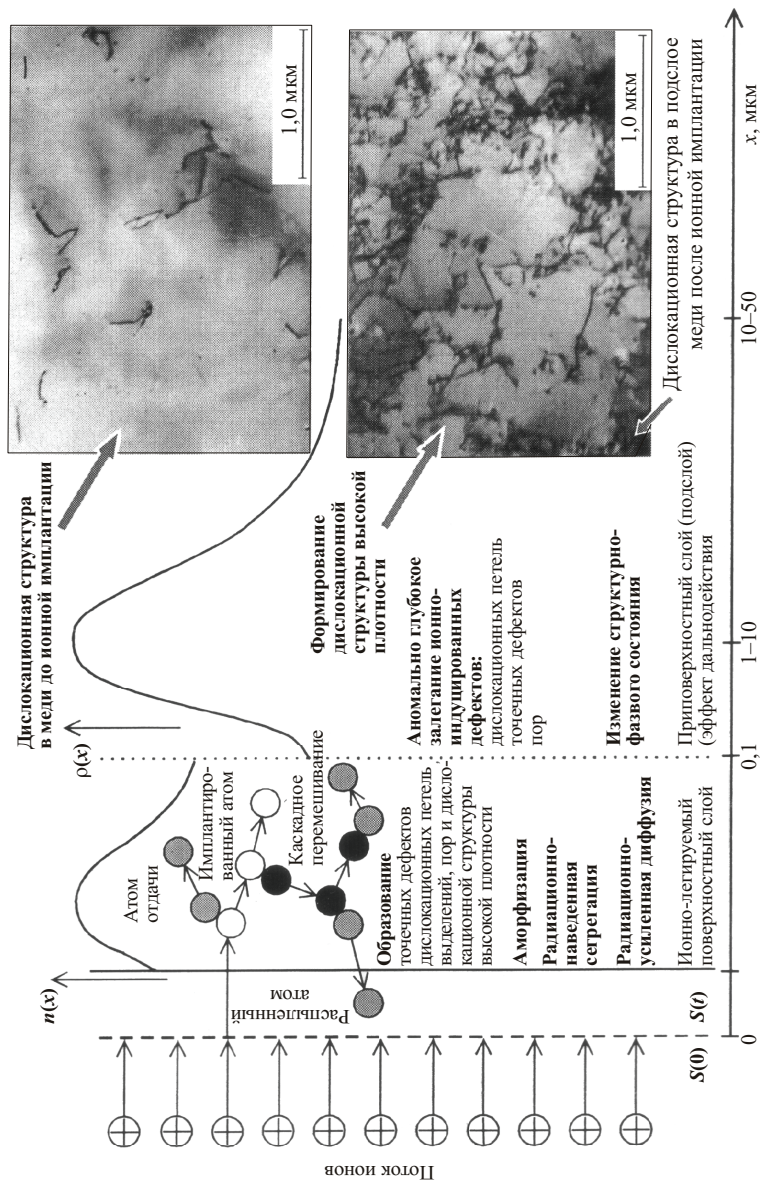


Рис. 3.38. Схема физических процессов и эффектов дальности действия в металлической мишени при ионной имплантации:  $n(x)$  – концентрация ионно-имплантируемых атомов;  $\rho(x)$  – скалярная плотность дислокаций;  $S(0)$  и  $S(t)$  – положения поверхности мишени до и после ионной имплантации

Другой причиной радиационно-ускоренного глубинного переноса внедренных при ионной имплантации атомов могут быть *упругие напряжения*, возникающие в ионно-имплантируемом слое.

Напряжения, создаваемые внедренными атомами, могут увеличивать глубину проникновения примеси почти на порядок. Однако реально наблюдаемые глубины проникновения примеси могут быть значительно больше. Ряд авторов, объясняя эффекты дальнего действия, обращают внимание на генерацию упругих или акустических волн при ионной имплантации. Источником упругих волн могут быть *тепловые пики*, генерируемые при ионном облучении.

Согласно теоретическим представлениям, волной уносится не более четверти энергии теплового пика. Оставшаяся энергия в области теплового пика уходит в тепло. При этом волна может либо трансформироваться в *ударную волну*, либо распространяться как простая *акустическая волна*. Ударная волна может образовываться, когда напряжение сдвига на ее фронте превысит предел текучести, который составляет  $(10^{-3} \div 10^{-2})$  от модуля сдвига. При этом ударная волна способна генерировать дефекты, инициировать смещения примесных атомов, освобождать их из ловушек и переводить из положения замещения в междоузельные положения.

*Фазовые переходы* на больших глубинах теоретически изучены в меньшей степени, чем другие проявления эффекта дальнего действия. Если фазовые переходы происходят в результате изменения химического состава мишени, их дальнее действие обусловлено теми же причинами, что и глубокое проникновение примеси.

Рассмотренные представления касаются природы возникновения движущей силы, вызывающей эффекты дальнего действия при ионном воздействии. Обсуждаются два подхода – генерация напряжений статического либо динамического типа, а также упругих волн.

Между тем требует своего объяснения эффект дальнего действия, связанный с *изменением дислокационной структуры* и повышением плотности дислокаций. Предлагается механизм изменения дислокационной структуры за счет перемещения дислокационных петель, возникающих при коалесценции точечных дефектов в ионно-имплантируемом поверхностном слое, в нижележащий слой мишени за счет упругого взаимодействия между дислокационными петлями и дальнейшей их коалесценции.

Внешнее высокоэнергетическое воздействие на материал может вызывать генерацию в нем *солитонобразных импульсов*. Данные возбуждения могут распространяться в бездефектном материале на значительные расстояния, практически не изменяя своей формы и амплитуды.

Чем больше отклоняется атомная плотность дефектной области от равновесного значения, тем большая часть энергии импульса диссипиру-

ется в этой области. При прохождении солитонообразного импульса через локальные области материала, содержащие 25 и 50 вакансий, его амплитуда может понижаться на 10 и 20 % соответственно. Похожая картина наблюдалась и при прохождении импульса через границы зерен.

Результаты моделирования показали возможность генерации солитонообразных импульсов при высокоэнергетическом воздействии на группу или на отдельный атом свободной поверхности. Такого рода воздействия могут иметь место при облучении материала электронными пучками или при ионной бомбардировке.

При ионной имплантации металлургическими дозами ( $10^{15}$ – $10^{17}$  см<sup>-2</sup>) генерируется огромное число импульсов. Это должно приводить к закачке энергии как в поверхностную ионно-легируемую область, так и в дефектные области (границы зерен, области с повышенной концентрацией вакансий и т. д.), расположенные в глубине материала. Ввиду того, что скорость распространения импульсов в материале очень высока (близка к скорости звука), перенос энергии и ее перераспределение в объеме материала могут реализоваться достаточно быстро. Помимо этого они могут способствовать также и перемещению уже имеющихся дислокаций от поверхности в глубь материала. Энергия, закачиваемая при ионной имплантации солитонообразными импульсами в приповерхностные слои материала, будет трансформироваться в энергию дефектной системы кристалла, включая дислокационную структуру. При этом будет иметь место и повышение плотности дислокаций в приповерхностных слоях облучаемого материала.

По-видимому, данный механизм изменения *дефектной подсистемы* кристалла лучше наблюдать в монокристаллических и крупнозернистых материалах, так как в этом случае импульсы распространяются с гораздо меньшими потерями энергии, проходя значительные расстояния.

Механизм изменения плотности дислокаций возможен и за счет перемещения дислокационных петель, возникающих при коалесценции точечных дефектов. Дислокационные петли перемещаются в нижележащий слой мишени за счет упругого взаимодействия между собой и дальнейшей их коалесценции. Дислокационные петли, перемещаясь на значительные расстояния по сравнению с толщиной ионно-легированного слоя, могут формировать в подслое материала дислокационную структуру высокой плотности, что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 3.38).

В реальности движущиеся дислокационные петли могут сталкиваться и взаимодействовать друг с другом. Если петли имеют разную ориентацию, то при взаимодействии они могут образовать неподвижную «сидячую» конфигурацию, которая будет являться стопором для других сталкивающихся с ней петель. Если пренебречь исходной дефектной структурой, то

характерной глубиной, на которой останавливаются петли и образуется развитая дислокационная структура, является длина пробега сталкивающихся дислокаций, которая может достигать  $\sim 100$  мкм. Эта величина соответствует экспериментально наблюдаемой толщине подслоя, в котором при ионной имплантации формируется развитая дислокационная структура.

Известна гипотеза, базирующаяся на идее возбуждения нелинейных колебаний в кристаллических решетках, которые приводят в действие процессы *самоорганизации в ионной подсистеме*. Так, в случае низкоэнергетического воздействия ( $\leq 1$  кэВ) переданная атомам мишени энергия оказывается меньше пороговой энергии, которая необходима для образования точечных дефектов, но достаточной для возбуждения нелинейных колебаний в ионной подсистеме решетки. К моменту времени, когда нелинейные колебания прекращаются, атомы стабилизируются в новых позициях. Время стабилизации на несколько порядков выше, чем время обычных атомных релаксаций. В результате формируются новые долгоживущие метастабильные структурные состояния кристаллической решетки. Имеется целый спектр коллективных состояний атомов в решетках после затухания нелинейных колебаний. Однако конкретный вид этих новых гетерогенных структур зависит от потенциала, характеризующего связи между атомными осцилляторами, и величины внешнего возбуждения. В частности, для потенциала Морзе с параметрами нелинейности, рассчитанными для армко-железа, показано, что после внешнего низкоэнергетического воздействия в нелинейных решетках образуются *бегающие солитоны*. В реальном кристалле аналогом солитонов могут являться дислокации.

Эффект дальнего действия при ионной имплантации кристаллических твердых тел есть изменение структурно-фазового состояния в приповерхностном слое, толщина которого существенно больше толщины поверхностного легируемого при имплантации слоя мишени. В случае металлических материалов эффект дальнего действия, прежде всего, заключается в формировании в приповерхностном слое облучаемой мишени дефектной структуры, а именно в образовании дислокационной структуры, плотность дислокаций в которой значительно выше плотности дислокаций в исходном состоянии мишени до ионной имплантации. Наряду с дислокационной структурой в подслое формируются точечные дефекты, превращающиеся в мелкие дислокационные петли. При средних энергиях имплантируемых ионов (в процессе ионной обработки металлургическими дозами не менее  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> энергия ионов обычно варьируется в интервале от десятков до сотен килоэлектронвольт) толщина поверхностного легируемого слоя мишени не превышает десятой доли микрона, тогда как толщина приповерхностного слоя с модифицированной дефектной структурой может достигать десятков микрон и более.

Отметим основные особенности эффекта дальнего действия в металлических материалах. Скалярная плотность дислокаций на один-два порядка превышает плотность дислокаций в исходном состоянии мишени. Скалярная плотность дислокаций в приповерхностном слое с удалением от ионно-имплантированной поверхности мишени меняется немонотонным образом. Как правило, зависимость скалярной плотности дислокаций в подслое от расстояния до ионно-имплантированной поверхности имеет максимум, локализованный на расстоянии 2–15 мкм от облученной поверхности. Величина эффекта (толщина подслоя с измененной дислокационной структурой и величина максимальной плотности дислокаций в указанном слое) зависит от дефектной исходной структуры мишени, параметров ионной имплантации и процессов, происходящих в поверхностном ионно-имплантируемом слое.

