

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ТВЁРДОГО ТЕЛА

А. И. Захаров

ВВЕДЕНИЕ

Под действием различного вида излучений большинство твёрдых тел меняет многие из своих физических свойств. В последние годы внимание исследователей было обращено на действие излучения на кристаллическую структуру, электросопротивление, твёрдость, теплоёмкость, теплопроводность и другие свойства твёрдого тела. Изучение изменений физических свойств под действием излучения производилось на металлах, сплавах и неметаллических твёрдых телах: ионных, валентных и молекулярных ссединениях. В качестве источников излучения использовались ядерные реакторы, ускорители элементарных частиц и радиоактивные изотопы.

Исследования в области действия излучения на физические свойства материалов представляют большой интерес как для познания строения твёрдого тела, так и для практического использования веществ с новыми свойствами, полученными в результате облучения.

Хотя исследования в области действия излучения на твёрдое тело ведутся на протяжении ряда лет, однако полученных экспериментальных данных недостаточно для того, чтобы можно было представить полную картину процессов, которые происходят в твёрдом теле при воздействии на него излучения. Сильно отстают в этой области также теоретические исследования. До настоящего времени мало теоретических работ по изучению взаимодействия частиц средних энергий с атомами вещества. Эти исследования представляют особый интерес, так как прохождение частиц средних энергий через вещество вызывает наибольшие структурные изменения.

Опубликованные ранее обзорные статьи^{1,2} обобщают экспериментальный и теоретический материал в области исследования действия излучения на твёрдое тело по 1952 г.

Б на настоящем обзоре излагаются основные работы, опубликованные в иностранных журналах за последние годы. Наряду с ними кратко описываются работы советских исследователей; эти работы были доложены на июльской сессии Академии наук СССР по мирному использованию атомной энергии.

В начале обзора кратко излагаются имеющиеся теоретические представления, при помощи которых в настоящее время объясняется поведение твёрдых тел под действием излучения. После рассмотрения теоретических соображений излагается экспериментальный материал.

I. ТЕОРИЯ ДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЕЩЕСТВА

1. Облучение заряженными частицами

При прохождении через твёрдое тело заряженная частица теряет кинетическую энергию двумя путями: в результате упругих соударений с ядрами неподвижных атомов и вследствие возбуждения или ионизации атомов вещества.

Упругое рассеяние^{3,4}. При упругих соударениях с неподвижными атомами вещества заряженная частица передаёт им часть своей энергии. Энергия, переданная при первичном упругом соударении, может быть достаточна для того, чтобы вызвать перемещение соседних атомов в кристаллической решётке на несколько межатомных расстояний.

Вообще, упругие соударения приводят к результатам двоякого рода. Во-первых, они вызывают колебания атомов в кристаллической решётке, т. е. ведут к нагреванию материала. Во-вторых, в результате упругих соударений часть атомов вырывается из их нормального положения в кристаллической решётке, в результате чего образуются атомы внедрения и вакансии. Второй из этих двух процессов может иметь место, если неподвижный атом получит определённый минимум энергии E_d , превышающий энергию, необходимую для адиабатического перемещения атома из нормального положения в решётке в междуузлие. Предположение, что E_d порядка 25 эв для атомов большинства металлов, ионных и валентных кристаллов было подтверждено экспериментально⁵.

Доля энергии, растратываемой в упругих столкновениях, которая расходуется на образование смешённых атомов, составляет в рассматриваемых здесь примерах примерно половину.

Возбуждение электронов и ионизация атомов. Величина энергии, растратываемой на единице пути движущейся частицей

на ионизацию атомов, выражается соотношением

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi z^2 e^4}{mv^2} N_0 Z_2 \lg \frac{\epsilon}{B}, \quad (1)$$

где

$$\epsilon = \frac{m}{M} E,$$

E — кинетическая энергия падающей частицы, M — её масса, m — масса электрона, ze — заряд движущейся частицы, v — её скорость, Z_2 — число электронов в неподвижном атоме, N_0 — плотность неподвижных атомов и B — энергетический параметр, равный по порядку величины среднему геометрическому из ионизационных потенциалов различных электронов атома вещества.

В области энергий, когда $\epsilon \gg B$, доля энергии, расходуемой на ионизацию атомов, по отношению к энергии, теряемой на упругие соударения, порядка 10^3 . Но по мере уменьшения энергии движущейся частицы эта доля быстро уменьшается за счёт сокращения потерь энергии на ионизацию атомов.

Ионизация атомов вещества тяжёлой движущейся частицей происходит при том условии, если параметр ϵ больше некоторой величины, пропорциональной энергии ионизации атомов. Предполагается, что движущаяся частица прекращает возбуждать данную группу связанных электронов, когда её параметр ϵ падает до значения, равного $1/8 E_e$. Обычно за значение E_e принимается энергия возбуждения валентных электронов. По мере потери энергии на ионизацию параметр ϵ уменьшается до значения ниже величины $1/8 E_e$, после чего движущаяся частица теряет энергию только в результате упругих столкновений.

Приведённые выводы потери энергии движущейся частицей на ионизацию атомов справедливы только для изолаторов. В металле часть энергии движущейся частицей теряется на возбуждение электронного газа.

Если обозначать «нулевую энергию» Ферми-газа через ϵ_0 , то результат расчёта следующий:

1) При параметре ϵ движущейся частицы, значительно большем ϵ_0 , энергия, теряемая на возбуждение электронного газа, выражается соотношением

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{\pi Z_1^2 e^4}{\epsilon} N_0 n \left(\lg \frac{\epsilon}{\epsilon_0} + 1,08 \right), \quad (2)$$

где Z_1 — атомное число движущейся частицы, n — число свободных электронов на атом.

2) При параметре ϵ движущейся частицы, значительно меньшем ϵ_0 , выражение для энергии, теряемой на возбуждение свободного

1*

электронного газа, примет вид

$$-\frac{dE}{dx} = 12\pi N_0 n \varepsilon A_0 Z_1^{1/3},$$

где $A_0 = 76,8 a_0^2$ (a_0 — радиус Бора). Согласно последнему уравнению потеря энергии на возбуждение электронов падает линейно с падением величины ε . Это происходит вследствие того, что свободные электроны могут поглощать энергию поля со сколь угодно низкой частотой.

3) При значении параметра ε , близком к величине ε_0 , потеря энергии путём возбуждения электронов достигает наибольшего значения. Расчёт даёт относительное значение потери энергии, рассеянной на упругих соударениях, к потере энергии на возбуждение электронов, а также оценку значения ε , при котором начинают преобладать упругие столкновения. Предполагают, что возбуждение электронов вещества прекращается сразу, как только ε уменьшается до порогового значения ε_f . Значение ε_f для металлов является функцией Z и n и находится в пределах от 0,1 до 10 эв.

Образование атомов отдачи. При своём движении заряженная частица теряет часть энергии на упругое рассеяние. Примерно половина энергии, теряемой на упругое рассеяние, расходуется на выбивание атомов из узлов в кристаллической решётке. При столкновении движущейся частицы с неподвижным атомом последнему передаётся кинетическая энергия, среднее значение которой (когда энергия частицы превосходит E_d) даётся выражением

$$\bar{E} = E_d \lg \left(\frac{E}{E_d} - \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \right), \quad (3)$$

где M_1 и M_2 — массы движущейся частицы и неподвижного атома, μ — приведённая масса.

Логарифм имеет среднее значение от 3 до 15. Следовательно средняя кинетическая энергия атома отдачи в 3—15 раз больше энергии E_d . Таким образом, атом отдачи в состоянии выбивать при упругом столкновении атомы из узлов кристаллической решётки. Атом отдачи расходует всю свою энергию только на упругие столкновения. Это следует из малости параметра ε .

При энергии вторичных атомов отдачи больше E_d могут выбиваться третичные атомы и т. д.

2. Облучение быстрыми нейtronами

Быстрый нейтрон при упругом столкновении с ядром атома вещества передаёт последнему значительную кинетическую энергию. Среднее значение кинетической энергии, переданной при упругом столкновении нейтрона с ядром неподвижного атома с массой M

даётся выражением

$$\bar{E} = \frac{2M}{(M+1)^2} E_0, \quad (4)$$

где E_0 — начальная кинетическая энергия нейтрона, откуда следует, что атом отдачи даже тяжёлых элементов обладает сравнительно большой кинетической энергией. Например, ядро меди ($M=64$) в среднем получает кинетическую энергию 67 000 эв при упругом столкновении с нейтроном энергии 2 Мэв. Таким образом, атомы отдачи имеют кинетическую энергию, достаточную для того, чтобы выбивать из узлов кристаллической решётки атомы вещества. Конечно, первичный атом отдачи может также терять энергию на возбуждение электронов и ионизацию атомов, но эта энергия очень мала ввиду того, что атом отдачи обладает большой массой, а следовательно, малым параметром ϵ . Потеря энергии атомом отдачи на упругое рассеяние является преобладающей. Сравнительно низкая энергия атомов отдачи позволяет при расчётах пользоваться моделью Бора⁶. В этом случае число образовавшихся пар атом внедрения — вакансия определяется приближённо формулой

$$B(E) \approx \frac{M}{(M+1)^2} \frac{E_0}{E_d}. \quad (5)$$

Чаще всего облучение материалов быстрыми нейтронами осуществляется в ядерных реакторах вблизи урановых стержней. Распределение нейтронов по энергиям в этих условиях близко к распределению нейтронов деления U^{235} . Энергия нейтронов деления лежит в широком диапазоне от 0 до 15 Мэв. Распределение нейтронов по энергиям даётся эмпирической формулой

$$N(E) = sh(2E)^{1/2} e^{-E}, \quad (6)$$

где E — энергия в Мэв. Число образовавшихся перемещений в 1 см^3 за секунду при облучении потоком $N(E) dE$ нейтронов, имеющих энергию от E до $E+dE$ и скорость v , будет:

$$J = \int v N(E) \sigma(E) B(E) dE, \quad (7)$$

где $\sigma(E)$ — поперечное сечение для соударения нейтрона с атомом вещества. При облучении быстрыми нейтронами в конечном итоге в материале происходят изменения, имеющие место и при облучении быстрыми заряженными частицами. Изменение свойств твёрдого тела происходит от перемещения атомов из нормального положения в кристаллической решётке в междуузлие. Такие перемещения образуются при облучении как заряженными частицами, так и нейтронами. Однако имеются существенные различия при облучении вещества нейтронами и заряженными частицами:

- При облучении быстрыми нейтронами на возбуждение электронов приходится меньшая доля энергии, чем при облучении заряженными частицами.

2. Быстрые нейтроны имеют большую длину свободного пробега, чем заряженные частицы. Ввиду этого при облучении нейтронами можно создавать нарушения, обладающие однородной концентрацией, в больших объемах вещества. Заряженные частицы образуют нарушения в тонком слое (менее 1 м.м.) вещества со стороны облучения, причем концентрация нарушений неравномерная по толщине слоя.

3. Осколки деления

Ядра многих изотопов (торий-232, уран-235, плутоний-239, литий-6, бор-10 и др.) после захвата нейтронов способны к делению. Атомы любого делящегося материала, например урана-235, можно равномерно распределить в объеме другого неделящегося вещества. При захвате нейтрона ядро урана-235 делится на два осколка, обладающих очень большой кинетической энергией порядка 150 Мэв. Процесс деления обычно асимметричный, наиболее вероятные значения масс осколков деления расположены около 95 и 139. Осколки деления находятся в ионизованном состоянии в течение большей части пробега; степень ионизации убывает по мере замедления осколков. Значение параметра ε для этой пары осколков равно примерно 500 эв и 260 эв. Следовательно, при замедлении осколков деления большая часть энергии тратится на возбуждение электронов и ионизацию атомов. Величина потери энергии на возбуждение электронов осколками деления даётся соотношением

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi e^4}{mv^2} Z_1^2 N_0 G(\varepsilon), \quad (8)$$

где Z_1 — атомный номер осколка деления и $G(\varepsilon)$ — линейная функция, зависящая от ε , которая имеет значение 16 при $\varepsilon = 500$ эв и нуль при $\varepsilon = 0$.

Теоретически найдено, что осколки деления теряют около 2,7% своей энергии на упругое рассеяние в период времени, когда преобладает возбуждение электронов. Дополнительно 0,3% энергии теряется на упругое рассеяние после прекращения возбуждения электронов. Около половины этой энергии тратится на перемещение первичных атомов в кристаллической решетке. Первичные атомы отдачи в случае урана имеют кинетическую энергию около 375 эв и производят дополнительное перемещение трёх атомов. Из комбинации этих величин определяется, что пара осколков деления производит в металлическом уране около 25 000 атомных перемещений.

При уменьшении атомного веса вещества, в который внедрен делящийся материал, уменьшается число атомных перемещений, производимых одной парой осколков деления. Так, например, пара осколков деления урана-235 в графите производит только 8300 атомных перемещений. Уменьшение числа смешённых атомов в этом случае обусловлено относительным увеличением потери энергии осколками деления на возбуждение электронов.

4. Общая картина возможных первичных и вторичных процессов при облучении

Общая картина процессов, происходящих при действии излучения на твёрдое тело, является сложной и ещё мало изученной. Рассмотренные процессы ионизации и образование атомов отдачи при прохождении быстрой частицы через вещество имеют место как в простых веществах, так и в химических соединениях.

Кроме того, в твёрдых химических соединениях под действием излучения может происходить возбуждение молекул с последующим их распадом. При диссоциации молекул химического соединения образуются ионы и радикалы, которые могут либо нейтрализоваться, либо, соединяясь между собой, создавать химические соединения первоначального или другого состава.

Схема общей картины возможных первичных и вторичных процессов при действии излучения на вещество⁸ приводится на рис. 1.

II. ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

1. Природа радиационных нарушений

При облучении металлов частицами с высокой энергией образуются атомы отдачи, которые вызывают нарушения кристаллической решётки. Эти нарушения в веществе можно представить некоторой наглядной моделью. В первый момент после получения импульса от частицы атом отдачи имеет большую скорость и теряет кинетическую энергию частично на возбуждение электронов. По мере того, как уменьшается кинетическая энергия атома отдачи, растёт доля потери энергии на упругое рассеяние.

За короткое время порядка 10^{-11} сек в окрестности движения атома отдачи температура поднимается до 10^4 °К. В областях, где температура достигает значения выше температуры плавления при данном давлении, концентрация атомов в междуузлиях и вакансиях составляет несколько процентов. Следовательно, в этих областях атом внедрения разделён двумя-тремя межатомными расстояниями от вакансии. Подобное пространственное распределение атомов вызывает локальные напряжения. При очень высокой скорости закалки расплавленных областей релаксация плотности произойти не успевает. Релаксация может произойти только тогда, когда время релаксации много меньше, чем время существования данного объёма в расплаве.

В работе⁹ предполагается существование двух областей дефектов кристаллической решётки, которые возникают при взаимодействии быстрой частицы с атомами вещества. Первая область

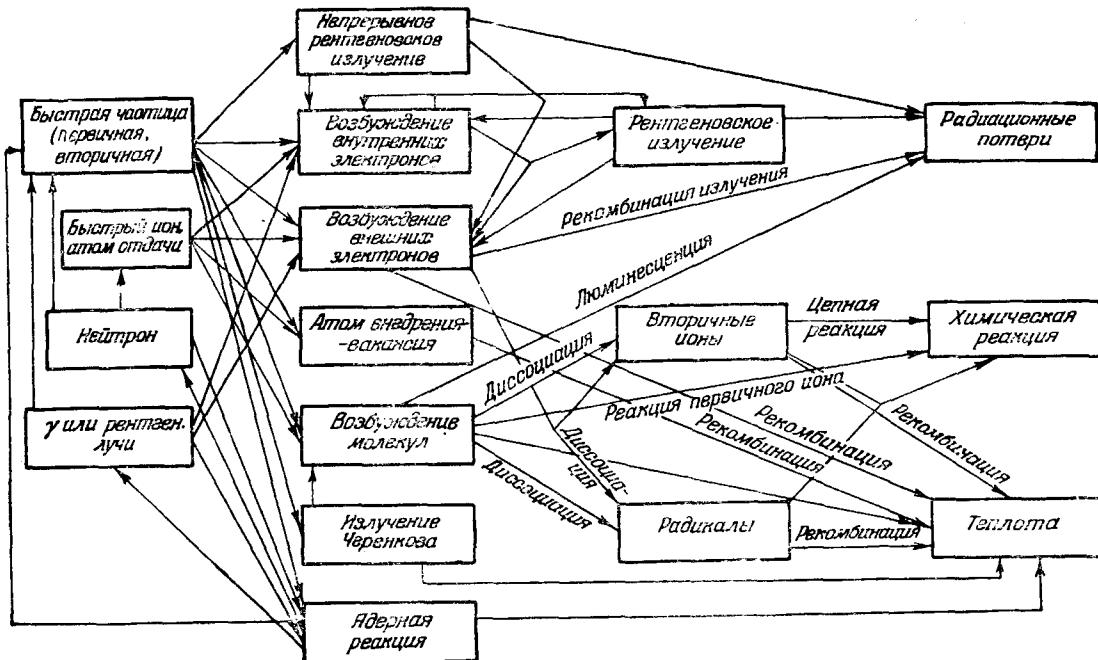


Рис. 1. Возможные первичные и вторичные процессы при облучении.⁸

«теплового вклинивания» была рассмотрена Зейцем³ и представляет собой район атомов внедрения и вакансий. Вторая область «смешённого вклинивания», предложенная Бринкманом, является непосредственным продолжением первой области.

