

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
Дубна

+

2105/2-80

12/5-80

18-80-42

В.А.Альперт, С.Э.Борискин, Д.Сенеш

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ
НА ТЕРМО-ЭДС НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

1980

ВВЕДЕНИЕ

Термопары являются наиболее распространенными в реакторной технике датчиками температуры, с помощью которых осуществляется контроль температурного режима работы реактора. Поскольку термопары в этом случае работают в условиях интенсивного облучения потоком нейтронов, очень важным является вопрос о влиянии облучения на термоэлектрические свойства материалов термопары. Исследования этого влияния уже проводилось^{/1-3/}, однако величина максимальной дозы облучения не превышала 5×10^{20} нейтронов/см², что обусловлено техническими возможностями современных реакторов и фактором времени. Так, интенсивность потока быстрых нейтронов в экспериментальном канале высокопоточного реактора СМ-2 составляет 2×10^{14} нейтронов/см²с^{/13/}. Это значит, что для получения дозы 10^{22} нейтронов/см² необходимо непрерывное облучение в течение трех лет.

Основной компонентой энергетического спектра современного реактора на быстрых нейтронах являются нейтроны с энергией 1 МэВ, в то время как в энергетических термоядерных установках энергия нейтронов составляет 14 МэВ. Ответ на вопрос о поведении термопар в полях нейтронного облучения термоядерных реакторов требует постановки модельных экспериментов, поскольку имеющиеся в настоящее время у экспериментаторов источники нейтронов с энергией 14 МэВ обладают очень низкой интенсивностью.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Основой для имитационного исследования поведения вещества в полях нейтронного излучения являются полученные методом математического моделирования на ЭВМ^{/4/} кривые эффективности смещений атомов кристаллической решетки мишени при их взаимодействии с различными частицами /рис.1/. На основе этих данных может быть построена кривая относительной эффективности тяжелых ионов в отношении радиационного повреждения структуры, которую условно можно назвать кривой "коэффициента нейтронного эквивалента". Эта кривая приведена на рис.2. Видно, например, что один ион Хе по эффективности дефектообразования в структуре облучаемого материала "эквивалентен" 3×10^6 нейтронов с энергией 1 МэВ.

Глубина проникновения /мкм/

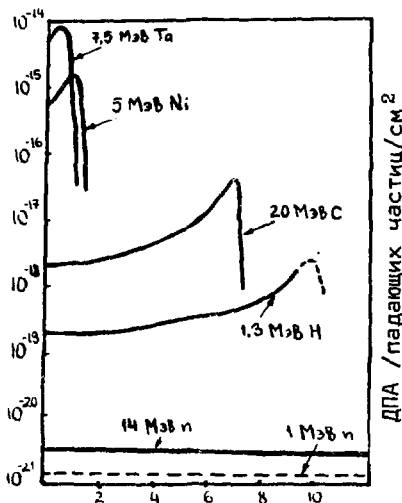


Рис. 1. Графики эффективности смещений атомов кристаллической решетки никелевой мишени при их взаимодействии с различными частицами [4].

Атомный номер иона

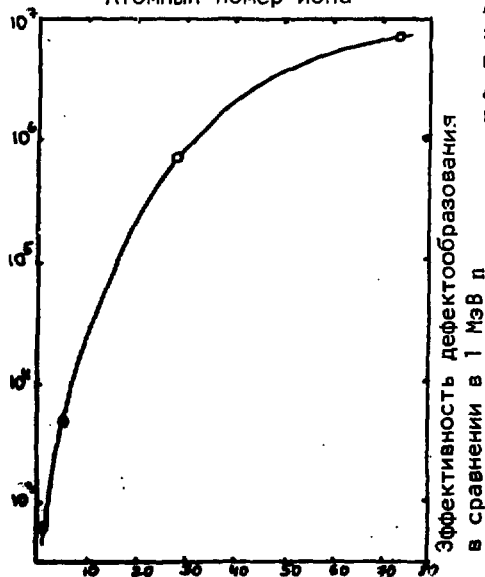


Рис. 2. График относительной эффективности ионов в отношении радиационного повреждения структуры /рассчитан по данным [4].

