

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

538.911

**РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ
В КРИСТАЛЛАХ С ИОННО-КОВАЛЕНТНЫМИ СВЯЗЯМИ***Е. В. Колонцова*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	149
2. Основные типы радиационно-индуцированных структурных состояний. Механизмы и закономерности их формирования	151
2.1. Дефектная структура облученных кристаллов	152
2.2. Конфигурационные изменения структуры	155
2.3. Перестройка кристаллической структуры по высокотемпературному типу	158
3. Критерий структурной неустойчивости облученных кристаллов	160
4. Модели радиационно-индуцированных структурных состояний	162
5. Влияние примесей, условий роста и облучения на радиационную стойкость структуры	163
5.1. Зависимость кинетики радиационно-индуцированной перестройки кристаллической структуры от содержания примесей	164
5.2. Влияние ростовых и деформационных дефектов на изменение структуры облученных кристаллов	166
5.3. Изменение структуры при разных условиях набора доз	168
6. Заключение. Факторы, определяющие структурные состояния облученных кристаллов	169
Список литературы	170

1. ВВЕДЕНИЕ

В эпоху широкого развития ядерной энергетики исследование изменения физических свойств в облученных кристаллических телах и проблема воздействия радиации на структуру кристаллов являются весьма актуальными проблемами физики твердого тела и радиационного материаловедения. Основные аспекты этих проблем, имеющие большое практическое значение, — создание веществ с улучшенными и новыми свойствами и управление радиационной стойкостью твердых тел. Очевидно, что их решение зависит от того, насколько полно изучены структурные состояния, реализующиеся под действием разных видов радиации в кристаллах с определенной структурой и межатомными связями и их зависимость от примесей, условий роста и облучения. Все эти факторы определяют характер итоговых дефектов, их форму, размер, ориентацию, расположение по объему облучаемого кристалла и могут играть основную роль в податливости кристаллической структуры к частичной или полной перестройке ее на некотором этапе облучения.

В данной статье сделана попытка описать основные закономерности формирования структурных состояний в облученных нейтронами n , электронами e , γ -и рентгеновскими квантами X в кристаллах с ионно-ковалентными межатомными связями по совокупности опубликованных данных, получен-

ных комплексом прямых методов исследования и позволяющих, не вводя дополнительных изменений в процессе изучения, исследовать дефектную и кристаллическую структуры практически на атомном уровне.

При обобщении литературных данных учитывались такие факторы, как различие преимущественных механизмов образования первичных дефектов при использовании разных видов радиации, условия облучения, ростовые дефекты и примеси, определяющие взаимодействие радиационных дефектов друг с другом, с дефектами дорадиационного происхождения и окружающими их ионами (атомами) исследуемых кристаллов.

Для выяснения механизма образования сложных вторичных дефектов, возникающих в результате этого взаимодействия, и обусловленной смещениями атомов перестройки кристаллической структуры привлекались данные по изучению влияния нагрева на облученные и необлученные кристаллы параллельно с исследованием дозовой зависимости структурных состояний. При подведении итогов предпочтение отдавалось экспериментальным исследованиям, проведенным на монокристаллах, что весьма важно для однозначной интерпретации полученных результатов. Кроме того, внимание обращалось не только на воздействие разных видов радиации на одно и то же вещество, но и на влияние определенного вида излучения на кристаллы с различными межатомными связями и структурными особенностями, что имеет существенное значение для установления общих закономерностей формирования радиационно-индуцированных структурных состояний.

Возникающие под действием радиации отклонения от правильного строения кристалла в общем случае проявляются в изменении дефектной и кристаллической структур. Механизмы образования первичных радиационных дефектов и основные характеристики возникающих в результате их взаимодействия вторичных дефектов, а также изменения дислокационной структуры наиболее полно изучены на модельных щелочногалогидных кристаллах (ЩГК) со структурой типа NaCl. Они являются удобными объектами для изучения закономерностей изменения дефектной структуры на всех этапах облучения как в методическом плане, так и потому, что их кристаллографическая система не изменяется под действием радиации, несмотря на наличие смещений соседних с дефектами атомов относительно исходных положений устойчивого равновесия.

Особое место среди ЩГК со структурой типа NaCl занимают кристаллы LiF. Концентрация точечных дефектов при n -облучении LiF может достигать весьма больших величин, что существенно для изучения взаимодействия между дефектами. Это обусловлено тем, что, кроме непосредственного воздействия нейтронов, на структуру кристаллов одновременно действуют атомы гелия и трития, возникающие в результате реакции $\text{Li}^6 (n, \alpha)$. Количество же изотопов Li^6 в LiF довольно значительное, $\sim 7,5\%$, а энергии освобождающихся α -частиц и трития равны соответственно 2,1 и 2,7 МэВ.

Описание установленных закономерностей радиационно-индуцированных изменений кристаллической структуры целесообразно провести на тех соединениях, которые представляют интерес по своим структурным и термодинамическим характеристикам в плане известных представлений о механизме и критерии радиационной неустойчивости структуры. Кроме того, следует учитывать энергию межатомных связей, поскольку конкурирующие с перестройкой структуры процессы распада исходного соединения на составляющие его элементы могут полностью экранировать процесс изменения структуры. С другой стороны, особенно интересны кристаллы с относительно слабыми межатомными связями, так как результаты исследования влияния γ - и X -облучения на их структуру позволяют оценить роль точечных дефектов в процессах перестройки. С учетом этого для иллюстрации основных закономерностей формирования структурных состояний при радиационной перестройке структуры отобраны наиболее полно изученные изменения структуры в n -облученных кристаллах $\alpha\text{-SiO}_2$, BaTiO_3 и в γ -облу-

ченных кристаллах CsNO_3 и NaNO_3 *). На этих же соединениях удобно проследивать влияние примесей, условий роста и облучения на кинетику процесса перестройки.

2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ.

МЕХАНИЗМЫ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

На основании обобщения результатов исследования α -, β -, γ - и X-облученных кристаллов можно заключить, что по характеру наблюдаемых под действием радиации структурных изменений в исследованных до настоящего времени кристаллах с ионно-ковалентными межатомными связями помимо аморфизации наблюдаются три типа преимущественных структурных состояний.

Наиболее известные радиационно-индуцированные структурные состояния — первого типа по нашей терминологии — характеризуются изменением дефектной структуры, вызванным взаимодействием первичных радиационных дефектов между собой и с дефектами дорадиационного происхождения. В результате этого взаимодействия формируются различные по характеру вторичные дефекты, изменяется концентрация дефектов и расположение их по объему облученного кристалла. Исходная кристаллическая структура остается неизменной вплоть до выявляемой в некоторых соединениях полной аморфизации или механического разрушения кристаллов, наблюдаемых при определенных условиях облучения. Структурные состояния второго типа можно рассматривать как конфигурационные изменения в ближайшем окружении атомов или в локальных областях кристаллов, не приводящие к явному изменению описывающей их кристаллографической системы. Для структурных состояний третьего типа характерно изменение кристаллической структуры во всем объеме облученного кристалла с переходом на определенном этапе облучения в структуру, по симметрии соответствующую структуре высокотемпературной модификации необлученного кристалла. Условно эти изменения можно назвать радиационно-индуцированными фазовыми переходами.

Процессы аморфизаций, выявляемые на начальных этапах в локальных областях кристалла, сопровождают, как правило, формирование всех трех предыдущих типов состояний. С увеличением дозы наблюдается увеличение объема аморфизованных областей вплоть до перехода в аморфное состояние всего облученного кристалла. В некоторых соединениях аморфизация выявляется во всем объеме облученного кристалла и без явных следов перестройки кристаллической структуры.

Следует оговорить, что в предлагаемой схеме структурных состояний отдельно не выделяется радиационный распад исходных соединений, наблюдаемый в большинстве исследованных кристаллов, начиная с некоторых доз облучения. Этот конкурирующий с формированием вышеперечисленных типов структурных состояний процесс сопровождается образованием новых соединений или выделением отдельных элементов, входящих в состав облучаемого вещества.

*) Из полученных на данном этапе исследования результатов по влиянию радиации на неметаллические кристаллы установлено, что, помимо аморфизации и распада исходного соединения, изменение кристаллической структуры с достоверностью наблюдается: в α -облученных кристаллах ZrO_2 ¹⁻⁴ (при достижении определенной концентрации осколков деления), SiO_2 ⁵⁻¹¹ (кварц, кристобалит), Ca_2SiO_4 ¹², PbZrO_3 ^{13,14}, BaTiO_3 ^{13,15-17}, KNbO_3 ^{15,18}, в SmAlO_3 ¹⁹ под действием частиц распада, в γ -облученных кристаллах NaNO_3 ²⁰ и под действием γ - и X-квантов в CsNO_3 ²¹. Следует оговорить, что в эту группу не включены интерметаллиды, например U_3Si ²² и сложное соединение редкоземельных элементов типа твердого раствора Dy_2O_3 в $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ²³, в которых на определенном этапе α -облучения явно наблюдается изменение структуры.

2.1. Дефектная структура облученных кристаллов

Наиболее детально структурные состояния первого типа, как выше отмечалось, изучены на ЩГК со структурой типа NaCl. Не останавливаясь на результатах по образованию первичных дефектов, поскольку по этим вопросам имеются подробные обзоры и обстоятельные монографии²⁴⁻²⁶, рассмотрим закономерности формирования вторичных дефектов, полученные с помощью таких методов, как исследование зависимости интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей $J_{\text{диф}}$ от расстояния до узлов обратного пространства q , изучение распределения этого рассеяния в широкой области обратного пространства*), а также данных электронномикроскопического анализа и избирательного травления, позволяющих в совокупности получить детальные параметры вторичных дефектов на атомном уровне.

Из приведенного сравнения данных разных методов и поведения радиационных дефектов при отжиге облученных кристаллов следует, что генерируемые n -, e -, γ - и X -облучением точечные дефекты на определенном этапе образуют устойчивые скопления примерно равноосной формы и дислокационные петли. Размеры и концентрационное соотношение между этими дефектами зависят от вида и условий облучения.

При γ - и X -облучениях преимущественными дефектами являются дислокационные петли²⁷. В e -облученных кристаллах при уменьшении потока наблюдается тенденция к образованию петель, а при увеличении — устойчивых скоплений точечных дефектов²⁸. Концентрационное соотношение между этими дефектами при n -облучении главным образом зависит от дозы и температуры. При малых дозах преобладают дислокационные петли^{27,29,30}. Средние размеры дефектов лежат в интервале 40—100 Å^{27,31}. С увеличением дозы и температуры облучения $T_{\text{обл}}$ наблюдается перераспределение по размерам со смещением максимума распределения в область больших значений.

Взаимосвязь между образованием точечных дефектов и процессом роста вторичных изотропных дефектов в облученных ЩГК с учетом $T_{\text{обл}}$ и мощности дозы рассмотрена в работе³². Там же дана теоретическая модель их роста, учитывающая первичные акты дефектообразования и основные характеристики радиационно-стимулированной агрегации.

Во всем исследованном интервале доз e -облучения ($\sim 10^{15}$ — 10^{19} см⁻²) в монокристаллах ЩГК не наблюдается образования анизотропных нарушений, если длина пробега бомбардирующих электронов больше толщины облученных кристаллов. В противном случае при накоплении заряда образуются стержневидные макродефекты, параллельные направлениям $\langle 100 \rangle$, концентрация которых увеличивается с дозой облучения²⁸.

