

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.273.171,539.124.6

ПОЗИТРОННАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ ГАММА-НЕЙТРОН ОБЛУЧЕННОЙ
КЕРАМИКИ ИЗ НИТРИДА БОРА

© 2019 г. И. И. Бардышев¹, *, А. Д. Буравов², А. В. Гольданский¹,
В. В. Высоцкий¹, В. А. Котенев¹, А. Ю. Цивадзе¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

²Академия инженерных наук РФ, ООО Научно-внедренческая фирма “Керамбет-Огнеупор”,
а/я 10/2, Санкт-Петербург, 191002 Россия

*e-mail: bardyshev@phycr.ac.ru

Поступила в редакцию 22.03.2019 г.

После доработки 08.04.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Методом позитрон-аннигиляционной спектроскопии (ПАС) исследовано влияние импульсного нейтрон-гамма облучения на материал из спеченной керамики гексагонального нитрида бора α -BN. Радиационные вакансионные дефекты кристаллической решетки α -BN являются эффективными ловушками диффундирующих в объеме частиц материала позитронов. Измерены спектры времени жизни позитронов (ВЖ) и кривые угловой корреляции аннигиляционных гамма-квантов (УКАИ) в образцах керамики, облученных нейтронами с интегральной дозой потока нейтронов 10^{13} – 10^{14} нейтрон/см² (средняя энергия нейтронов 1.7 МэВ) и гамма-излучением 10^3 – 10^5 Р ($E_\gamma = 1$ МэВ), с последующим отжигом облученных образцов при 600°C. Наблюдаемые изменения аннигиляционных характеристик ВЖ и УКАИ в облученном и отожженном образцах позволяют сделать выводы об эффективном захвате образующихся при облучении нейтронами по ядерной реакции $B^{10}(n, \alpha)Li^7$ альфа-частиц вакансионными дефектами. При отжиге облученных образцов при 600°C происходит выход атомов гелия из вакансий на поверхность пластинок α -BN. Этот механизм объясняет явление высокой радиационной устойчивости керамических диэлектриков α -BN в полях ионизирующих излучений.

DOI: 10.1134/S0044185619050036

ВВЕДЕНИЕ

Нитрид бора – уникальный материал по химическим, механическим и электрофизическим свойствам. α -BN применяется для получения высокоогнеупорных материалов, поглотителя нейтронов в ядерных реакторах и как термостойкое покрытие, прозрачное для радиоволн [1–4]. Изделия требуемой формы получают спеканием дисперсного порошка BN при 1800°C в атмосфере азота. При этом физико-химические свойства материала из BN в значительной степени определяются наличием в нем микродефектов структуры.

В связи с этим важно контролировать изменение степени дефектности при воздействии на материал (термостойкая керамика) радиационного воздействия и высокой температуры.

Такую возможность дает позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС), основанная на изучении жесткого гамма излучения, испускаемого при аннигиляции введенных в материал позитронов с электронами среды. ПАС проявляет уникальную чувствительность к присутствию в

твердом теле вакансионных дефектов наноразмерного диапазона. Такие дефекты являются эффективными ловушками диффундирующих в объеме вещества позитронов [5, 6]. Основные аннигиляционные характеристики позитронов – среднее время жизни (ВЖ) и угловая корреляция аннигиляционного излучения (УКАИ)-распределение парных аннигиляционных гамма-квантов по углам разлета, отличающимся от 180° – в области дефектов структуры отличаются от таковых для бездефектного кристалла.

Понимание механизма образования радиационных дефектов в связи с информацией о свойствах материалов на основе нитрида бора позволяет давать обоснованные рекомендации по использованию этих материалов в различных областях современной техники, где требуются высокие эксплуатационные свойства при высоких температурах, термостойкость, устойчивые диэлектрические и электроизоляционные свойства, стойкость в высокотемпературных газовых потоках и радиационная устойчивость.