Облучение металлических мишеней нейтронами всегда сопровождается ядерными реакциями в них, что, во-первых, ведет к радиационному легированию мишеней и не позволяет выделить в чистом виде влияние дефектов структуры на термоэлектрические свойства материалов и, во-вторых, затрудняет работу с облученными образцами вследствие из активации. Но если энергия иона меньше энергии кулоновского барьера для реакций данного иона с ядром мишени, а толщина мишени меньше длины полного пробега иона заданной энергии в этом веществе, то возможность радиационной активации и радиационного легирования облученных образцов за счет ядерных реакций или имплантации ионов полностью исключается.

В настоящей работе сделана попытка модельного исследования термоэлектрических свойств металлов в полях интенсивного нейтронного облучения с помощью высокоэнергетичных ионов ксенона. В литературе данные по этому вопросу отсутствуют.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Высокая энергия ионов приводит к большому удельному энерговыделению в объеме образца и требует принятия специальных мер для его эффективного охлаждения в процессе облучения. Были изучены несколько методов охлаждения тонкопленочных образцов, из которых наилучшим оказался метод организации теплового контакта между образцом и охлаждаемой водой медной подложкой с помощью теплопроводного клея, представляющего собой суспензию мелких /порядка 1 мкм в диаметре/ частиц серебра в органическом растворителе. Эффективность теплоотвода в такой системе при прочих равных условиях обратно пропорциональна толщине слоя клея. Наклеивание образцов под давлением обеспечивало минимальную толщину этого слоя. Температура облучаемых образцов определялась с помощью градуировочных кривых, снятых при различных интенсивностях пучка ионов Xe , при этом эталонной мишенью служила наклеенная на охлаждаемую подложку никелевая фольга толщиной 10 мкм с приваренной к ней термопарой. Во всех опытах температура облучаемых образцов не превышала 70°C.

Фольги меди, платины, золота и железа чистотой соответственно 99,93; 99,93; 99,99 и 99,98% облучались в вакууме на ускорителе У-300 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ ионами Xe^{+9}_{136} с энергией 150 МэВ током 1,5 мкА, что соответствует интенсивности облучения 10^{12} ионов/см²·с. Выбранные нами металлы различались как структурой, так и температурой плавления. Для некоторых из них опубликованы данные по измерению термоэлектрических свойств при нейтронном облучении^{/3/}. Толщина фольг во всех случаях была меньше длины пробега ионов ксенона в исследуемом материале.

дуюмом металле /табл.1/. Перед облучением образцы меди, платины и золота отжигались в течение часа при температуре 700°C в вакууме /10⁻⁵ Тор/, а образцы железа - два часа при 1000°C. Специальных мер для обеспечения однородности радиационного дефектообразования по глубине образца не принималось.

Таблица 1

Металл	Пробег ионов Хе, флюенсе 150 МэВ, 10 ¹⁵ ионов/мкм	ΔS при 10 ¹⁵ ионов/см ² , мкВ/градус	Абсолютная термо-ЭДС $S_{абс.}$ при 300°К, мкВ/градус	Литература	$\Delta S/S_{абс.}$, %
Pt	7	+0,56	-5,3	/11/	10
Au	8	+0,26	+2,1	/10/	12
Cu	8	+0,50	+1,8	/9/	26
Fe	9	-1,0	$ S_{абс.} < 1$	/12/	>100

Изменение термоэлектрических свойств металлов, подвергнутых облучению, регистрировалось дифференциальным методом в сравнении: облученный - необлученный образец. Схема измерения показана на рис. 3. Размер исследуемых образцов 0,01x2x15 мм.