Максимальный эффект наблюдается при ионной имплантации чистых, хорошо отожженных металлов, которые имели низкую плотность дислокаций в исходном состоянии. Повышение плотности дислокаций в мишени до ионной имплантации понижает величину эффекта. В сильно деформированных металлах, где сформирована исходная дислокационная структура высокой плотности, эффект дальнего действия практически не проявляется. Ионная имплантация приводит к существенному изменению дислокационной структуры в подслое мишени не только в чистых металлах, имеющих низкий предел текучести и высокую пластичность, но и в упрочненных материалах. Величина эффекта зависит от исходного структурно-фазового состояния мишени. Важнейшим условием проявления эффекта дальнего действия является невысокая плотность дислокаций в исходном состоянии мишени. Наличие барьеров для движения дислокаций снижает величину эффекта.

Анализ характера дислокационных структур, генерируемых в подслое металлических мишеней при ионной имплантации, показал, что они подобны дислокационным структурам, образующимся в металлах, деформированных от нескольких процентов до 10–15 %. Формирующиеся при ионной имплантации в подслое металлической мишени дислокационные структуры являются неразориентированными. Шесть типов неразориентированных *дислокационных субструктур* наблюдается в подслое. Это *ячеистая* дислокационная субструктура, *ячеисто-сетчатая* дислокационная субструктура, *дислокационные клубки* и *переплетения*, *сетчатая* дислокационная субструктура, *дислокационные скопления* и *хаотическое распределение* дислокаций.

Таким образом, формирующаяся в подслое ионно-имплантированной металлической мишени дислокационная структура есть результат *деформационных процессов*, протекающих в мишени в ходе ионной им-

плантации и, по-видимому, в последующий за ионной имплантацией промежуток времени. Такие деформационные процессы вызываются теми значительными напряжениями, которые генерируются в облучаемой мишени. Дислокации могут генерироваться как в самом приповерхностном слое, так и инжектироваться из поверхностного слоя мишени. Инжекция дислокаций из поверхностного слоя в подслои есть также результат релаксации *статических напряжений*, связанных с изменением объема поверхностного слоя, и *динамических напряжений*, инициируемых при внедрении ионов в мишень. Источником динамических напряжений являются каскады атомных смещений при ионной имплантации. Источником статических напряжений могут быть дефекты, возникающие в легированном поверхностном слое, их делят на два типа:

- внедренные атомы имплантируемого элемента и их комплексы с радиационными дефектами, имеющие *положительную дилатацию* и дающие основной вклад в изменение объема легируемого слоя;
- моновакансии и вакансионные комплексы, имеющие *отрицательную дилатацию*; необходимо отметить, что картина будет более сложной, если при ионной имплантации в легируемом слое образуются новые фазы.

Результаты экспериментальных и теоретических исследований показывают, что в мишени в процессе ионной имплантации величина инициируемых напряжений значительно выше предела текучести материала.

Источником значительных напряжений может быть и граничная зона между поверхностным слоем и подслоем материала, где возникают *осциллирующие напряжения*, пики которых действуют подобно концентраторам напряжений на границах зерен. Эмиссия потоков дефектов, включая дислокации, в таких точках будет приводить к релаксации напряжений. Дислокационные релаксационные процессы движения дислокаций в пределах приповерхностного слоя в направлении максимальных тангенциальных напряжений будут сопровождаться формированием полос локализованной пластической деформации. Как результат этих процессов в мишени будет формироваться подслои с высокой плотностью дислокаций.

Важным фактором роста плотности дислокаций в подслои мишени является также высокая концентрация дислокационных петель, которые возникают либо в поверхностном слое мишени при ионной имплантации и диффундируют в подслои, либо непосредственно в подслои. В первом и во втором случае такие петли образуются путем коагуляции точечных дефектов и их кластеров, генерируемых в мишени при внедрении ускоренных ионов.

Если дислокационная мода пластической деформации будет подавлена, например, в микрокристаллических материалах, то тогда будут ини-

цироваться альтернативные моды релаксации напряжений, возникающие при ионной имплантации.

Необходимо отметить, что подобное радиационно-стимулированное явление формирования дефектных структур и их пространственная локализация (эффект дальнего действия) в различных материалах должны наблюдаться и при других видах энергетического воздействия, таких, как мощные ионные пучки, электромагнитное воздействие (мощное импульсное СВЧ-излучение), мощное рентгеновское излучение, лазерное воздействие, воздействие потоков плазмы различной интенсивности, электронные пучки и т. п. Воздействие любого вида излучения фактически является своеобразным «нагрузением» подобно механическому нагружению. При этом в «нагружаемый» кристалл происходит «закачка» (диссипация) энергии. Как правило, инициируются и высокие напряжения, природа которых определяется видом и характером энергетического воздействия.

### 3.10. НАПРЯЖЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИЯ

**Динамические и статические напряжения.** При радиационном воздействии в мишени формируются наведенные (индуцированные облучением) механические напряжения, являющиеся одним из основных факторов эволюции дефектной и дислокационной структуры. При этом следует различать напряжения, инициируемые в мишени непосредственно в момент облучения (*радиационно-индуцированные напряжения*), а также напряжения, инициируемые в пострadiационный период (*остаточные напряжения*). В соответствии с механизмами образования механические напряжения, инициируемые в процессе ионной имплантации, могут быть *динамическими* и *статическими*. Именно эти напряжения и определяют динамику генерации и движения дислокаций при ионной имплантации и ряд других процессов. Статические напряжения обусловлены изменением объема тонкого поверхностного слоя мишени, легируемого при ионной имплантации. Динамические напряжения связаны с генерацией и суперпозицией упругих волн от каскадов смещений, возникающих при внедрении ионов в мишень.

При рассмотрении поздних стадий развития каскада, которые и являются определяющими для формирования динамических напряжений, когда возмущенная область охватывает тысячи и десятки тысяч атомов, удобным оказывается способ описания, основанный на законах сохранения массы, импульса и энергии. При этом атомистическое строение вещества не принимают во внимание и рассматривают его как непрерывную среду – так называемый *континуальный подход*. Помимо каскадов возникают и другие картины коллективного поглощения энергии, кото-

рые еще мало изучены. Например, явление *вскипания* области мишени вокруг траектории движения внедряющегося иона.

Переход к такому описанию возможен при временах, много больших среднего времени между столкновениями частиц ( $10^{-14}$  с), а пространственные масштабы изменения средних величин должны значительно превышать длину свободного пробега. Для энергий порядка энергии связи атомов в кристалле длина свободного пробега оказывается меньше параметра решетки. Так, ионная имплантация происходит при энергиях ионов, составляющих десятки килоэлектронвольт, что многократно превосходит энергию связи атомов в мишени, а время деформирования каскада составляет  $10^{-11}$  с.

Начальным условием для континуального рассмотрения является энергосвободное выделение в области пространства, ограниченного пробегом первичной частицы. Оказалось, что при наличии резкой границы между возмущенной и невозмущенной областями и превышении величиной удельного *критического энергосвободного выделения* критического значения  $2Y\Omega_0/3\Gamma_0$  ( $Y$  – теоретический предел текучести идеальной решетки,  $\Gamma_0$  – постоянная Грюнайзена,  $\Omega_0$  – атомный объем), которое для типичных металлов составляет 0,3 эВ/атом, на границе области формируется расходящаяся *пластическая ударная волна*, которая по мере своего распространения вырождается в *упругий продольный импульс*. Распространение такого нелинейного импульса с длиной волны порядка нескольких межатомных расстояний обычно описывается аналитически с учетом нелинейности и дисперсии в первом порядке теории возмущений.

Упругие импульсы с начальной амплитудой порядка  $Y$  могут оказывать влияние на дефектную структуру материала на значительном удалении от поверхностного имплантируемого слоя. Однако даже в наиболее благоприятном случае на расстоянии 1 мкм смещение дислокации за счет отдельного импульса не превышает нескольких векторов Бюргерса. Ситуация резко меняется, если учесть *совместное действие упругих волн* от многих каскадов. Обычно случайная сила, действующая на дислокацию в кристалле за счет динамических напряжений от каскадов, представляет собой «белый шум». Понятно, что эффективность динамических напряжений будет значительно выше при высокой плотности ионного тока. Такой режим ионного облучения реализуется при импульсной ионной обработке. Динамические напряжения будут эффективны для генерации дефектной структуры за пределами ионно-легируемого слоя мишени только при импульсном ионном облучении. Плотность ионного тока в импульсе в этом случае должна быть не меньше 1 А/см<sup>2</sup>.

Ситуация резко изменится, если принять во внимание, что генерация дефектов (например, дислокаций) имеет место в поверхностном легируе-

мом слое под действием суперпозиции статических и динамических напряжений. Кроме того, возможные флуктуации «белого шума» могут приводить к значительным всплескам динамических напряжений. Фактически динамические напряжения являются дополнительным необходимым фактором, определяющим генерацию дефектов при ионной имплантации.

В процессе облучения различных материалов ионными пучками регистрируются сигналы *акустической эмиссии* в широком диапазоне частот до  $10^8$  Гц. Спектр акустических сигналов содержит непрерывный фон и дискретные импульсы. Непрерывный сигнал, связанный с образованием точечных радиационных дефектов, регистрируется начиная с малых ионных доз ( $1 \cdot 10^{11}$ – $1 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>). Дискретные сигналы регистрируются при средних и больших ионных дозах ( $1 \cdot 10^{15}$ – $1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>). Анализ источников генерации *дискретных акустических сигналов* показал, что процесс инициирования акустических сигналов связан со структурно-фазовыми превращениями в облучаемой мишени. Процессы можно разделить на три основные группы: пластическая деформация мишени, фазовые превращения и появление новых образований в виде кластеров, пор и т. п.

**Остаточные напряжения.** Напряжения, сохраняющиеся в облученном образце после формирования дефектной структуры, носят название *остаточных напряжений*. Они существенно ниже напряжений, индуцированных в образце в процессе радиационного воздействия. Последнее обусловлено релаксационными процессами, протекающими в мишени как в момент облучения, так и в пострadiационный период. В зависимости от масштабного фактора (от десятков до сотен и более нанометров), связанного локальностью анализа (просвечивающая электронная микроскопия и рентгеновская дифрактометрия), их можно разбить на *локальные* и *слоевые остаточные напряжения*.

**Локальные остаточные напряжения.** Просвечивающая электронная микроскопия позволяет не только существенно уменьшить локальность измерения напряжений, но и варьировать ее в широких пределах от ста до десяти нанометров. Величина напряжений может быть измерена несколькими способами: по радиусу изгиба дислокации в плоскости скольжения; по расстоянию между дислокациями и параметрам дислокационных скоплений; по расстоянию между активными плоскостями скольжения и, наконец, по параметрам изгибных экстинкционных контуров. Всю совокупность *источников напряжений* можно классифицировать на три группы. К первой группе относятся источники *пластического* происхождения (дислокации, группы дислокаций, скопления дислокаций, дислокационные заряды, оборванные границы и т. п.). Вторая группа – это источники, имеющие *упругое* происхождение (стыки границ зерен, дисперсные недеформируемые частицы, композиты и т. п.). И, наконец, при

частичной релаксации полей напряжений путем размножения и движения дислокаций источники приобретают *упругопластический* характер, – их относят к третьей группе.

В ионно-облученных материалах источником напряжений является также и сам имплантированный слой, в котором инициируются значительные напряжения. Величина инициируемых напряжений выше предела текучести, поэтому при ионной имплантации, а также в постимплантационный период будет иметь место *пластическая релаксация напряжений*, т. е. источники напряжений имеют упругопластический характер. Такая релаксация напряжений будет приводить к перераспределению уже имеющих в мишени дислокаций, генерации новых дислокаций, а тем самым и росту плотности дислокаций и формированию наблюдаемых в подслое мишени *дислокационных субструктур*.