Устойчивые скопления анизотропной формы расположены ориентированно по отношению к решетке исходного кристалла, и наиболее богатая по многообразию вторичных дефектов картина образуется в n -облученных кристаллах LiF, начиная с доз $\sim 10^{17}$ п.см^{-2,33,34}.**). По совокупности полученных данных можно сделать вывод, что, изменяя дозу (от $\sim 10^{17}$ до $\sim 10^{19}$ п.см⁻²) и температуру облучения (от ~ 70 до $\sim 250^\circ\text{C}$), можно создать несколько типов ориентированных дефектов, стабильных не только при комнатной, но и при достаточно высоких температурах. Основные из них — вакансионные скопления пластинчатой формы, параллельные плоскостям $\{100\}$, и различные по характеру двумерные нарушения в плоскостях $\{111\}$ (рис. 1). Кроме того, в облученных $\geq 10^{18}$ п.см⁻² кристаллах рентгеновскими методами выявляются выделения металлического лития в трех модификациях: аморфной

*) Обратное пространство вводится для удобства интерпретации рассеяния рентгеновских лучей как пространство волновых векторов или импульсов, в котором гармоники изображаются линейным рядом эквидистантных точек.

**) В n -облученных монокристаллах NaCl и KCl анизотропные скопления не образуются даже при дозах $\sim 5 \cdot 10^{18}$ п.см⁻².

и двух кристаллических с ГЦК- и ОЦК-решетками (рис. 2), размеры которых определяются структурой образовавшегося лития и условиями облучения, а ориентационное сопряжение с исходной решеткой — только структурой выделений³⁴.

Различие в температуре облучения существенно влияет на характер и устойчивость двумерных нарушений $\{111\}$ (см. рис. 1), на распределение по размерам вакансионных скоплений равноосной и пластинчатой формы, параллельных плоскостям $\{100\}$, и на размеры и концентрационное соотношение различных модификаций выпадающего лития. Размеры двумерных нарушений $\{100\}$ и термоустойчивых нарушений $\{111\}$ также по-разному зависят от $T_{обл}$ и температуры последующего отжига. При хороших условиях теплоотвода ($T_{обл} \sim 70^\circ\text{C}$ они одинаковы и равны примерно одному межатомному расстоянию по толщине ($\sim 4 \text{ \AA}$) и не менее, чем двум десяткам меж-

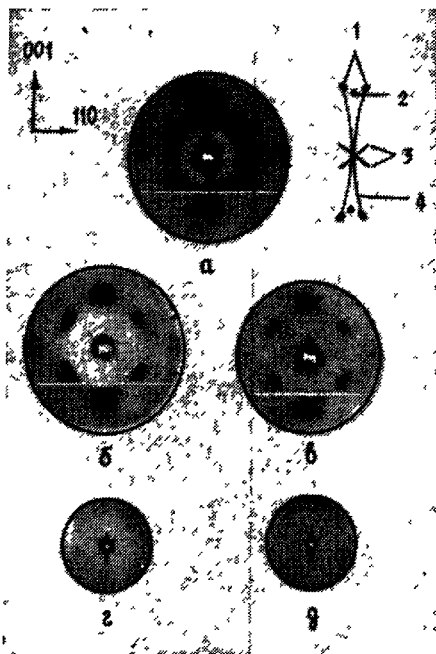


Рис. 1. Ориентированные дефекты в облученных нейтронами монокристаллах LiF. $F \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ н.см}^{-2}$; $E \geq 0,5 \text{ МэВ}$. а, б, в — $T_{обл} \leq 100^\circ\text{C}$, г, д — $T_{обл} \geq 150^\circ\text{C}$. Монохроматическое K_α Мо-излучение; а, б, в — $\theta = 1,5-25^\circ$; г, д — $\theta = 4'-3'$. а — До отжига. б, в — $T_{отж} = 500^\circ\text{C}$. в, д — $T_{отж} = 400^\circ\text{C}$. 1 — рассеяние рентгеновских лучей на дефектах пластинчатой формы, расположенных в плоскостях $\{100\}$; 2, 3 — то же для $\{111\}$; 4 — рассеяние на стержневидных дефектах, ориентированных по $\{100\}$

атомных расстояний в двух других измерениях. При повышении температуры наблюдается лишь незначительное увеличение продольных размеров пластинчатых образований $\{111\}$, а вакансионные прослойки, параллельные плоскостям $\{100\}$, коагулируют, образуя поры, средние размеры которых 10–20 мкм.

Менее устойчивая по отношению к температуре модификация — ГЦК литий, затем — аморфный, а температурная граница наиболее устойчивой

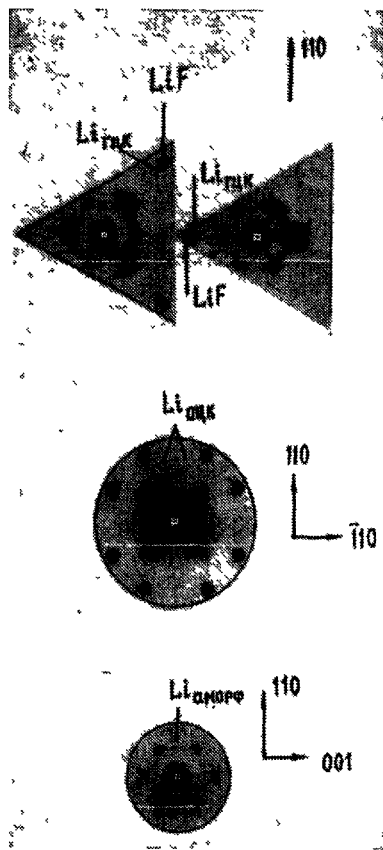


Рис. 2. Три модификации лития в облученных нейтронами монокристаллах LiF.

$F \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ н.см}^{-2}$; $E \geq 0,5 \text{ МэВ}$; $T_{обл} \sim 70^\circ\text{C}$. Монохроматическое K_α Мо-излучение

модификации — ОЦК лития — $\text{Li}_{\text{ОЦК}}$ определяется $T_{\text{обл}}$ в полном соответствии с устойчивостью двумерных нарушений $\{111\}$ ³⁵, что указывает на связь между зависимостью размеров выделений $\text{Li}_{\text{ОЦК}}$ от $T_{\text{обл}}$ и когерентностью сопряжений решеток LiF и $\text{Li}_{\text{ОЦК}}$ ($\{111\}_{\text{LiF}} \parallel \{110\}_{\text{Li}_{\text{ОЦК}}}$).

Следует обратить внимание на тот факт, что форма скоплений, ориентационное соответствие анизотропных структурных дефектов с решеткой исходного кристалла и их расположение по объему облученного кристалла зависят от дозы и не зависят от вида радиации. Ориентированные по $\{100\}$ двумерные нарушения выявляются электронномикроскопическим методом в е-облученных тонких пленках NaCl и KCl ³⁶. Образование двумерных нарушений в плоскостях $\{100\}$, правда, отличных по характеру от тех устойчивых вакансионных скоплений в плоскостях $\{100\}$, которые образуются в п-облученных монокристаллах LiF , наблюдаются на некотором этапе и при X-облучении, но не в кристаллах LiF , а в NaCl ³⁷. Появление этих нарушений, как показывает анализ рентгендифракционных эффектов и данных метода избирательного травления, обусловлено образованием ориентированных дислокационных петель^{27, 38*}).

Из характера распределения и зависимости интенсивности диффузного рассеяния от дозы, а также из проведенных расчетов³⁸ следует, что при малых концентрациях скопления располагаются беспорядочно по объему облученного кристалла, тогда как на определенном этапе п-, е- и X-облучения двумерные нарушения $\{100\}$ выстраиваются в ряды по направлениям $\langle 100 \rangle$ ²⁷.

Не менее важным фактором, имеющим существенное значение для радиационно-направленного создания заданной дефектной структуры, является установленная в работе²⁷ зависимость характера формирующихся вторичных дефектов, их размеров и концентрации от механизма образования первичных радиационных дефектов и скорости прохождения диффузионных процессов. Помимо вышеуказанного различия в дозовой зависимости образования ориентированных дефектов в кристаллах LiF и NaCl при п- и X-облучениях достаточно привести значение величины приращения интенсивности в максимумах диффузного рассеяния $\Delta J_{\text{диф}}$, однозначно связанной с концентрацией точечных дефектов и их скоплений. При п-, е-облучении $J_{\text{диф}}$ увеличивается на 500—700 % для LiF , начиная с доз $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$, а в NaCl и KCl — не больше чем на 20 % даже при дозах $> 10^{18} \text{ п. см}^{-2}$ ²⁸, хотя податливость к радиационному повреждению должна быть выше у кристаллов NaCl и KCl , поскольку в ряду LiF , NaCl , KCl максимальной энергией связи обладает LiF . Нельзя объяснить это различие и спецификой воздействия нейтронного облучения типа реакции $\text{Li}^6 (\text{n}, \alpha)$ по той причине, что аналогичное поведение наблюдается и при «е»-облучении.

Различие в характере и выразительности радиационных эффектов в кристаллах LiF , NaCl и KCl на разных этапах п-, е-, γ - и X-облучения можно понять, если учесть различие в скорости диффузионных процессов на фоне различия в концентрации и характере распределения первичных радиационных дефектов при их образовании с помощью ударных и неударных механизмов.

При обычных температурах облучения ($T_{\text{обл}} \geq 40^\circ \text{C}$) одновременно идут как процессы возникновения, так и аннигиляции точечных дефектов, процессы формирования и коагуляции скоплений наряду с залечиванием последних. Из полученных результатов и данных по измерению коэффициентов самодиффузии^{39, 40} следует, что процессы, основанные на миграционной подвижности дефектов и атомов, значительно активнее проходят в кристаллах NaCl и KCl , чем в LiF . Особенно наглядно это заключение иллюстрируется установленными закономерностями изменения дислокационной структуры

*) Формирование устойчивых плоских вакансионных скоплений толщиной около одного межатомного расстояния возможно лишь в том случае, если они заполняются атомами газовых продуктов распада.

в облученных кристаллах ⁴¹. Ее перестройка начинается, так же как и при нагреве, с переползания отдельных дислокаций. Как и при нагреве, общая тенденция с увеличением дозы — уменьшение плотности изолированных дислокаций и образование дислокационных «стенок», как правило, параллельных плоскостям {100}. Сравнение этих данных для γ -облученных и отожженных необлученных кристаллов LiF и NaCl показало, что каждому интервалу исследованных доз можно поставить в однозначное соответствие определенный интервал температур, причем скорость переползания дислокаций зависит не только от дозы, но и от вещества. При одинаковых дозах облучения она меньше для кристаллов LiF ⁴¹.

Таким образом, процессы радиационного отжига точечных дефектов и коагуляция их скоплений в облученных кристаллах NaCl и KCl могут успешно конкурировать с формированием устойчивых зародышей и образованием небольших по размерам скоплений, поскольку процессы, связанные с радиационно-стимулированной диффузией, в этих кристаллах проходят более активно по сравнению с кристаллами LiF *). Кроме того, если основные механизмы образования радиационных дефектов связаны с возбуждением электронной подсистемы и, следовательно, возникающие точечные дефекты распределены более или менее равномерно по объему, то взаимодействие полей напряжений точечных дефектов может не играть решающей роли в образовании вторичных дефектов. В реальных кристаллах, содержащих, как правило, не меньше 10^4 — 10^5 см⁻² дислокаций, более вероятно взаимодействие точечных дефектов с дислокациями, особенно при малых и средних дозах облучения, в результате чего обеспечиваются условия для образования дислокационных петель с помощью переползания дислокаций, что и подтверждается экспериментально на примере γ - и X-облученных кристаллов NaCl.