На рис. 2 приведён схематичный разрез нарушения, вызванного атомом отдачи в кристаллической решётке металла. Узкий канал ниже точки А представляет собой область атомов внедрения и вакансий. Выше точки А находится область «смешённого вклинивания». Предполагается, что в этой области происходит плавление металла и его затвердевание. За время существования расплавленного состояния успевает произойти обмен атомов путём беспорядочных перемещений. Поэтому атомы в расплавленной полости успевают занять новые места. Следовательно, при затвердевании образуется множество мелких кристалликов совершенно новой ориентации.

Нагрев области «смешённого вклинивания» происходит под действием трёх факторов: 1) за счёт упругого столкновения атома отдачи с атомами вещества без смешения последних более чем на параметр кристаллической решётки; 2) за счёт энергии, переданной атомам вещества через электроны, которые были возбуждены атомом отдачи; 3) за счёт освобождения энергии в результате восстановления нарушений в предыдущей области дефектов.

Энергия, сообщаемая атомом отдачи электронам, распределяется среди большого числа электронов.

Таким образом, действие второго фактора незначительно. Нагрев области «смешённого вклинива-

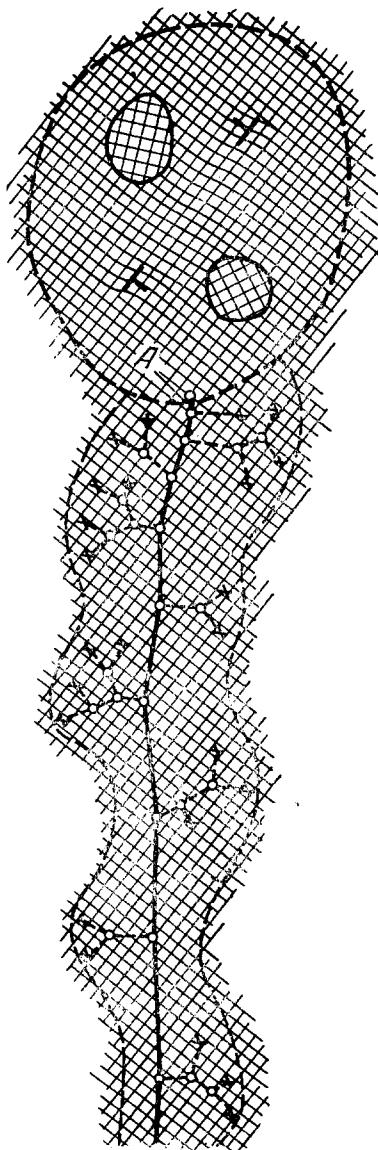


Рис. 2. Схематическое представление модели радиационного нарушения в металле⁹.

ния» происходит, главным образом, от действия первого и третьего фактора. Однако вначале преобладает действие первого фактора, и только позднее начинает действовать третий фактор. В результате этих последовательных процессов кристаллическая решётка нагревается выше температуры плавления. Плавление, очевидно, происходит в цилиндрической области вдоль пути атома отдачи.

В расчётах вводится параметр E_t . Параметр E_t можно охарактеризовать как энергию первичного атома отдачи, для которого средняя длина свободного пробега между существенными соударениями становится порядка межатомного расстояния. В таблице I приводятся значения энергии E_t для различных элементов. Таблица была рассчитана на основании теоретических выводов, сделанных Бринкманом. Из анализа значений таблицы можно сделать вывод, что у лёгких элементов преобладают области «теплового вклинивания», а у тяжёлых элементов преобладают области «смешённого вклинивания». Таким образом, предложенная модель показывает, что радиационные нарушения различны в случае лёгких и тяжёлых элементов.

Таблица I

| Z | Элемент | r_0 , Å | E_t , эв | Z | Элемент | r_0 , Å | E_t , эв |
|-----|---------|-----------|------------|-----|---------|-----------|------------|
| 11 | Na | 3,708 | 180 | 56 | Ba | 4,34 | 860 |
| 12 | Mg | 3,190 | 550 | 57 | La | 3,73 | 4 200 |
| 13 | Al | 2,856 | 1 200 | 58 | Ce | 3,64 | 5 900 |
| 19 | K | 4,618 | 140 | 59 | Pr | 3,633 | 6 000 |
| 20 | Ca | 3,93 | 420 | 60 | Nd | 3,62 | 6 500 |
| 21 | Sc | 3,205 | 2 500 | 63 | Eu | 3,960 | 1 500 |
| 22 | Ti | 2,91 | 5 000 | 64 | Gd | 3,554 | 8 300 |
| 23 | V | 2,627 | 9 600 | 65 | Tb | 3,508 | 10 000 |
| 24 | Cr | 2,493 | 15 000 | 66 | Dy | 3,499 | 10 000 |
| 26 | Fe | 2,476 | 20 000 | 67 | Ho | 3,480 | 11 000 |
| 27 | Co | 2,501 | 20 000 | 68 | Er | 3,459 | 12 000 |
| 28 | Ni | 2,486 | 23 000 | 69 | Tm | 3,446 | 13 000 |
| 29 | Cu | 2,551 | 23 000 | 70 | Yb | 3,866 | 3 700 |
| 30 | Zn | 2,659 | 19 000 | 71 | Lu | 3,439 | 13 000 |
| 37 | Rb | 4,87 | 150 | 72 | Hf | 3,14 | 33 000 |
| 38 | Sr | 4,30 | 610 | 73 | Ta | 2,854 | 73 000 |
| 39 | Y | 3,59 | 3 000 | 74 | W | 2,734 | 110 000 |
| 40 | Zr | 3,16 | 9 000 | 75 | Re | 2,734 | 105 000 |
| 41 | Nb | 2,853 | 25 000 | 76 | Os | 2,670 | 150 000 |
| 42 | Mo | 2,720 | 36 000 | 77 | Ir | 2,709 | 120 000 |
| 44 | Ru | 2,644 | 51 000 | 78 | Pt | 2,769 | 110 000 |
| 45 | Rh | 2,685 | 47 000 | 79 | Au | 2,878 | 80 000 |
| 46 | Pd | 2,745 | 43 000 | 81 | Tl | 3,401 | 16 000 |
| 47 | Ag | 2,882 | 31 000 | 82 | Pb | 3,493 | 14 000 |
| 48 | Pb | 2,972 | 21 000 | 90 | Th | 3,59 | 9 000 |

r_0 — расстояние между атомами.

Обычно необходимая энергия плавления при атмосферном давлении, приходящаяся на один атом, порядка 0,1—0,2 эв. При образовании области «смещённого вклинивания» металл, находящийся внутри неё, подвергается высокому давлению со стороны окружающих атомов. Поэтому увеличивается энергия, затрачиваемая на плавление, но значение ее остаётся ниже 0,5 эв. Так как часть энергии теряется на нагрев атомов по границе расплавленной области и возбуждение электронов, поэтому энергию плавления, приходящуюся на каждый атом области «смещённого вклинивания», принимают порядка 1 эв.

Используя эти рассуждения, можно для меди, облучённой нейтронами с энергией 2 Мэв, найти среднее число атомов, образовавших область «смещённого вклинивания», которое получается порядка $2 \cdot 10^4$ атомов. Если считать, что область «смещённого вклинивания» имеет сферическую форму, то диаметр сферы будет порядка 75 Å.

Для доказательства существования расплавленных так называемых областей «смещённого вклинивания» в металле был использован метастабильный сплав железа в меди¹⁰. В состав сплава входило 2,4 весовых процента железа. Образцы такого химического состава, закалённые с температуры выше 700°С, были парамагнитными. Отжиг, либо пластическая деформация переводят образцы в ферромагнитное состояние. Ферромагнитное выделение относительно устойчиво при дальнейшем тепловом и механическом воздействии. Образцы, имеющие в своём составе ферромагнитную фазу, были облучены протонами с энергией 9 Мэв. Найдено, что ферромагнитная фаза уменьшается со скоростью 0,5% на каждый мкА·час/см² потока протонов. Уменьшение ферромагнитной фазы при облучении связано с образованием в местах столкновения протонов с атомами вещества расплавленных областей, в объёме которых происходит закалка единственной парамагнитной фазы из расплава.

Существование областей, включающих атомы внедрения и вакансии, подтверждается опытами¹¹, проведёнными на металлах, имеющих подобные физические свойства, но разные кристаллические структуры. Если взять два металла, один из которых имеет объёмноцентрированную кубическую решётку, коэффициент упаковки 0,69, а другой — плотную гексагональную или гранецентрированную кубическую решётку с коэффициентом упаковки 0,74, то можно предположить, что в менее плотной упаковке при радиационном нарушении образование атомов внедрения и вакансий более вероятно, чем в более плотной упаковке при прочих равных условиях.

Были взяты для обработки три металла: железо, никель и кобальт. Указанные металлы имеют подобные физические и химические свойства, за исключением кристаллической структуры. Железо имеет кубическую объёмноцентрированную решётку, никель — гранецентрированную кубическую решётку и кобальт — плотную

гексагональную решётку. Образцы из приведённых металлов были облучены дейтонами с энергией 12 Мэв. Температура образцов при облучении была — 150°С. Изменение свойств наблюдалось по изменению электросопротивления, измерение которого осуществлялось при температуре — 180°С. Измерения показали, что при общем потоке $10^{17} \frac{\text{дейтонов}}{\text{см}^2}$ железо увеличивает сопротивление на 50%, а никель и кобальт — на 10%.

Было также осуществлено облучение быстрыми нейтронами образцов железа и никеля в ядерном реакторе. В результате облучения сопротивление железного образца увеличилось на 10%, а никелевого образца — на 1%.

Эти опыты показывают, что при одинаковой дозе облучения изменение свойств значительнее в том металле, который обладает менее плотной кристаллической структурой. Следовательно, характер кристаллической структуры является фактором, обуславливающим степень нарушений кристаллической решётки вещества при облучении быстрыми частицами. Кроме того, это подтверждает предположение о том, что нарушениями кристаллической решётки, вызывающими изменения многих физических свойств вещества, являются атомы внедрения и вакансии.

2. Изменение свойств упорядочивающихся сплавов

В последнее время детально изучалось действие нейтронного облучения на сплавы типа Ni — Mn с содержанием от 16,5 до 31,9 ат. % Mn¹². Найдено, что действие излучения на физические свойства сплавов отличается как от действия пластической деформации, так и от действия термической обработки путём закалки.

Облучение образцов производилось быстрыми нейтронами, среднее значение энергетического спектра которых приходилось на 0,5 Мэв. Суммарный поток быстрых нейtronов имел значения $0,55 \cdot 10^{20} \frac{n}{\text{см}^2}$ и $0,92 \cdot 10^{20} \frac{n}{\text{см}^2}$.

Облучение упорядоченных сплавов вызывает разупорядочение. На рис. 3 и 4 видно, что кривые электросопротивления и магнитного насыщения для облучённых образцов находятся между кривыми упорядоченных и разупорядоченных сплавов. При более значительном облучении кривые электросопротивления и магнитного насыщения располагаются ближе к кривым для разупорядоченного закалкой сплава. Изменение свойств имеет нелинейную зависимость от химического состава сплавов. Наибольший эффект наблюдается в сплавах, содержащих от 16,5 до 22 ат. % Mn.

Часто ошибочно считают, что действие излучения на свойства твёрдого тела подобно действию холодной обработки давлением,

а также приписывают им один и тот же механизм происходящих процессов. Однако исследования изменения электрических и магнитных свойств при облучении предварительно разупорядоченных

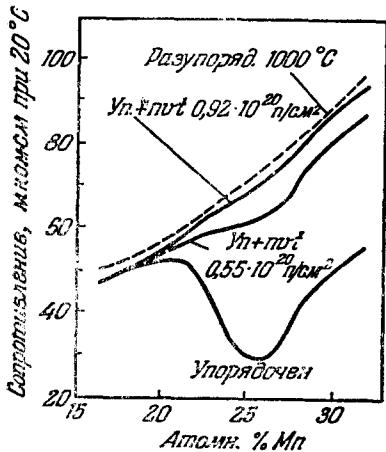


Рис. 3. Действие облучения на электросопротивление предварительно упорядоченных сплавов ¹².

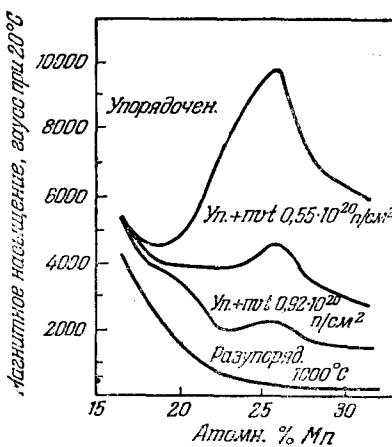


Рис. 4. Действие облучения на магнитное насыщение предварительно упорядоченных сплавов ¹².

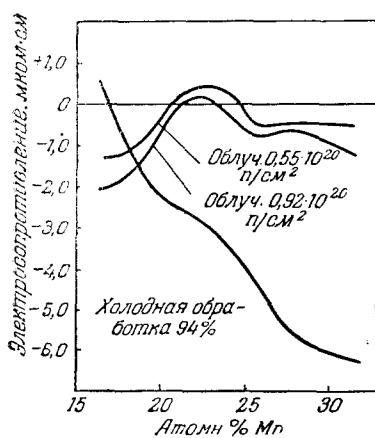


Рис. 5. Действие облучения на электросопротивление термически разупорядоченных сплавов ¹².

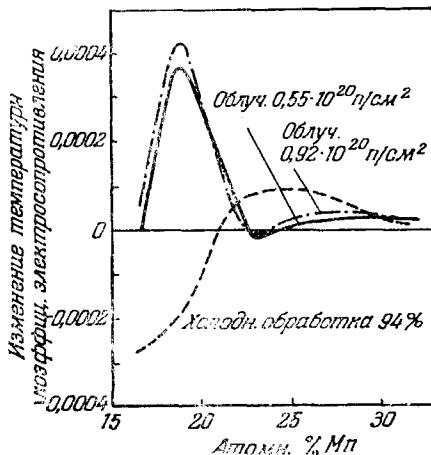


Рис. 6. Действие облучения на температурный коэффициент электросопротивления термически разупорядоченных сплавов ¹².

сплавов не подтверждают полного сходства радиационных нарушений с нарушениями при холодной обработке. На рис. 5—7 приводятся кривые электросопротивления, температурного коэффициента

электросопротивления и магнитного насыщения в зависимости от химического состава для облучённых и деформированных предварительно разупорядоченных закалкой образцов. Эти кривые нанесены относительно разупорядоченных закалкой сплавов, свойства которых приняты за исходные. Для сплавов, облучённых нейтронами, кривые электросопротивления, температурного коэффициента электросопротивления и магнитного насыщения в зависимости от содержания марганца имеют совершенно другую форму по сравнению с кривыми для сплавов, подвергнутых деформации, расположены большей частью ниже

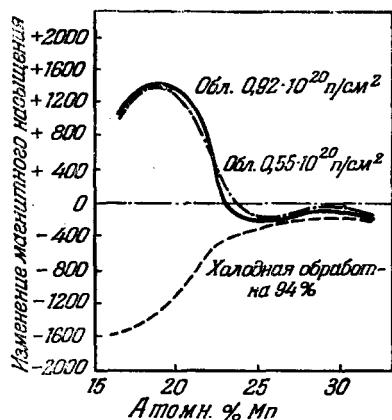


Рис. 7. Действие облучения на магнитное насыщение термически разупорядоченных сплавов ¹².

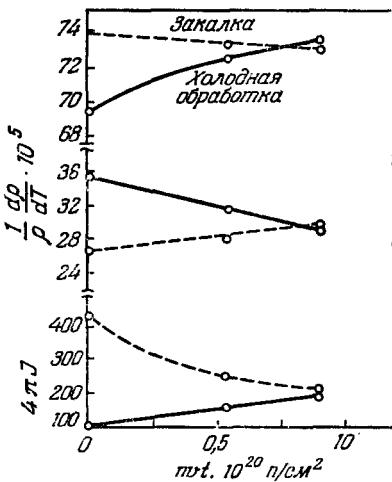


Рис. 8. Действие облучения на электросопротивление, температурный коэффициент электросопротивления и магнитное насыщение сплава Ni_3Mn , предварительно разупорядоченного закалкой и холодной обработкой ¹².