Поскольку формирующиеся в приповерхностном слое ионно-имплантированных металлических материалов дислокационные субструктуры являются неразориентированными, наиболее пригодным электронно-микроскопическим методом для измерения локальных внутренних напряжений является первый способ – по радиусу изгиба дислокации.

Результаты измерения напряжений по электронно-микроскопическим снимкам дислокационной структуры приведены на рис. 3.39, *а*. На рисунке представлена зависимость средней величины остаточных локальных напряжений от расстояния до облученной поверхности для  $\alpha$ -железа. Кривая имеет максимум, расположенный на расстоянии  $\sim 10$  мкм от поверхности. Форма кривой повторяет вид зависимостей скалярной плотности дислокаций от расстояния до ионно-имплантированной поверхности (рис. 3.39, *б*). Максимальная величина локальных внутренних напряжений для  $\alpha$ -железа составляет 165 МПа. В большей части приповерхностного слоя ионно-имплантированной мишени, где проявляется эффект дальнего действия, остаточные напряжения превосходят предел текучести  $\alpha$ -железа (45 МПа). При анализе данных рис. 3.39 следует иметь в виду, что здесь представлены амплитуды полей напряжений после релаксации и утонения фольги для электронной микроскопии. В процессе ионной имплантации и в начале формирования дислокационной структуры амплитуда этих полей была выше. Несомненно, что локальные источники внутренних полей напряжений во многом способствуют формированию дислокационной структуры при ионной имплантации.

**Слоевые остаточные напряжения.** Использование геометрии скользящего падающего рентгеновского луча позволяет анализировать усредненные слоевые остаточные напряжения в зависимости от толщины эффективно рассеивающего слоя как в субмикронном, так и микронном диапазоне.

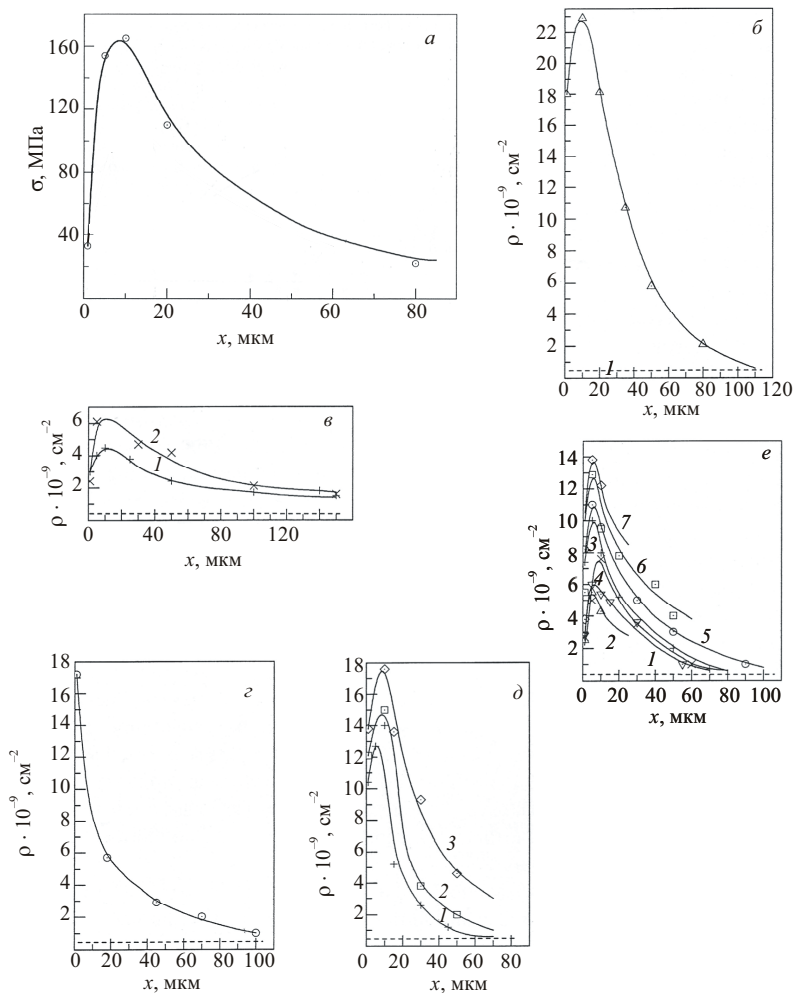


Рис. 3.39. Зависимость остаточных локальных внутренних напряжений (а), измеренных по радиусу кривизны дислокаций, и скалярной плотности дислокаций (б–е) от расстояния до ионно-имплантированной поверхности  $\alpha$ -Fe: б – ионы W, доза падающих ионов  $2 \cdot 10^{17}$  ион  $\cdot$  см $^{-2}$ ; в – ионы C, дозы падающих ионов, ион  $\cdot$  см $^{-2}$ : кр. 1 –  $1 \cdot 10^{16}$ ; кр. 2 –  $1 \cdot 10^{18}$ ; г – ионы Fe, доза падающих ионов  $1 \cdot 10^{18}$  ион  $\cdot$  см $^{-2}$ ; д – ионы Ag, дозы падающих ионов, ион  $\cdot$  см $^{-2}$ : кр. 1 –  $2 \cdot 10^{16}$ ; кр. 2 –  $5 \cdot 10^{16}$ ; кр. 3 –  $1 \cdot 10^{17}$ ; е – ионы Hf, дозы падающих ионов, ион  $\cdot$  см $^{-2}$ : кр. 1 –  $0,22 \cdot 10^{16}$ ; кр. 2 –  $1,1 \cdot 10^{16}$ ; кр. 3 –  $0,22 \cdot 10^{17}$ ; кр. 4 –  $0,44 \cdot 10^{17}$ ; кр. 5 –  $0,9 \cdot 10^{17}$ ; кр. 6 –  $1,5 \cdot 10^{17}$ ; кр. 7 –  $0,22 \cdot 10^{18}$ ; плотность дислокаций в исходном состоянии показана пунктирной линией

Результаты измерений напряжений для ионно-имплантированных образцов в зависимости от толщины рассеивающего слоя представлены на рис. 3.40. В исходном состоянии напряжения отсутствуют. Видно, что в образце, облученном дозой  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (кривая 1), с приближением к ионно-легированному слою образца напряжения монотонно увеличиваются, достигая 200 МПа на глубине 0,25 мкм. В образце, облученном дозой  $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , на таком же расстоянии от поверхности действуют также растягивающие напряжения порядка 300 МПа (кривая 2). В последнем образце напряжения резко уменьшаются с удалением от поверхности и на глубине 0,4 мкм меняют знак. На глубине 1 мкм в этом образце возникает максимум сжимающих напряжений порядка 150 МПа. Таким образом, остаточные напряжения в дислокационном слое, где проявляется эффект дальнего действия, могут меняться с расстоянием различным образом:

- уменьшаться при увеличении расстояния или выходить на асимптоту;
- дважды *менять знак*, изменяясь от напряжения растяжения к напряжению сжатия и наоборот.

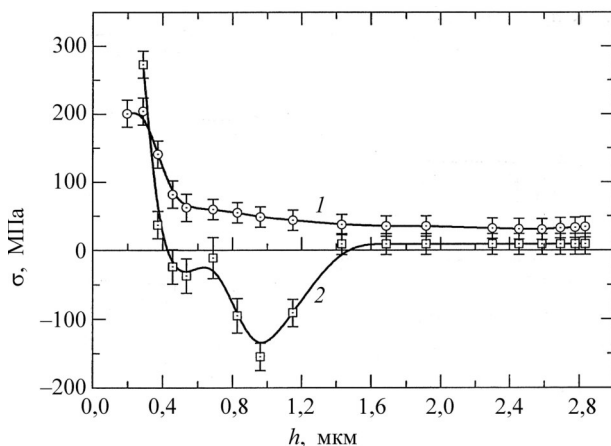


Рис. 3.40. Зависимость остаточных напряжений в разупорядоченном сплаве  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ , имплантированном ионами  $\text{Zr}^+$ , от толщины анализируемого приповерхностного слоя; доза облучения,  $\text{см}^{-2}$ :  
1 –  $6 \cdot 10^{16}$ ; 2 –  $6 \cdot 10^{17}$

Следует подчеркнуть, что поля остаточных упругих напряжений, сохраняющихся в приповерхностных слоях металлических материалов после радиационного воздействия, играют несомненно важную роль в радиационно-индуцированных механических эффектах, таких как упрочнение, охрупчивание и ползучесть.

### 3.11. УПРОЧНЕНИЕ И ОХРУПЧИВАНИЕ

Образующиеся в процессе облучения радиационные дефекты вызывают существенное изменение характеристик прочности материала (напряжение сдвига, пределы текучести и прочность, твердость). В виде примера на рис. 3.41 представлены заметно различающиеся кривые напряжение – деформация для облученных и необлученных железа и никеля. На диаграмме растяжения облученного никеля (рис. 3.41, б) появляется так называемая *площадка текучести*. У железа в результате облучения площадка текучести как бы сглаживается и предел текучести по своей величине приближается к разрушающему напряжению. Пределы текучести никеля и железа увеличиваются с ростом дозы облучения. Относительно природы явления радиационного упрочнения к настоящему времени более или менее утвердились два объяснения, в одном из которых упрочнение связывается с тем, что радиационные дефекты являются дополнительными *центрами закрепления дислокаций* и снижают эффективность действия источников дислокаций, а в другом – с образованием в кристаллической решетке дефектов – *барьеров*, препятствующих движению дислокаций в своих плоскостях скольжения.

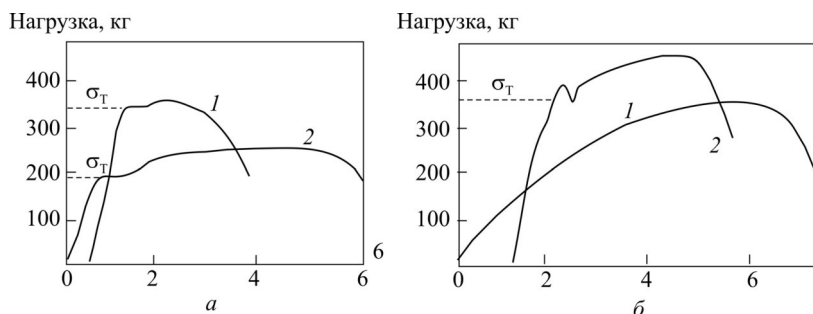


Рис. 3.41. Кривые напряжение-деформация для облученных (1) и необлученных (2) нейтронами образцов железа (а) и никеля (б). Доза облучения  $1,1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ ;  $\sigma_t$  – предел текучести

В пользу первого механизма говорят такие факты, как появление ярко выраженного *зуба текучести* на диаграмме растяжения (напряжение-деформация) при испытании моно- и поликристаллических образцов облученных металлов (см. рис. 3.41, б), изменение внутреннего трения металла в результате облучения, данные электронно-микроскопических исследований облученных образцов.

Во втором, барьерном, механизме увеличение критического напряжения сдвига или предела текучести металла в результате облучения связывается с трением дислокаций о различные скопления точечных дефектов (например, кластеры, дислокационные петли и вакансионные поры), которые возникают вследствие упругого и контактного взаимодействия названных скоплений с дислокациями.