Таким образом, выявляемые разными методами радиационные изменения дефектной структуры в ЩГК подчиняются вполне определенным закономерностям, несмотря на различие в дифракционных эффектах для п-, е-, γ - и X-облученных кристаллов. Анализ этих эффектов указывает лишь на различие полей напряжений, создаваемых вторичными дефектами — различного вида комплексами и скоплениями точечных дефектов, — и на различие в их концентрации и средних размерах. Главными же факторами, определяющими характер вторичных дефектов, их форму, размеры и ориентацию относительно исходной кристаллической решетки при $T_{\text{обл}} \geq 40$ °C, являются концентрация внесенных облучением точечных дефектов, их распределение по объему и их подвижность, значения которых в основном зависят от вида и энергетического спектра используемого облучения, дозы и температуры облучения, а также от коэффициентов самодиффузии и дефектов дорадиационного происхождения.

Анализ известных данных по изменению дефектной структуры в других облученных кристаллах с ионно-ковалентными межатомными связями позволяет заключить, что установленные на щелочно-галогидных кристаллах со структурой типа NaCl закономерности формирования вторичных дефектов носят общий характер.

2.2. Конфигурационные изменения структуры

Все вышеописанные результаты указывают на появление в облученных кристаллах тех или иных дефектов, расположенных или статистически беспорядочно по объему исходного кристалла, или в виде рядов по определенным кристаллографическим направлениям (скопления точечных дефектов

*) Используемая в работах ^{27,28} методика позволяет измерить величину $J_{\text{диф}}$ и проанализировать зависимость $\Delta J_{\text{диф}} = f(q)$ в той области обратного пространства, которая дает информацию о точечных дефектах и их скоплениях с размерами 40—70 Å.

и дислокационные петли). Средние положения устойчивого равновесия атомов в ШГК при $T_{\text{обл}} \geq 40^\circ\text{C}$ не изменяются вплоть до выявляемого при некоторых условиях механического разрушения монокристаллов.

Явные изменения кристаллической структуры, отмечаемые в неметаллах под действием радиации, наблюдались только в тех соединениях, структура которых не обладает достаточной термической устойчивостью, и при нагреве

необлученных кристаллов в них происходит фазовый переход. Во всех случаях радиационно-индуцированная перестройка кристаллической структуры проходила по высокотемпературному типу и завершалась формированием структурных состояний, близких к высокотемпературной модификации необлученного кристалла.

Нам удалось показать, что при некоторых условиях облучения нейтронами в монокристаллах LiNbO_3 (при дозах $\sim 3,6 \cdot 10^{20} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2}$, $E \geq 0,5 \text{ МэВ}$, $T_{\text{обл}} \sim 150^\circ\text{C}$) и LiF (в интервале доз $10^{17} - 10^{18} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2}$, $E \geq 0,5 \text{ МэВ}$, $T_{\text{обл}} = 15$ и 100 К) выявляются конфигурационные изменения структуры, не сопровождающиеся изменением типа кристаллической решетки, как это имеет место при радиационной перестройке кристаллической структуры по высокотемпературному типу. К этому выводу можно прийти, анализируя данные метода диффузного рассеяния^{27, 42}. Существенные изменения в распределении интенсивности диффузного рассеяния, наблюдаемые в широкой области обратного пространства в облученных кристаллах LiNbO_3 и LiF ^{43, 44},

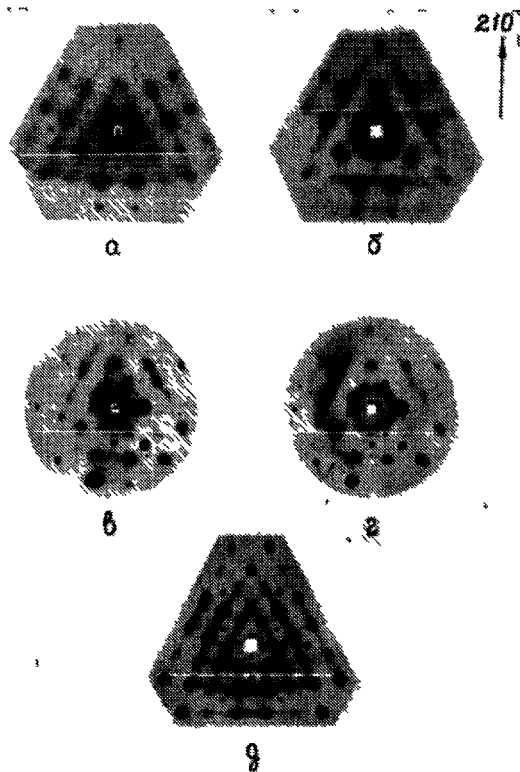


Рис. 3. Изменение распределения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей при нагреве и при облучении монокристаллов LiNbO_3 . $F \sim 3,6 \cdot 10^{20} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2}$; $E \geq 0,5 \text{ МэВ}$; $T_{\text{обл}} \sim 150^\circ\text{C}$. Монохроматическое K_α -излучение. а, б, в — Направление $[001]$ параллельно пучку. г, д — Оно отклонено на 8°

не соответствуют ни явной перестройке структуры, ни теоретическим описаниям рассеяния на каких-либо известных структурных дефектах, расположенных беспорядочно по объему облученного кристалла.

С учетом теории диффузного рассеяния наблюдаемые в работе⁴³ изменения в соотношении интенсивности диффузных максимумов, перераспределение $J_{\text{диф}}$ в окрестности некоторых узлов и отдельных участках плоскостей обратной решетки, а также появление дополнительного рассеяния в широкой области обратного пространства для монокристаллов LiNbO_3 (рис. 3) явно указывают на изменение в расположении атомов хотя бы в локальных областях облученного кристалла. Анализ результатов измерения параметров элементарной ячейки при облучении и изменений, наблюдаемых методом диффузного рассеяния в монокристаллах LiNbO_3 при облучении, нагреве и отклонении от стехиометрии^{43, 45}, а также учет данных по изменению параметров и исследованию характера дефектов в кристаллах нестехиометрического состава^{46, 47} позволяют заключить, что основные изменения в структуре облу-

ченных кристаллов связаны с нарушением стехиометрии и упорядоченным расположением ионов Nb^{5+} по вакантным позициям Li вдоль определенных кристаллографических направлений ($\bar{2}21$)).

Следует отметить, что хотя при всех вышеуказанных видах воздействия смещения атомов связаны с одними и теми же кристаллографическими элементами, анализ распределения $J_{\text{диф}}$ показывает, что наблюдаются существенные различия в деталях изменения расположения атомов при облучении, нагреве и отклонении от стехиометрии^{27,45}. Различия структурных состояний, формирующихся в облученных и нагретых кристаллах, выявляются не только методом диффузного рассеяния. Из измерения параметров элементарной ячейки следует, что изменение их при облучении не соответствует известным данным по температурной зависимости этих величин^{43, 48, 49}.

В исследованном интервале доз — (до $\sim 4 \cdot 10^{20} \text{ п. см}^{-2}$), температур (до 800 °C) и отклонения от стехиометрии (1—0,89 с недостатком по литию) структурный тип не изменяется.

Характер диффузного рассеяния, изученный в широкой области обратного пространства, одинаков для облученных при $T_{\text{обл}} = 15$ и 100 К монокристаллов LiF и принципиально отличается от тех изменений в картине рассеяния, которые наблюдаются при $T_{\text{обл}} \sim 70$ °C (рис. 4). Анализ экспериментальных данных показывает, что рассеяние в облученных при низких температурах монокристаллах LiF не соответствует ни эффектам формы, ни типичным проявлениям двумерной и одномерной дифракции, как это наблюдалось после облучения в обычных условиях. Характер дифракционных эффектов не позволяет классифицировать их и как сателлиты⁴⁴. Выявляемые изменения вообще не могут быть объяснены с позиции известных дефектов, расположенных беспорядочно по объему облучаемого кристалла.

Сравнение общих закономерностей изменения диффузного рассеяния в n-облученных кристаллах $LiNbO_3$ и LiF ($T_{\text{обл}} = 15$ и 100 К) с учетом характера распределения интенсивности, закономерного различия дополнительных дифракционных эффектов вблизи узлов разного типа, а также полученных данных по сопоставлению температурной зависимости интенсивности дополнительного рассеяния⁴²⁻⁴⁴ позволяет предположить, что ближе всего стру-

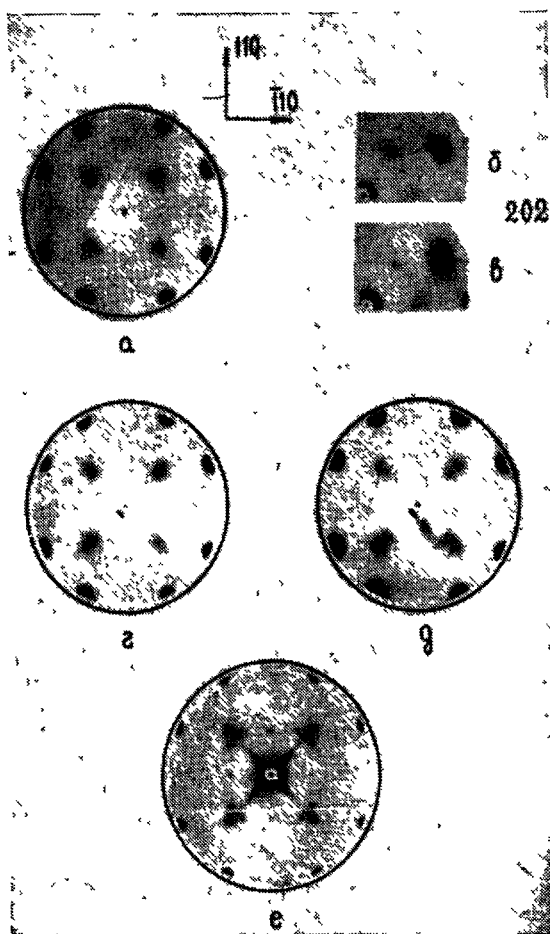


Рис. 4. Структурные состояния, формирующиеся в монокристаллах LiF, облученных при различных температурах.

Монохроматическое $K\alpha$ -излучение. а, б — Не облучено. в, г, д — $T_{\text{обл}} \sim 100$ К. е — $T_{\text{обл}} \sim 70$ °C. а, б, в, г, д — Температура регенерации ~ 20 °C. е — 100 К

ктурным состояниям второго типа соответствует определенное для каждого типа решетки упорядоченное расположение точечных дефектов. За счет этого наблюдается конфигурационная перестройка в ближайшем окружении атомов, сопровождающаяся изменением потенциальной энергии межатомного взаимодействия и соответственно изменением спектра колебаний в локальных областях кристалла. Из результатов по диффузному рассеянию до и после отжига можно заключить, что такими дефектами в LiF преимущественно являются вакансии⁴⁴, а обусловленные ими смещения атомов носят статический характер и в основном определяются силами межатомного взаимодействия.