нулевой линии. Наибольший эффект обеих обработок замечен для сплавов, содержащих от 16,5 до 22 ат. % Мп, причём действие облучения на физические свойства сплавов этого состава противоположно действию пластической деформации.

Облучение сплавов, предварительно разупорядоченных закалкой и разупорядоченных холодной деформацией, вызывает разное изменение физических свойств. На рис. 8 приводятся кривые изменения электросопротивления, температурного коэффициента электросопротивления, магнитного насыщения в зависимости от суммарного облучения разупорядоченных образцов как закалкой, так и деформацией. Химический состав этих сплавов был близок к Ni_3Mn . Изменение электросопротивления противоположно по знаку для закалён-

ных и деформированных образцов. Если у образцов, разупорядоченных закалкой, облучение слегка понижает электросопротивление, то у деформированных образцов электросопротивление повышается на 5%. Температурный коэффициент электросопротивления и магнитное насыщение изменяются при облучении приблизительно таким же образом, как электросопротивление. Значения электросопротивления, температурного коэффициента электросопротивления и магнитного насыщения для обоих сортов образцов при облучении суммарным потоком быстрых нейтронов порядка $9 \cdot 10^{19} \frac{n}{cm^2}$ становятся одинаковыми, т. е. наступает насыщение.

Важные результаты были получены при облучении сплава Cu₃Au быстрыми нейтронами^{13, 14} в ядерном реакторе при температуре 80° С. На рис. 9 приведены результаты влияния облучения на электросопротивление предварительно упорядоченного и разупорядоченного сплавов.

Электросопротивление разупорядоченных образцов уменьшается до достижения суммарным потоком величины $4 \cdot 10^{19} \frac{n}{cm^2}$ и остается после этого постоянным, имея значение на 7% меньшее первоначального (кривая 1). Электросопротивление упорядоченных образцов (кривая 2) вначале быстро падает. После облучения суммарным потоком $0,4 \cdot 10^{19} \frac{n}{cm^2}$ его значение становится на 3% меньше первоначального. Предполагают¹⁵, что уменьшение электросопротивления для упорядоченного сплава Cu₃Au связано не только с дополнительным упорядочением, но также с изменением характеристической температуры Дебая в результате изменения модуля упругости при облучении. После этого электросопротивление линейно возрастает. При облучении общим потоком $2 \cdot 10^{20} \frac{n}{cm^2}$ сопротивление увеличивается на 60% по сравнению с первоначальным значением¹⁶.

Из изложенных результатов делается вывод, что облучение в реакторе имеет двоякую тенденцию: как разупорядочения упорядо-

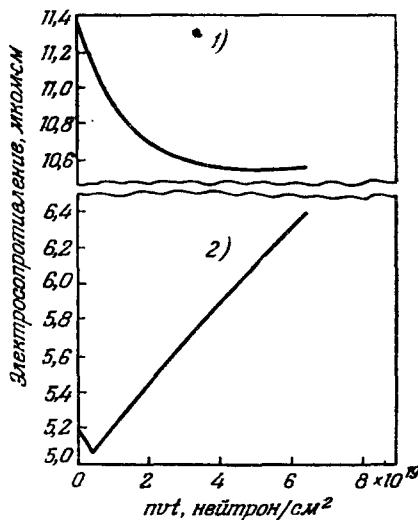


Рис. 9. Действие быстрых нейтронов на электросопротивление упорядоченного (2) и разупорядоченного (1) сплавов Cu₃Au¹⁴.

доченных сплавов, так и упорядочения разупорядоченных сплавов, если за указатель степени порядка принимать значения электросопротивления.

Рентгеновские исследования облученных сплавов показывают, что сверхструктурные линии в результате действия излучения исчезают^{2, 17, 18, 19}. При облучении альфа-частицами энергий 33 Мэв упорядоченные сплавы Cu_3Au , CuAu переходят в неупорядоченное состояние, причем при этом меняются постоянные решетки. Упорядоченная структура сплава CuAu имеет тетрагональную решетку, а неупорядоченная — гранецентрированный куб. На рис. 10 показывается переход тетрагональной структуры в кубическую при облучении альфа-частицами. На рис. 11 приводится изменение постоянной решетки упорядоченного сплава Cu_3Au в зависимости от дозы облучения.

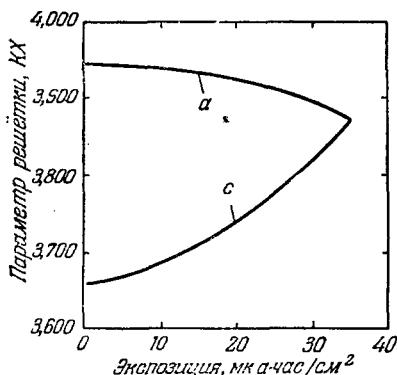


Рис. 10. Изменение постоянных кристаллической решетки упорядоченного сплава CuAu при облучении α -частицами с энергией 33 Мэв².

чество перемещённых атомов в сплаве состава Ni_3Mn при каждом первичном столкновении быстрого нейтрона, обладающего энергией 0,5 Мэв, с ядром неподвижного атома.

Среднее количество смещённых атомов dQ в кристаллической решётке пропорционально потоку нейтронов dn , т. е. $dQ = k dn$. Количество первичных упругих соударений, приходящихся на каждый атом при потоке нейтронов dn , определяется из выражения $dC = \sigma dn$, где σ — попечное сечение упругого рассеяния быстрых нейтронов на атомах сплава. Следовательно, количество смещённых атомов при каждом первичном столкновении с быстрым нейтроном определяется отношением

$$\frac{dQ}{dC} = \frac{k}{\sigma}. \quad (9)$$

Значение σ для Ni и Mn равно $3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Значение коэффициен-

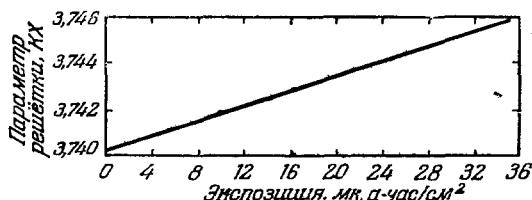


Рис. 11. Изменение постоянной кристаллической решетки упорядоченного сплава Cu_3Au при облучении α -частицами с энергией 33 Мэв².

та k определяется из опытов по облучению. Для этого предварительно строятся кривые зависимости электросопротивления и магнит-

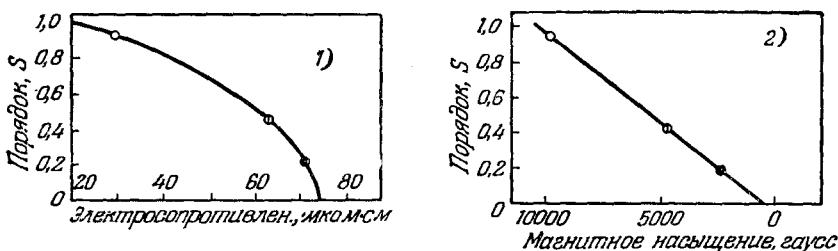


Рис. 12. (1) Зависимость между степенью дальнего порядка и электросопротивлением. (2) Зависимость между степенью дальнего порядка и магнитным насыщением в сплаве $\text{Ni}_3\text{Mn}^{12}$: ○ — упорядоченный сплав, Ⓣ — облученный потоком $0,55 \cdot 10^{20} \frac{n}{\text{см}^2}$. ● — облученный потоком $0,92 \cdot 10^{20} \frac{n}{\text{см}^2}$.

ного насыщения от степени дальнего порядка (рис. 12). По известным значениям электросопротивления для двух степеней облучения из кривых рис. 12 определяется соответственно степень дальнего порядка 0,45 и 0,22.

Степень дальнего порядка S имеет экспоненциальную зависимость от общего потока нейтронов n :

$$S = S_0 e^{-kn}, \quad (10)$$

где S_0 — степень дальнего порядка до облучения, а k — постоянный коэффициент, характеризующий материал.

Найденные значения степени дальнего порядка для двух доз облучения позволяют построить зависимость $\ln \frac{S}{S_0}$ от суммарного потока быстрых нейтронов. Кри- вая этой зависимости приводится на рис. 13, из наклона которой определяется величина $k = 1,5 \cdot 10^{-20} \frac{\text{см}^2}{n}$.

Можно определить количество перемещённых атомов в сплаве Ni_3Mn при каждом первичном столкновении быстрого нейтрона. Оно оказывается равным 5000.

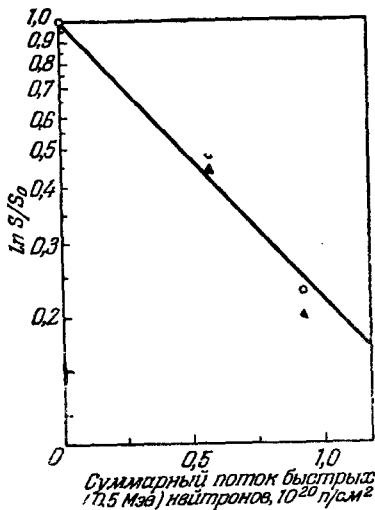


Рис. 13. Зависимость $\ln S/S_0$ от общего потока быстрых нейтронов для сплава $\text{Ni}_3\text{Mn}^{12}$.

3. Влияние излучения на фазовые превращения

Исследование действия излучения на процесс фазового превращения в твёрдом теле весьма интересно. К настоящему времени известно несколько работ^{20, 21, 22}, в которых приводятся данные о влиянии излучения на фазовые превращения в твёрдом теле.

Облучение быстрыми нейтронами действует на процесс полиморфного превращения белого олова в серое олово²⁰. Тонкие пластинки олова облучались в ядерном реакторе при температуре жидкого азота. При этой температуре скорость превращения одной фазы олова в другую очень мала. После облучения образцы продолжительное время выдерживались при температуре —196° С.

Облучённые образцы сравнивались с необлучёнными. Поверхность облучённых образцов была покрыта бугорками серого олова, тогда как необлучённые образцы имели чистую поверхность. Следовательно, облучение способствует превращению белого олова в серое. Увеличение скорости фазового превращения связано, вероятно, с повышением термодинамического потенциала атомов за счёт возникновения внутренних напряжений. Возможно, что области нарушений кристаллической решётки, образовавшиеся при облучении, являются местами зарождения новой фазы.

Действие нейтронного облучения на фазовое превращение было замечено на нержавеющих сталях по аномальному возрастанию магнитной восприимчивости²¹. Изучение действия нейтронного облучения на распад аустенита хромоникелевых сплавов, содержащих 20,5% Cr, 10,9% Ni и 1,49% Mn, проводилось магнитным методом²². Сплавы подобного состава при обычных условиях находятся в аустенитном состоянии, однако γ -фаза термодинамически неустойчива при комнатной температуре. В аустенитном состоянии эти сплавы имеют гранецентрированную кубическую решётку γ -железа, но устойчивым состоянием при комнатной температуре является смесь аустенита и феррита.

Найдено, что облучение нейтронами вызывает небольшое увеличение ферритной фазы, причём количество этой фазы увеличивается как с увеличением продолжительности облучения, так и с увеличением количества исходной ферритной составляющей. Это даёт возможность предполагать, что облучение скорее вызывает увеличение скорости роста существующих зародышей, чем появление новых ферритных центров роста. Это предположение также подтверждается тем фактом, что увеличение дозы в 17 раз вызывает только в 2—3 раза увеличение магнитного насыщения при значительном содержании γ -фазы.

4. Влияние излучения на диффузию в сплавах

При облучении тяжёлыми частицами с высокой энергией в материале образуются области, содержащие нарушение кристаллической решётки в виде атомов внедрения и вакансий (дырок). Известно, что такого sorta дефекты играют преобладающую роль в диф-

фузии атомов металла, поэтому облучение должно сильно увеличить скорость диффузии.

Изучение действия излучения на диффузию производилось на разупорядоченном сплаве Cu_3Au . В этом сплаве каждый атом имеет тенденцию к упорядочению, которое происходит путём диффузии. Для необлучённого разупорядоченного образца при температуре $+200^\circ\text{C}$ требуется для упорядочения время порядка 10^5 часов, тогда как для образцов, облучённых быстрыми нейтронами, общим потоком $10^{18} \frac{n}{\text{см}^2}$, время упорядочения при тех же условиях становится всего лишь $10-12$ часов ²³.

Изучение рентгеновским методом облучённых образцов ²⁴ Cu_3Au позволило по полуширине сверхструктурных линий определить размер упорядоченных областей; величина их в диаметре оказалась порядка 125 \AA . Из размера областей упорядочения можно сделать вывод, что дефекты типа атом внедрения — вакансия совершают значительный путь до того, как они исчезнут.

Опыт по облучению различными потоками быстрых нейтронов при температуре 150°C предварительно разупорядоченных образцов Cu_3Au показывает степень действия излучения на диффузию в сплавах ²⁵. Одни образцы выдерживались в потоке $1 \cdot 10^{12} \frac{n}{\text{см}^2 \text{ сек}}$ и другие в потоке $2,5 \cdot 10^{11} \frac{n}{\text{см}^2 \text{ сек}}$. У образцов, облучаемых слабым потоком, электросопротивление уменьшалось на половину за сутки. Образцы, находящиеся в более плотном потоке, достигали того же самого сопротивления в четыре раза быстрее, чем образцы в слабом потоке.

При облучении лития медленными нейтронами было обнаружено, что скорость диффузии серебра в нём увеличивается более чем в 10 раз ²⁶. Серебряная фольга толщиной 12μ , зажатая между двумя литиевыми пластинками при облучении потоком $10^{12} \frac{n}{\text{см}^2 \text{ сек}}$ за 34 часа при температуре 16°C полностью растворилась в литии, тогда как без облучения этого не наблюдалось. Коэффициент диффузии серебра в литии при температуре 16°C под воздействием облучения оказался равным $2,4 \cdot 10^{-10} \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$, а при той же температуре без облучения $0,1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$. Эффект облучения эквивалентен повышению температуры от 16°C приблизительно до 140°C .

Увеличение скорости диффузии в литии обусловлено образованием дефектов в кристаллической решётке при бомбардировке её осколками ядер лития. Такими осколками являются ядра гелия и трития, образующиеся при ядерной реакции.

Кроме активизации диффузии при облучении быстрыми нейтронами, наблюдалось явление непосредственного переноса атомов вещества на значительные расстояния ²⁷.

Опыты проводились на плоских образцах кобальта, покрытых тонким слоем золота. При облучении быстрыми нейtronами диски из кобальта помещались между двумя пластинами графита. В пластинах графита после облучения был найден радиоактивный кобальт-60. Считают, что атомы кобальта перенесены в результате упругого столкновения между ядрами кобальта и нейтронами высокой энергии. Этот опыт даёт возможность предполагать, что подобный тип переноса атомов имеет место в других материалах, облучаемых тяжёлыми частицами высокой энергии. Следовательно, при облучении быстрыми частицами происходит «перемешивание» атомов вещества.

5. Изменение упругих свойств металлов и сплавов

Влияние облучения на упругие свойства материалов рассматривается как результат присутствия атомов внедрения и вакансий (дырок), образовавшихся при облучении частицами с высокой энергией²⁸.

Модуль упругости очень чувствителен к нарушениям кристаллической решётки с образованием атомов внедрения. При образовании каждой пары атом внедрения — вакансия потенциальная упругая энергия системы ионов кристаллической решётки возрастает.

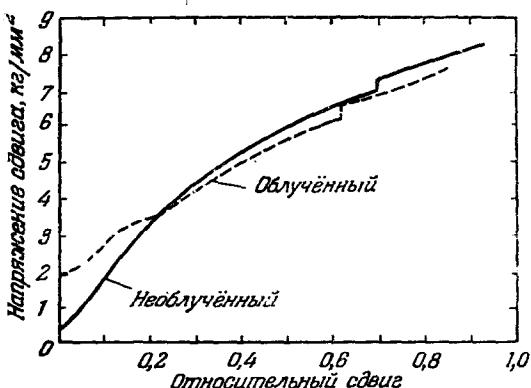


Рис. 14. Кривая напряжение сдвига — относительный сдвиг для монокристалла меди³¹.

Сделанные расчёты показывают, что 1% атомов внедрения увеличивает модуль Юнга меди на 9,2% и натрия на 3%. Уточнёнными расчётами^{29,30} было установлено, что 1% атомов внедрения в меди увеличивает модуль упругости на 6,3%, а 1% вакансий уменьшает модуль упругости на 1,5%.

Экспериментальные данные подтверждают теоретические выводы³¹. Монокристалл меди, облучённый быстрыми нейтронами, меняет упругие свойства.