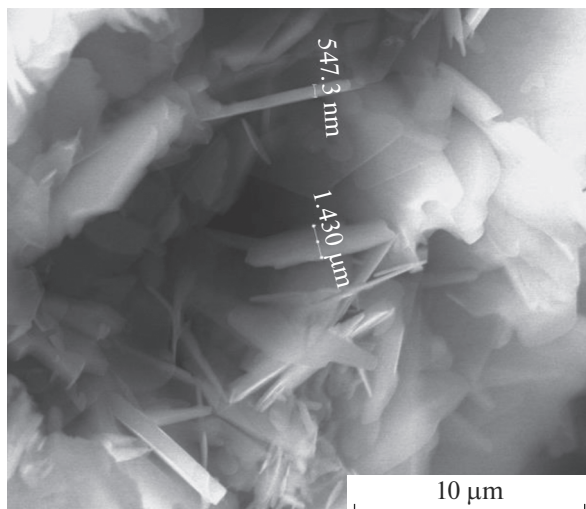
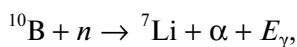


Рис. 1. Микроструктура спеченной керамики из графитоподобного нитрида бора α -BN.

Особый интерес представляет поведения материалов из керамического нитрида бора при воздействии на него импульсного ядерного нейтронного и гамма излучения. Элемент бор обладает исключительно высокой величиной сечения захвата нейтронов (особенно тепловых). Медленные нейтроны интенсивно взаимодействуют с ядрами изотопа ^{10}B . Поглощение нейтрона ядром бора приводит к ядерной реакции типа (n, α) , в результате которой рождается ядро, альфа-частица и гамма-квант:



где $E_\gamma = 0.48$ МэВ.

Поэтому для соединений бора приходится считать со значительным образованием в твердом материале газообразного гелия. Эта реакция сопровождается выгоранием изотопа B^{10} и накоплением гелия внутри материала, что может приводить к его разбуханию, что может сопровождаться деформацией и растрескиванием изделий.

Интересно заметить, что такая реакция применяется для регистрации нейтронов и в медицине для терапии рака. Идея заключается в селективном накоплении нерадиоактивных ядер B^{10} в клетках опухоли и последующем облучении па-

циента нейтронами. Продукты реакции (n, α) характеризуются высоким торможением и малым пробегом α -частиц в тканях организма (менее 10 мкм). Следовательно, выделение основной части энергии ограничивается размером одной клетки, что приводит к разрушению клеток опухоли с относительно малыми повреждениями окружающих здоровых клеток.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе приводятся результаты исследования с помощью позитрон-электрон аннигиляционной спектроскопии (ПАС) микродефектной структуры керамики из спеченного α -BN, подвергнутой жесткому импульсному гамма-нейтронному облучению.

Объектом изучения был пористый α -BN, полученный спеканием сформированных заготовок при 1800°C в атмосфере азота. Микроструктура исходной керамики в основном представляет собой конгломерат из спеченных пластинок толщиной от долей до нескольких единиц мкм (рис. 1).

Условия облучения: интегральная плотность потока 10^{13} – 10^{14} нейтрон/см², гамма-излучения 10^3 – 10^5 Р, средняя энергия нейтронов 1.7 МэВ, гамма-квантов 1.0 МэВ. Отжиг облученных образцов проводили при 600°C в течение 4 ч.

Измерения УКАИ проводились на параллельно-щелевой установке с угловым разрешением 1 мрад. Спектры времени жизни измерялись на установке “быстро-быстрых” совпадений фирмы “Ortec” с временным разрешением 150 пс. Источником позитронов служил изотоп Na^{22} . Результаты измерений приведены в табл. 1.