Возможно, что выявляемые в $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ — ТГС при облучении их малыми дозами рентгеновских лучей изменения^{50,51}, обусловленные своеобразным упорядочением в расположении ионов водорода, можно отнести к конфигурационным изменениям структуры. Как и в LiNbO_3 , эти изменения отличны от тех изменений, которые наблюдаются при нагреве ТГС.

2.3. Перестройка кристаллической структуры по высокотемпературному типу

Наиболее детально структурные состояния третьего типа изучены на монокристаллах кварца^{7-10,27,43,45}. Проведенное в широкой области обратного пространства исследование распределения интенсивности диффузного рассеяния в α -облученных и необлученных кристаллах в интервале 20—750 °C показало, что дозовая зависимость радиационно-индуцированных состояний качественно аналогична температурной на стадии предперехода^{9,10,27,43}.

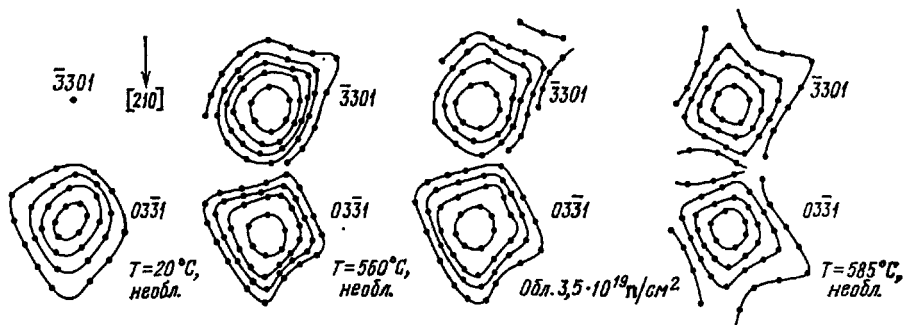


Рис. 5. Изменение распределения интенсивности диффузного рассеяния ($K_\alpha\text{Mo}$) в окрестности узлов при облучении нейтронами и вблизи α — β -перехода для природного кварца

Однако из анализа температурной зависимости диффузного рассеяния облученными и необлученными кристаллами доказательно следует, что смещения атомов, ответственные за перестройку структуры облученных кристаллов, носят статический характер^{9,10,43}, тогда как из данных по неупругому рассеянию нейтронов не менее убедительно можно заключить, что α — β -переход в необлученных кристаллах кварца обеспечивается динамическими смещениями атомов⁵².

Излучение влияния отжига показывает, что структурные состояния, реализующиеся под действием радиации, стабильны в широком интервале температур, включая комнатную, причем устойчивость возрастает с дозой облучения⁸. На основании этого, а также сопоставления изменений диффузного рассеяния и структурных параметров, наблюдаемых при облучении и при α — β -переходе, можно утверждать, что эти состояния являются фактически новыми структурными состояниями, промежуточными между низко- и высокотемпературной модификациями (рис. 5, 6; табл. I, II). Этот вывод представляет несомненный интерес. Из него следует, что облучение позволяет реализовать устойчивое при комнатной температуре структурное состоя-

ние, близкое к любому состоянию, возникающему в необлученных кристаллах на стадии предперехода, поскольку величины смещений атомов из исходных положений равновесия определяются дозой (см. табл. II).

Таблица I

Параметры элементарной ячейки облученного нейтронами α -кварца

Доза, н.см ⁻²	a , Å	c , Å	ρ , г см ⁻³
Необлученный α -SiO ₂ ⁵³	4,912 (2)	5,398 (1)	2,63
$3 \cdot 10^{19}$	4,959 (2)	5,419 (1)	2,59
$3,5 \cdot 10^{19}$	4,965 (2)	5,424 (2)	2,58
$4 \cdot 10^{19}$	4,993 (3)	5,428 (3)	2,55
β -SiO ₂ ⁵⁴	4,997 (1)	5,460 (1)	2,53

Таблица II

Изменения положений атомов при облучении кварца

α -кварц ⁵³		Облученный α -кварц		β -кварц ⁵⁴
		$3,5 \cdot 10^{19}$ н.см ⁻²	$4 \cdot 10^{19}$ н.см ⁻²	
Si: u	0,4697 (2)	0,4752 (4)	0,4816 (7)	0,5
O: x	0,4125 (4)	0,416 (1)	0,419 (1)	0,4138
y	0,2662 (4)	0,260 (1)	0,252 (1)	0,2069
z	0,1188 (2)	0,1232 (7)	0,133 (1)	0,1667
Si—O (Å)	1,610	1,609	1,602	1,590
Si—Si (Å)	3,057	3,078	3,087	3,091

Из сопоставления анизотропии в изменении параметров элементарной ячейки (см. табл. I) можно заключить, что радиационная перестройка кристаллической структуры в кварце не связана с образованием зародышей вы-

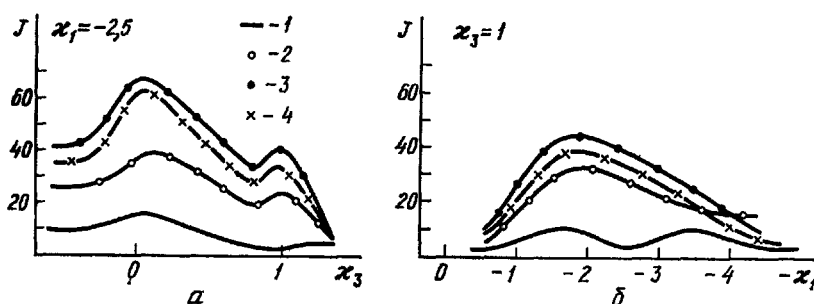


Рис. 6. Распределение диффузного рассеяния (K_{α} Mo) между узлами в облученном и необлученном природном кварце

\times — координаты обратного пространства 1 — не облучено. $T = 20^\circ\text{C}$; 2 — не облучено, $T = 500^\circ\text{C}$; 3 — не облучено, $T = 560^\circ\text{C}$; 4 — облучено, $\sim 3,5 \cdot 10^{19}$ н.см⁻² ($E \geq 0,5$ МэВ, $T_{\text{обл}} \sim 100^\circ\text{C}$)

сокотемпературной модификации и увеличением их объема в процессе облучения. Как видно из приведенных данных, для дозы $\sim 4 \cdot 10^{19}$ н.см⁻² параметр решетки a увеличивается на 1,65 %, c — на 0,56 %, т. е. увеличение a превышает приращение c в облученных кристаллах примерно в три раза, а при фазовом переходе $\Delta a/a$ превышает $\Delta c/c$ не более чем в 1,5 раза ⁵⁵.

Анализ результатов проведенного в работах ^{8-10,27,43} изучения диффузного рассеяния в широкой области обратного пространства для облученных и нагретых необлученных кристаллов позволяет сделать вывод о том, что простые модели плоскостного и линейного беспорядка, предлагаемые для описания $\alpha - \beta$ -перехода ⁵⁶ и изменения структуры при облучении ⁵⁷, не соответствуют наблюдаемым при нагреве и при облучении структурным изменениям в кварце (см. рис. 6).

Исследование $\Delta J_{\text{диф}} = f(q)$ на той стадии облучения, когда наблюдается явная перестройка структуры, показывает, что преимущественными дефектами являются изолированные точечные дефекты ($\Delta J_{\text{диф}} \sim 1/q^2$) ²⁷. Эти данные и результаты, полученные методом диффузного рассеяния и дифрактометрическим методом ^{8,10,43,45}, позволяют утверждать, что радиационная перестройка структуры в кварце обусловлена направленными коррелированными смещениями атомов, вызываемыми точечными дефектами. Этот же вывод, крайне важный для определения механизма изменения кристаллической структуры в облученных кристаллах, с большой долей вероятности можно сделать и для облученных нейтронами кристаллов BaTiO_3 . Он следует из данных по изменению диффузного рассеяния рентгеновских лучей, наблюдаемого при нагреве монокристаллов ⁵⁸, из анализа дозовой зависимости параметров элементарной ячейки в облученных нейтронами поликристаллах, из сопоставления изменений интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов, из данных по поглощению в инфракрасной области и результатов изучения диэлектрических свойств при облучении ^{16,59}.

Менее изучены другие соединения этого типа PbZrO_3 и KNbO_3 , в которых радиационно-индуцированная перестройка по высокотемпературному типу также наблюдается под действием нейтронов ^{13-15,18}, однако и в этих кристаллах, по-видимому, перестройка осуществляется за счет направленных смещений, обусловленных точечными дефектами радиационного происхождения (по данным диффузного рассеяния нагретыми монокристаллами ⁶⁰ и дозовой зависимости параметров элементарной ячейки ¹³). Наконец, из обнаруженных за последние годы изменений структуры в γ - и X-облученных кристаллах CsNO_3 ²¹ и γ -облученных кристаллах NaNO_3 ²⁰ непосредственно следует, что параметром радиационной неустойчивости структуры по высокотемпературному типу для ряда соединений является концентрация изолированных точечных дефектов радиационного происхождения. Описанные ниже данные по влиянию примесей, радиационного отжига, ростовых дефектов и дефектов деформационного происхождения на кинетику и перестройку структуры доказательно подтверждают этот вывод.

3. КРИТЕРИЙ СТРУКТУРНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Развитие представлений о механизме перестройки тесно связано с вопросом о критерии радиационной неустойчивости структуры. Этот еще не полностью решенный вопрос имеет и самостоятельное значение, поскольку для радиационно-направленного изменения свойств требуется знать условия, способствующие изменению кристаллической структуры под действием радиации, и в частности условия, необходимые и достаточные для полной перестройки структуры по высокотемпературному типу — единственному на сегодня типу, помимо аморфизации и распада исходного соединения, радиационно-индуцированного изменения кристаллической структуры во всем объеме облучаемого вещества.

На основании критического анализа работ, из которых хотя бы косвенно можно извлечь информацию относительно радиационной неустойчивости структуры, можно сделать вывод, что высказанные ранее предположения об ограничениях, накладываемых на структуру и характер фазового перехода в

кристаллических телах ^{15,61}, можно рассматривать как условия недостаточные для обеспечения перестройки.

Очевидно, что для радиационно-индуцированного изменения структуры по высокотемпературному типу необходимо наличие термической неустойчивости структуры. Кроме того, по-видимому, можно не сомневаться в том, что аналогию кристаллических структур и физических свойств нельзя положить в основу критерия поведения кристалла под действием облучения, поскольку в перовскитоподобных соединениях PbTiO_3 , PbZrO_3 и BaTiO_3 в двух последних веществах наблюдается перестройка структуры ¹³⁻¹⁷, а в PbTiO_3 — нет ¹³, хотя свойства PbTiO_3 ближе к BaTiO_3 .

Исследуя такие вещества, как TiO_2 , PbO , CaCO_3 , SrCO_3 и BaTiO_3 , и привлекая литературные данные по $\alpha\text{-SiO}_2$ и ZrO_2 , авторы работы ⁶¹ делают вывод о том, что радиационно-индуцированное изменение структуры можно ожидать в кристаллах с фазовыми переходами типа смещения, а не реконструктивными переходами. Однако из полученных данных по K_2SO_4 ⁶² и из того факта, что под действием п-облучения в Ca_2SiO_4 наблюдается переход из моноклинной γ -фазы в промежуточную при нагреве моноклинную β -фазу, а не в α -фазу ¹², хотя структуры β - и α -фаз близки, и переход $\beta \rightarrow \alpha$ является переходом типа смещения, следует, что наличие перехода этого типа не является условием, необходимым и достаточным для радиационно-индуцированного перехода.