На рис. 14 приведена кривая зависимости напряжения сдвига от величины относительного сдвига для облучённого и необлучённого образцов меди. Предел прочности сдвига был определён для необлучённого кристалла меди равным $0,241 \text{ кг}/\text{мм}^2$ и для облучённого $1,938 \text{ кг}/\text{мм}^2$. Кривая зависимости предела прочности сдвига от суммарного потока быстрых нейтронов приведена на рис. 15. При

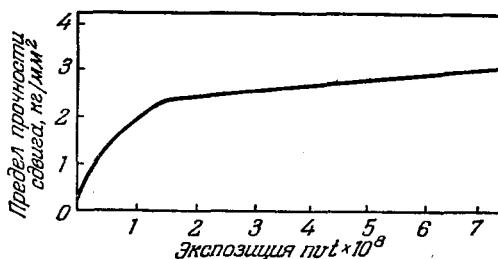


Рис. 15. Действие облучения быстрыми нейтронами на предел прочности сдвига монокристалла меди³¹.

облучении быстрыми нейтронами происходит упрочнение меди. Отмечается сильное сходство радиационного упрочнения с упрочняющим влиянием примесей. Предполагается, что атомы внедрения и вакансию проявляют себя подобно атомам примеси.

Механические испытания облучённых быстрыми нейтронами монокристаллических образцов меди при температуре -78°C показали значительное увеличение предела прочности³². Часто при испытаниях облучённые образцы разрушались хрупким изломом. Хрупкому излому обычно предшествовало несколько щелчков, как результат образования щелей на поверхности образца.

Облучение суммарным потоком быстрых нейтронов $1,3 \cdot 10^{19}$ алюминия, бериллия, кремнистой бронзы при температуре -150°C вызывает увеличение предела прочности на несколько сотен процентов в области низких температур³³.

Монокристаллы железа и цинка в результате облучения быстрыми нейтронами увеличивают предел текучести³⁴. Это изменение механических свойств полностью восстанавливается при температуре $200-500^\circ\text{C}$ в течение 10^4 минут.

Вольфрам при облучении быстрыми нейтронами понижает предел прочности, а tantal, наоборот, повышает его²¹.

Механические свойства металлов изменяются не только под действием облучения тяжёлыми частицами, но также при облучении лёг-

кими частицами³⁵. Облучение меди электронами энергии 1,25 Мэв увеличивает твёрдость с 44,3 до 47,7 кг/мм². Отжиг при температуре 170°С за 8 часов частично восстанавливает твёрдость.

Необходимо отметить, что влияние облучения резко проявляется в предварительно отожжёных металлах. Отжиг металлов снимает все внутренние напряжения. Атомы занимают более устойчивые положения. Вся система уменьшает свободную энергию. При отжиге в сплавах увеличивается порядок. Если принять в чистых металлах атомы внедрения и вакансий за вторую компоненту, то можно считать, что при отжиге увеличивается степень порядка благодаря

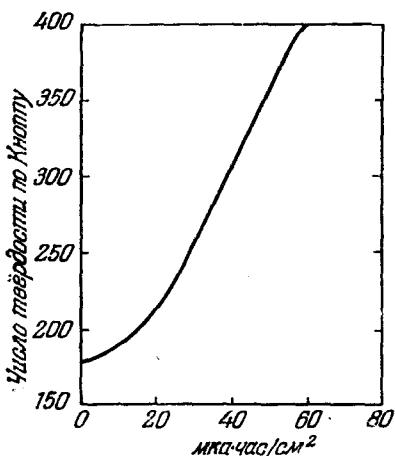
исчезновению пар атом внедрения — вакансия. При облучении металлов происходит образование пар атом внедрения — вакансия, которые вызывают изменение механических свойств. Если же предварительно металл был подвергнут деформации, то порядок в расположении атомов в кристаллической решётке будет нарушен, поэтому в таком металле при облучении нельзя ожидать значительного изменения механических свойств. Опыты³⁶ показали, что облучение отожжённых образцов молибдена дейтонами с энергией 10 Мэв суммарным потоком 5,1 мкА·час/см² увеличивает твёрдость на 12%. Облучение же без отжига холоднокатанных образцов не вызывает изменения твёрдости. Подобным образом в зависимости от исходного состояния изменяется твёрдость никеля и циркония при облучении нейтронами²¹.

Рис. 16. Увеличение твёрдости малоуглеродистой стали при облучении дейтонами с энергией 18,6 Мэв³⁷.

При облучении сплавов происходят изменения механических свойств так же, как и у большинства чистых металлов: увеличивается предел прочности, модуль упругости, твёрдость и т. п.²¹.

В одной из работ³⁷ были проведены исследования по изучению действия облучения дейтонами на твёрдость и ударную вязкость малоуглеродистой стали. Дейтоны обладали энергией 18,6 Мэв. Твёрдость малоуглеродистой стали возрастает по мере увеличения дозы облучения. Из кривой рис. 16 видно, что твёрдость увеличилась со 180 единиц для необлучённого материала до 400 единиц для облучённого суммарным потоком 60 мкА·час/см².

Действие облучения дейтонами на ударную вязкость малоуглеродистой стали подобно холодной обработке. Как при облу-



чении, так и холодной обработке увеличивается температура хладноломкости. Особенностью изменения ударной вязкости при облучении является то, что до определённого порога суммарного потока дейтонов температура хладноломкости не меняется. Так, например, поток дейтонов $16,2 \text{ мка-час/см}^2$ не изменяет температуру хладноломкости, тогда как поток $29,6 \text{ мка-час/см}^2$ повышает температуру на 18°C (рис. 17). Известно, что пластическая деформация постепенно повышает температуру хладноломкости. Для данной стали при деформации на 1, 5 и 10% температура хладноломкости соответственно повышается на 8,5, 9,5 и $14,5^\circ\text{C}$.

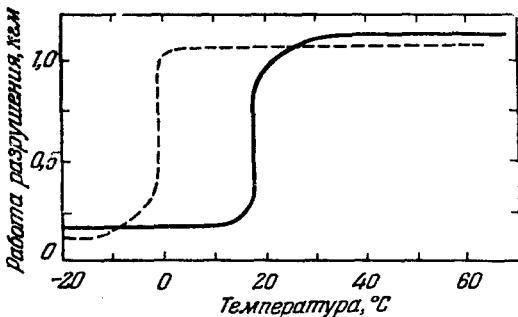


Рис. 17. Кривые ударной вязкости для образцов, облучённых общим потоком дейтонов $29,5 \text{ мка-час/см}^2$ (сплошная кривая) и необлучённых образцов (пунктирная кривая)³⁷.

Отжиг деформированных образцов происходит в интервале 55°C и полностью заканчивается при 370°C , имея постоянную энергию активации. Восстановление же дефектов облучённых образцов распространяется на температурный интервал от 260 до 480°C . Энергия активации восстановления в случае облучения возрастает по мере увеличения температуры отжига. Различный характер восстановления нарушений, вызванных деформацией и облучением, свидетельствует о неодинаковой природе дефектов. Можно предположить, что в результате облучения в материале создаются атомы внедрения и вакансии в равном количестве, тогда как при холодной обработке этого равенства нет.

Особенно сильно изменяются механические свойства при облучении упорядочивающихся сплавов. При облучении суммарным потоком быстрых нейтронов $3 \cdot 10^{20} \frac{\text{n}}{\text{см}^2}$ образцов из сплава Cu_3Au значительно увеличивается твёрдость как для упорядоченного, так и неупорядоченного сплава³⁸. Твёрдость по Виккерсу при облучении разупорядоченных образцов увеличивается на 21 единицу (исходная твёрдость 100). Твердость упорядоченного материала при облучении увеличивается на 48 единиц (исходная твёрдость 110).

Механические свойства закалённых твёрдых растворов малорасторимых компонент при комнатной температуре в результате облучения изменяют свойства не за счёт образования дефектов в кристаллической решётке, а за счёт старения, т. е. выделения из раствора второй фазы. Опыты³⁹ по облучению закалённого твёрдого раствора сплава Си—Ве, включающего 2% Ве, были проведены таким образом, чтобы выяснить, происходит ли упрочнение из-за нарушений кристаллической решётки или из-за выделения второй фазы. Образцы из Си—Ве облучались при двух разных температурах 120° К и 300° К. Оказалось, что электросопротивление для образца, облучаемого при 300° К, увеличилось в четыре раза сильнее, чем для образца при 120° К. Если образец облучается некоторое время при температуре 120° К, а затем короткое время при 300° К, то эффект получается такой же, как если бы он облучался при 300° К. При облучении быстрыми нейtronами закалённого твёрдого раствора Си—Ве происходит значительное увеличение твёрдости.

Дополнительным доказательством того, что твёрдость и другие механические свойства медно-бериллиевого сплава обусловлены выделением второй фазы ввиду увеличения диффузии являются данные, полученные при облучении быстрыми нейtronами насыщенного и ненасыщенного твёрдого раствора⁴⁰. После облучения суммарным потоком $2,3 \cdot 10^{18} \frac{n}{cm^3}$ насыщенного твёрдого раствора бериллия в меди твёрдость увеличивалась на 40 единиц по Роквеллу, а электросопротивление — на 10%. В то же время для ненасыщенного твёрдого раствора бериллия в меди при том же облучении твёрдость увеличивается на 20 единиц по Роквеллу, а электросопротивление — на 0,5%.

6. Отжиг радиационных нарушений

Для понимания природы радиационных нарушений существенным является изучение восстановления физических свойств при отжиге. Этому вопросу посвящён ряд работ. В работе⁴¹ производилось исследование процессов, происходящих при отжиге в медной проволоке, предварительно облучённой дейтонами с энергией 12 Мэв. Увеличение электросопротивления меди при температуре —180° С в зависимости от суммарного потока дейтонов приводится на рис. 18. Первоначальный угол наклона кривой приблизительно в 4 раза больше, чем угол наклона остальной части. При достижении значения потока $1 \cdot 10^{17} \frac{\text{дейтона}}{cm^2}$ бомбардировка была пристановлена, причём температура образца понизилась до —185° С. При этой температуре наблюдается заметный отжиг: за 22 часа электросопротивление уменьшилось на 6%. Короткая бомбардиров-

ка восстановила электросопротивление. Изгиб кривой после частичного отжига имеет такую же форму, как и при первоначальном облучении. Поведение кривой при частичном отжиге в области низких температур указывает на то, что облучение вызывает дефекты, которые могут восстанавливаться при температуре жидкого азота. Энергия активации при температуре -180°C имеет значение порядка 0,2 эв. На рис. 19 приводится температурная зависимость энергии активации. Выше -30°C энергия активации постоянна и составляет 0,68 эв. Отжиг в этой области обусловлен единственным процессом. Предполагается, что при этой температуре происходит рекомбинация атомов внедрения с мигрирующими вакансиями.

Атомы внедрения и вакансии образуются при облучении в равном количестве. Если обозначить через f атомную составляющую каждого вида дефектов, то можно полагать, что рекомбинация при миграции вакансий идёт по закону

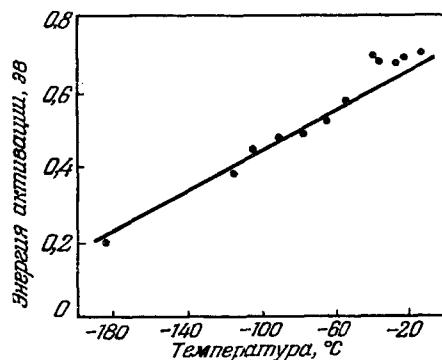


Рис. 19. Зависимость энергии активации от температуры ⁴¹.

изменения электросопротивления при отжиге удовлетворяет уравнению

$$\frac{d\sigma(r - r_0)}{dt} = - A(r - r_0)^n, \quad (12)$$

где r_0 — сопротивление облучённой меди после отжига. Однако

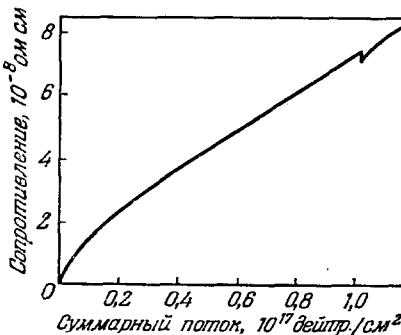


Рис. 18. Увеличение электросопротивления меди в зависимости от суммарного потока дейтонов при температуре -180°C . Уменьшение сопротивления при потоке 10^{17} дейтон/см² обусловлено термическим восстановлением ⁴¹.

где c зависит только от температуры. Электросопротивление при облучении возрастает пропорционально f^2 . Если выражение (11) выбрано правильно, то его значения должны совпадать с опытной кривой изменения электросопротивления при изотермическом отжиге (рис. 20). Экспериментальная кривая

$$\frac{df}{dt} = - cf^2, \quad (11)$$

изменения электросопротивления при отжиге удовлетворяет уравнению

значение n равно не 2, а 2,5. Это увеличение числа n связано с влиянием упругих напряжений, вызываемых атомами внедрения.

На рис. 21 изображён график общего восстановления электросопротивления меди для различных температур в первые 100 минут. Пик в районе -30°C характеризует единственный процесс. Исчезновение пар атом внедрения — вакансия в этой области температур происходит диффузионным путём. Этот процесс осуществляется при миграции вакантных мест. Атомы внедрения при этой температуре не перемещаются. Однако напряжения в решётке, созданные атомами внедрения или атомами примеси, способствуют перемещению пустых мест. Так, например, примесь свинца в количестве 1% ускоряет самодиффузию серебра в 2 раза ⁴².

вакансия в этой области температур происходит диффузионным путём. Этот процесс осуществляется при миграции вакантных мест. Атомы внедрения при этой температуре не перемещаются. Однако напряжения в решётке, созданные атомами внедрения или атомами примеси, способствуют перемещению пустых мест. Так, например, примесь свинца в количестве 1% ускоряет самодиффузию серебра в 2 раза ⁴².

Для меди отжиг при низкой температуре восстанавливает 50% всех нарушений, созданных

-180°C . Это восстановление пар атом внедрения — вакансия.

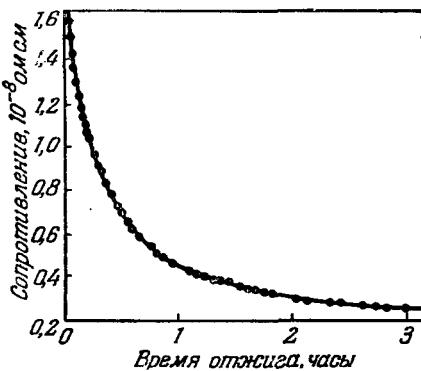


Рис. 20. Изменение электросопротивления меди при изотермическом отжиге при температуре $-18,3^\circ\text{C}$ ⁴¹.

ных облучением при температуре облучения рекомбинацией близких пар атом внедрения — вакансия.

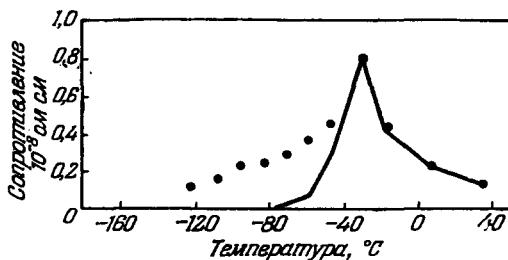


Рис. 21. Уменьшение электросопротивления облучённой меди за первые 100 мин. для каждой температуры отжига. Сплошная линия соединяет вычисленные для случая единственного процесса с энергией активации 0,68 эВ ⁴¹.

От температуры -30°C до комнатной происходит отжиг 25% общего числа нарушений. Оставшиеся 25% радиационных нарушений восстанавливаются в области температур от 20 до 170°C .

Нарушения, восстанавливающиеся при высокой температуре, ещё не имеют объяснения. Одно из предположений состоит в том, что эти нарушения вызваны местным нагревом, который возникает

за счёт энергии бомбардируемых частиц. При торможении частиц небольшие участки вещества вдоль их пути могут плавиться и быстро охлаждаться, так что будут возникать неупорядоченные области. Для их отжига требуется температура рекристаллизации. Некоторая часть дефектов может представлять атомы внедрения, которые не могут рекомбинироваться из-за отсутствия вакансий ввиду захвата последних другими дефектами и поверхностью.

Производилось сравнение отжига нарушений, полученных при облучении, с отжигом нарушений, обусловленных холодной обработкой. Изотермический отжиг деформированной меди⁴³ показал, что восстановление нарушений происходит в районе двух температур.

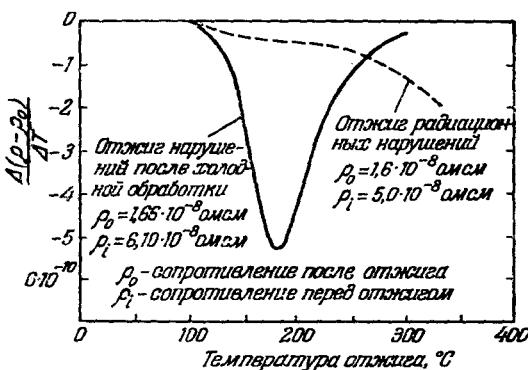


Рис. 22. Сравнение отжига нарушений, вызванных холодной обработкой, с отжигом нарушений, вызванных радиационным облучением².