Компонента τ_1 в спектрах ИЖ связана с аннигиляцией позитронов в объеме кристаллов, τ_2 – с аннигиляцией позитронов, захваченных в вакансионные дефекты, τ_3 – с аннигиляцией позитронов, вышедших на поверхность зерен пластинчатых кристаллов α -BN (возможно с образованием атомов Ps). В исходном образце в спектрах ВЖ наблюдается долгоживущая компонента τ_3 малой интенсивности, которая, очевидно, соответствует “узкой” компоненте в кривых УКАИ, обнаруженной в работе [7] в процессе спекания порошка

Таблица 1

	τ_1 , нс	I_1 , %	τ_2 , нс	I_2 , %	τ_3 , нс	I_3 , %	FWHM, мрад	R_v , Å	N_v , 10^{22} см ⁻³
BN _{исх}	0.22 ± 0.02	49 ± 5	0.44 ± 0.04	47 ± 3	1.56 ± 0.01	4 ± 1	8.0 ± 0.1	0.4	0.061
BN _{обл}	0.22 ± 0.02	56 ± 5	0.54 ± 0.03	44 ± 2	–	–	8.7 ± 0.1	0.5	0.091
BN _{от}	0.22 ± 0.02	71 ± 5	0.64 ± 0.03	29 ± 2	–	–	9.1 ± 0.1	0.9	0.025

τ_1, τ_2, τ_3 – время жизни позитронов в спектре ВЖ (нс); I_1, I_2, I_3 – интенсивность соответствующих компонент в спектре ВЖ (%); FWHM – полная ширина на половине высоты кривой УКАИ (мрад); R_v – радиус вакансионной ловушки позитронов (Å); N_v – концентрация ловушек (10^{22} см⁻³).

α -BN. Эта компонента связана с аннигиляцией атомов позитрония (Ps), образующихся при выходе диффундирующих в объеме пластинок при температуре спекания выше 1300°C.

В результате облучения в спектрах ВЖ исчезает компонента τ_3 , что связано с эффективным захватом образующимися при облучении радиационными дефектами диффундирующих в объеме позитронов, в результате чего не происходит выхода позитронов на поверхность пластин.

Наблюдается увеличение длительности компоненты τ_2 в облученном образце, при этом ее интенсивность I_2 практически не меняется.

При отжиге облученного образца время жизни τ_2 еще более возрастает, а интенсивность ее I_2 резко уменьшается. Полуширина кривых УКАИ последовательно увеличивается при облучении и последующем отжиге образца.

Для понимания полученных экспериментальных данных для исследованных образцов на основании модели захвата позитронов В. Брандта [8] были рассчитаны размер R_v и концентрация N_v вакансионных дефектов – ловушек позитронов (табл. 1).

Модель захвата рассматривает процесс диффузии позитронов в объеме кристалла и их захват в вакансионные ловушки с последующей аннигиляцией на электронах окружающих дефект атомов.

Скорость захвата k диффундирующих в объеме кристалла позитронов в дефекты сферической формы радиуса R :

$$k = 4\pi RND, \quad (1)$$

где R – радиус ловушки, N – концентрация дефектов, D – коэффициент диффузии позитронов.

С другой стороны скорость захвата связана с аннигиляционными характеристиками позитронов соотношением:

$$k = \frac{I}{\tau(1-I)}, \quad (2)$$

где I – интенсивность “долгоживущей” компоненты в спектре ВЖ, связанной с аннигиляцией позитронов, захваченных в дефекты, τ время жизни позитрона в объеме кристаллической решетки.

Сопоставляя (1) и (2), можно получить выражение для концентрации дефектов:

$$N = \frac{I}{\tau(1-I)4\pi RD}. \quad (3)$$

Величина коэффициента диффузии позитронов в α -BN была определена в нашей работе [7], где рассматривался процесс диффузии и выхода позитронов на поверхность пластинок при спекании порошка:

$$D = 6.6 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}.$$

$\tau = \tau_1 = 0.22 \text{ нс}$ (см. табл. 1).