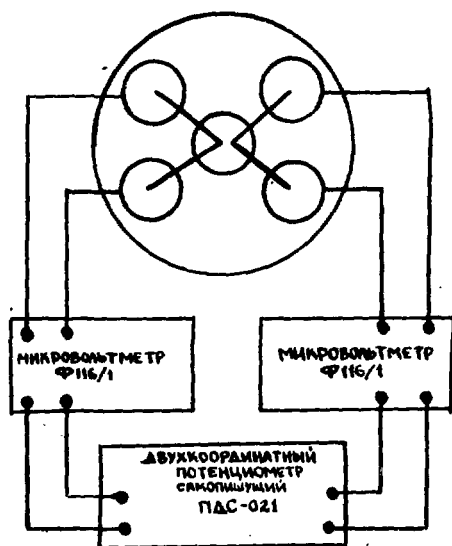


Рис. 3. Схема измерения термо-ЭДС.

Механический зажим обеспечивал их хороший электрический и тепловой контакт с отполированной поверхностью центрального и четырех периферийных медных цилиндров. Центральный цилиндр, в середине которого помещались концы четырех исследуемых образцов /необлученный металл, облученный металл и две компоненты стандартной термопары/, снабжен нагревателем. В процессе измерения он медленно нагревался на $0,5-1^{\circ}\text{C}$ относительно периферийных цилиндров, температура которых в процессе измерения оставалась постоянной, равной комнатной, благодаря хорошей теплоизоляции и большой их теплоемкости. Величина термо-ЭДС, генерируемой парой облученный-необлученный образец, сравнивалась с термо-ЭДС стандартной термопары медь-константан и после усиления микровольтметром типа Ф-116 регистрировалась на диаграмме двухкоординатного самописца. Величина искомой термо-ЭДС определялась по наклону прямой на диаграмме самописца. Чувствительность метода измерения составляла $0,005 \text{ мкВ}/^{\circ}\text{C}$.

Изохронный отжиг платины и золота до 500°C проводился в атмосфере, а при температурах, превышающих 500°C - в вакууме $/10^{-5} \text{ Тор}/$. Время изохронного отжига - 30 мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Зависимости радиационно-наведенной термо-ЭДС от дозы обнаруживают в указанном на *рис. 4, 5* диапазоне флюенсов склонность к насыщению. В *табл. 1* представлены сравнительные данные по величинам радиационно-наведенной термо-ЭДС $\Delta S = S_{\text{обл.}} - S_{\text{необл.}}$, где $S_{\text{обл.}}$ - абсолютная термо-ЭДС облученного образца, а $S_{\text{необл.}}$ - необлученного.

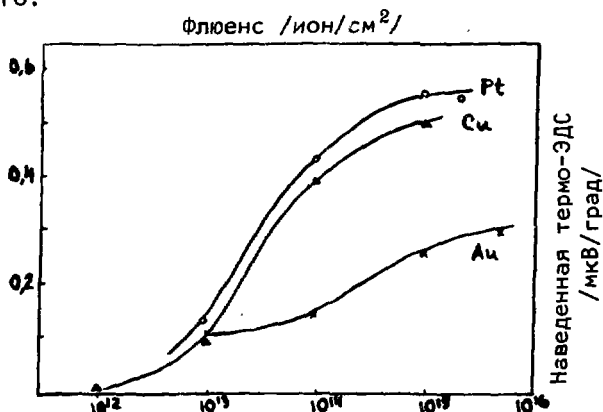


Рис. 4. Графики дозовых зависимостей радиационно-наведенной термо-ЭДС платины, меди и золота.

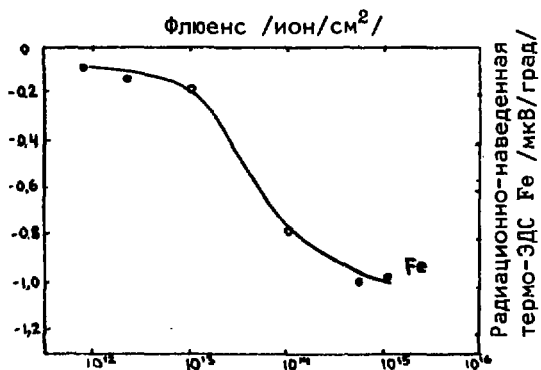


Рис. 5. График дозовой зависимости радиационно-наведенной термо-ЭДС железа.