В окрестности -110°C энергия активации восстановления равна $0,44$ эв и вблизи -30°C значение энергии активации равно $0,67$ эв. Следовательно, энергии активации восстановления близки между собой для обоих видов нарушений, что свидетельствует об имеющемся сходстве произведенных нарушений. Однако сравнение влияния отжига на зависимость температурного коэффициента электросопротивления для меди, облучённой и обработанной деформацией, показало характерное различие происходящих процессов в том и другом случае². На рис. 22 сравнивается ход изменения температурного коэффициента электросопротивления при отжиге для деформированной и облучённой дейтонами меди.

Восстановление электрического сопротивления Cu, Ag, Au, Ni, Ta, облучённых дейтонами с энергией $12\text{ M}^{\text{эв}}$, производилось в широкой области температур от 10 до 300°K ⁴⁴.

Бомбардировка дейтонами этих металлов при температуре 10°K вызывает большее увеличение электросопротивления, чем при температуре жидкого азота. Это связано с частичным восстановлением

нарушений кристаллической решётки, происходящим при температуре жидкого азота, тогда как при температуре 10° К никакого восстановления не происходит.

При облучении Au, Ag и Cu наблюдается зависимость увеличения электросопротивления от Z , что согласуется с расчётами Зейца.

При отжиге облучённых образцов наблюдается возрастание скорости уменьшения электросопротивления в двух областях температур 30—40° К и 220—250° К. У меди вблизи температуры 40° К восстанавливается около 50% электросопротивления, приобретённого при облучении. У серебра вблизи температуры 30° К восстанавливается около 20% приобретённого электросопротивления. Энергия активации при этой температуре для Cu и Ag равна 0,1 эв. Восстановление электросопротивления при отжиге в области 220—280° К для Cu, Ag и Au соответственно составляет 18, 19 и 44% общего увеличения электросопротивления при облучении дейтонами.

Исследовалось восстановление нарушений в металлах не только по изменению электрических свойств при отжиге, но также по поведению других физических свойств. В работе⁴⁵ изучалось восстановление запасённой энергии при отжиге облучённых дейтонами медных образцов. Система с искажённой кристаллической решёткой имеет большую свободную энергию, чем с правильной решёткой. При облучении образуются нарушения кристаллической решётки и повышается свободная энергия. Восстановление нарушений происходит с разной скоростью при отжиге в разных областях температур. При исчезновении дефектов кристаллической решётки избыток энергии выделяется в виде тепла.

В результате калориметрического измерения тепла, выделившегося при отжиге облучённых медных образцов, была получена зависимость скорости выделения запасённой энергии от температуры отжига. На рис. 23 приводится восстановление запасённой энергии

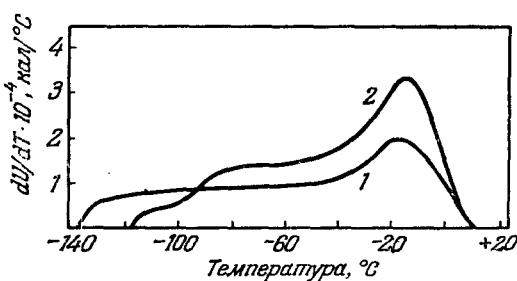


Рис. 23. Отжиг запасённой энергии для двух образцов, облучённых дейтонами⁴⁵:

1 — поток $0,9 \cdot 10^{17}$ дейтонов/см²,

2 — поток $1,5 \cdot 10^{17}$ дейтонов/см².

при отжиге для двух медных образцов, облучённых суммарным потоком $0,9 \cdot 10^{17}$ дейтонов/см² и $1,5 \cdot 10^{17}$ дейтонов/см². Неодинаковая форма кривых для обоих образцов ниже -80°C обусловлена разной температурой образцов при облучении. Процесс отжига при

низкой температуре происходит путём рекомбинации очень близких пар атом внедрения — вакансия. Пик кривой при -15°C обусловлен исчезновением пар атом внедрения — вакансия в результате внутренней диффузии. Общая запасённая энергия между -80°C и $+20^\circ\text{C}$ была найдена путём интегрирования кривых рис. 23; она равна $0,052 \frac{\text{кал}}{\text{г}}$. Если предположить, что для образования пары атом внедрения — вакансия требуется энергия 5 эв, то из полученного значения запасённой энергии определяется концентрация дефектов порядка $5 \cdot 10^{-5}$.

Во время отжига происходят сложные процессы восстановления нарушений кристаллической решётки.

Предполагается, что при очень низкой температуре происходит миграция двойных вакансий. В области температур исчезновения пар атом внедрения — вакансия происходит соединение соседних вакансий, которые образуют большие вакантные соединения. При плотности вакансий больше равновесного состояния вакансии будут соединяться в группы в виде полос и дислокированных колец. Указанное предположение подтверждается тем, что при нейтронном облучении монокристалла меди присходит незначительное изменение электросопротивления, тогда как напряжение сдвига увеличивается на 100%, которое не снимается полностью даже при температуре 400°C , хотя электросопротивление восстанавливается полностью при более низкой температуре.

Существование вакантных соединений доказывается экспериментально⁴⁶. На подкладку из слюды напылялся никель при температуре 75°C с постоянной скоростью 60 \AA/сек толщиной 2000 \AA . Напыление производилось при давлении, равном $4 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ При отжиге происходит быстрое падение электросопротивления вблизи $+150^\circ\text{C}$, тогда как микронапряжения плёнки возрастают после минимума при температуре $+225^\circ\text{C}$. Подобным же образом ведёт себя твёрдость при отжиге плёнки. Увеличение микронапряжений после минимума при $+225^\circ\text{C}$ объясняется образованием групповых вакансий в виде щитов и колец.

III. ДЕЙСТВИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ГРАФИТА

Графит применяется в ядерных реакторах как замедлитель нейтронов, поэтому исследование изменения его физических свойств имеет особый практический интерес.

Облучение графита производилось в ядерном реакторе как вблизи уранового стержня, так и на некотором расстоянии от него⁴⁷. Наибольший суммарный поток нейтронов составлял $10^{21} \frac{n}{cm^2}$.

В результате облучения электросопротивление графита может увеличиваться до трёхкратного. В начальный момент рост электросопротивления зависит от интенсивности облучения. При интенсивности облучения, равной $2 \cdot 10^{12} \frac{n}{\text{см}^2 \text{ сек}}$, $10^{13} \frac{n}{\text{см}^2 \text{ сек}}$ и $2 \cdot 10^{13} \frac{n}{\text{см}^2 \text{ сек}}$ скорости роста электросопротивления относились соответственно, как 1 : 4, 7 : 10.

При отжиге облучённого графита электросопротивление интенсивно восстанавливается в области двух температур $400 - 500^\circ\text{C}$ и выше 1000°C . Замечено, что мало облучённый графит восстанавливает большую часть приобретённого электросопротивления в первой области температур. У сильно облучённого графита основной спад электросопротивления отодвигается за 1000°C . Графит, облучённый медленными и резонансными нейтронами, т. е. вдали от урановых стержней, восстанавливает электросопротивление только в первой области температур. Следовательно, устойчивые нарушения, с отжигом которых при температуре выше 1000°C связано восстановление электросопротивления, создаются быстрыми нейтронами.

Удельный объём графита заметно увеличивается только при облучении нейtronами вблизи урана. Рост удельного объёма происходит медленно с ростом дозы облучения. Процесс роста удельного объёма относится ко вторичным процессам, с которыми связано устойчивое возрастание электросопротивления.

Теплопроводность графита при облучении уменьшается до 20 раз. Температурная зависимость теплопроводности графита при значительном увеличении дозы облучения приобретает сходство с температурной зависимостью теплопроводности графита, имеющего измельчённые кристаллиты. Это показывает, что в графите в результате облучения происходит дробление кристаллов.

Изучалось выделение запасённой энергии в графите при отжиге. Калориметрические определения показали, что до 600°C выделяется около 80 кал/г. По мере роста дозы облучения выделение энергии смещается в область высоких температур отжига. Максимум на кривой скорости тепловыделения в зависимости от температуры отжига находится в области 250°C , причём с увеличением дозы облучения максимум смещается в сторону высоких температур. Положение высокотемпературных ветвей этих кривых с увеличением дозы облучения постепенно повышается, что указывает на наличие запасённой энергии, ещё сохранившейся до температуры отжига 600°C .

Было также установлено, что изменение модуля Юнга и твёрдости совпадает с зависимостью электросопротивления от дозы облучения. Изменение модуля Юнга и твёрдости графита при облучении связано с первичными быстро накапливающимися нарушениями.

Рентгеновские исследования, проведённые С. Т. Конобеевским с сотрудниками, показали, что в результате облучения структура графита сильно изменяется. Под действием облучения расстояние с между базисными плоскостями увеличивается, в то время как

среднее расстояние a между атомами внутри сеток уменьшается. В общей же сложности происходит увеличение объёма, так как увеличение c перекрывает уменьшение a . Если принять, что уменьшение среднего расстояния между атомами в сетке обусловлено образованием вакансий, а увеличение среднего расстояния между базисными плоскостями вызвано атомами внедрения, то это согласуется с предположением, что вакансии уменьшают междуатомное расстояние в пять раз меньше, чем атомы внедрения увеличивают его⁴⁸.

При сравнении рентгенограмм, снятых с облучённых и необлучённых образцов графита, видны большие изменения, состоящие в смещении линий интерференции, в их расширении, снижении интенсивности и даже в полном исчезновении на больших углах отражения.

Из анализа расширения линий удалось получить зависимость измельчения размеров кристаллитов от дозы облучения. Оказывается, что измельчение кристаллитов в основном происходит вдоль оси a . Отжиг при 1050° С вызывает незначительное восстановление размеров кристаллитов.

В результате облучения нейтронами в графите образуются структурные нарушения двух типов.

Первый тип нарушений быстро накапливается с ростом дозы облучения до равновесной концентрации. Эти нарушения, по всей вероятности, представляют собой отдельные близко расположенные пары атом внедрения — вакансия. Стабильность такого сорта нарушений не высокая, они полностью отжигаются при температуре 500—600° С. С первым типом нарушений в графите связано изменение электросопротивления, модуля Юнга и твёрдости, а также некоторая часть теплопроводности и накопленная энергия, выделяемая при низкотемпературном отжиге.

Второй тип нарушений проявляется в изменении таких свойств, как изменение объёма, дальнейшее изменение теплопроводности, появление стойкого избыточного электросопротивления и высокотемпературной запасённой энергии. Эти нарушения образуются медленнее с увеличением дозы облучения и для их создания требуется более жёсткий спектр нейтронов. Предполагается, что нарушения второго типа представляют собой значительные области нарушенной кристаллической решётки, включающими в себя большое число атомов. Эти области приводят к измельчению кристаллитов. Отжиг такого сорта нарушений происходит только при температуре рекристаллизации, т. е. около 2000° С.

IV. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

Действие излучения на физические свойства полупроводников Ge, Si, Se, InSb, Cu₂O и др. изучалось многими исследователями^{49—67}. Облучение производилось разного вида излучениями: быстрыми нейтронами, альфа-частицами, дейтонами и электронами.

Поведение полупроводников при облучении различно. Так, например, при облучении германия «дырочного» типа любыми частицами высокой энергии электропроводность растёт. Электропроводность «электронного» типа германия, наоборот, вначале облучения уменьшается, а после минимума возрастает. Знак коэффициента эффекта Холла показывает, что при облучении германия «электронного» типа происходит переход в «дырочный» тип. При облучении кремния, селена и Cu_2O всегда происходит падение электропроводности, которое объясняется образованием при облучении ловушек как для электронов, так и для дырок.

Частицы с высокой энергией производят при упругом столкновении с атомами твёрдого тела нарушения в кристаллической решётке в виде пар атом внедрения — вакансия. Для перемещения атома германия из узла решётки в междуузлие требуется сообщить ему энергию определённой величины⁵⁰. На рис. 24 приведена кривая изменения электропроводности германия «электронного» типа в зависимости от энергии электронов, которыми он облучался. На кривой видно, что электропроводность германия начинает уменьшаться при облучении электронами энергией, выше чем 0,63 Мэв.

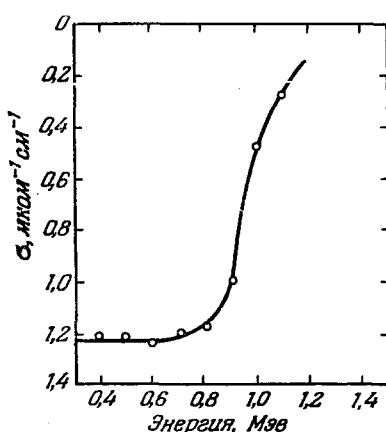
Рис. 24. Порог смещения атомов германия «электронного» типа при облучении электронами².

Уменьшение электропроводности связано с образованием нарушений кристаллической решётки. Энергия 0,63 Мэв принимается за порог образования пар атом внедрения — вакансия. Пороговое значение энергии электронов позволяет определить энергию, затрачиваемую на перемещение атома германия, которая оказывается равной 30,5 эв.

1. Изменение электрических свойств германия «электронного» типа

Германий «электронного» типа имеет электронную проводимость, которая обусловлена переходом электронов с уровня примеси в верхнюю незаполненную зону проводимости.

При облучении Ge нейтронами^{51, 52} образуется два сорта примесей. В результате упругих соударений атома Ge с быстрыми нейтронами образуются атомы внедрения и вакансии (дырки), которые проявляют себя носителями положительного электричества. В результате захвата медленных нейтронов ядрами изотопов германия обра-



зуются ядра новых элементов. Одна часть атомов новых элементов, сбрасывавшихся при ядерной реакции, становится примесями, обеспечивающими донорный тип проводимости (электронный), другая часть — акцепторный тип проводимости (дырочный). При нейтронных ядерных реакциях образуются два преобладающих изотопа: в виде «дырочной» примеси — галлий и примеси «электронного» типа — мышьяк. Количество примесей, образующихся при захвате нейtronов ядрами изотопов германия, зависит от величины поперечного сечения активации. Поперечное сечение активации для образования изотопа, являющегося примесью акцепторного типа, больше, чем для образования примеси донорного типа, поэтому в результате ядерных реакций образуются носители положительного электричества.

Влияние примесей, образующихся при ядерных реакциях, мало по сравнению с эффектом нарушений, вызванных быстрыми нейтронами. Особенно заметно влияние облучения быстрыми нейтронами на проводимость германия «электронного» типа⁵⁴. На рис. 25 приведена зависимость проводимости от суммарного потока нейтронов. Первоначальный наклон кривой пропорционален величине облучения. Из наклона прямолинейной части кривой можно определить среднее число электронных ловушек k , приходящихся на один нейтрон данного энергетического спектра нейтронов.

Из первоначального наклона кривой зависимости электропроводности от общего потока нейтронов находится среднее значение k , которое в данном случае равно 3,2 акцептора на каждый падающий нейтрон.

Минимум проводимости на кривой соответствует моменту перехода германия «электронного» типа в «дырочный» тип.

Менее крутой наклон кривой после перехода германия «электронного» типа в «дырочный» тип обусловлен несколькими факторами: во-первых, скоростью рекомбинации дефектов решётки, которая зависит от плотности дефектов; во-вторых, количеством центров, способных ионизоваться термодинамически и тем самым влиять на увеличение концентрации дырок.

На увеличение «дырочной» проводимости влияют два фактора: 1) отжиг дефектов решётки, 2) увеличение концентрации положи-

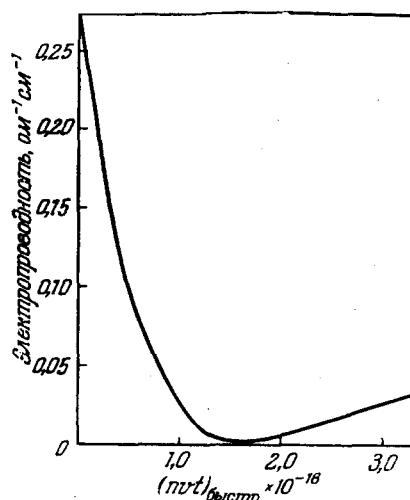


Рис. 25. Электропроводность германия «электронного» типа в зависимости от общего потока нейтронов при комнатной температуре.

тельных носителей тока. С целью сократить процесс отжига облучение германия производилось при температуре сухого льда. Кривая электропроводности для низкой температуры имеет форму, подобную кривой, полученной при комнатной температуре. Однако минимум электропроводности в результате облучения при температуре сухого льда находится при более низких значениях суммарного потока нейтронов, чем при комнатной температуре. Существование перехода «электронного» типа германия в «дырочный» тип при облучении быстрыми нейтронами подтверждается также тем, что магнитная восприимчивость при этом переходе уменьшается. В работе⁵⁵ была измерена магнитная восприимчивость. Ввиду малой эффективной массы электронов диамагнитная восприимчивость у «электронного» типа германия больше, чем у «дырочного» типа. При облучении германия «электронного» типа диамагнетизм уменьшается. Это согласуется с изменением значений коэффициента эффекта Холла.