Радиационные дефекты в той или иной мере тормозят движение дислокаций, они затрудняют процесс пластической деформации, что ведет к возрастанию предела текучести, упрочнению кристаллов. Подходя в процессе скольжения к дефекту – препятствию, дислокация цепляется за него, но ее боковые крылья продолжают скольжение. По мере уменьшения угла между крыльями дислокации возрастает давление на дефект – препятствие. С возрастанием напряжения, действующего на дислокацию, при определенном критическом угле она срывается с препятствия, преодолевает его, распрямляется и продолжает движение. Чем мощнее препятствие, тем меньший критический угол срыва ему соответствует. Радиационные дефектные кластеры располагаются в плоскостях скольжения хаотически, причем их размеры также неоднородны и дислокация часто находит путь легкого скольжения по участкам слабых дефектов – препятствий.

По мере увеличения приложенного напряжения дислокация перемещается до тех пор, пока она не преодолеет всю плоскость скольжения и всю совокупность барьеров, находящихся в ней. Требуемое для этого дополнительное напряжение и формирует ту *добавку к исходному пределу текучести* для необлученного кристалла, которая ответственна за радиационное упрочнение.

Обычно радиационное упрочнение почти всегда сопровождается значительным уменьшением пластичности облучаемых материалов – *явлением радиационного охрупчивания*. Поэтому нетрудно предположить, что между радиационным упрочнением и охрупчиванием существует определенная связь. Вычисление природы явления радиационного упрочнения позволяет установить возможные причины радиационного охрупчивания и пути его подавления.

Следует отметить, что радиационное охрупчивание обычно наблюдается у поликристаллических материалов, состоящих из отдельных зерен, представляющих собой монокристаллы. Появление во время облучения в теле таких зерен различных *трансмутантов*, и в первую очередь инертных

газов (гелия и др.), ведет к тому, что при повышенных температурах эти вновь образовавшиеся примеси мигрируют к стокам, которые являются границами отдельных зерен. В частности, гелий, как инертный газ, нерастворим в металлах и выделяется по границам зерен в виде пузырьков, ослабляя эти границы. Таким образом, уменьшение пластичности облученного материала обусловлено снижением прочности границ зерен в результате образования и роста гелиевых пузырьков, а также выделений других трансмутантов. Но охрупчивание помимо этого усугубляется и радиационным упрочнением материала внутри зерен, речь о котором шла выше. Зерно упрочняется, а границы между зернами разупрочняются. Судя по всему, в этом и заключаются основные причины радиационного охрупчивания.

### 3.12. ПОЛЗУЧЕСТЬ

Если к материалу приложить растягивающее напряжение, не превышающее предела текучести материала, то при достаточно высоких температурах материал начнет деформироваться. Такая пластическая деформация часто называется *ползучестью* материала. Она не обусловлена процессами скольжения дислокаций. За нее ответственны процессы диффузии, происходящие в напряженном кристалле. Можно создать в кристалле разность концентраций вакансий, если за счет приложенного внешнего напряжения энергия образований термических вакансий и химический потенциал атомов в различных точках образца различны. В этом случае возникает диффузионный поток вакансий или, что означает то же самое, встречный поток атомов (рис. 3.42, *а*). Этот массоперенос приводит к необратимому изменению формы тела, т. е. к пластической деформации. Естественно, что все это возможно только при достаточно высоких температурах, активизирующих процессы миграции.

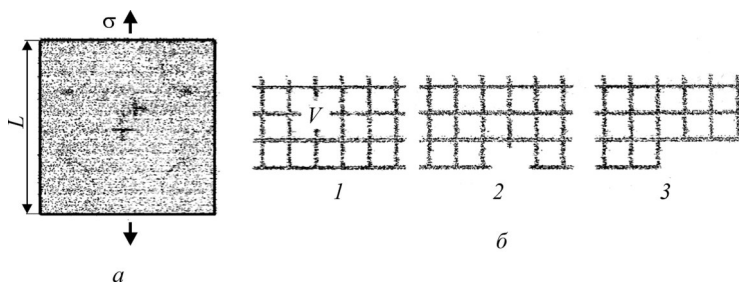


Рис. 3.42. Вакансионные потоки в кристалле под растягивающим напряжением  $\sigma$  (*а*) и последовательные стадии механизма переползания краевой дислокации за счет присоединения вакансий (*б*): гладкий край экстраплоскости – 1; присоединена одна вакансия – 2; ступенька на краю экстраплоскости – 3

Имеющиеся в реальных кристаллах дислокации служат не только стоками, но и источниками вакансий, так что диффузионный путь последних при наличии дислокаций сокращается и определяется не размером кристалла, а гораздо меньшим расстоянием между дислокациями разной ориентации (рис. 3.42, *а*, в центре).

Сами дислокации, взаимодействуя с вакансиями, также перемещаются (*переползают*). Рассмотрим атомный механизм переползания на примере краевой дислокации в простой кубической решетке. На рис. 3.42, *б* представлен кусок атомной плоскости, содержащей вакансию *V*. Мигрируя по кристаллу, вакансия может выйти на край экстраплоскости, который при этом перемещается по нормали к плоскости скольжения.

Возможен также обратный процесс – отрыв вакансии от края экстраплоскости или, что то же самое, присоединение к нему атома из узла решетки, который становится вакантным. Относительная частота актов присоединения и отрыва вакансий зависит от того, какова плотность вакансий – выше или ниже термодинамически равновесной. В равновесии эти частоты равны.

Локальный избыток вакансий создается у торцевых поверхностей растягиваемого кристалла, представленного на рис. 3.42, *а*. Если в нем имеются дислокации, то устанавливаются, как уже говорилось выше, диффузионные потоки вакансий не между гранями кристалла, а между соседними дислокациями, ориентированными так, чтобы кристалл удлинялся, когда они обмениваются вакансиями (рис. 3.42, *а*).

Конструкционные узлы и детали современных ядерных энергетических установок находятся в напряженном состоянии и при этом работают при повышенных температурах. Поэтому одной из главных причин изменения их размеров наряду с распуханием является ползучесть, которая значительно усиливается под облучением. Оказалось, что для большинства материалов скорость радиационной ползучести значительно выше, чем скорость термической ползучести.

Основную роль радиационная ползучесть играет при температурах ниже  $\sim 0,45 T_{пл}$ , а в области температур  $\sim 0,5 T_{пл}$  ее вклад в деформацию становится сравнимым с термической ползучестью. При высокотемпературном облучении ( $\sim 0,5 T_{пл}$ ) деформация материала под напряжением главным образом определяется уже процессом термической ползучести. Поэтому наибольший интерес представляют исследования, которые проводятся при температурах  $0,5 T_{пл}$ .

Кратко остановимся на теоретических моделях, объясняющих *радиационно-ускоренную ползучесть*. Часто радиационная ползучесть реализуется в результате стимулированного напряжением движения дислокаций, включающего в себя консервативную и неконсервативную составля-

шие. Оказалось, что облучение оказывает влияние на ту и другую составляющие. С одной стороны, кластеры, микропоры и дислокационные петли, образующиеся в процессе облучения, становятся барьерами на пути скользящих дислокаций и тем самым замедляют процесс деформации. С другой – создаваемые в большом числе радиационно-индуцированные точечные дефекты способствуют переползанию краевых дислокаций и, следовательно, ускоряют процесс деформации под напряжением. Последний эффект чаще всего является более существенным, именно поэтому под воздействием облучения скорость ползучести возрастает.

В соответствии со сказанным большая часть теоретических моделей радиационной ползучести так или иначе включает в себя процессы переползания дислокаций в результате поглощения ими точечных дефектов.

В поле внешнего напряжения появляется дополнительное взаимодействие дислокаций с точечными дефектами, обусловленное разницей упругих констант матрицы и точечных дефектов, так называемый *модульный эффект*. В результате дислокации, по-разному ориентированные по отношению к нагрузке, неодинаковым образом поглощают точечные дефекты, что приводит к различию их скоростей переползания и в конечном счете к *направленной деформации*.

### 3.13. ЭЛЕКТРОЛИЗАЦИЯ

Эффект *радиационно-индуцированной электролиза* связан с формированием объемных электрических зарядов (*радиационная электризация*) и, как правило, происходит в результате термализации заряженных частиц, фото- и комптоновского эффектов при воздействии электромагнитного излучения, активационной эмиссии заряженных частиц при нейтронном облучении.

В случае низкой проводимости облучаемого вещества время жизни образовавшихся зарядов может быть продолжительным, а электрические поля – способными вызвать электрический пробой. Опыт эксплуатации атомной и космической техники показал, что эффект радиационной электризации определяет радиационную стойкость диэлектрических материалов.

Измерения радиационной проводимости показали, что электрические заряды не могут существовать заметное время в облучаемых диэлектриках вследствие высоких значений проводимости. Однако при импульсном облучении сильноточным электронным пучком (СЭП) в диэлектриках электрические пробои надежно регистрируются.

Технология производства и метрология микроскопических параметров таких диэлектриков, как полимеры, керамики, стекла, композиты, не-

достаточны для создания строгой теории, описывающей кинетику радиационной электризации на атомно-молекулярном уровне. В этих условиях наиболее приемлемым является феноменологический подход, основанный на радиационной проводимости и диэлектрической проницаемости. Исследование электростатических эффектов целесообразно до средних интенсивностей СЭП, пока другие механизмы скоростного разрушения, кроме электрического пробоя, еще не срабатывают.

Изменение тока во внешней цепи диэлектрика и напряженности внешнего электрического поля происходит при облучении диэлектриков интенсивными пучками электронов и протонов. О степени электризации судят по наличию каналов пробоя (*фигур Лихтенберга*).

Нарушения, которые вызваны электрическим пробоем, проявляющимся в образовании фигур Лихтенберга, расположены в основном в облученной области. Наряду с фигурами в облученной части имеются и *каналы пробоев* с выходом на необлучаемую поверхность. Увеличение плотности тока пучка электронов выше  $1 \text{ кА/см}^2$  при длительности импульса 50 нс приводит к термическому разрушению образцов, происходит их оплавление и образование газовых пузырьков внутри. Но и в этом случае интенсивному разогреву предшествует электрический пробой образца, проявляющийся в каналах разряда в отслоившихся пленках.

На рис. 3.43, *а* приведена фотография образца из полиметилметакрилата (ПММА), облученного электронами с энергией 800 кэВ, плотностью тока пучка электронов  $1 \text{ кА/см}^2$ , длительностью импульса 50 нс. Электрический пробой образца, облученного СЭП, имеет характерные особенности. При указанных параметрах образуется множество фигур Лихтенберга, локализованных в плоском слое диаметром около 5 мм, а при электризации слаботочным пучком образуется одна фигура разряда, занимающая всю облученную площадь (рис. 3.43, *б*). Размер области локализации неодинаков для разных материалов и возрастает с уменьшением способности материала к накоплению объемных зарядов. В частности, в полиэтилене число разрядов меньше, а их площадь в несколько раз больше, чем в ПММА. Отметим, что полиэтилен при умеренных плотностях тока пучка электронов и больших временах облучения не пробивается.