Изменение ΔS исследованных металлов при изохронном отжиге носит сложный характер /рис. 6, 7/. Возможные причины такого поведения обсуждаются ниже, а сейчас отметим, что ΔS_D для золота отжигается при 500°C, а для платины — ~750°C.

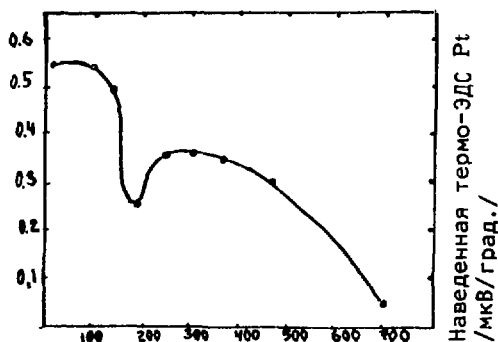


Рис. 6. Кривая изменения радиационно-наведенной термо-ЭДС платины при изохронном отжиге, время отжига 30 мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Использованная нами экспериментальная методика позволила полностью исключить из рассмотрения вклад радиационного леги-

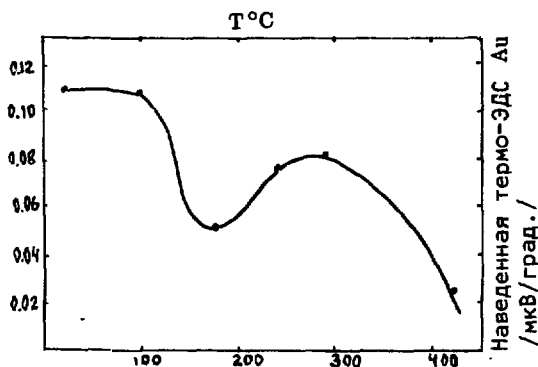


Рис. 7. Кривая изменения радиационно-наведенной термо-ЭДС золота при изохронном отжиге, время отжига 30 мин.

рования ΔS_d в радиационно-наведенную термо-ЭДС ΔS , выявить в чистом виде вклад радиационного дефектообразования ΔS_d .

В работах, посвященных влиянию нейтронного облучения на термо-ЭДС металлов и сплавов ^{1,2/}, обычно не разделяется вклад ΔS_d и $\Delta S_{\text{д}}$. Для этого надо проследить за изменениями ΔS в процессе отжига облученных образцов. Остаточная величина термо-ЭДС после высокотемпературного отжига будет соответствовать вкладу от радиационного легирования ΔS_d . Авторы ^{3/} приводят данные по ΔS_d для золота, платины и меди, облученных нейтронами с энергией 1 МэВ. В табл. 2 для сравнения представлены и результаты измерения ΔS_d , полученные в наших опытах.

Таблица 2

Металл	Флюенс быстрых нейтронов, $E = 1 \text{ МэВ}$, н/см^2	ΔS_d , данные ^{3/} , облучение нейтронами $E = 1 \text{ МэВ}$, мкВ/градус	Флюенс ионов Хе, исн/см^2	ΔS_d , облучение ионами Хе, 150 МэВ, мкВ/градус
Fe	10^{20}	-	3×10^{13}	-0,30
Cu	$1,8 \times 10^{20}$	+0,07	6×10^{13}	+0,30
Pt	$1,8 \times 10^{20}$	-0,08	6×10^{13}	+0,35
Au	$0,35 \times 10^{20}$	+0,78	10^{13}	+0,10

При расчетах соответствующих нейтронных доз использовался теоретически полученный нами для ионов Хе "коэффициент нейтронного эквивалента" K /рис. 2/, равный $3 \cdot 10^6$. В табл. 2 обращает на себя внимание несоответствие знаков ΔS_D платины в случае нейтронного и ионного облучения. Сравнивая абсолютные величины ΔS_D исследованных металлов, следует принять во внимание оценочный характер расчета K , основанного лишь на обеспечении эквивалентного количества смещенных атомов и не учитывающего необходимости совпадения и энергетического спектра первичных атомов отдачи для корректного моделирования процессов радиационного дефектообразования.