Облучение альфа-частицами с энергией 5,3 Мэв вызывает изменение электропроводности германия «электронного» типа. Характер изменения свойств при этом облучении совпадает с поведением свойств при облучении быстрыми нейтронами⁵⁶. Найдено, что одна альфа-частица в германии «электронного» типа переводит из области проводимости 78 электронов. После определённой дозы облучения монокристалла германия «электронного» типа электропроводность достигает минимума, что свидетельствует о полном отсутствии электронов в зоне проводимости. Дальнейшее облучение альфа-частицами увеличивает электропроводность, что является признаком перехода германия в «дырочный» тип. По скорости увеличения проводимости нашли, что на одну падающую альфа-частицу образуется 8,6 дырок. Замечено, что из каждого образовавшихся 8,6 дырок после выдержки при комнатной температуре остаются только две.

2. Изменение электрических свойств германия «дырочного» типа

Типичная зависимость электропроводности германия «дырочного» типа от общего потока нейтронов при комнатной температуре приво-

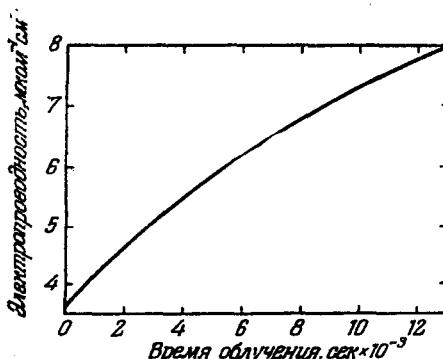


Рис. 26. Электропроводность германия «дырочного» типа в зависимости от времени облучения быстрыми нейтронами при комнатной температуре⁵⁴.

дится на рис. 26. Расчёты, произведённые по наклону кривой электропроводности, показали, что на каждый падающий нейtron образуется

0,8 дырки. Наклон кривой при увеличении суммарного потока падает, что свидетельствует о насыщении. Эффект насыщения при облучении связан главным образом с отжигом образовавшихся дефектов.

Опыты⁵⁷, проведённые по облучению нейтронами образцов германия «дырочного» типа, показали уменьшение электропроводности при низкой температуре и увеличение при высокой. Кривая электропроводности в зависимости от суммарного потока и температуры облучения даётся на рис. 27. Понижение электропроводности при облучении нейтронами в области низкой температуры объясняется подъёмом акцепторных уровней примеси, для которых в результате облучения создаются ловушки; количество носителей тока уменьшается. Следовательно, электропроводность германия падает с увеличением общего потока быстрых нейтронов через образец.

3. Изменение физических свойств кремния, сурьмянистого индия и других полупроводников

Облучение нейтронами кремния обоих типов («электронного» и «дырочного») вызывает уменьшение электропроводности. Это обусловлено тем, что уровни примесей в кремнии «электронного» типа снижены, а в кремнии «дырочного» типа приподняты. Благодаря этому при облучении создаются не носители тока, а ловушки для них. Подобное явление имеет место также в германии «дырочного» типа при облучении в области низких температур^{57, 58}.

Бомбардировка дейтонами с энергией 10 Мэв кремния «дырочного» типа понижает электропроводность⁵⁹. В первый момент облучения каждый дейтон создаёт ловушку в среднем для 31 дырки.

Эффекты, производимые в германии и кремнии ядерными облучениями, имеют некоторое сходство с эффектами, возникающими при высокотемпературном нагреве с последующей закалкой⁶⁰. При закалке в кремнии фиксируются нарушения кристаллической решётки в виде атомов внедрения и вакансий, возникшие при нагреве, которые проявляют себя ловушками обоих носителей тока.

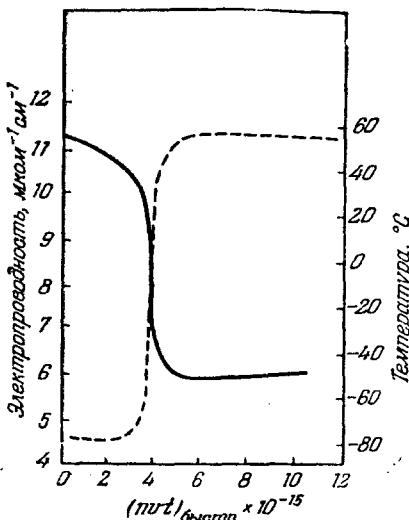


Рис. 27. Изменение электропроводности (сплошная линия) германия «дырочного» типа при облучении нейтронами в различных областях температур; пунктирующая линия показывает ход температуры⁵⁷.

При облучении быстрыми нейтронами сурмянистого индия создаются ловушки для обоих видов носителей электричества — как электронов, так и дырок⁶¹. Однако ловушки «дырок» в четыре раза эффективнее, чем ловушки электронов. Поэтому сурмянистый индий любого типа в результате облучения приобретает очень низкую электронную проводимость. Подобный же эффект получается при облучении сурмянистого индия «дырочного типа» электронами с энергией 4,5 Мэв⁶². При этом облучении коэффициент эффекта Холла и электросопротивление монотонно растут, но отношение их уменьшается с увеличением дозы облучения.

Облучение полупроводников вызывает изменение в них не только электрических, а также механических и тепловых свойств. По изменению диффузного рассеяния рентгеновских лучей от монокристалла кремния определялись упругие постоянные⁶³. Наблюдалось изменение значений упругих постоянных кремния в результате облучения нейтронами.

После облучения в ядерном реакторе теплоёмкость и характеристическая температура Дебая у кремния заметно уменьшаются⁶⁴, причём теплоёмкость устойчиво сохраняет новое значение при нагреве до 780° К.

Высокое электрическое сопротивление «дырочно-электронного» барьера германия позволяет использовать его как счётчик частиц с высокой ионизирующей способностью⁶⁵. Было замечено, что точечный контакт проводника с кристаллом германия «дырочного» типа можно использовать для счёта альфа-частиц полония и бета-частиц RaE. При прохождении через кристалл германия отдельные ионизирующие частицы создают импульсы. Величина и постоянная времени импульса зависят от сопротивления барьера и его мощности. Сопротивление барьера можно менять изменением температуры, мощность барьера зависит от размера кристалла. О величине и продолжительности импульса при прохождении частицы через кристалл можно судить из следующего²: электрон с энергией 0,7 Мэв увеличивает импульсом электропроводность барьера примерно в 10 раз с продолжительностью импульса 10 мксек.

Оптические свойства полупроводников в результате облучения претерпевают значительные изменения². При воздействии нейтронов и дейтонов кремний обоих типов образует новый узкий абсорбционный уровень для света с $\lambda = 1,75 \mu$. Появление нового абсорбционного уровня обусловлено либо возбуждением дырочных ловушек с высокими дискретными энергетическими уровнями, либо возбуждением дискретных низких уровней ловушек электронов.

4. Отжиг нарушений в полупроводниках

Нарушения кристаллической решётки, образовавшиеся при облучении, частично восстанавливаются даже после выдержки при комнатной температуре. Так, например, в германии при комнатной температуре происходит отжиг 75% дефектов, вызванных нейтронным

облучением. Восстановление свойств облучённого германия имеет сложную зависимость от времени. Процесс отжига во времени разбивается на несколько стадий.

В работе⁶⁶ рассматривается механизм отжига простейшего типа нарушений, когда с каждой вакансией связан только один атом внедрения. При облучении тяжёлыми частицами, несомненно, образуются целые гроздья пар атомов внедрения — вакансия.

При отжиге в облучённом материале происходит рекомбинация атомов внедрения с вакансиями, находящимися как внутри деформированной области кристаллической решётки, так и за её пределами. Наличие двух процессов рекомбинации пар атомов внедрения — вакансия подтверждается экспериментально⁶⁷. Для германия «электронного» типа, облучённого электронами с энергией 3 Мэв при разных температурах отжига, получается неодинаковая энергия активации. Она повышается с 1,6 эв при 140° С до 1,8 эв при 300° С. Это находится в согласии с предположением, что при низкой температуре происходит рекомбинация ближайших пар атомов внедрения — вакансия, разделённых между собой потенциальным барьером, который ввиду наличия поля напряжений имеет высоту ниже, чем высота барьера между любым атомом и вакансией в недеформированном пространстве кристалла.

V. РАДИАЦИОННЫЕ НАРУШЕНИЯ В ИЗОЛЯТОРАХ

Большинство изоляторов являются сложными химическими соединениями. Они непластичны, имеют очень низкую электропроводность и теплопроводность. Обладая характерными физическими свойствами, изоляторы более чувствительны к действию излучения по сравнению с металлами. Если металлы при облучении гамма-лучами и электронами почти не меняют своих свойств, то многие изоляторы даже при воздействии небольших доз облучения заметно меняют многие физические свойства.

При облучении химических соединений, кроме явлений, которые имеют место в металлах и простых веществах (нарушения кристаллической решётки типа атом внедрения — вакансия), возможны диссоциация молекул и образование новых химических веществ в результате реакций между ионами и радикалами.

1. Стекло и ионные соединения

Оптические свойства изоляторов являются очень чувствительными к воздействию излучений. Изменение оптических свойств в изоляторах связано с образованием при облучении ловушек электронов, которые при захвате свободных электронов образуют центры окрашивания. Некоторые химические вещества, как, например, хлористое серебро, образуют центры окрашивания даже при освещении обычным светом.

При облучении гамма-лучами свинцовые стёкла, которые применяются обычно в качестве защиты от излучений при работе с радиоактивными веществами, изменяют окраску⁶⁸. Коэффициент пропускания для световых лучей после облучения стекла гамма-лучами заметно понижается. Значительные дозы облучения порядка 10^{10} рентген могут вызвать разрушение стекла.

Окрашивание стекла нельзя отнести за счёт дефектов кристаллической решётки, так как стекло является аморфным веществом. Изменение оптических свойств вызывается другими явлениями. Предполагается два механизма: во-первых, ловушки электронов связывают ионы в нейтральные атомы и, следовательно, происходит коллоидальное окрашивание и, во-вторых, происходят окислительно-восстановительные процессы при обмене электронов между различного вида ионами.

Кварцевое стекло⁶⁹ при облучении потоком нейтронов порядка $2 \cdot 10^{20} n/cm^2$ увеличивает свою плотность с 2,21 до $2,25 g/cm^3$. Кроме того, наблюдается увеличение коэффициента преломления с 1,45706 до 1,46687 (линия D натрия).

При рентгеновском исследовании облучённого кварцевого стекла обнаруживается расширение основного дифракционного пика, причём он перемещается в сторону больших значений $\sin \theta/\lambda$. Общая площадь, занимаемая дифракционной кривой для облучённых образцов, слегка увеличивается по сравнению с исходной картиной.

Предполагается, что все изменения свойств кварцевого стекла обусловлены разрывом химических связей кремний-кислородного остова при облучении нейtronами.

Особый интерес представляет облучение стекла сорта крон и флинт ионами криптона⁷⁰ с энергией 60 кэв и общим потоком $20 \text{ мк-час}/cm^2$. В результате облучения изменяются свойства поверхностного слоя стекла: отражение от поверхности уменьшается, а пропускная способность увеличивается. Приобретённые свойства не изменяются при действии сильных кислот и при нагреве до 400° С . Обычно явление, связанное с уменьшением отражения световых лучей от поверхности при просветлении оптики, объясняют существованием поверхностного слоя толщиной в одну четверть длины волны. Однако известно, что инертные ионы при облучении проникают на глубину порядка десяти длин волн, поэтому поверхностный слой, казалось бы, должен быть значительно толще, чем четверть длины волны. Облучение стекла другими тяжёлыми частицами с большой энергией не вызывает подобных изменений свойств. Поэтому требуются дополнительные исследования для выяснения механизма, вызывающего эти изменения в свойствах стекла.

Облучение кристаллов хлористого натрия альфа-частицами ведёт к образованию центров окрашивания⁷¹. Значительное по величине облучение кристаллов приводит к пурпуровой окраске, которая появляется вследствие выделения коллоидного натрия. При отжиге

окраска исчезает. Процесс отжига сопровождается голубой люминесценцией.

Рентгеновские и гамма-лучи при прохождении через кристалл окиси алюминия окрашивают его в фиолетовый цвет⁷². При облучении кристалла окиси алюминия в ядерном реакторе появляются дополнительные полосы поглощения для световых волн длиной 2040 Å и 2600 Å. Полоса поглощения 2040 Å в десять раз интенсивнее полосы поглощения с длиной волны 2600 Å.

При облучении нейтронами фтористого лития происходит образование нарушений, связанных не только с упругим рассеянием быстрых нейтронов, но также вызываемых продуктами ядерной реакции после захвата медленных нейтронов ядрами изотопа лития-6. Происходит реакция: $\text{Li}^6 + n^1 \rightarrow \text{H}^3 + \text{He}^4 + 4,8 \text{ Мэв}$. Ядро трития получает энергию 2,74 Мэв, а α -частица 2,06 Мэв; обе эти частицы имеют энергию, достаточную, чтобы самостоятельно создавать нарушения кристаллической решётки.

Рентгеновское исследование LiF, облучённого суммарным потоком медленных нейтронов порядка $7,5 \cdot 10^{17} n/cm^2$, показало, что в этом материале возникают внутренние напряжения между отдельными значительными областями вещества, а не в пределах объёма элементарной ячейки⁷³. Предполагается, что напряжения возникают вследствие смещения большого количества атомов в плоскости (001). Это смещение распространяется на сотни ангстремов; сно может разделяться от подобного смещения расстоянием порядка 500 Å. Области, расположенные между сдвиговыми нарушениями, находятся в напряжённом состоянии и они и обусловливают главным образом расширение дифракционных линий.

Облучение нейтронами кристаллов фтористого лития, а также хлористого калия вызывает изменение окраски⁷⁴. У фтористого лития появляется резонансное поглощение для длины волны 3400 Å, исчезающее только при нагреве до 500° С.

Рентгеновские исследования облучённых нейтронами монокристаллов карбида бора показали значительные структурные изменения⁷⁵.

При облучении суммарным потоком тепловых нейтронов $3 \cdot 10^{20} n/cm^2$ происходит сокращение решётки в направлении оси c_0 на 1,38% и увеличение в направлении a_0 на 0,89%. Относительное расположение атомов в решётке изменяется. На лауэграмме интерференционные пятна окружены сильным диффузным фоном. Тепловой фактор принимает в направлении c_0 в 6 раз большие значения, чем в направлении a_0 .

Изменение дифракционной картины на лауэграмме обусловлено анизотропией нарушения решётки, образующейся в цепи трёх атомов углерода, расположенных вдоль оси c_0 . При облучении средний атом углерода этой цепочки выбивается в межатомное пространство. Оставшиеся два атома углерода стремятся компенсировать удаление третьего путём сближения, увлекая вместе с собой атомы бора. Это

вызывает сжатие решётки в направлении c_0 и расширение в направлении a_0 .

При нагреве до температуры 900° С выбитые атомы углерода возвращаются в своё нормальное положение. Однако после отжига на лауэграмме остаётся часть диффузного фона, который обусловлен продуктами распада ядер бора — атомами лития и гелия.

В одной из работ⁷⁶ изучалось действие α -частиц, образующихся при распаде урана, тория и их дочерних изотопов, на плотность, постоянные решётки и оптические свойства цейлонского циркона. Радиоактивные элементы уран и торий находятся в небольшом количестве в цирконе, и их концентрацию легко определить по α -активности. Суммарное же количество распадов на единицу вещества определяется расчётным путём (время существования циркона принимается равным $570 \cdot 10^6$ лет). Плотность циркона с увеличением дозы облучения падает вначале медленно, затем более быстро и, наконец, асимптотически приближаясь к значению $3,96 \text{ г}/\text{см}^3$ при дозе облучения $1,2 \cdot 10^{16} \alpha$ -распадов на 1 мг. Циркон, не содержащий уран и торий, имеет плотность $4,700 \text{ г}/\text{см}^3$. Параметры решётки с увеличением дозы облучения возрастают на 1,5—2%. При дозе $0,449 \times 10^{16} \alpha/\text{мг}$ увеличение параметров решётки приостанавливается, т. е. наступает насыщение. Преломляющая способность циркона с увеличением дозы облучения падает. Средний и аномальный коэффициент преломления при дозе $0,15 \cdot 10^{16} \text{ н}/\text{см}^2$ асимптотически приближается к значению 1,810.