В работе ¹⁵ был сделан вывод о том, что для прохождения перестройки важно наличие структурных особенностей, например, типа определенным образом ориентированных открытых каналов, которые способствуют необходимому анизотропному изменению параметров элементарной ячейки. Во всех кристаллах, где наблюдались радиационно-индуцированные изменения, действительно, параметры изменялись анизотропно. Однако из исследованных в этой же работе соединений можно указать по крайней мере три вещества: фенакит, берилл и топаз, в которых под действием п-облучения параметры изменяются крайне анизотропно, но изменения кристаллографической системы не наблюдается, хотя структура берилла близка к структуре кварца, а в кристаллах фенакита имеются открытые каналы, параллельные оси $[001]$. Отсутствие перестройки по высокотемпературному типу в топазе может быть обусловлено тем, что в этом соединении термический фазовый переход не обнаружен до $T = 1100^\circ\text{C}$, при которой он разлагается на муллит и кристобалит ⁶³. В берилле же переход наблюдается: примерно при $T = 1200^\circ\text{C}$ кристалл становится двусосным, что указывает на структурные изменения ⁶⁴.

С целью проверки предположений, высказанных относительно условий, способствующих радиационно-индуцированной перестройке структуры по высокотемпературному типу, в работах ^{27,45}, было проведено исследование температурной зависимости в широком интервале температур рентгенодифракционных эффектов на монокристаллах тех соединений, для которых установлено наличие этой перестройки ($\alpha\text{-SiO}_2$, KNbO_3 , BaTiO_3 , PbZrO_3). С этой же целью исследовано воздействие различных видов радиации и нагрева на ряд специально отобранных монокристаллов (NaNO_2 , CsNO_3 , RbNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , NH_4Cl , K_2SO_4 , $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$, SbNbO_4 , KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) ^{20, 21, 27, 65}.

Проведенные эксперименты позволили заключить, что для радиационно-индуцированной перестройки по высокотемпературному типу требуется соблюдение определенных соотношений между производными термодинамического потенциала, обеспечивающих появление в необлученных кристаллах фазового перехода непрерывного типа или растянутой на широкий интервал температур стадии предперехода ⁶⁶.

Исследования показали, что во всех изученных монокристаллах, для которых при облучении наблюдается изменение структуры по высокотемпературному типу, термические фазовые переходы являются переходами вышеуказанного типа. Подтверждают предлагаемый критерий радиационной не-

устойчивости по высокотемпературному типу и данные, полученные в работах ^{12,18}. В кристаллах Ca_2SiO_4 при облучении, как выше отмечалось, наблюдается переход из исходной γ -фазы не в итоговую при нагреве фазу, как это имеет место в KNbO_3 ^{15,18}, а в промежуточную β -фазу ¹² в соответствии с тем, что в Ca_2SiO_4 только переход $\gamma \rightarrow \beta$ размыт на относительно широкий интервал ⁶⁷, тогда как в KNbO_3 все высокотемпературные фазовые переходы являются переходами с заметно выраженной стадией предперехода ⁶⁰. Наконец, для всех отобранных кристаллов с фазовыми переходами вышеуказанного типа наблюдаемые при облучении изменения, как показали полученные данные, качественно сопоставимы с теми, которые фиксируются в необлученных кристаллах вблизи фазового перехода в тех случаях, когда под действием радиации не появляются явные следы распада исходного соединения ^{20,27,65}.

Особенно интересны данные по сопоставлению поведения облученных в одинаковых условиях γ -квантами изоструктурных в низко- и высокотемпературных модификациях кристаллов CsNO_3 и RbNO_3 , претерпевающих различные по характеру переходы при нагреве до весьма близких температур ($T_{\text{ф.п.}} \approx 150$ и 160°C). В отличие от CsNO_3 , у которого, как это следует из рентгендифракционных данных ²¹ и рассеяния света ⁶⁸, изменения структуры в сторону высокотемпературной модификации наблюдаются задолго до достижения $T_{\text{ф.п.}}$, в кристаллах RbNO_3 заметных изменений в рентгендифракционной картине не наблюдается вплоть до появления отражений от зародышей высокотемпературной фазы. Соответственно в γ -облученных кристаллах CsNO_3 , выращенных из раствора на «затравку», отчетливые изменения кристаллической структуры по высокотемпературному типу выявляются уже при дозах $\sim 10^8$ Р, тогда как в кристаллах RbNO_3 радиационно-индуцированная перестройка не обнаруживается даже при дозе $\sim 10^{10}$ Р, когда уже появляются следы явного нарушения правильной периодичности в расположении атомов. Из этих данных однозначно следует, что решающую роль для радиационной перестройки структуры играют не структурные особенности кристалла, а характер фазового перехода.

4. МОДЕЛИ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ

Из анализа таких характеристик дефектной структуры, как форма и ориентация скоплений точечных дефектов, а также из расположения дефектов относительно исходной решетки и сопоставления дозовой и температурной зависимости изменений структурных состояний следует, что в основе радиационно-индуцированной перестройки лежат общие термодинамические закономерности, определяющие поведение любой метастабильной системы независимо от происхождения неустойчивости.

Подтверждает это заключение сравнение изменений в облученных кристаллах, соединениях нестехиометрического состава и в твердых растворах с различным содержанием атомов растворенного вещества. Точечные дефекты или чужеродные атомы, занимая определенные типом структуры позиции, при малых концентрациях располагаются беспорядочно друг относительно друга. Увеличение концентрации приводит к появлению корреляционных эффектов, способствующих их закономерному размещению и, как следствие, к локальному изменению в расположении соседних атомов исходного соединения вплоть до изменений типа структуры, фиксируемых в некоторых веществах нестехиометрического состава и в твердых растворах ^{69,70}.

Форма, ориентационное соответствие и расположение скоплений, образующихся при определенной подвижности и концентрации точечных дефектов радиационного происхождения, также подчиняются закономерностям, характерным для твердых растворов. Дозовая зависимость образования неизотропных скоплений точечных дефектов в облученных ШГК (NaCl , X -облучение; LiF , n -облучение) аналогична той последовательности выпадения одинаковых по форме и ориентации областей с отличной от среднего значения

электронной плотностью, которая наблюдается в соединениях того же типа с примесями по мере увеличения концентрации растворенных атомов.

Расчет минимума энергии распадающихся твердых растворов с учетом упругих напряжений⁷¹ в основном правильно описывает форму, ориентацию и расположение зародышей новой фазы в стареющих сплавах и скоплений точечных дефектов в облученных^{27,36,72,73}, закаленных⁷⁴ или деформированных кристаллах⁷⁵.

В соединениях, не испытывающих фазового перехода при нагреве, кристаллическая структура не изменяется и при облучении, независимо от концентрации изолированных точечных дефектов. В тех же соединениях, кристаллическая структура которых неустойчива и при повышении температуры наблюдается фазовый переход, размытый на широкий интервал, облучение может также вызвать перестройку структуры по высокотемпературному типу. При определенных дозах облучения в этих соединениях формируются устойчивые структурные состояния, качественно близкие тем состояниям, которые наблюдаются в необлученных кристаллах на стадии предперехода. Следует подчеркнуть, что полной идентичности этих состояний не может быть в силу ряда процессов (главным образом, аморфизации и распада исходного соединения), сопровождающих, как правило, радиационную перестройку структуры.

Из совокупности полученных данных можно заключить, что за основу описания структурных состояний первого типа на разных этапах облучения целесообразно взять модель твердого раствора, рассматривая точечные дефекты радиационного происхождения как растворенные атомы. Конфигурационные изменения структуры облученных кристаллов можно описать с помощью той же модели, учитывая корреляционные эффекты, обусловленные взаимодействием электрических и упругих полей точечных дефектов. В основу модели радиационно-индуцированной перестройки кристаллической структуры по высокотемпературному типу для таких соединений, как α -SiO₂, KNbO₃, BaTiO₃, можно положить вызываемые первичными дефектами направленные статические смещения атомов, подобные смещениям динамического характера.

5. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ, УСЛОВИЙ РОСТА И ОБЛУЧЕНИЯ НА РАДИАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТРУКТУРЫ

Из проведенных исследований и анализа полученных результатов можно однозначно заключить, что на формирование всех типов радиационно-индуцированных состояний, включая и перестройку кристаллической структуры, решающее значение оказывает концентрация точечных дефектов радиационного происхождения и их подвижность, определяемая в первую очередь дозой, температурой облучения и коэффициентами самодиффузии. Из опубликованных работ (в основном по металлам и полупроводникам) следует, что на поведение первичных радиационных дефектов и их взаимодействие могут существенно влиять также примеси. Не вызывает сомнения, что итоговая концентрация точечных дефектов будет зависеть и от исходной степени совершенства облучаемых кристаллов.

Систематических исследований по влиянию вышеуказанных факторов на реализацию структурных состояний в облученных кристаллах не проводилось. С точки зрения механизма их формирования в кристаллах с ионно-ковалентными связями наибольший интерес представляет изучение влияния примесей и дефектов нерадиационного происхождения на устойчивость кристаллической структуры к воздействию радиации. Это объясняется тем, что имеющиеся разногласия по изменению дефектной структуры практически устраняются, если учитывать температуру облучаемого кристалла, тогда как относительно механизма перестройки структуры единого мнения нет. Некоторые исследователи считают, что наблюдаемые в кристаллах структурные изме-

нения по высокотемпературному типу можно рассматривать как обычный термический фазовый переход, происходящий при более низких температурах — $T_{обл}$, поскольку для ряда кристаллов зафиксировано понижение $T_{ф.п}$ под действием радиации^{11,13,76-80}. Однако из проведенного исследования температурной зависимости диффузного рассеяния для облученных нейтронами монокристаллов кварца^{8,10,43} и результатов работ^{10,20,21,27,81} однозначно следует, что это не соответствует действительности и перестройка по высокотемпературному типу для ряда соединений осуществляется не с помощью зародышевого механизма, а обусловлена введенными радиацией точечными дефектами, вызывающими коррелированные смещения атомов статического характера^{10,27,81-83}. Кроме того, имеются значительные разногласия по поводу доз, при которых происходит перестройка, и даже относительно самого факта наличия изменения кристаллической структуры в некоторых соединениях единого мнения нет^{13,15}.

Исследования влияния ростовых дефектов и примесей на характер и температуру фазового перехода в необлученных кристаллах за последние семь лет проводятся довольно интенсивно. Данные по их воздействию на радиационно-индуцированную перестройку кристаллической структуры впервые опубликованы в 1981 г.⁸⁴⁻⁸⁸. Проанализируем результаты исследования дозового и температурного соответствия изменений структуры с учетом влияния примесей (α - SiO_2), различия в условиях роста (CsNO_3) и изменения условий облучений, определяющих активность прохождения диффузионных процессов (NaNO_2), т. е. тех факторов, от которых может зависеть итоговая при данной дозе концентрация изолированных точечных дефектов радиационного происхождения.

5.1. Зависимость кинетики радиационно-индуцированной перестройки кристаллической структуры от содержания примесей

Выбор кварца в качестве основного объекта при исследовании влияния примесей на устойчивость структуры облученного кристалла очевиден, поскольку закономерности и механизм радиационно-индуцированной перестройки по высокотемпературному типу наиболее полно изучены на монокристаллах α - SiO_2 . Немаловажное значение имеет и тот факт, что конкурирующие с перестройкой кристаллической структуры процессы аморфизации и распада исходного соединения только в редких случаях (в том числе и при n -облучении α - SiO_2) не мешают с достоверностью установить наличие перестройки структуры и изучить дозовую зависимость наблюдаемых изменений.