Рассматривая вакансионный дефект в приближении сферической формы ловушки, в работах

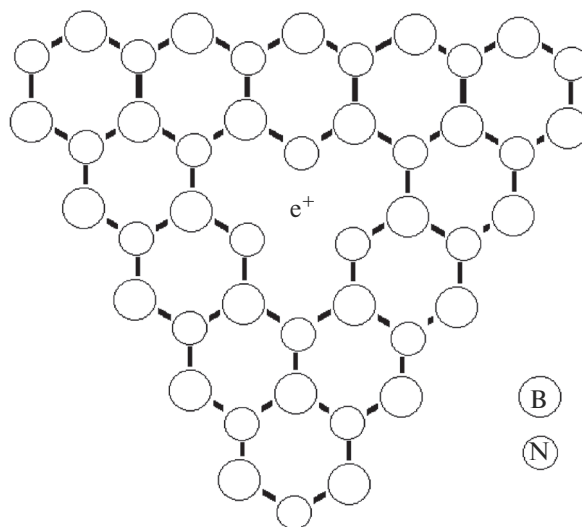


Рис. 2. Позитрон (e^+), захваченный вакансией бора в BN.

[9–11] получена корреляция между временем жизни позитронов в ловушке и радиусом ловушки R :

$$\tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R_0} \right) \right]^{-1}, \quad (4)$$

где τ – время жизни захваченных позитронов (наносекунд), R – эффективный радиус ловушки (ангстрем), $R_0 = R + \Delta R$, где ΔR – толщина электронного слоя на стенке ловушки ($\Delta R = 1.66 \text{ \AA}$).

Результаты расчетов по соотношению радиусов ловушек позитронов в R_v для образцов облученного и исходного образцов приведены в табл. 1.

Эффективный радиус $R_{исх}$ вакансионной ловушки для исходного образца $BN_{исх}$ (\AA) рассчитан на основании значения полной ширины на половине высоты (Γ , мрад) кривой УКАИ:

$$R = \frac{16.6}{\Gamma} - 1.66 \text{ (\AA)}. \quad (5)$$

Кристаллическая структура α -BN представляет собой гексагональные слои, подобные графиту, с длиной связи 1.446 \AA , причем атомы бора и азота в слое чередуются (рис. 2). Слои же организованы таким образом, что каждый атом одного сорта точно либо выше, либо выше атома другого сорта. Расстояние между слоями 3.331 \AA [12].

Для сравнения, рассматривая вакансию как сферическую полость можно оценить ее размер R , который в кристаллической решетке α -BN определяется как разница между длиной связи между атомами в решетке ($L = 1.4 \text{ \AA}$) и атомными радиусами соответственно бора $R_B = 0.9 \text{ \AA}$ и азота $R_N = 0.7 \text{ \AA}$ (см. рис. 2). Отсюда получаем для вакансии азота $R = 0.7 \text{ \AA}$, а для вакансии бора $R = 0.5 \text{ \AA}$.

Можно отметить, что оцененные из этих сообщений размеры вакансий хорошо согласуются с размерами вакансионных дефектов, полученными

на основании измеренных спектров времени жизни позитронов τ_2 (см. табл. 1).

Радиус атома позитрония (Ps) равен удвоенному радиусу атома водорода $R_{Ps} = 1.06 \text{ \AA}$ [13]. В связи с этим маловероятно, что атом Ps может разместиться в вакансии или быть захваченным дефектами такого размера. Поэтому имеет смысл рассматривать захват вакансиями только самих позитронов.

В гексагональном нитриде бора, исследованном методом электронного парамагнитного резонанса, были обнаружены дефекты типа F-центров, представляющие собой заряженную вакансию азота, вблизи которой локализован неспаренный электрон. Было установлено, что на атомах азота в нитриде бора сосредоточен отрицательный заряд порядка 0.8 заряда электрона [14].

Если вакансии азота в α -BN эффективно захватывают отрицательно заряженные электроны, образуя F-центры, тогда вакансии бора должны аналогично захватывать положительно заряженные позитроны (рис. 2).

Исходя из полученных данных, процесс образования радиационных дефектов и механизм аннигиляции позитронов в облученной керамике α -BN можно представить следующим образом.

В исходном материале основными ловушками, захватывающими позитроны, являются вакансии бора в решетке α -BN. В результате нейтронного облучения в решетке образуется большое количество радиационных вакансий. Причем навведенные вакансии азота, как и в исходном материале, не способны захватывать позитроны. Образовавшиеся же радиационные вакансии бора, относительно большего по сравнению с N-вакансиями размера, эффективно захватывают образовавшиеся по реакции (n, α) из атомов бора положительно заряженные альфа-частицы. Такие вакансии не являются ловушками для положительно заряженных позитронов. Поэтому в спектрах ВЖ не наблюдается увеличения концентрации ловушек N при некотором увеличении их среднего размера (табл. 1).