Высокоскоростная импульсная *инжекция заряженных частиц* приводит к тому, что разрушение диэлектриков электрическими пробоями происходит значительно раньше, чем их разогрев до плавления. Минимальная интенсивность пучка, при которой наступает электрический пробой, зависит от материала. Кроме индивидуальных свойств, способствующих накоплению заряда, существенную роль играют распределение поглощенной энергии, электрические и магнитные поля в образце, размер области термализации, изменение проводимости облученного вещества. В

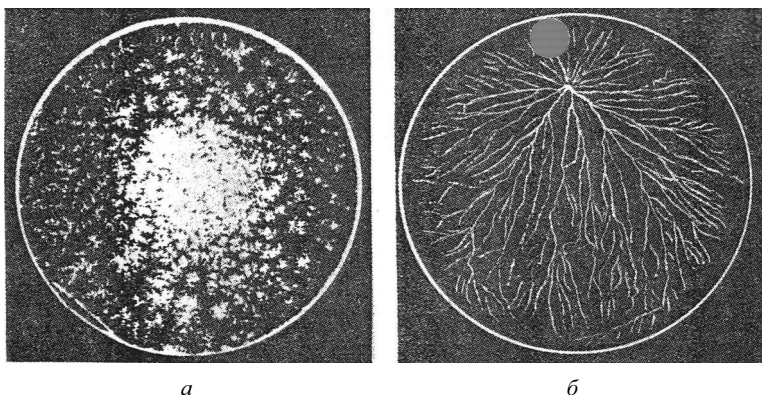


Рис. 3.43. Структура фигур Лихтенберга при мощном импульсном (а) и квазистационарном (б) облучениях

полиэтилене, например, толщина слоя, в котором происходит термализация электронов при поглощении СЭП, уменьшается до 0,1 одностичного пробега, что приводит к уменьшению области локализации заряда в 10 раз. Прямой эксперимент подтверждает это. Полиэтилен разрушается электрическим пробоем только в интенсивных пучках. В ПММА многоканальные разряды происходят в исследованных условиях при плотности тока около  $0,1 \text{ кА/см}^2$ . Увеличение скорости инъекции сдвигает максимум функции накопления заряда в сторону меньших времен с одновременным увеличением максимального значения объемного заряда.

Электрический пробой материалов, стойких в слаботочных пучках, и многоканальный локальный характер областей пробоя доказывают, что в интенсивных импульсных полях заряженных частиц скорость накопления заряда существенно превышает скорость его переноса в результате проводимости, а уровень накопления объемного заряда определяется отношением скорости инъекции заряда к скорости генерации носителей при определенном значении радиационной проводимости. К отличительным особенностям электризации в интенсивных пучках излучения следует отнести наличие экстремумов во временных зависимостях основных величин, характеризующих электризацию, — напряженности электрического поля и тока во внешней цепи.

### 3.14. ТРАНСМУТАЦИЯ

В радиационном повреждении материалов задействованы два процесса: обратимый процесс смещений и образования кластеров дефектов, а

также необратимый *процесс трансмутации* элементов исходного материала в ядерных реакциях.

Скорость генерации *ядер-трансмутантов* и элементов радиационной микроструктуры определяется произведением сечения на плотность потока нейтронов. Поэтому уровень генерации элементов-трансмутантов будет сравним (или превышать) с концентрацией отдельных элементов радиационной микроструктуры и может оказывать влияние на параметры и эволюцию последней.

Эволюция элементов радиационной микроструктуры (размер, концентрация, подвижность и т. д.) зависит от объемного размерного фактора генерированных элементов и их физико-химических особенностей.

Постоянно образуемые в ядерных реакциях трансмутации (в процессе эксплуатации реакторов) атомы элементов:

- изменяют заранее созданный баланс атомов различных элементов в сплаве;
- влияют на процесс конкуренции за наиболее важные элементы при образовании двух или нескольких фаз одновременно;
- служат катализаторами или ингибиторами твердотельных химических реакций при образовании новых фаз из выбитых атомов сплава в процессе свободной миграции, понижая или повышая их энергетический барьер;
- разрушают образованные до облучения в процессе термообработки фазы и тем самым влияют на величину свободной энергии системы;
- образуют твердый раствор внедрения из элементов – трансмутантов, не участвующих в образовании выделений.

В нержавеющей сталях различного состава генерируются в основном элементы легирующих добавок с различным объемным фактором (до  $\pm 10\%$ ), и только при наличии ванадия в сплаве происходит генерация Ti и Sc с объемным размерным фактором от  $+25,8$  до  $+52,4\%$  (Ti) и  $120,5\%$  (Sc). В сплавах циркония образуется молибден, имеющий величину объемного размерного фактора  $-34,4\%$  Y ( $+44,8\%$ ), Sc ( $+142,6\%$ ). Однако сечения реакции трансмутации позволяют получить определенные количества ядер-трансмутантов, атомная доля которых составляет  $\sim (100-1000)$  атом только в случае длительной эксплуатации, поэтому основными элементами, влияющими на эволюцию радиационной микроструктуры на первых этапах эксплуатации, являются подразмерные примеси Si, P, S и элементы – продукты их трансмутации, входящие в единую *генеалогическую схему* (рис. 3.44).

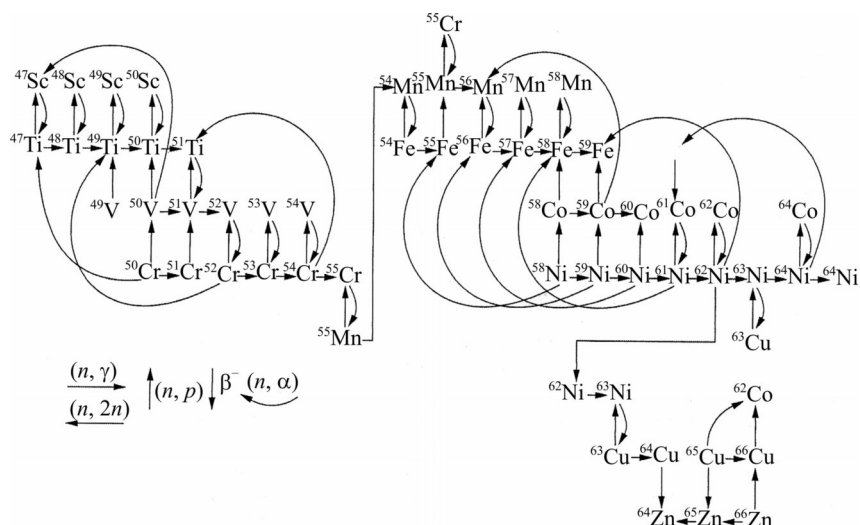
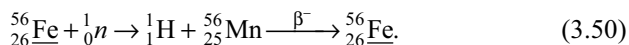


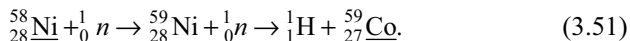
Рис. 3.44. Схема радиационных превращений элементов и изотопов, входящих в состав нержавеющей стали X18Ni10Ti, в ядерных реакциях трансмутации в потоке нейтронов водо-водяного энергетического реактора ВВЭР-1000

Вопрос о генерации газообразных трансмутантов – гелия и водорода – в сталях внутрикорпусных устройств реакторов деления рассматривается уже давно в связи с их влиянием на процессы вакансионного распухания и охрупчивания, установленные на уровне корреляционных зависимостей этих явлений от концентрации их образования. Считалось, что высокая подвижность атомов водорода и невозможность его удержания в сталях будет мало влиять на эти процессы. Что касается гелия, то его нерастворимость в сталях и очень низкий коэффициент диффузии не давали возможности определить механизмы его влияния. И только при высоких температурах, где диффузия гелия заметна, была обнаружена его способность к миграции (по-видимому, по вакансионному механизму) и созданию газовых пор, приводящих к высокотемпературному охрупчиванию сталей.

Особенностью генерации водорода при облучении быстрыми нейтронами ( $E_n > 0,1$  МэВ) в сталях различного состава является его непрерывное образование в реакциях  $(n, p)$ , не приводящих к изменению элементного состава, так как атомы (продукты этой реакции) являются короткоживущими радиоактивными изотопами,  $\beta$ -распад которых приводит к исходному материнскому изотопу:



Присутствие никеля в сталях значительно увеличивает в них уровни генерации водорода в двухступенчатой реакции с образованием промежуточного радиоактивного изотопа  $^{59}\text{Ni}$  ( $T_{1/2} = 7,5 \cdot 10^4$  лет). Это приводит к задержке его поступления в сталь из никеля. Изотоп  $^{59}\text{Ni}$  имеет высокое сечение реакции ( $n, p$ ) в условиях активной зоны реакторов с водой под давлением ( $\sigma_p = 2,0 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>):



Необходимо отметить, что после первой ежегодной остановки реактора на перезагрузку топлива в сталях реактора образуется равновесная концентрация долгоживущего изотопа  $^{59}\text{Ni}$  (~70 аppm). По сути, после первой перезагрузки топлива стали *внутрикорпусного устройства* (ВКУ) будут легированы ранее отсутствующим изотопом  $^{59}\text{Ni}$ , что при дальнейшей эксплуатации реактора приводит к непосредственному участию этого изотопа в прямой реакции генерации водорода:



что увеличивает уровень генерации водорода в дальнейшем примерно на 30 % (сталь X18H10T).

Особенностью реакторов с водой под давлением является регулирование режима их работы при помощи выгорающего поглотителя тепловых и резонансных нейтронов – изотопа  $^{10}\text{B}$ , вводимого в теплоноситель/замедлитель первого контура охлаждения в виде борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (9,0–13,5 г/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ). Захват теплового нейтрона приводит к рождению атома гелия:

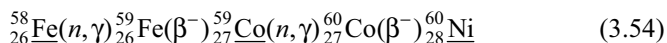


с кинетической энергией ~1,8 МэВ, что позволяет ему имплантироваться в материал внутрикорпусных устройств на глубину примерно до 40 мк от поверхности и создавать в этом слое высокую концентрацию (атомная доля ~1000 аppm He/год).

В *термоядерных реакторах синтеза*  $T(d, n)$  He энергетический спектр нейтронов более жесткий, большую часть потока нейтронов составляют нейтроны с энергией 14 МэВ. При такой высокой энергии на всех изотопах элементов сталей преобладают реакции ( $n, 2n$ ) и практически исчезают реакции радиационного захвата, сечения которых пропорциональны  $((\sqrt{E_n})^{-1})$ . Это обстоятельство изменяет направление эволюции элементного состава сталей на противоположное по сравнению с аналогичной радиационной эволюцией сталей в активных зонах реакторов деления.

Трансмутация элементов сталей тепловыми нейтронами в реакциях ( $n, \gamma$ ), имеющих высокие сечения в реакторах деления, увеличивает кон-

центрацию более тяжелых изотопов и приводит к образованию следующих по номеру в периодической системе элементов, например:



и т. д. В термоядерном реакторе реакция  $(n, 2n)$  приводит к обратному направлению эволюции элементного состава сталей, образуя более легкие изотопы и элементы с меньшим номером в периодической системе:

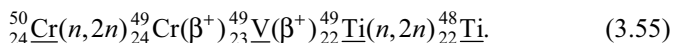
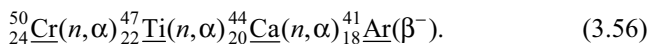


Рис. 3.45. Схема последовательности изменения структурно-фазового состояния реакторных материалов с участием элементов-трансмутантов

В спектре нейтронов термоядерного реактора сечение реакций образования водорода и гелия приблизительно на два порядка величины выше, чем в реакторах деления, и достигает значений более  $100 \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$  (водород) и более  $40 \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$  (гелий), что приводит к участию этих реакций в эволюции элементного состава облучаемого материала и возрастанию на два порядка уровня их генерации, достигая для водорода  $\sim 1000 \text{ аргм Н/год}$ . Этот уровень значительно возрастает, если сталь содержит никель ( $\sigma_{\text{пр}} = 374 \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$ ). Генерация газообразных атомов гелия приводит к уменьшению номера элемента-продукта в периодической системе на две единицы:



Уровень генерации гелия в результате этих реакций достигает (200–300) аргм He/год.