Результаты по воздействию нейтронов на специально выращенные монокристаллы кварца с контролируемым содержанием структурных примесей типа замещения (Al, Ge) убедительно доказывают, что радиационная перестройка структуры по высокотемпературному типу полностью определяется суммарной концентрацией точечных дефектов радиационного происхождения⁸⁷.

Исследование проводилось на природных кристаллах Волинского месторождения, выращенных методом гидротермального синтеза монокристаллах с минимальным количеством примесей ($\leq 10^{-4}$ вес. %) и специально легированных алюминием и германием образцах. Заметные изменения кристаллической структуры после облучения дозами $\sim 10^{19} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2}$, направленные в сторону высокотемпературной модификации, выявляются только на облученных кристаллах с минимальным содержанием примесей. Это следует как из сравнения интенсивности лауэвских и брэгговских максимумов, наиболее чувствительных к перестройке структуры, так и из анализа распределения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей до и после облучения.

Ярко выраженные изменения в соотношении интенсивности дифракционных максимумов наблюдаются лишь для наиболее чистых образцов, причем выявляемые изменения близки к тем, которые характерны для начальной стадии предперехода⁸⁹, и соответствуют нагреву до $T \approx 500^\circ\text{C}$ необлученных природных кристаллов и $T \approx 350^\circ\text{C}$ кристаллов с минимальным содержанием примесей. Результаты анализа интенсивности диффузного рассеяния хорошо согласуются с вышеприведенной оценкой (рис. 7). Изменение распределения $J_{\text{диф}}$ в наиболее чистых кристаллах после дозы $\sim 10^{19}$ п.см⁻² практически совпадает с изменением, вызываемым нагревом природного кристалла до $T = 500^\circ\text{C}$, и близко к распределению $J_{\text{диф}}$ для природных кристаллов кварца после облучения их дозой $\sim 3,5 \cdot 10^{19}$ п.см⁻².

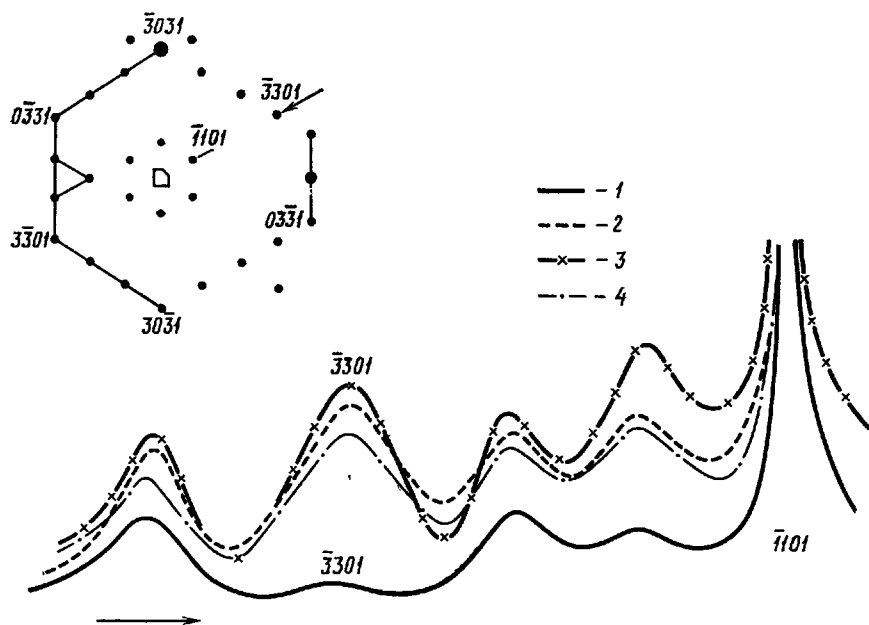


Рис. 7. Распределение интенсивности диффузного рассеяния ($K_{\alpha}\text{Mo}$) для кристаллов кварца с различным содержанием примесей.

I — Al, Ge, Fe $\sim 10^{-4}$; II — природный кварц: Al $\sim 5 \cdot 10^{-2}$, Fe, Li $\sim 2 \cdot 10^{-3}$; III — Al $\sim 5 \cdot 10^{-2}$, Ge, Fe $\sim 10^{-4}$; IV — Ge $\sim 9 \cdot 10^{-1}$, Al, Fe $\sim 10^{-4}$ вес.%. 1 — интенсивность в привед. ед. при $T = 20^\circ\text{C}$ для необлученных кристаллов (I — IV) и облученных (II — IV) ($F \sim 10^{19}$ н.см $^{-2}$, $E \geq 0,5$ МэВ, $T_{\text{обл}} \sim 150^\circ\text{C}$); 2 — облучено в тех же условиях —1; 3 — облучено природн. ($F \sim 3,5 \cdot 10^{19}$ н.см $^{-2}$, $E \geq 0,5$ МэВ, $T_{\text{обл}} \sim 150^\circ\text{C}$); 4 — не облучено, природн.; $T = 500^\circ\text{C}$

Повышенную чувствительность кристаллов с минимальным содержанием примесей к воздействию радиации подтверждают данные по определению структурных параметров дифрактометрическим методом и по оценке изменения макроскопической плотности, измеренной с помощью метода «взвешивания образцов» в термоградиентной трубке⁹⁰. Изменения положений атомов в сторону высокотемпературной модификации для этих кристаллов уже при дозе $\sim 10^{19}$ п.см⁻² превышают ошибку измерения⁸⁸, тогда как для природных кристаллов заметная перестройка структуры по высокотемпературному типу наблюдается при дозах $> 3 \cdot 10^{19}$ п.см⁻²,^{8,10,81}. Разница в изменении плотности при дозе $\sim 10^{19}$ п.см⁻² примерно равна трем: $(\Delta\rho/\rho)_{\text{чист}} = 0,013$; $(\Delta\rho/\rho)_{\text{природ}} = 0,004$.

Результаты по изменению положений атомов, интенсивности дифракционных максимумов, величины и распределения $J_{\text{диф}}$ в облученных кристаллах с различным содержанием примесей имеют крайне важное значение как для определения механизма перестройки, так и в прикладном плане. Особую ценность они приобретают с учетом данных по оценке зависимости прираще-

ния $J_{\text{диф}}$ от расстояния до узлов обратного пространства, проведенной для облученных $\sim 10^{19}$ н·см⁻² монокристаллов с минимальным содержанием примесей⁸⁸. Как и для образцов природного кварца с ярко выраженной радиационной перестройкой структуры по высокотемпературному типу, $\Delta J_{\text{диф}} \sim 1/q^2$. В соответствии с расчетами работ⁹¹⁻⁹⁴ эта зависимость позволяет однозначно заключить, что наблюдаемое увеличение интенсивности диффузного рассеяния обусловлено точечными дефектами, а не их скоплениями.

Из совокупности полученных данных следует ряд весьма интересных и перспективных выводов. Во-первых, структурные примеси, взаимодействуя с первичными радиационными дефектами (в основном вакансиями), понижают их концентрацию, что соответственно повышает устойчивость кристаллической структуры к воздействию радиации. Во-вторых, данные убедительно доказывают, что и при нейтронном облучении перестройка кристаллической структуры осуществляется не с помощью образования зародышей высокотемпературной фазы и что параметром радиационной неустойчивости структуры по высокотемпературному типу является концентрация изолированных точечных дефектов радиационного происхождения. Кроме того, полученные результаты представляют интерес с позиции управления радиационной стойкостью кристаллической структуры и позволяют понять причину наблюдаемых расхождений по оценке доз, необходимых для перестройки структуры одного и того же вещества.

Данные по исследованию облученных электронами монокристаллов SbNbO_4 также убедительно демонстрируют ярко выраженную зависимость радиационной стойкости кристаллической структуры от содержания примесей^{65,88}.

5.2. Влияние ростовых и деформационных дефектов на изменение структуры облученных кристаллов

Кристаллы нитрата цезия являются наиболее удобными объектами для исследования зависимости радиационной стойкости кристаллической структуры от исходной степени совершенства. Соединение CsNO_3 является единственным, в котором перестройка структуры происходит под действием легко осуществимых при температурах $\leq 40^\circ\text{C}$ γ - и X-облучений, не приводящих к образованию «зон смещения» *). Кроме того, монокристаллы CsNO_3 можно вырастить разными способами из достаточно чистого сырья, что в совокупности позволяет по возможности исключить влияние других факторов, определяющих итоговую при данной дозе облучения концентрацию точечных дефектов радиационного происхождения.

Для исследования влияния исходных структурных состояний на наблюдаемую в облученных кристаллах CsNO_3 перестройку кристаллической структуры по высокотемпературному типу использовались моно- и поликристаллы, полученные измельчением в порошок выращенных разными способами монокристаллических образцов^{21,45,84,88}. Наиболее полно изучено влияние γ -облучения на выращенные из раствора на затравку и полученные спонтанной кристаллизацией монокристаллы.

Исследование проводилось дифрактометрическими методами и методом Лауэ. Следует отметить, что хотя возможности последнего метода ограничены, однако только он позволяет получить информацию о влиянии ростовых дефектов на поведение кристаллов при облучении в чистом виде, поскольку при изготовлении образцов для дифрактометрических исследований механической обработкой монокристаллов вносятся дефекты деформационного про-

*) «Зона смещения» — область, состоящая из атомов, беспорядочно смещенных из своих положений устойчивого равновесия, возникающая в кристалле при передаче ему энергии заторможенной быстрой частицы.

исхождения. Эти дефекты могут полностью экранировать радиационно-индуцированное изменение структуры пластичных кристаллов.

Результаты исследования выращенных разными методами и при разных условиях роста кристаллов CsNO_3 показали, что на характер и дозовую зависимость радиационно-индуцированных изменений кристаллической структуры существенное влияние оказывают ростовые дефекты и дефекты деформационного происхождения, вводимые при изготовлении монокристаллических образцов заданных размеров и формы, а также при измельчении монокристаллов. Выявляемые различия в исходных структурных состояниях и радиационной стойкости, как показал химический анализ, не связаны с различием в содержании примесей.

Влияние ростовых дефектов на радиационную стойкость структуры в чистом виде отчетливо наблюдается на недеформированных обработкой монокристаллах. Под действием γ -облучения в них происходит изменение кристаллической структуры по высокотемпературному типу из тригональной модификации в кубическую, причем в более совершенных кристаллах, выращенных на затравку, заметные изменения, направленные в сторону высокотемпературной модификации, выявляются при дозе $\sim 10^8 \text{ Р}^{21}$, а для кристаллов, полученных спонтанной кристаллизацией, заметных изменений в дифракционной картине не наблюдается вплоть до доз $\sim 10^9 \text{ Р}^{84}$. При этой дозе структура кристаллов с более высокой степенью совершенства уже соответствует симметрии кубической модификации, тогда как перестройка структуры в менее совершенных кристаллах и при дозе $\sim 3 \cdot 10^9 \text{ Р}$ еще далека от завершения^{21,45}.