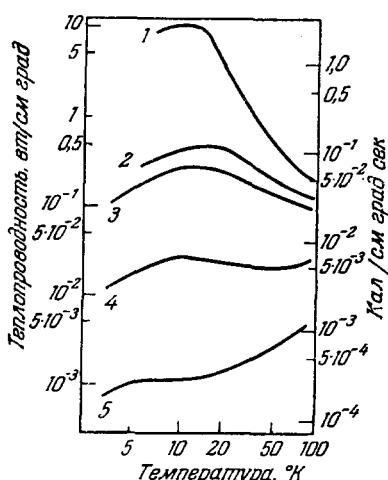


Рис. 28. Термопроводность кристаллического кварца и кварцевого стекла⁷⁸: 1 — кристаллический необлучённый кварц; 2 — после первого облучения — 1,0 условных единиц; 3 — после второго облучения — 1,4 условных единицы; 4 — после третьего облучения — 16,5 условных единиц; 5 — необлучённое кварцевое стекло.

изменение решётки альфа-кварца при облучении быстрыми нейтронами⁷⁷. Плотность кварца, измеренная двумя методами — взвешиванием и рентгеновским, уменьшилась примерно на 4%. Постоянная решётки для необлучённого кварца имела размеры: $a = 4,903 \text{ \AA}$ и $c = 5,393 \text{ \AA}$. После облучения постоянные изменили величину следующим образом: $a = 5,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $c = 5,41 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Анизотропия расширения

в направлении оси a вызывается размещением выбитых атомов в междудузлиях в этом направлении. Для облучённого кварца на рентгенограммах дифракционные линии при $2\theta > 90^\circ$ сильно размыты. Отсюда можно предположить, что облучение вызывает внутренние напряжения. Отжиг при температуре 485°C не меняет напряжений и искажений в альфа-кварце.

Под действием нейтронов кварц заметно уменьшает теплопроводность в области низких температур^{78, 79}. На рис. 28 приводится изменение теплопроводности кварца. Изменение теплопроводности не пропорционально дозе облучения. При относительной дозе облучения 1:2,4:18,9 изменение теплопроводности составляет 1:1,7:18. Непропорциональность уменьшения теплопроводности дозе облучения, очевидно, связана с перераспределением дефектов в процессе облучения. Отжиг облучённого кварца вызывает увеличение теплопроводности. Результаты опытов по восстановлению теплопроводности кварца при отжиге приведены на рис. 29. Максимум теплопроводности находится при 15°K и уменьшается линейно с повышением температуры. После продолжительного отжига при температуре 700°C теплопроводность ниже 25°K становится меньше, чем у облучённого кварца (пересечение кривых I_1 и H_8). Уменьшение ниже 25°K теплопроводности для отожжёных образцов приводит к предположению, что число групповых дефектов уменьшается при термической обработке. Термическая обработка необлучённых кристаллов не вызывает изменения теплопроводности в области низких температур.

Кварц при облучении быстрыми нейtronами уменьшает коэффициент преломления, а также заметно меняет теплоёмкость.

Описанные выше изменения свойств у кварца имеют место при облучении окиси магния, шпата и сапфира⁸⁰.

В последнее время проведён ряд работ по изучению влияния излучения на электропроводность щёлочно-галоидных соединений.

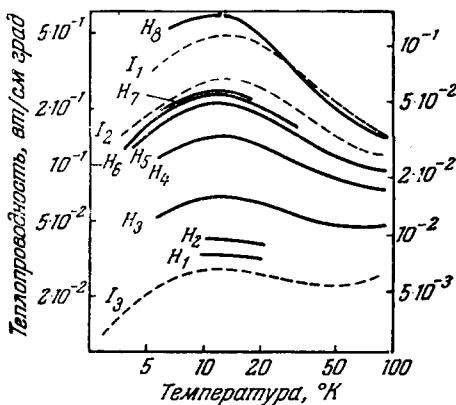


Рис. 29. Теплопроводность кристаллического кварца после значительного отжига для трёх облучений I_1, I_2, I_3 ⁷⁸:

| Кривая | Температура отжига, °C | Время отжига, часы |
|--------|------------------------|--------------------|
| H_1 | 300 | 8 |
| H_2 | 400 | 6 |
| H_3 | 510 | 6 |
| H_4 | 565 | 6 |
| H_5 | 540 | 60 |
| H_6 | 540 | 677 |
| H_7 | 600 | 1 |
| H_8 | 700 | 6 |

Щёлочно-галоидные кристаллы имеют ионную проводимость электричества. Обычно механизм перемещения ионов связывается с присутствием дефектов в кристаллической решётке^{79, 81}. Как известно, облучение вещества каким-либо видом ядерного излучения вызывает образование дефектов кристаллической решётки. На первый взгляд казалось бы, что облучение любой

дозой с образованием дефектов кристаллической решётки вещества должно вести к увеличению электропроводности. Однако опыты показали, что малые дозы облучения протонами с большой энергией вызывают уменьшение электропроводности хлористого натрия, тогда как при облучении значительным общим потоком протонов ($10^{15} \frac{\text{протонов}}{\text{см}^2}$)

с энергией 350 Мэв кристаллы хлористого натрия увеличивают электропроводность больше чем в десять раз⁸².

Падение электропроводности также было обнаружено в хлористом калии при воздействии небольших доз гамма-лучей⁸³. Продолжительное же облучение гамма-лучами и нейтронами, наоборот, повышает электропроводность.

Изучение диффузии натрия в кристалле хлористого натрия

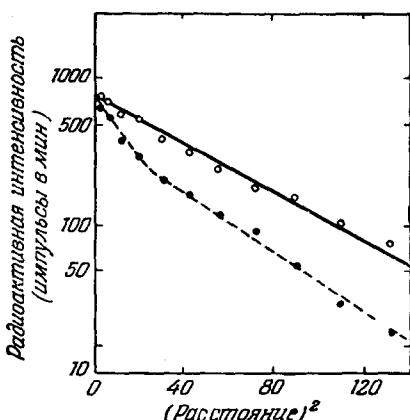
Рис. 30. Зависимость радиоактивной интенсивности от квадрата расстояния от поверхности кристалла⁸⁴. Температура выдержки 427° С. Время диффузии 3,75 дня. Коэффициент диффузии для необлучённого кристалла $1 \cdot 10^{-11} \frac{\text{см}^2/\text{сек}}{\text{см}}$. Единица длины $4,884 \cdot 10^{-4} \text{ см}$: ○ — необлучённый, ● — облучённый.

в области температур ниже 550° С показало, что при воздействии рентгеновских лучей коэффициент диффузии уменьшается; это находится в согласии с уменьшением ионной проводимости при воздействии малых доз излучения⁸⁴. На рис. 30 приводится зависимость радиоактивной интенсивности натрия от квадрата расстояния для облучённого и необлучённого кристаллов. Падение как ионной проводимости тока, так и диффузии атомов при малых дозах облучения не нашло ещё удовлетворительного объяснения.

2. Природа радиационных нарушений в гомеополярных кристаллах

Алмаз, кремний и ряд других веществ имеют гомеополярную кристаллическую структуру.

Изменение физических свойств при радиационных нарушениях кристаллической решётки объясняется, исходя из природы химиче-



ских связей в соединениях гомеополярного типа. Взамен модели нарушений типа внедрений и вакансий предлагается другая модель, которая основывается на известной тенденции углерода или кремния заменять одинарные связи двойными. Таким образом, атом отдачи, образовавшийся в результате упругого столкновения с быстрой частицей, разрывает одинарные связи, которые преобразуются в систему двойных и одинарных связей. Изменение связей приводит к изменению физических свойств вещества. При облучении быстрыми нейтронами в местах образования атомов отдачи образуются отдельные разупорядоченные области диаметром порядка 45 Å, включающие примерно 10^4 атомов углерода⁸⁵. Эти области механически слабы и рассматриваются как дырки в алмазе. Такая модель радиационных нарушений позволяет удовлетворительно объяснить уменьшение характеристической температуры Дебая, изменение теплоёмкости, модуля упругости у алмаза и кремния при облучении быстрыми нейтронами.

3. Действие излучения на фосфор сульфид цинка

Было найдено⁸⁶, что при облучении α -частицами люминесценция сульфида цинка ослабевает. Фотопроводимость, дизелектрическая постоянная сульфида цинка после облучения уменьшается. Облучение вызывает смещение спектра люминесценции в сторону длинных волн.

Интересные результаты получены при изучении действия быстрых нейтронов на физические свойства сульфида цинка, активированного медью⁸⁷. Облучение производилось суммарным потоком быстрых нейтронов от $1,2 \cdot 10^{15}$ до $2 \cdot 10^{17} n/cm^2$.

Исследования показали, что нейтронное облучение ослабляет люминесценцию. На рис. 31 показано ослабление общей люминесценции в зависимости от дозы облучения. Ослабление люминесценции вызывается переходом части электронов в ловушки с низкими энергетическими уровнями. При облучении в материале создаётся ограниченное количество глубоких ловушек электронов и тем меньше,

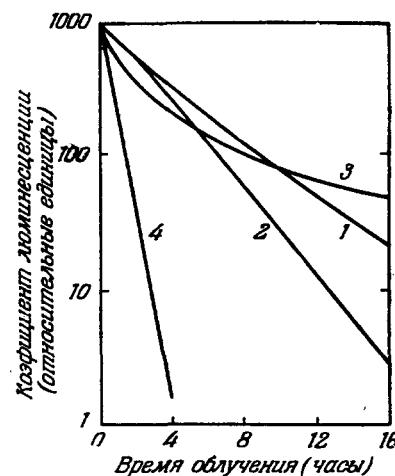


Рис. 31. Влияние экспозиции облучения нейтронами на коэффициент люминесценции сернистого цинка⁸⁷: 1 — ультрафиолетовое возбуждение (высокая интенсивность); 2 — ультрафиолетовое возбуждение (низкая интенсивность); 3 — рентгеновское возбуждение; 4 — ультрафиолетовое возбуждение с тушащим инфракрасным освещением.

чем больше их глубина. Поэтому для рентгеновского возбуждения, как это видно на рис. 31 (кривая 3), получается насыщение раньше, чем для более мягких возбудителей.

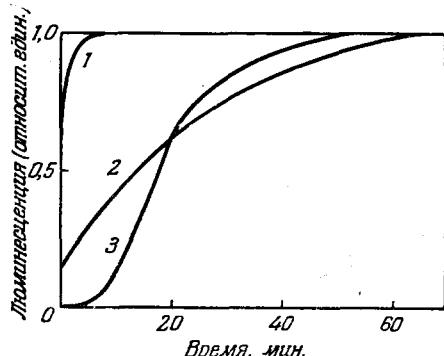


Рис. 32. Рост люминесценции ⁸⁷: 1 — необлученный образец, ультрафиолетовое возбуждение; 2 — 16-часовое облучение в ядерном реакторе, возбуждение рентгеновскими лучами; 3 — 16-часовое облучение, ультрафиолетовое возбуждение.

хания фосфоресценции (рис. 33). Затухание является сложным явлением. Для объяснения затухания фосфоресценции приводят два простых механизма. Затухание первого порядка считается при световом излучении обусловленным медленным освобождением электронов из ловушек в зону проводимости. Затуханием второго порядка считается процесс, обусловленный рекомбинацией в зоне проводимости и дырках заполненной зоны. Однако происходящие явления значительно сложнее.

Нейтронное облучение смещает спектр люминесценции в сторону коротких волн. В предыдущих работах при облучении альфа-частицами наблюдалось смещение спектра люминесценции в сторону длинных волн.

Отмечено неодинаковое поведение диэлектрической постоянной при различной интенсивности возбуждения облученного и необлученного фосфора. Если для необлученного фосфора диэлектрическая

интенсивность люминесценции нарастает при возбуждении в течение некоторого времени. Возрастание люминесценции характеризуется разрешающим временем, т. е. тем периодом, за который люминесценция достигает наибольшей интенсивности для данного состояния вещества и данного возбудителя. При облучении разрешающее время люминесценции сильно растягивается (рис. 32).

Нейтронное облучение увеличивает скорость затухания фосфоресценции является большинства случаев зату-

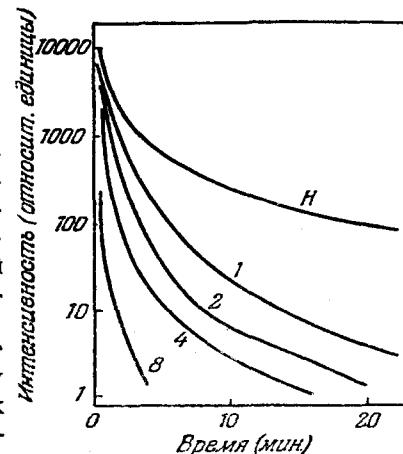


Рис. 33. Затухание фосфоресценции для необлученного образца и образцов, облученных в ядерном реакторе в течение 1, 2, 4 и 8 часов ⁸⁷.

постоянная линейно зависит от логарифма интенсивности возбуждения, то для облучённого фосфора при малой интенсивности возбуждения диэлектрическая постоянная больше, чем для необлучённого; при увеличении интенсивности возбуждения диэлектрическая постоянная становится меньше, чем для необлучённого материала.

Изменение диэлектрических свойств в фосфорах при облучении можно использовать как индикатор значительных доз радиоактивного облучения. Так, например, конденсатор с примесью сульфида цинка в полистироле до облучения имел ёмкость 2000 мкФ, после облучения рентгеновскими лучами в течение 1 минуты дозой 48 рентген его ёмкость увеличилась вдвое⁸⁸.

При высокой температуре порядка 700° С происходит отжиг фосфоров. Все свойства фосфоров принимают первоначальные значения.

VI. ОБЛУЧЕНИЕ ТВЁРДЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Облучение в молекулярных соединениях вызывает коренные изменения физических и химических свойств. При воздействии ядерных излучений происходят процессы трёх основных типов: деструкция (деление молекул на части), сшивание молекулярных цепей и распад молекул с образованием газообразных продуктов⁸⁷. Все три процессы протекают в веществе при облучении одновременно, но соотношение между ними зависит в первую очередь от химической природы полимера и его молекулярной структуры. Поэтому различные молекулярные соединения в результате облучения могут изменять свои свойства весьма разнообразно.

Облучение различных высокополимерных соединений производилось γ -лучами Со⁶⁰ (активностью 100 $\gamma\text{-кв}$ радия), α -частицами радона и быстрыми электронами.

В результате изучения механических свойств при облучении, их зависимости от температуры и растворимости полимеров в растворителях было найдено, что в ряде веществ: полиэтилене, поливинилхлориде, высокомолекулярном полистироле, натуральном каучуке и др., преобладает процесс сшивания молекул; напротив, в другой группе соединений: полизобутилене, поливинилацетате, поливиниловом спирте, низкомолекулярном полистироле, тefлоне и др., преобладает процесс деструкции, вследствие чего молекулярный вес соединения уменьшается.

Благодаря сшиванию молекул полиэтилен при облучении перестаёт переходить в вязкотекущее состояние при нагрузке в области температур 100—110° С. Образцы «спитого» полиэтилена теряют способность растворяться в бензоле и толуоле.

Разрывное удлинение полиэтилена постепенно уменьшается с дозой облучения, хотя предел прочности уменьшается гораздо медленнее.

Характеристики прочности для облучённого γ -лучами полиэтилена можно охарактеризовать данными, приведёнными в таблице II.

Таблица II

| Доза, 10^6 рент- ген | Разрывное напряжение, $\text{кг}/\text{мм}^2$ | Удлине- ние, % |
|------------------------------|---|----------------------|
| 0 | 1,04 | 415 |
| 45 | 0,99 | 135 |
| 80 | 1,08 | 70 |

После облучения в ядерном реакторе 31 полиэтилена его механические свойства меняются примерно таким же образом, как при облучении γ -лучами Со-60. Это видно из сравнения кривых для облучённого и необлучённого полиэтилена на рис. 34. Кривые показывают, что после облучения значительно меняются механические свойства полиэтилена. По мере увеличения суммарного потока нейтронов эластичность полиэтилена уменьшается. При общем потоке $12,8 \cdot 10^{18} \text{ n}/\text{см}^2$ полиэтилен прак-

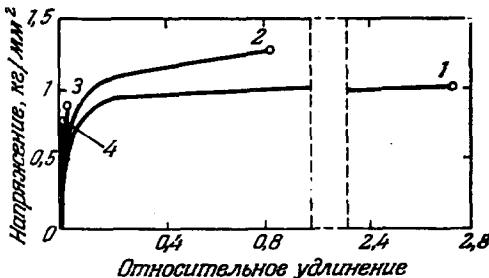


Рис. 34. Зависимость напряжения от относительного удлинения для необлучённого и облучённого полиэтилена 31 : 1 — необлучённый, 2 — облучённый общим потоком $0,23 \cdot 10^{18} \frac{n}{\text{см}^2}$; 3 — $4,14 \cdot 10^{18} \frac{n}{\text{см}^2}$; 4 — $12,8 \cdot 10^{18} \frac{n}{\text{см}^2}$.