Генерация новых элементов в ядерных реакциях трансмутации зависит от концентрации элементов, входящих в состав сплавов, плотности потока нейтронов, сечения ядерных реакций и времени облучения. Образование *твердых трансмутантов* происходит в реакциях радиационного захвата тепловых и замедляющихся нейтронов и зависит от степени обогащения топлива. Вновь образованные элементы-трансмутанты, располагаясь в междоузельном пространстве матрицы, участвуют как в процессах первичного радиационного повреждения, так и в процессах его эволюции: создании матричной *радиационно-наведенной структуры* (рис. 3.45), изменении размеров и концентрации выделений и их аморфизации и т. д.

Энергетические ядерные технологии следующего поколения (Generation IV) в электроядерных системах для генерации нейтронов предполагают использование ускорителей заряженных частиц (электронов или протонов) на энергию от 100 до 1000 МэВ. В перспективе энергетический спектр нейтронов будет простирается до энергий 100 и более мегаэлектронвольт, а сечения ядерных реакций трансмутации ( $n$ ,  $2n$ ), ( $n$ ,  $p$ ) и ( $n$ ,  $\alpha$ ) возрастут, в связи с чем увеличится скорость трансмутационного изменения элементного состава сталей и уровень образования газообразных трансмутантов.

## Г Л А В А 4

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ И ЭФФЕКТОВ

В основе *радиационной физики твердого тела* лежат, как известно, процессы взаимодействия высокоэнергетических частиц и излучений с различными материалами. В настоящее время физика этих процессов служит основой (базисом) для современных технологических разработок. Достаточно вспомнить, например, технологии, связанные со следующими процессами:

- формирование скрытых легированных, пористых и дефектных слоев;
- легирование радиационными дефектами;
- ядерное трансмутационное легирование;
- ионно-лучевое перемешивание;
- формирование квантово-размерных структур;
- изготовление структур «кремний на изоляторе» («smart cut» – технология) и др.

В последние 10–15 лет в области радиационной физики твердого тела сформировалось актуальное научное направление – *радиационная инженерия материалов* (РИМ). Под этим собирательным термином понимается (авторская трактовка) комплексное использование радиационных эффектов, индуцированных высокоэнергетическим воздействием частиц и излучения для получения, обработки и конструирования материалов с целью направленного изменения их свойств и изготовления различных изделий с новыми, улучшенными характеристиками и параметрами.

Направление РИМ включает в себя, в первую очередь, использование научных знаний о неравновесных диаграммах состояния и радиационно-индуцированных явлений и эффектов, необходимых для выбора состава материала и создания его структурно-фазового состояния, обеспечивающих требуемые физические и химические свойства материала.

Нарастающее развитие радиационной инженерии материалов, начавшееся в XXI в., было подготовлено и обеспечено успехами в области физики конденсированного состояния, радиационной физики твердого тела, нанотехнологий, а также проектированием и конструированием новых поколений реакторов на быстрых нейтронах и термоядерных реакторов,

требующих разработки и создания материалов, способных работать в жестких условиях активной зоны ядерно-энергетических установок.

В последнем случае следует спроектировать оптимальный состав и микроструктуру сплавов для реакторов деления и синтеза.

#### **4.1. ПРОЕКТИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕАКТОРОВ**

Подбор систем сплавов для конструкционных материалов реакторов основан, в первую очередь, на их высоких физических, механических и химических свойствах, проявляемых в отсутствие облучения. Большинство промышленных сплавов создано без учета их термической стабильности. Спецификации промышленных сплавов, разработанных много лет назад, как правило, весьма обширны и во многих случаях включают разные области фазовой стабильности. Кроме того, большинство конструкционных сплавов используется в метастабильном состоянии и во время длительной работы при повышенных температурах в них происходят существенные изменения. К таким изменениям весьма чувствительны аустенитные и ферритные стали, а также сплавы на основе никеля. На начальном этапе разработки сплавов следует изучить их композиционные характеристики и возможные методы обработки. Если образующиеся в сплаве выделения обогащены дефектами, сегрегирующими к стокам, то образование таких выделений будет усиливаться в процессе облучения. Выбранные составы сплавов должны быть такими, чтобы предотвратить образование подобных выделений. Проблемы возникновения радиационно-усиленных или радиационно-модифицированных фаз могут быть решены правильным подбором состава сплавов, препятствующего их образованию.

При разработке радиационно-стойких материалов следует создавать высокой плотности ловушки для атомов наработанного трансмутационного гелия. В большинстве случаев такими ловушками могут быть дислокации или выделения. В сталях наиболее стабильными и стойкими к укрупнению являются частицы металлокарбидов. Карбиды, кроме всего прочего, оказываются очень эффективными ловушками атомов гелия. Поэтому следует учитывать влияние высокой плотности дислокаций и карбидов, образованных такими растворенными атомами, как Ti, Zr, V, Nb и Ta. Оба эти фактора решающим образом влияют на фазовую стабильность сплава.

Таким образом, формирование в материалах реакторов относительно стабильной и свободной от массивных прочных фазовых выделений микроструктуры – это первый шаг в любой программе создания сплавов.

Сегрегация растворенных атомов в процессе облучения будет обогащать или обеднять области вблизи стоков различными компонентами сплава, а это может привести к образованию дополнительных нежелательных фаз. Этим процессом можно управлять путем контроля за составом и микроструктурой сплава. Важной задачей является сохранение состава вблизи стоков в тех пределах, когда выделения не образуются. При образовании выделения сам растущий «зародыш» становится стоком для сегрегирующих растворенных атомов. При отсутствии выделений вокруг стоков устанавливается равновесный концентрационный градиент. Так как концентрация сегрегирующих у стоков элементов зависит от их общей концентрации в материале, образования выделений часто можно избежать путем снижения общей концентрации. Концентрация растворенных атомов у стоков может быть также уменьшена путем увеличения плотности стоков до таких пределов, когда между ними существует конкуренция из-за имеющихся в наличии растворенных атомов. Образование выделений у стоков можно предотвратить также введением в состав дополнительных растворенных элементов, подавляющих образование нежелательной фазы. Во всех трех случаях для определения оптимальных составов и микроструктуры сплава необходима экспериментальная проверка, включающая диагностику в радиационных условиях. Предварительные вне реакторные исследования, в частности эксперименты по ионному воздействию, могут в дальнейшем сузить область необходимых реакторных испытаний.

Основной вывод проведенного анализа состоит в том, что образование дополнительных фаз нежелательно. Это следует рассматривать как общее положение, так как даже наиболее благоприятные выделения истощают матрицу растворенными атомами, которые обычно вводятся для вполне определенных целей. Исключением из этого общего правила может быть ситуация, когда частицы выделений являются эффективным упрочнителем, как, например, в случае образования  $\gamma'$ -фазы в облученной при относительно низких температурах нержавеющей стали 316. Поскольку распределение  $\gamma'$ -частиц зависит от состава и микроструктуры сплава, упрочнение можно контролировать лишь в ограниченной степени. Упрочнение изменяется с дозой и температурой облучения в результате обособления и укрупнения частиц, и это ограничивает применимость такого способа повышения радиационной стойкости. Тем не менее указанный процесс должен приниматься во внимание при конструировании реакторных сплавов.

Необходимо стремиться к созданию структур, стойких к зернограничному разрушению. Эта сторона разработки сплавов более всего основана на опыте, однако существуют и некоторые общие закономерности, которыми следует руководствоваться. Расположение по границам зерен блокирующих частиц с интервалом в несколько микрометров, как предполагается, ограничивает скольжение и таким образом подавляет нарастание

напряжений, которые могут вызвать растрескивание. Следует избегать образования вдоль границ зерен зон, свободных от выделения, так как это создает легкие пути деформации и, кроме того, из объема этих зон гелий может эффективно стекать на границы зерен.

Распределение гелия внутри границ зерен тоже является критическим фактором; нужно стремиться к тому, чтобы гелий захватывался ловушками и образовывал наиболее мелкие скопления. Из-за миграции границ зерен в процессе облучения дислокационные структуры границ зерен нестабильны и поэтому сами по себе не являются эффективными ловушками. Только мелкодисперсные частицы стабильных выделений представляют интерес как ловушки. В случае сталей наиболее эффективными оказываются карбидные частицы типа MC (где  $M = \text{Ti, Zr, V, Nb, Ta}$ ).

Наиболее желательной является *двойная структура зернограницных выделений*, в которой сосуществуют относительно крупные блокирующие частицы, ограничивающие скольжение вдоль границ зерен, с мелкодисперсными частицами, действующими в качестве ловушек гелия. Такая структура может быть эффективной даже в случае очень высоких концентраций гелия, но в конечном счете гелий все же подавляет способность частиц к захвату. В напряженных материалах пузырьки гелия, превысившие критический размер, будут неограниченно расширяться и создавать трещины, быстро распространяющиеся вдоль границ зерен. Тем не менее уровень повреждения, при котором это произойдет, может быть существенно повышен путем создания благоприятной структуры границ зерен.

Разрушение материалов зависит и от различных внешних условий. Например, скорость роста усталостных трещин в нержавеющей стали может усиливаться более чем на порядок величины при наличии кислорода, а в сплавах на основе никеля сильное межкристаллитное растрескивание стимулируется элементами из группы серы.

Ранее при создании сплавов испытания проводились с целью определения общих причин, которые позволяют исключить из дальнейшего рассмотрения целый класс сплавов, а также для установления характерных микроструктурных особенностей, чувствительных к действию окружающей среды. Следует рассматривать как само влияние окружающей среды, так и влияние эффектов сегрегации растворенных атомов, которые могут усилить воздействие окружающих условий. В частности, для материалов, разрабатываемых в настоящее время для использования в реакторах деления, необходимо тщательно оценивать роль образующихся продуктов деления. Учет воздействия окружающей среды не должен быть только дополнением к программе разработки материалов. В любых поисках эта проблема должна рассматриваться с самого начала как серьезный фактор, способный оказать значительное влияние на работы по созданию сплавов.

Вторым важным направлением РИМ является актуальное технологическое направление – *модифицирование материалов и создание новых структур* для различных отраслей народного хозяйства (электронная промышленность, машиностроение, медицина и др.).

## **4.2. МОДИФИЦИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ И СОЗДАНИЕ НОВЫХ СТРУКТУР**

Полученная в настоящее время обширная теоретическая и экспериментальная информация об основных механизмах и закономерностях возникновения атомных смещений, развития каскадов, диффузии, аннигиляции и агломерации радиационных дефектов и их взаимодействия с примесными атомами лежит в основе радиационно-индуцированных явлений и эффектов, возникающих в твердых телах под воздействием высокоэнергетических частиц и излучения. На их основе можно сделать научно обоснованные рекомендации по радиационной инженерии, связанной с созданием новых или совершенствованием существующих материалов. Это обусловлено прежде всего тем, что поведение образующихся в процессе облучения точечных дефектов и их комплексов с высокой концентрацией и большой диффузионной подвижностью инициирует целый ряд процессов, явлений и эффектов, не наблюдаемых или слабо проявляющихся в безрадиационных условиях.