Проследить за влиянием исходных структурных состояний на радиационно-индуцированное изменение структуры монокристаллов при более высоких дозах мешает активизация процессов полигонизации, приводящая к фрагментации облучаемых образцов^{21,46,84}. Изменения кристаллической структуры, выявляемые при дозах облучения $\sim 2 - 9 \cdot 10^8 \text{ Р}$ на измельченных в порошок монокристаллах CsNO_3 , также весьма существенно экранируются дефектами деформационного происхождения, обусловленными как приготовлением образцов, так и конкурирующими с перестройкой структуры процессами, такими как образование крупных скоплений точечных дефектов и распад исходного соединения^{27,85}. Однако из приведенных в работе⁸⁵ данных все же можно заключить, что, как и для недеформированных обработкой монокристаллов, наименьшей устойчивостью структуры обладают более совершенные кристаллы, но проследить за дозовой зависимостью изменения кристаллической структуры можно только на необработанных монокристаллах.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что ростовые и деформационные дефекты, так же как структурные примеси в кварце, «улавливают» дефекты радиационного происхождения, что можно использовать для направленного изменения радиационной стойкости кристаллической структуры. Второй вывод, имеющий существенное значение для исследования дозовой зависимости перестройки кристаллической структуры, сводится к тому, что при отборе соединений для исследования радиационно-индуцированной неустойчивости структуры необходимо учитывать не только характер фазового перехода и силы межатомного взаимодействия, но и механические характеристики вещества (такие, как пластичность и хрупкость). Полученные результаты помогают также понять причины расхождения экспериментальных данных разных авторов по воздействию радиации на структуру кристаллов.

Влияние способа и условий роста на исходные состояния кристаллов отчетливо иллюстрируются различием в свойствах и проявлении аномалий в температурной зависимости структурных характеристик и свойств одного и того же вещества (таких, как параметры элементарной ячейки, диэлектрическая проницаемость, теплоемкость и др.)⁹⁵⁻⁹⁹.

5.3. Изменение структуры при разных условиях набора доз

С позиций исследования критерия, механизма и кинетики перестройки кристаллической структуры по высокотемпературному типу NaNO_2 является одним из немногих соединений, удовлетворяющих всем необходимым требованиям как с точки зрения термодинамических и механических характеристик, так и оценки сил межатомного взаимодействия.

Как и в CsNO_3 , в кристаллах NaNO_2 перестройка структуры по высокотемпературному типу происходит под действием γ -квантов, но в отличие от CsNO_3 дефекты деформационного происхождения, возникающие при измельчении более крупных монокристаллов NaNO_2 в порошок и выделении продуктов распада, практически не экранируют картину перестройки вплоть до

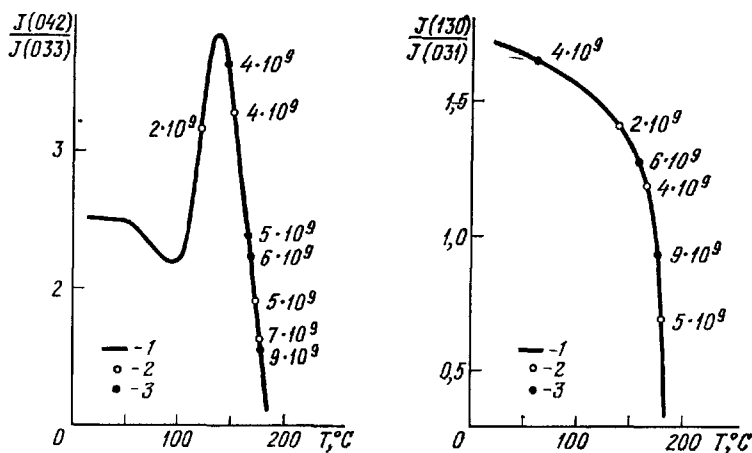


Рис. 8. Дозовая и температурная зависимость соотношения интенсивности лауэвских максимумов для кристаллов NaNO_2 .

Дозы указаны в рентгенах. 1 — не облучено; 2, 3 — начальные дозы $\leq 2 \cdot 10^9$ Р (2), $\sim 4 \cdot 10^9$ Р (3)

доз $\sim 9 \cdot 10^9$ Р ^{86,88} *). Это позволяет детально проследить за влиянием радиационного отжига на формирование структурных состояний в достаточно широком интервале доз, поскольку эффекты, обусловленные γ -облучением, хорошо заметны уже при дозах $\sim 2 \cdot 10^9$ Р ^{20,65}. Проявляются они в отчетливо выраженном изменении соотношения интенсивности дифракционных линий в сторону высокотемпературной модификации. При увеличении дозы до $\sim 4 \cdot 10^9$ Р эффекты становятся более яркими и уже не вызывает сомнения, что дозовая зависимость интенсивности имеет те же особенности, что и при нагреве (рис. 8).

Изучение структурных изменений при больших дозах целесообразно проводить с учетом влияния условий облучения, поскольку основной параметр структурной неустойчивости облученных кристаллов — концентрация точечных дефектов — определяется как активностью образования дефектов в процессе облучения, так и радиационным отжигом. Последний зависит от свойств самого вещества и от условий облучения: прежде всего температуры облучения, непосредственно влияющей на скорость диффузионных процессов, и способа набора дозы, так как отжиг начинает проходить активно при достижении определенной концентрации точечных дефектов ^{27,41}.

*) Провести исследование дозовой зависимости изменений структуры на монокристаллах NaNO_2 не представляется возможным, поскольку сопутствующие облучению деформационные процессы, обусловленные распадом исходного соединения, приводят к механическому разрушению монокристаллических образцов. Соответственно сопоставление температурной и дозовой зависимости проводилось дифрактометрическим методом на поликристаллах ^{20,65,86}.

Как видно из рис. 8, возможности варьирования $T_{обл}$ весьма ограничены, поскольку заметные изменения структуры при нагреве NaNO_2 отмечаются, начиная с весьма низких температур. Поэтому с целью изучения влияния радиационного отжига на кинетику перестройки в работе⁸⁶ исследовались кристаллы, облученные при различных способах набора итоговой дозы. Поликристаллические образцы этого вещества облучались γ -квантами непрерывно и в несколько этапов с промежуточным длительным отдыхом при комнатной температуре.

Из приведенных на рис. 8 данных по влиянию облучения и нагрева на кристаллическую структуру NaNO_2 можно заключить, что от способа набора дозы существенно зависит дозовая зависимость структурных состояний, реализующихся при облучении: в изменении структуры кристаллов, облученных $> 2 \cdot 10^9 \text{P}$ начальными дозами, наблюдается явный сдвиг в сторону меньших температур. Этот же вывод следует из анализа положений дифракционных линий, отражающих изменение параметров элементарной ячейки^{86,88}.

Из приведенных и опубликованных в работах^{27,41} результатов можно заключить, что начиная с некоторых доз облучения наблюдается активизация диффузионных процессов, приводящая к радиационному отжигу первичных дефектов. Полученные данные по влиянию условий набора дозы на формирование итоговых структурных состояний представляют несомненный интерес как подтверждение решающей роли точечных дефектов в радиационной перестройке кристаллической структуры облученных кристаллов.

О влиянии радиационного отжига на формирование итоговой при данной дозе облучения дефектной структуры можно судить по данным, приведенным в разделе 2.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТРУКТУРНЫЕ СОСТОЯНИЯ ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Исследование закономерностей воздействия радиации на кристаллы с различным характером межатомных связей имеет важное значение не только для прогнозирования радиационной стойкости кристаллической структуры, но и для фиксации и усиления в заданном температурном интервале физических свойств данного вещества и получения под влиянием облучения принципиально новых структурных состояний, а, следовательно, и новых свойств.

Из анализа совокупности полученных результатов по воздействию радиации на кристаллы с ионно-ковалентными связями следуют определенные выводы и рекомендации по реализации состояний того или иного типа. Очевидно, что основными факторами, определяющими итоговое радиационно-индуцированное структурное состояние на заданном этапе облучения, являются термодинамические и механические характеристики, межатомные связи, содержание примесей, степень совершенства исследуемых кристаллов и зависящая от условий облучения миграционная подвижность дефектов и окружающих их атомов.

Условия для образования комплексов и скоплений точечных дефектов можно создать путем выбора вида радиации, дозы и температуры облучения. Характер вторичных дефектов зависит от распределения первичных дефектов по объему, а следовательно, от механизма их образования и от миграционной подвижности, которая с учетом активизации диффузионных процессов в облученных кристаллах определяется дозой, температурой и коэффициентами самодиффузии. Среднее распределение по размерам вторичных дефектов, концентрационное соотношение между первичными и различными по характеру вторичными дефектами зависят от вида радиации, температуры облучения, дозы, величины потока и коэффициентов самодиффузии. Форма вторичных дефектов, ориентационное соответствие с решеткой исходного кристалла, закономерности расположения по объему одинаковы для всех видов облучения. Кинетика формирования дефектов определяется в основном дозой, температу-

рой облучения и исходной дефектной структурой. С помощью изменения условий облучения можно направленно изменять дефектную структуру кристалла и тип структурного состояния ²⁷.

Для изменения положений устойчивого равновесия атомов и последующей перестройки структуры помимо определенных ограничений, накладываемых на термическую устойчивость структуры кристалла и его термодинамические и механические характеристики, необходимо либо создание условий, обеспечивающих существование изолированных точечных дефектов в широком интервале доз, либо генерирование областей (типа «зон смещения»), удобных для образования устойчивых зародышей новой фазы.

Для большинства исследованных соединений параметром радиационной неустойчивости кристаллической структуры по высокотемпературному типу является концентрация точечных дефектов радиационного происхождения. Следовательно, за счет изменения всех тех факторов, которые влияют на этот параметр: дозы, радиационного отжига, содержания примесей и исходных дефектов определенного типа, можно направленно управлять кинетикой перестройки и в конечном итоге радиационной стойкостью структуры. Кроме того, учет этих факторов позволяет обеспечить условия для формирования практически любого устойчивого при комнатной температуре метастабильного структурного состояния, близкого к тем, которые образуются в необлученных кристаллах на стадии предперехода.

Из анализа приведенных выше данных можно заключить, что радиационно-индуцированная перестройка, аморфизация и распад исходного соединения являются конкурирующими процессами, активность которых зависит от температуры облучения и сил межатомного взаимодействия. Понижение температуры приводит к замедлению распада и подавлению сопутствующей деформации кристалла, что имеет существенное значение для реализации и выявления структурных изменений в облученных кристаллах, не обладающих достаточной хрупкостью.