При температуре отжига облученного материала (600°C) радиационные вакансии неподвижны и не могут диффундировать, образуя более крупные вакансионные кластеры. В то же время захваченные α -частицы становятся подвижными, выходят из ловушек и, диффундируя на поверхность пластинок BN, оказываются в межзеренном пространстве в виде атомов гелия. Часть освободившихся от α -частиц вакансий бора, их почти вдвое меньше, чем в исходном материале ($N_{\text{исх}} = 0.061 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{обл}} = 0.025 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$), становятся снова эффективными ловушками позитронов. Этот факт указывает на то, что значительная часть N-вакансий в отожженном материале остается по-прежнему занятой альфа-частицами.

Уширение кривых УКАИ после отжига указывает на уплотнение материала в объеме кристаллической решетки BN.

ВЫВОДЫ

Методом ПАС исследован процесс образования радиационных дефектов в керамике из гексагонального нитрида бора α -BN. Измерены спектры времени жизни позитронов (ВЖ) и кривые угловой корреляции аннигиляционных гамма-квантов (УКАИ) в образцах керамики, облученных нейтронами с интегральной дозой потока нейтронов 10^{13} – 10^{14} нейтрон/см² (средняя энергия нейтронов 1.7 МэВ) и гамма-излучением 10^3 – 10^5 Р ($E_\gamma = 1$ МэВ), с последующим отжигом облученных образцов при 600°C . Наблюдаемые изменения аннигиляционных характеристик ВЖ и УКАИ в облученном и отожженном образцах позволяют сделать выводы об эффективном захвате образующихся при облучении нейтронами по ядерной реакции $\text{B}^{10}(n, \alpha)\text{Li}^7$ альфа-частиц вакансионными дефектами. При отжиге облученных образцов при 600°C происходит выход атомов гелия из вакансий на поверхность пластинок α -BN. Этот механизм объясняет явление высокой радиационной устойчивости керамических диэлектриков α -BN в полях ионизирующих излучений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications, Gromov A.A. and Chukhlomina N.L., Eds., John Wiley and Sons, 2014.
2. Carbide, Nitride and Boride Material Synthesis and Processing, Weimer A.W., Ed. London: Chapman and Hall, 1997.
3. Eichler J., Lesniak C. // J. Eur. Ceram. Soc. 008. V. 28. № 5. P. 1105–1109.
4. Kim D.P., Gofer C.G., Economy J. // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 6. P. 1546–1552.
5. Positron Solid State Physics, Ed. by Brandt W. and Dupasquier A., Eds. Amsterdam: North Holland, 1983.
6. Positrons in Solids / Berlin: Springer-Verlag, 1979. V. 12.
7. Bardyshev I.I., Gol'danskii A.V., Kotenev V.A., Tsvivadze A.Y. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. T. 54. № 4. C. 648–651.
8. Brandt W. W. // Appl. Phys. 1974. V. 5. P. 1–23.
9. Tao S.J. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 5499.
10. Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N. // J. Chem. Phys. 1981. V. 63. P. 51.
11. Nakanishi H., Wang S.J., Jean Y.C. In Positron Annihilation Studies of Fluids. Sharma S.C., Ed. World Science, Singapore. 1988. P. 292.
12. Pauling L. The Structure and Properties of Graphite and Boron Nitride, Proceeding of the National Academy of Sciences of the USA. V. 56. № 6. 1966. P. 1646.
13. Gol'danskii V.I. Fizicheskaya khimiya pozitrona i pozitroniya (The Physical Chemistry of Positron and Positronium). M.: Nauka, 1968.
14. Khusidman M.B., Neshpor V.S. FTT (Rus. Solid State Physics). 1968. V. 10. № 4. P. 1229.