Диапазон принципиально новых научных и технологических направлений (имплантационная (ионная) металлургия, ионно-(электронно-) стимулированная модификация свойств твердых тел, синтез новых материалов и т. п.), базирующихся на радиационно-индуцированных (-стимулированных) явлениях и эффектах, огромен. Еще больше впечатляет решаемый ими круг задач в различных сферах машиностроения, микро-, нано- и оптоэлектроники. Частично эти направления нашли свое описание в следующих учебных пособиях: Аброян Н. А., Андронов А. Н., Титов А. Н. Физические основы электронной и ионной технологии. М.: Высш. шк., 1984. 320 с.; Комаров Ф. Ф. Ионная и фотонная обработка материалов. Минск: ВУЗ-ЮНИТИ, БГПА, 1998. 209 с.; Грибков В. А., Григорьев Ф. К., Калинин Б. А., Якушин В. Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов / под ред. Б. А. Калина. М.: Круглый год, 2001. 528 с.

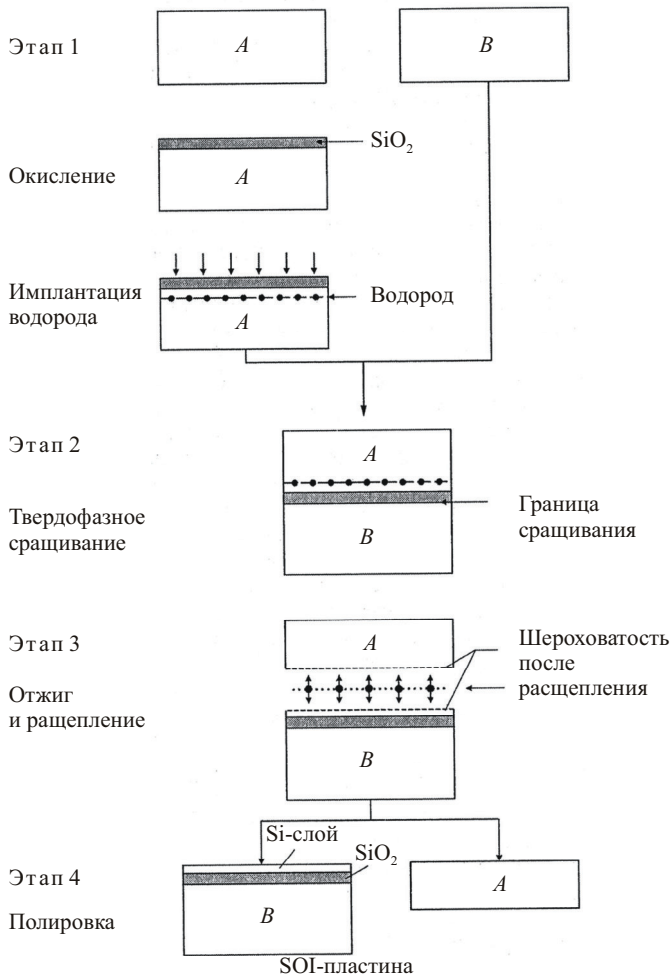
Ввиду их уникальности и многогранности названные научные и технологические направления постоянно востребованы. Многие из них становятся «инженерным инструментом» для решения выдвигаемых временем технологических задач.

Ограничимся рассмотрением радиационно-индуцированных эффектов, проявляющих себя с практической точки зрения двояко: отрицательно и положительно. В частности, инвариантность по отношению к достигаемому технологическому результату проявляют эффекты радиационно-стимулированного распухания, порообразования и блистеринга. В первом случае они вызывают деградацию физико-механических свойств реакторных материалов, понижая их радиационную стойкость. Во втором случае, когда речь идет о формировании скрытых наноразмерных пористых слоев в полупроводниках и принципиально новой технологии «smart cut», позволяющей изготавливать структуры «кремний на изоляторе», роль названных эффектов неопределима. Более того, они являются основной неотъемлемой частью технологического процесса.

В середине 90-х гг. XX в. М. Брюэль сформулировал основные принципы построения новой технологии изготовления структур типа «кремний на изоляторе» (в англоязычной литературе «silicon on insulator» – SOI), основанной на использовании скрытых пористых слоев, созданных путем имплантации протонов. Эта технология получила название «smart cut» и в настоящее время уже используется в промышленном производстве SOI-материалов. Такие SOI-материалы являются альтернативой обычным полупроводниковым материалам и особенно перспективны для изготовления низковольтных и маломощных схем со сверхвысокой степенью интеграции.

Технология «smart cut» объединяет в себе два технологических процесса: высокодозную имплантацию водорода и твердофазное сращивание полупроводниковых пластин. Упрощенная схема процесса приведена на рис. 4.1. На первой стадии (этапе) процесса в окислительную пластину кремния *A* проводится внедрение протонов дозой, достаточной для образования пористого слоя, при последующем термическом нагреве пластины. Вторая стадия процесса состоит в химической отмывке пластин *A* и *B* с последующим их соединением в пару при комнатной температуре. Химическая отмывка пластин обеспечивает гидрофильное состояние их поверхности, и при соединении они прочно сцепляются друг с другом за счет образования водородных связей. Одной из разновидностей метода «smart cut» является метод «deleted oxide cut», который предполагает травление оксида с пластины *A* перед сращиванием пластин; при этом скрытый диэлектрик формируется термическим окислением на опорной пластине *B* и не подвергается облучению протонами.

«Smart cut»-технология



*Рис. 4.1. Основные стадии процесса «smart cut» при изготовлении структур «кремний на изоляторе»*

Третья стадия процесса предполагает проведение термических обработок соединенных пластин. Эта стадия состоит из двух фаз – низкотемпературной и последующей высокотемпературной. Во время первой фазы в пластине A формируется скрытый пористый слой, что приводит к рас-

слоению пластины *A* вдоль плоскости пористого слоя. Во время второй фазы при высокотемпературной обработке пластины *B* с тонким слоем кремния на оксиде происходит окончательное сращивание (образование ковалентных химических связей) тонкого слоя пластины *A* с пластиной *B* и отжиг радиационных дефектов в пленке кремния на изоляторе. На последней стадии проводится химико-механическая полировка пластин *A* и *B* со стороны пористого слоя. При этом с пластин удаляется несколько сот ангстрем нарушенного верхнего слоя. Таким образом, после завершения процесса формируются SOI-пластина и остаточная пластина *A*, которая может быть использована в процессе повторно в качестве пластины *B*.

Процессы имплантации водорода и формирования скрытого пористого слоя, вдоль которого происходит расслоение пластин, являются ключевыми в технологии «smart cut». В основе *эффекта расслаивания* пластин вдоль пористого слоя лежит явление анизотропного разрастания пор в пористом слое, преимущественно в направлениях, параллельных поверхности пластин (рис. 4.2). Скрытый под поверхностью нарушенный слой, образованный имплантацией водорода, содержит поры, заполненные молекулярным водородом, и атомарный водород, захваченный на оборванные связи кремния. Связи Si–H являются существенно более сильными по сравнению со связями H–H, возникающими между атомарными плоскостями кремния в нарушенном слое. При нагреве все большая часть имплантированного водорода переходит из атомарного состояния в молекулярное, образуются дополнительные кластеры молекулярного водорода, увеличиваются размеры *нанопор* и в них возрастает внутреннее давление. Высокое внутреннее давление водорода в порах является движущей силой для анизотропного расширения пузырьков вдоль плоскостей, насыщенных атомарным водородом, за счет разрыва относительно слабых H–H-связей. Таким образом, водород способствует росту и слиянию пор вдоль плоскостей, параллельных поверхности пластины.

Когда все такие полости оказываются соединенными, происходит отслаивание тонкой пленки от пластины *A* по всей ее площади. Естественно, что такое отслоение происходит не вдоль одной кристаллографической плоскости, а по многим участкам плоскостей.

Расслаивание пластин, используемое в технологии «smart cut», имеет одинаковую физическую природу с явлениями блистеринга и флекинга поверхностных слоев металлов и полупроводников после высокодозной имплантации протонов. Под *блистерингом* в технологии «smart cut» чаще всего понимается *эффект отслаивания* небольших по площади че-

шук материала, имеющих размеры в единицы микрометров и толщину, примерно равную глубине пробега ионов водорода в материале. При блистеринге тонкий слой материала, расположенный над скрытым нарушенным слоем с порами, не выдерживает высокого внутреннего давления водорода в полостях пор. Это приводит к преждевременному отрыву небольших чешуек до того, как все внутренние полости в пористом слое объединятся по всей его площади. Таким образом, применение технологического приема, состоящего в укреплении поверхностного слоя кремния путем «приклеивания» к поверхности пластины-держателя (опорной пластины), позволило изменить нежелательный процесс образования и вскрытия блистеров перпендикулярно имплантированной поверхности с последующим скалыванием поверхностного слоя Si.

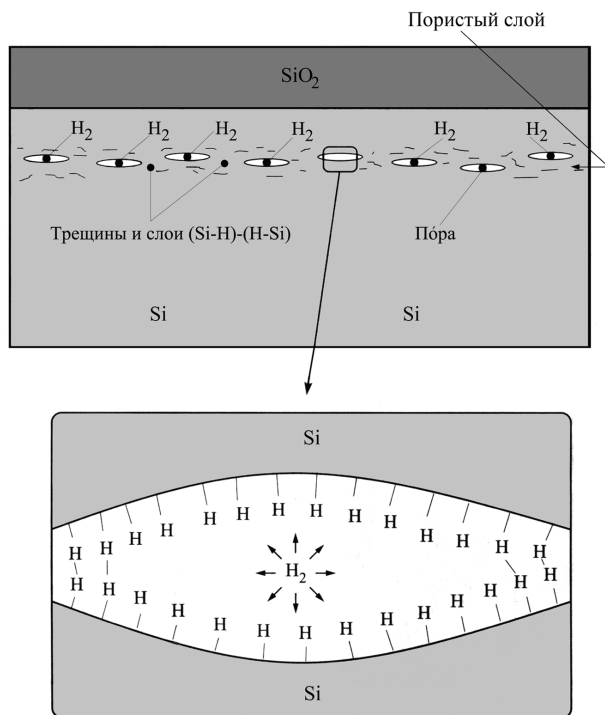


Рис. 4.2. Схематическое изображение кристалла кремния после высокودозной имплантации водорода, иллюстрирующее образование микротрещин и полостей в скрытом слое, насыщенном водородом

Следующий пример – это радиационно-индуцированный эффект трансмутации. Постоянно образуемые (в процессе эксплуатации реакторов) в ядерных реакциях атомы-трансмутанты (гелий и водород) положительно влияют на процессы вакансионного распухания и охрупчивания реакторных материалов. Генерация же твердотельных трансмутантов, во-первых, изменяет заранее созданный баланс атомов различных элементов в сплаве, во-вторых, способствует разрушению сформированных до облучения стойких к укрупнению мелкогазовых фазовых выделений (ловушек для водорода и гелия) и, в-третьих, обеспечивает выработку катализаторов или ингибиторов твердотельных химических реакций при образовании новых нежелательных фаз из выбитых атомов сплава. Все это приводит к фазовой нестабильности и значительно понижает радиационную стойкость реакторных материалов.

Вторая возможность эффекта трансмутации – это *радиационное (трансмутационное) легирование* полупроводниковых материалов. Трансмутационное легирование, с одной стороны, может обеспечить равномерное легирование слитков кремния, происходящее в результате ядерных реакций с тепловыми нейтронами (нейтронное легирование) и  $\gamma$ -квантами. С другой стороны, трансмутационное легирование на заряженных частицах позволяет создавать глубокие (до сотен микрометров) слаболегированные слои. Такие слои могут использоваться при изготовлении, например, силовых приборов.