Учет условий облучения, особенно температуры, дозы и энергетического спектра облучения, а также содержания примесей и исходной дефектной структуры позволяет понять причины расхождения экспериментальных данных по воздействию радиации на одно и то же вещество и различия в их трактовке.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wittels M. C., Sherrill F. A. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. P. 643.
2. Adam J., Cox B. // Phys. Rev. Lett. 1959. V. 3. P. 543.
3. Wittels M. C., Steiger J. O., Sherrill F. A. // J. Nucl. Energy. 1962. V. 16. P. 237.
4. Vance E. R., Boland J. N. // Rad. Eff. 1978. V. 37. P. 237.
5. Wittels M. C. // Phil. Mag. 1957. V. 2. P. 1445.
6. Колонцова Е. В., Телегина И. В. // ДАН СССР. 1962. Т. 147. С. 592.
7. Жданов Г. С., Зубов В. Г., Колонцова Е. В., Осипова Л. П., Телегина И. В. // Кристаллография. 1963. Т. 8. С. 207.
8. Колонцова Е. В., Телегина И. В. // ФТТ. 1965. Т. 7. С. 2730.
9. Колонцова Е. В., Телегина И. В. // ФТТ. 1966. Т. 8. С. 3412.
10. Колонцова Е. В., Кулаго Э. Е., Томили Н. А. // Кристаллография. 1973. Т. 18. С. 1198.
11. Schenk M. // Phys. Stat. Sol. 1969. V. 36. P. K101.
12. Roy R., Bushmer C. P. // Am. Miner. 1965. V. 50. P. 1473.
13. Hauser O., Schenk M. // Phys. Stat. Sol. 1966. V. 18. 547.
14. Schenk M. // Acta Crystallogr. Ser. A. 1966. V. 21. Suppl. P. 207.
15. Wittels M. C., Sherrill F. A. // Advances in X-ray Analysis. Denver: Univ. of Denver, 1960. — V. 3. P. 269.
16. Schenk M. // Krist. und Techn. 1966. Bd 1. S. 305.
17. Соловьев С. П., Кузьмин И. И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1970. Т. 34. С. 2604.

18. Schenk M. // Phys. Stat. Sol. 1969. V. 36. P. K31.
19. Mosley W. C. // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. P. 475.
20. Kolontsova E. V., Korneev A. E., Pogossova I. S., Ivanov S. A., Lytsenko V. P. // Rad. Ef. Lett. 1982. V. 67. P. 181.
21. Колонцова Е. В., Корнеев А. В., Луценко В. П. // Кристаллография. 1978. Т. 23. С. 656.
22. Наскидашвили И. А., Майле Х. Э. // Радиационные эффекты в твердых телах. — Киев: Наукова думка, 1977. — Т. 1. С. 24.
23. Косенков В. М., Гусева Т. М., Алексеева С. А., Неворотин В. К. // АЭ. 1976. Т. 40. С. 428.
24. Луцкий Ч. Б., Витол И. К., Эланго М. А. // УФН. 1977. Т. 122. С. 223.
25. Новости физики твердого тела. № 9. Точечные дефекты в твердых телах. — М.: Мир, 1979.
26. Оксенгендлер Б. Л. // Влияние несовершенств структуры на свойства кристаллов. — Ташкент. Фан, 1979. — С. 11.
27. Колонцова Е. В. Радиационно-индуцированные структурные состояния в неметаллических кристаллах: Автореферат докт. диссертации. — М., 1983.
28. Зефирова В. Л. Комплексные исследования влияния облучения электронами на щелочно-галогидные монокристаллы: Автореферат канд. диссертации. — М., 1975.
29. Андроникашвили Э. Л., Политов Н. Г., Гетия М. Ш., Галусташвили М. В. // Электронные и ионные процессы в твердых телах. — Тбилиси: Мецниереба, 1965. — Вып. 2. С. 3.
30. Андроникашвили Э. Л., Политов Н. Г., Гетия М. Ш., Воронжейкина Л. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1965. Т. 29. С. 366.
31. Maппami M., Akisue O., Tanaka K. // Japan. J. Appl. Phys. 1967. V. 6. P. 283.
32. Экманис Ю. А. Радиационно-стимулированные процессы агрегации дефектов в ионных кристаллах: Автореферат докт. диссертации. — Тарту, 1984.
33. Телегина И. В., Колонцова Е. В. // Кристаллография. 1964. Т. 9. С. 342.
34. Телегина И. В. Рассеяние рентгеновских лучей монокристаллами LiF после облучения нейтронами: Автореферат канд. диссертации. — М., 1968.
35. Колонцова Е. В., Телегина И. В., Зефирова В. Л. // ²². — С. 158.
36. Izumi K. // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 26. P. 1451.
37. Колонцова Е. В., Кулявик А. // Кристаллография. 1962. Т. 7. С. 353.
38. Колонцова Е. В., Кулаго Э. Е. // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 184.
39. Наумов А. Н., Пташник В. Б. // ФТТ. 1968. Т. 10. С. 3710.
40. Nelson V. C., Friauf R. J. // J. Phys. and Chem. Sol. 1970. V. 31. P. 825.
41. Колонцова Е. В., Файзулаев Я. З. // Радиационная физика неметаллических кристаллов. — Киев: Наукова думка, 1971. — Т. 3, ч. 3. С. 38.
42. Колонцова Е. В., Кулаго Э. Е., Телегина И. В. // ФТТ. 1975. Т. 17. С. 915.
43. Кулаго Э. Е. Рассеяние рентгеновских лучей нагретыми и облученными монокристаллами α -SiO₂, K₂SO₄, NaNO₃, LiNbO₃: Автореферат канд. диссертации. — М., 1973.
44. Телегина И. В., Колонцова Е. В. // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 1070.
45. Корнеев А. Е. Изучение изменения кристаллической структуры по высокотемпературному типу в облученных неметаллических кристаллах: Автореферат канд. диссертации. — М., 1978.
46. Nassau K., Lines M. E. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 532.
47. Jarzebski Z. M. // Mat. Res. Bull. 1974. V. 9. P. 233.
48. Fay H., Afford W. J., Dress H. M. // Appl. Phys. Lett. 1968. V. 12. P. 89.
49. Lerner P., Legrae G. J., Dumas I. P. // J. Cryst. Growth. 1968. V. 3/4. P. 231.
50. Fletcher S. R., Keve E. T., Skapski A. C. // Ferroelectrics. 1976. V. 14. P. 775.
51. Fletcher S. R., Keve E. T., Skapski A. C. // Ibidem. P. 789.
52. Bauer H. W., Jagodzinski H., Dorner B., Crimm H. // Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1971. V. 48. — P. 437.
53. Zachariassen M. H., Plettinger H. A. // Acta crystallogr. 1965. V. 18 P. 710.
54. Grimm H., Dorner B. // J. Phys. and Chem. Sol. 1975. V. 36. P. 407.
55. Ackermann R. J., Sorrell C. A. // J. Appl. Crystallogr. 1974. V. 7. P. 461.
56. Arnold H. // Zs. Kristallogr. 1965. Bd 121. S. 145.
57. Comes R., Lambert M., Guinier A. // Acta Crystallogr. Ser. A. 1970. V. 26. P. 244.
58. Денуайе Ф., Ламбер М., Левелю А. М., Гинье А. // Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 1140.
59. Schenk M. // Krist. und Techn. 1966. Bd 1. S. 491.
60. Корнеев А. Е., Колонцова Е. В., Гаффар М. А. // Кристаллография. 1976. Т. 21. С. 607.
61. Hauser O., Schenk M. // Phys. Stat. Sol. 1964. V. 6. P. 83.

62. Колонцова Е. В., Кулато Э. Е. // Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 1197.
63. Stuckey J. L., Amerke J. J. // J. Am. Ceram. Soc. 1941. V. 24. P. 89.
64. Павлович С., Николич Д. Р. // Глас. српск. АН (сербско-хорват.). 1960. Т. 243. С. 37.
65. Колонцова Е. В., Погосова И. С., Корнеев А. Е., Редько С. В., Иванов С. А., Луценко В. П. // ДАН СССР. 1983. Т. 271. С. 103.
66. Колонцова Е. В. // Физические основы радиационной технологии твердотельных электронных приборов. — Киев: Наукова думка, 1978. — С. 145.
67. Saalfeld H. // Acta Crystallogr. Ser. A. 1972. V. 28. P. 122.
68. Карпов С. В., Шульгин А. А. // ФТТ. 1975. Т. 17. С. 2868.
69. Nakasawa H., Saeki M. // J. Less-Common Met. 1975. V. 40. P. 57.
70. Уманский Я. С., Скаков Ю. А. Физика металлов. — М.: Атомиздат, 1978.
71. Хачатурян А. Г. // Кристаллография. 1965. Т. 10. С. 303.
72. Henriksen L., Johansen A., Koch J., Andersen H. H., Cottrell R. M. J. // Appl. Phys. Lett. 1967. V. 11. P. 136.
73. Belbeoch B., Borensztajn J., Roulliaud M., Tournarie M. // C. R. Ac. Sci. Paris. 1967. T. 264. P. 883.
74. Lally J. S., Partridge P. G. // Phil. Mag. 1966. V. 13. P. 9.
75. Wei R. P., Bakker A. J. // Ibidem. 1965. V. 11. P. 1087.
76. Roy R., Buhmer C. P. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 331.
77. Balagin M., Schenk M. // Phys. Stat. Sol. 1966. V. 17. P. 91.
78. Кузьмин И. И., Соловьев С. П., Закуркин В. В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1969. Т. 33. С. 354.
79. Закуркин В. В., Соловьев С. П., Кузьмин И. И. // Ibidem. 1971. Т. 35. С. 1994.
80. Демьянов В. В., Щедрин М. И. // Изв. АН СССР. Сер. «Неорганические материалы». 1974. Т. 10. С. 1057.
81. Колонцова Е. В., Корнеев А. Е., Луценко В. Н. // ДАН СССР. 1979. Т. 247. С. 80.
82. Колонцова Е. В., Корнеев А. Е. // Вопросы атомной науки и техники. — Харьков: ХФТИ, 1981. — Т. 275. С. 67.
83. Kolontsova E. V., Korneev A. E., Pogosova I. S. Red'ko S. V. — Rad. Eff. 1986. V. 96.
84. Колонцова Е. В., Корнеев А. Е., Иванов С. А., Израйленко А. Н., Луценко В. П. // ⁸² — С. 65.
85. Kolontsova E. V., Red'ko S. V., Korneev A. E., Ivanov S. A., Lutsenko V. P. // Rad. Effect. Lett. 1983. V. 76. P. 153.
86. Колонцова Е. В., Погосова И. С., Корнеев А. Е., Иванов С. А., Луценко В. П. // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. — Калинин: КГУ, 1983. — С. 48.
87. Колонцова Е. В., Погосова И. С., Фотченков А. А., Абдукадырова И. Х. // ДАН СССР. 1984. Т. 275. С. 1411.
88. Погосова И. С. Радиационная и термическая стойкость структуры некоторых кислородосодержащих кристаллов: Автореферат канд. диссертации. — М., 1984.
89. Колонцова Е. В., Телегина И. В. // ДАН СССР. 1967. Т. 173. С. 1045.
90. Кац М. Я. Новые методы исследования минералов в градиентном поле. — М.: Наука, 1966.
91. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. — М.: Наука, 1967.
92. Dederichs P. H. // Phys. Rev. Ser. B. 1971. V. 4. P. 1041.
93. Trinka H. // Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1972. V. 51. P. 307.
94. Reisl H. // J. de Phys. 1976. T. 37. Suppl. Coll. 7. P. 47.
95. Иванова Л. А., Пополитов В. И., Стефанович С. Ю., Лобачев А. Н., Веневцев Ю. Н. // Кристаллография. 1974. Т. 19. С. 573.
96. Иванова Л. А., Пополитов В. И., Белоус А. Т., Веневцев Ю. Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. С. 1036.
97. Кочетков В. В., Иванов Л. А., Веневцев Ю. Н. // Материалы радиоэлектроники. — М.: МИРЭА, 1979. — С. 67.
98. Скороходов Н. Е., Буш А. А., Дударев Н. Г., Демьянцев Л. Н., Веневцев Ю. Н. // Кристаллография. 1983. Т. 28. С. 1146.
99. Гаврилова Н. Д., Николаичик В. Ю., Тихомиров Н. Л. // Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 1032.