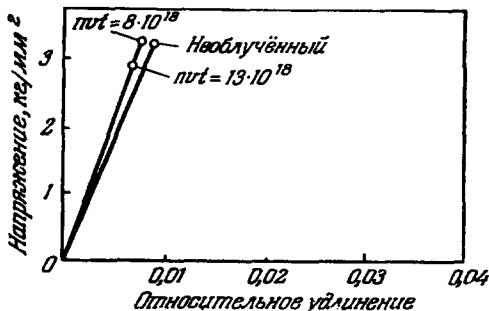


Рис. 35. Зависимость напряжения от относительного удлинения для облучённого и необлучённого полистирола 31 .

тически становится хрупким. Одним из более устойчивых к облучению полимеров оказался полистирол, который даже после значи-

тельной дозы облучения мало изменял свои механические свойства. Кривая напряжение — относительное удлинение для облучённого и необлучённого полистирола приводится на рис. 35.

Уменьшение разрывного удлинения для полистирола, полиэтилена при облучении является результатом образования пространственной молекулярной сетки, возникающей вследствие сшивания молекул при облучении.

Совершенно другого типа явления наблюдаются при облучении полизобутилена. В этом случае происходят процессы деструкции и уменьшения степени полимеризации. При значительном облучении полизобутилен превращается из твёрдого тела в вязкую жидкость. Наблюдается следующее изменение молекулярного веса полизобутилена в зависимости от дозы облучения γ -лучами (таблица III), где M_0 — исходный средний молекулярный вес, а M — молекулярный вес после облучения.

Также своеобразно изменяются механические свойства тефлона при воздействии излучений. При облучении дозой $5-8 \cdot 10^6$ рентгенов тефлон становится чрезвычайно хрупким и рассыпается. Вязкое течение при термомеханическом испытании облучённого тефлона начинается при более низкой температуре, чем для необлучённого. Это также подтверждает наличие процессов деструкции, происходящих в тефлоне при облучении.

При облучении полимеров имеет место третий вид процессов — образование газосбразных продуктов. Это явление связано с разрывом химических связей на концах молекул или в боковых группах в результате возбуждения молекулы при облучении. Проведённый качественный и количественный анализ выделяемых газов при облучении ряда полимеров даёт некоторые сведения о механизме такого вида процессов. Найдено, что в большинстве случаев выделяются в значительном количестве водород и в малом количестве фрагменты цепных молекул, содержащие от 1 до 4 атомов углерода.

При облучении полимеров на воздухе происходят, кроме того, окислительные реакции. Так, например, при облучении политетрафторэтилена выделяются продукты окисления CO и CO_2 .

Электронографические и рентгенографические исследования структуры некоторых полимеров при облучении показали переход из кристаллического состояния в аморфное. Этот переход замечен на различной стадии у полиэтилена, тефлона и других полимеров при

Таблица III

| Время облучения, часы | Доза, 10^6 рентген | $M \cdot 10^3$ | M_0/M |
|-----------------------|----------------------|----------------|---------|
| 0 | 0 | 480 | 1 |
| 5 | 1,4 | 280 | 1,7 |
| 11,25 | 3,8 | 190 | 2,5 |
| 19,3 | 6,5 | 110 | 4,3 |
| 34,6 | 11,7 | 55 | 8,7 |
| 46 | 15,6 | 52 | 9,4 |
| 89,5 | 30,3 | 22 | 21,3 |

различной дозе облучения. С ростом дозы облучения на рентгенограммах и электронограммах интенсивность линий дифракции от кристаллов уменьшается и появляются несколько диффузных колец, характерных для аморфных тел; интенсивность их с ростом дозы облучения увеличивается. Переход в аморфное состояние наблюдается при облучении всех кристаллических полимеров. Однако полный переход в аморфное состояние для различных полимеров происходит при разных дозах.

Облучение вызывает изменение электрических свойств высоких полимеров. В течение облучения γ -лучами электропроводность ряда полимеров: оксила, сарана, полистирола, полиэтилена и др., возрастает в десятки раз и зависит от интенсивности облучения⁹⁰. После прекращения облучения электропроводность возвращается к исходному значению. При облучении полиэтилена γ -лучами Со-60 было найдено, что проводимость σ возрастает с увеличением интенсивности облучения I по закону $\sigma \sim I^{1/4}$. Фотопроводимость в зависимости от интенсивности излучения выражается соотношением $\sigma \sim I^{1/2}$. Это обстоятельство вызывает сомнение в том, является ли « γ -проводимость» полиэтилена электронной проводимостью, подобно проводимости фотопроводящих веществ. Это сомнение усиливается ещё и тем, что « γ -проводимость» полиэтилена зависит от температуры. Поэтому предполагается, что проводимость полиэтилена обусловлена ионами.

Последующие исследования позволили полнее выяснить зависимость электрических свойств полимеров от облучения⁹¹. Оказалось,

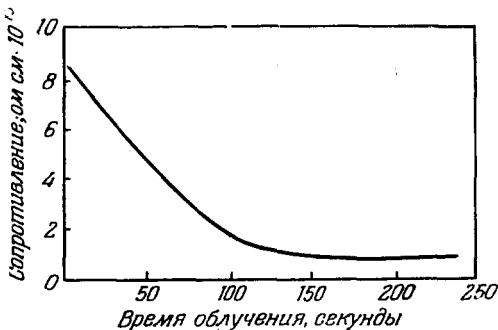


Рис. 36. Первоначальное уменьшение электросопротивления полистирола в результате облучения β -лучами от радиоактивного источника стронция-90 (плотность потока β -лучей $12 \text{ мкA}/\text{см}^2$)⁹¹.

что при облучении β -частицами полистирола электросопротивление имеет сложную зависимость от продолжительности облучения. Как видно на рис. 36 и 37, электросопротивление в первые минуты облучения уменьшается до определённого значения, которое сохраняется постоянным примерно в течение одного дня, а после этого

оно начинает расти, достигая за месяц облучения исходного значения. Подобный эффект изменения электросопротивления был обнаружен у многих изоляторов (полиэтилен, полименохлортифтотилен, полиэфир, янтарь, слюда).

По всей вероятности, в объяснении сложной зависимости электросопротивления высоких полимеров от дозы облучения следует

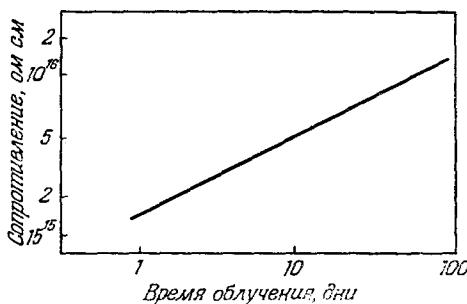


Рис. 37. Увеличение электросопротивления полистирола в результате длительного облучения β -лучами 91 .

исходить из того, что определяющую роль в поведении электросопротивления играет изменение молекулярной структуры полимера при облучении.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Звёздочками отмечены статьи, русский перевод которых есть в сборнике «Действие излучений на полупроводники и изоляторы», ИЛ, Москва, 1954.

1. Дж. Слэтэр, УФН 47, 51 (1952).
2. G. J. Dienes, Ann. Rev. Nuclear Sci. 2, 187 (1953).
- 3*. F. Seitz, Disc. Faraday Soc. 5, 271 (1949).
4. Н. Мотт и Г. Месси, Теория атомных столкновений, ИЛ, Москва, 1951.
5. D. T. Eggen, M. J. Laubenstein, Phys. Rev. 91, 238 (1953).
6. W. S. Snyder, J. Newfeld, Phys. Rev. 97, 1636 (1955).
7. Д. Юз, Нейтронные исследования на ядерных котлах, ИЛ, Москва, 1954.
8. Milton Burton, J. Physic. Chem. 51, 611 (1947).
9. J. A. Brinkman, J. Appl. Phys. 25, 961 (1954).
10. J. M. Denney, Phys. Rev. 94, 1417 (1954).
11. D. Wruck, C. Wert, Phys. Rev. 94, 1417 (1954); Acta Metallurgica 3, 115 (1955).
12. L. R. Argonin, J. Appl. Phys. 25, 344 (1954).

13. H. L. Glick, F. C. Brooks, W. F. Witzig, W. E. Jonson, Phys. Rev. **87**, 1074 (1952).
14. S. Siegel, Phys. Rev. **75**, 1823 (1949).
15. D. B. Rosenblatt, R. Smoluchowski, G. J. Dienes, Phys. Rev. **94**, 1417 (1954).
16. H. L. Glick, W. F. Witzig, Phys. Rev. **91**, 236 (1953).
17. C. E. Dixon, D. B. Bowen, Phys. Rev. **94**, 1418 (1954).
18. L. G. Cook, R. L. Cushing, Acta Metallurgica **1**, 539 (1953).
19. L. G. Cook, R. L. Cushing, Acta Metallurgica **1**, 549 (1953).
20. J. Fleeman, Phys. Rev. **91**, 237 (1953).
21. C. R. Sutton, D. O. Leeser, Iron Age **8**, 128 (1954); Iron Age **9**, 91 (1954).
22. M. B. Reynolds, J. R. Law Jr., L. O. Sullivan, J. of Metals **7**, 555 (1955).
23. T. H. Blewitt, R. R. Coltman, Phys. Rev. **85**, 384 (1952).
24. R. R. Coltman, T. H. Blewitt, Phys. Rev. **86**, 641 (1952).
25. R. R. Coltman, T. H. Blewitt, Phys. Rev. **91**, 236 (1953).
26. Б. К. Звойский, Б. В. Эршлер, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии 1—5 июля 1955 г; Заседание отделения физико-математических наук, Изд. АН СССР, Москва, 1955.
27. G. W. Callendine, Jr., Virginia C. Ridolfo, M. L. Pool, Phys. Rev. **86**, 642 (1952).
28. G. J. Dienes, Phys. Rev. **86**, 228 (1952).
29. F. R. N. Nabarro, Phys. Rev. **87**, 665 (1952).
30. G. J. Dienes, Phys. Rev. **87**, 666 (1952).
31. G. J. Dienes, J. Appl. Phys. **24**, 666 (1953).
32. R. E. Jamison, T. H. Blewitt, Phys. Rev. **91**, 237 (1953).
33. A. W. McReynolds, W. Augustyniak, M. McKeowd, Phys. Rev. **94**, 1417 (1954).
34. F. W. Kunz, A. N. Holden, Phys. Rev. **94**, 1417 (1954).
35. C. E. Dixon, C. J. Meechan, Phys. Rev. **91**, 237 (1953).
36. J. G. Geib, R. E. Grace, Phys. Rev. **86**, 643 (1952).
37. R. A. Meyer, J. Appl. Phys. **25**, 1369 (1954).
38. R. H. Fillnow, E. K. Halteman, G. F. Mechlin, Phys. Rev. **91**, 236 (1953).
39. J. W. Cleland, D. S. Billington, J. H. Crawford, Phys. Rev. **91**, 238 (1953); D. S. Billington, S. Siegel, Metall Progress **58**, 847 (1950).
40. G. T. Murray, W. E. Taylor, Phys. Rev. **86**, 642 (1952).
- 41*. A. W. Overhauser, Phys. Rev. **90**, 393 (1953).
42. R. E. Hoffman, D. Turnbull, J. Appl. Phys. **23**, 1409 (1952).
43. R. R. Eggleston, J. Appl. Phys. **23**, 1400 (1952).
44. J. W. Marx, H. G. Cooper, J. W. Henderson, Phys. Rev. **88**, 106* (1952); H. G. Cooper, J. S. Koehler, J. W. Marx, Phys. Rev. **97**, 599 (1955).
45. A. W. Overhauser, Phys. Rev. **94**, 1551 (1954).

46. R. W. Hoffmann, F. J. Anders, E. C. Crittenden Jr., *J. Appl. Phys.* **24**, 231 (1953).
47. В. И. Клименков, Ю. Н. Алексеенко, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1—5 июля 1955, Заседание отделения физико-математических наук, Изд. АН СССР, Москва, 1955.
48. J. D. Eshelby, *J. Appl. Phys.* **24**, 1249 (1953); C. W. Tucker, Jr., J. B. Sampson, *Acta Metallurgica* **2**, 433 (1954).
49. W. E. Johnson, K. Lark-Horovitz, *Phys. Rev.* **76**, 442 (1949).
50. W. Kohn, *Phys. Rev.* **94**, 1409 (1954).
51. J. W. Cleland, K. Lark-Horovitz, J. C. Pigg, *Phys. Rev.* **78**, 814 (1950).
52. J. W. Cleland, K. Lark-Horovitz, J. C. Pigg, *Phys. Rev.* **78**, 645 (1950).
53. J. H. Crawford Jr., K. Lark-Horovitz, *Phys. Rev.* **78**, 815 (1950).
54. J. W. Cleland, J. H. Crawford, Jr., K. Lark-Horovitz, J. C. Pigg, F. W. Young, Jr., *Phys. Rev.* **83**, 312 (1951).
55. D. K. Stevens, J. W. Cleland, J. H. Crawford, *Phys. Rev.* **94**, 1409 (1954).
56. W. H. Brattain, G. L. Pearson, *Phys. Rev.* **78**, 646 (1950), *Phys. Rev.* **80**, 846 (1950).
57. J. W. Cleland, Jr., J. H. Crawford, K. Lark-Horovitz, J. C. Pigg, F. W. Young, *Phys. Rev.* **84**, 861 (1951); C. W. Lehman, *Phys. Rev.* **81**, 321 (1951).
58. J. H. Crawford, Jr., J. W. Cleland, *Phys. Rev.* **86**, 641 (1952).
59. J. H. Foster, H. Y. Fan, K. Lark-Horovitz, *Phys. Rev.* **86**, 643 (1952).
60. W. E. Taylor, *Phys. Rev.* **86**, 642 (1952).
61. J. W. Cleland, J. H. Crawford, *Phys. Rev.* **94**, 1410 (1954).
62. R. Pepper, E. Klontz, K. Lark-Horovitz, J. MacKay, *Phys. Rev.* **94**, 1410 (1954).
63. W. P. Binnie, A. M. Liebschutz, *Phys. Rev.* **94**, 1410 (1954).
64. P. H. Keeson, K. Lark-Horovitz, N. Pearlman, *Phys. Rev.* **89**, 900 (1953).
65. C. Orman, H. Y. Fan, C. J. Coldsmith, K. Lark-Horovitz, *Phys. Rev.* **78**, 646 (1950); K. G. McKay, *Phys. Rev.* **84**, 829* (1951).
66. R. C. Fletcher, W. L. Brawn, S. Machlup, *Phys. Rev.* **91**, 237 (1953); R. C. Fletcher, W. L. Brawn, *Phys. Rev.* **92**, 585* (1953).
67. W. L. Brawn, R. C. Fletcher, *Phys. Rev.* **91**, 237 (1953); W. L. Brawn, R. C. Fletcher, K. A. Wright, *Phys. Rev.* **92**, 591* (1953).
68. R. H. Kernohan, G. M. McCammon, *Phys. Rev.* **86**, 641 (1952).
69. J. S. Lukesh, *Phys. Rev.* **97**, 345 (1955).
70. J. Koch, *Nature* **164**, 19 (1949).
71. D. Westervelt, *Phys. Rev.* **86**, 643 (1952).
72. P. W. Levy, G. J. Dienes, *Phys. Rev.* **94**, 1409 (1954).
73. G. A. Hatchison Jr., *Phys. Rev.* **75**, 1769 (1949).
74. D. T. Keating, *Phys. Rev.* **97**, 832 (1955).

75. C. W. Tucker, Jr., P. Senio, *Acta Cryst.* **8**, 371 (1955).
76. H. D. Holland, *Acta Cryst.* **8**, 291 (1955).
77. M. Wittels, *Phys. Rev.* **89**, 656 (1953).
78. R. Berman, *Proc. Roy. Soc. A* **208**, 90 (1951).
79. P. G. Klemens, *Proc. Roy. Soc. A* **208**, 108 (1951).
80. W. Primak, L. H. Fuchs, P. Day, *Phys. Rev.* **92**, 1064 (1953).
- 81*. E. A. Pearlstein, *Phys. Rev.* **92**, 881 (1953).
82. E. A. Pearlstein, *Phys. Rev.* **94**, 1409 (1954).
- 83*. C. M. Nelson, R. L. Sproull, R. S. Caswell, *Phys. Rev.* **90**, 364 (1953).
84. D. Mapother, *Phys. Rev.* **89**, 1231 (1953).
85. G. J. Dienes, D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* **91**, 238 (1953).
86. I. Broser, R. Warminsky, *Zeits. Naturforsch.*, **6a**, 85 (1951).
87. A. W. Smith, J. Turkewish, *Phys. Rev.* **94**, 857 (1954).
88. R. Frerichs, *Phys. Rev.* **94**, 1408 (1954).
89. В. Л. Карпов, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии 1–5 июля 1955 г., Заседание отделения химических наук, Изд-во АН СССР, Москва, 1955.
- 90*. S. Mayburg, W. L. Lawrence, *J. Appl. Phys.* **23**, 1006 (1952).
- 91*. J. H. Coleman, D. Bohm, *J. Appl. Phys.* **24**, 497 (1953).