Основной особенностью метода трансмутационного легирования на заряженных частицах по сравнению с другими подобными методами является возможность неоднородного введения примеси по глубине полупроводника, т. е. формирования  $n-n^+$ - или  $p-n$ -структуры. Глубина легированного слоя определяется энергией заряженных частиц, их тормозными потерями в полупроводнике и величиной порога ядерной реакции. Метод трансмутационного легирования на заряженных частицах, в отличие от методов нейтронного и фотоядерного трансмутационного легирования, позволяет вводить в полупроводник широкий спектр примесей различного типа проводимости. И, наконец, трансмутационное легирование только на заряженных частицах дает возможность с помощью экранов, масок или специальных фокусировок пучка вводить примесь в локальные области поверхности полупроводника.

Концентрация примесей, вводимых при трансмутационном легировании на заряженных частицах, определяется, как правило, значениями се-

чений основных рабочих ядерных реакций. Эксперименты показали, что метод трансмутационного легирования на заряженных частицах применим в основном для формирования слаболегированных областей полупроводника. Форма профиля распределения примеси определяется кривой энергетической зависимости сечения рабочей ядерной реакции. Регулируя условия облучения, можно формировать профили различной конфигурации: с повышенной равномерностью распределения примеси, с экстремумом, плавно спадающий и т. д. Общая глубина легированного слоя может составлять от десятых долей микрометра до сотен микрометров.

Метод трансмутационного легирования на заряженных частицах не ограничивается сферой полупроводниковой электроники и может быть использован в родственных областях (сегнетоэлектрические материалы, высокотемпературные сверхпроводниковые материалы и др.).

Таким образом, сами по себе радиационно-индуцированные эффекты и их всевозможные комбинации являются неотъемлемой составной частью прогрессирующих радиационных технологий (радиационной инженерии материалов) XXI в. В свою очередь, это сопряжено с перманентным освоением физических основ базового раздела радиационной физики твердого тела – радиационно-индуцированных (стимулированных) явлений и эффектов.

## ЛИТЕРАТУРА

*Аброян, И. А.* Физические основы электронной и ионной технологии : учеб. пособие / И. А. Аброян, А. Н. Андронов, А. И. Титов. М., 1984. 320 с.

*Барашенков, В. С.* Новые профессии тяжелых ионов / В. С. Барашенков. М., 1997. 120 с.

*Белый, А. В.* Ионно-лучевая обработка металлов, сплавов и керамических материалов / А. В. Белый [и др.]. Минск, 1998. 220 с.

*Бойко, В. И.* Введение в физику взаимодействия сильноточных пучков заряженных частиц с веществом / В. И. Бойко, В. В. Евстигнеев. М., 1988. 136 с.

*Бондаренко, Г. Г.* Радиационный блистеринг материалов / Г. Г. Бондаренко. М., 1986. 52 с.

*Буренков, А. Ф.* Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах / А. Ф. Буренков [и др.]. М., 1985. 248 с.

*Буренков, А. Ф.* Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей / А. Ф. Буренков [и др.]. Минск, 1980. 352 с.

*Валяев, А. Н.* Радиационно-механические эффекты в твердых телах при облучении высокоинтенсивными импульсными электронными и ионными пучками / А. Н. Валяев, А. Д. Погребняк, С. В. Плотников. Усть-Каменогорск, 1998. 266 с.

*Воеводин, В. Н.* Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов / В. Н. Воеводин, И. М. Неклюдов. Киев, 2006. 376 с.

*Гайдук, П. И.* Процессы формирования низкоразмерных структур в материалах твердотельной электроники при ионно-лучевых воздействиях : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / П. И. Гайдук. Минск, 2005. 280 с.

*Грибков, В. А.* Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов / В. А. Грибков [и др.] ; под ред. Б. А. Калина. М., 2001. 528 с.

*Гусева, М. И.* Радиационный блистеринг / М. И. Гусева, Ю. В. Мартыненко // Успехи физических наук. 1981. Т. 135, вып. 4. С. 671–691.

Действие ядерных излучений на материалы : сб. докл. / под ред. С. Т. Конобеевского. М., 1962. 384 с.

*Диденко, А. Н.* Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах / А. Н. Диденко [и др.]. Томск, 2004. 328 с.

*Домкус, А. П.* Механические напряжения в имплантированных твердых телах / А. П. Домкус, Л. Пранявичус. Вильнюс, 1990. 158 с.

*Достанко, А. П.* Модификация поверхности твердых тел в неравновесной газоразрядной плазме / А. П. Достанко, М. Н. Босяков, С. А. Кухарев. Минск, 1996. 95 с.

*Зеленский, В. Ф.* Радиационные дефекты и набухание металлов / В. Ф. Зеленский, И. М. Неклюдов, Т. П. Черняева. Киев, 1988. 296 с.

*Ибрагимов, Ш. Ш.* Радиационные повреждения металлов и сплавов / Ш. Ш. Ибрагимов, В. В. Кирсанов, Ю. С. Пятилетов. М., 1985. 240 с.

Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы : сб. ст. / Новости физики твердого тела. М., 1980. Вып. 10. 335 с.

*Келли, Б.* Радиационное повреждение твердых тел / Б. Келли. М., 1970. 240 с.

*Кирсанов, В. В.* Процессы радиационного дефектообразования в металле / В. В. Кирсанов, А. Л. Суворов, Ю. В. Трушин. М., 1985. 272 с.

*Кирсанов, В. В.* Радиационные дефекты и связанные с ними эффекты / В. В. Кирсанов // Соросовский образовательный журнал. Сер. физика. 2001. Т. 7, № 10. С. 88–94.

*Козловский, В. В.* Модифицирование полупроводников пучками протонов / В. В. Козловский. СПб., 2003. 268 с.

*Комаров, Ф. Ф.* Дефектообразование и трекообразование в твердых телах при облучении ионами сверхвысоких энергий / Ф. Ф. Комаров // Успехи физических наук. 2003. Т. 173, № 12. С. 1287–1318.

*Комаров, Ф. Ф.* Дефекты структуры в ионно-имплантированном кремнии / Ф. Ф. Комаров [и др.]. Минск, 1990. 320 с.

*Комаров, Ф. Ф.* Ионная и фотонная обработка материалов : учеб. пособие / Ф. Ф. Комаров. Минск, 1998. 209 с.

*Комаров, Ф. Ф.* Ионная имплантация / Ф. Ф. Комаров, А. П. Новиков, А. Ф. Буренков. Минск, 1994. 303 с.

*Комаров, Ф. Ф.* Ионная имплантация в металлы / Ф. Ф. Комаров. М., 1990. 216 с.

*Лейман, К.* Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов / К. Лейман. М., 1979. 296 с.

Распыление под действием бомбардировки частицами // Проблемы прикладной физики : сб. ст. / под ред. Р. Бериша и К. Виттмака. М., 1998. Вып. 3. 551 с.

Распыление твердых тел ионной бомбардировкой // Проблемы прикладной физики : сб. ст. / под ред. Р. Бериша. М., 1986. Вып. 2. 488 с.

*Углов, В. В.* Структурно-фазовые превращения в алюминии, железе и его сплавах при комбинированных ионных и плазменных воздействиях : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. В. Углов. Минск, 2006. 278 с.

Фазовые превращения при облучении / под ред. Ф. Нолфи. Челябинск, 1989. 312 с.

*Черемской, Г. П.* Поры в твердом теле / Г. П. Черемской, В. В. Следов, В. И. Бетехтин. М., 1990. 376 с.

*Шалаев, А. М.* Радиационно-стимулированное изменение электронной структуры / А. М. Шалаев, А. А. Адаменко. М., 1977. 176 с.

*Biersack, J. P.* Monte-Carlo computer program for the transport of energetic ions amorphous targets / J. P. Biersack, L. G. Hagmark // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1980. Т. 174. Р. 275–269.

*Mollr, W.* TRIDYN-aTRIM simulation code including dynamic composition changes / W. Mollr, W. Ekstein // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1984. Т. B2. Р. 814–818.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                |          |
|--------------------------------|----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>          | <b>3</b> |
| <b>Список сокращений .....</b> | <b>5</b> |

### **Г л а в а 1. ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. Физические основы процессов взаимодействия частиц и излучений<br>с веществом.....    | 8  |
| 1.2. Облучение нейтронами.....                                                            | 17 |
| 1.3. Облучение ионами .....                                                               | 19 |
| 1.4. Облучение электронами.....                                                           | 20 |
| 1.5. Облучение $\gamma$ -квантами .....                                                   | 22 |
| 1.6. Соответствие радиационных процессов и явлений при различных<br>видах облучения ..... | 23 |

### **Г л а в а 2. ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ И ИХ СКОПЛЕНИЙ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. Простейшие типы повреждений и их эволюция.....            | 27 |
| 2.2. Конфигурации междоузельных и вакансионных комплексов..... | 41 |
| 2.3. Взаимодействие дефектов .....                             | 50 |
| 2.4. Зарождение и рост дислокационных петель .....             | 55 |
| 2.5. Реакции между подвижными и неподвижным дефектом .....     | 65 |

### **Г л а в а 3. РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ (СТИМУЛИРОВАННЫЕ) ЯВЛЕНИЯ И ЭФФЕКТЫ**

|                                                     |     |
|-----------------------------------------------------|-----|
| 3.1. Диффузия и перераспределение атомов .....      | 70  |
| 3.2. Сегрегация, рафинирование и гетерирование..... | 76  |
| 3.3. Фазовые превращения .....                      | 93  |
| 3.4. Распухание и порообразование.....              | 110 |

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| 3.5. Блистеринг и флекинг .....       | 144 |
| 3.6. Распыление .....                 | 148 |
| 3.7. Трекообразование .....           | 153 |
| 3.8. Каналирование и блокировка ..... | 159 |
| 3.9. Дальнодействие .....             | 168 |
| 3.10. Напряжения и деформация .....   | 175 |
| 3.11. Упрочнение и охрупчивание ..... | 181 |
| 3.12. Ползучесть .....                | 183 |
| 3.13. Электролизация .....            | 185 |
| 3.14. Трансмутация .....              | 187 |

## **Г л а в а 4. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ И ЭФФЕКТОВ**

|                                                                 |            |
|-----------------------------------------------------------------|------------|
| 4.1. Проектирование материалов для реакторов .....              | 194        |
| 4.2. Модифицирование материалов и создание новых структур ..... | 197        |
| <b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>                                         | <b>204</b> |

Учебное издание

**Углов Владимир Васильевич**

**РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ  
В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ**

**Пособие для студентов  
физического, химического факультетов  
и факультета радиофизики и компьютерных технологий,  
обучающихся по специальностям  
1-31 04 01 «Физика (по направлениям)»  
и 1-31 04 02 «Радиофизика»**

Редактор *Г. В. Лозовская*  
Художник обложки *Т. Ю. Таран*  
Технический редактор *Т. К. Раманович*  
Корректор *Е. В. Демидова*  
Компьютерная верстка *А. А. Микелевича*

Подписано в печать 25.02.2011. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 12,09. Уч.-изд. л. 13,2.  
Тираж 100 экз. Зак.

Белорусский государственный университет.  
ЛИ № 02330/0494425 от 08.04.2009.  
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика.  
Республиканское унитарное предприятие  
«Издательский центр Белорусского государственного университета».  
ЛП № 02330/0494178 от 03.04.2009.  
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.