Исследуя зависимость наведенной термо-ЭДС от дозы при нейтронном облучении термопар в интервале $2 \cdot 10^{18} - 10^{21}$ нейтр./см², автор /1/ аппроксимировал ее степенной функцией и на основании этих данных экстраполировал полученную зависимость на область более высоких флюенсов. Согласно рис. 4 зависимость радиационно-наведенной термо-ЭДС исследованных металлов при облучении их ионами Хе начинает проявляться при флюенсе $3 \cdot 10^{14}$ ионов/см², что в пересчете на эквивалентную нейтронную дозу /рис. 2/ как раз и составит величину порядка 10^{21} нейтронов/см². Подобный характер поведения зависимостей радиационно-наведенной термо-ЭДС от дозы заставляет с осторожностью подходить к аппроксимации ΔS на область более высоких флюенсов. Таким образом, можно предполагать, что при нейтронном облучении металлов флюенсом свыше $10^{21} - 10^{22}$ нейтронов/см² вклад радиационных дефектов в их термоэлектрические свойства не превысит некоторого уровня, характерного для данного металла, и дальнейшее изменение этих свойств будет определяться главным образом радиационным легированием вещества.

Насыщение дозовых зависимостей ΔS указывает на то, что, по-видимому, при некоторой определенной концентрации радиационных дефектов сравниваются скорости их генерации и рекомбинации и уменьшается эффективность воздействия дефектов на изменение термо-ЭДС. Согласно рис. 1 при флюенсе $5 \cdot 10^{14}$ ионов/см² каждый атом решетки облучаемого вещества испытывает в среднем одно смещение. Вероятно, что при флюенсе 10^{14} ионов/см² насыщение ΔS может быть обусловлено вышеупомянутым механизмом.

При анализе данных табл. 1 следует иметь в виду, что, как известно, при одинаковой дозе облучения изменение свойств /например, электросопротивления/ значительнее в том металле, который обладает менее плотной упаковкой /5/. Поэтому для железа как представителя класса ОЦК-металлов, решетка которых имеет коэффициент упаковки 0,69, величина радиационно-наведенной термо-ЭДС при одной и той же дозе больше, чем для золота, меди и платины - металлов с ГЦК-решеткой, коэффициент упаковки которых равен 0,74. Интересно сопоставить термо-ЭДС,

наведенные радиационными дефектами и дефектами, возникающими при пластической деформации. Для золота и меди в наших опытах $\Delta S_D > 0$. Дефекты, возникающие при пластической деформации данных металлов, по-разному воздействуют на абсолютную термо-ЭДС: вакансии понижают ее, а вклад от дислокаций положителен ^{16,17}. Таким образом, по характеру воздействия на абсолютную термо-ЭДС золота и меди радиационные дефекты, возникающие при ионном облучении, аналогичны дислокациям. Проводить более глубокую аналогию между ионным облучением и пластической деформацией применительно к воздействию на термо-ЭДС металлов вряд ли правомерно. Дефектные структуры, возникающие в этих случаях в материалах, будут различны.

Авторы ¹⁷, исследуя влияние холодной прокатки на абсолютную термо-ЭДС меди, предлагают следующую формулу для ее оценки:

$$\frac{\Delta S}{S} = 7,66 \cdot 10^{-15} \rho_D \cdot \text{см}^2, \quad //1/$$

отмечая хорошее согласие этой формулы с экспериментальными данными. Здесь S - абсолютная термо-ЭДС, ΔS - ее изменение при пластической деформации, ρ_D - плотность дислокаций. Проводя дальнейшую аналогию между пластической деформацией и ионным облучением в отношении характера воздействия на абсолютную термо-ЭДС меди, мы можем сказать, что действие флюенса 10^{14} ион $\text{Xe} / \text{см}^2$ эквивалентно в меди плотности дислокаций $3 \times 10^{18} \text{см}^{-2}$ /конечно, если формула /1/ остается справедливой при таких величинах ρ_D /. Такая неправдоподобно высокая величина плотности дислокаций говорит, по-видимому, о том, что дефектные структуры после облучения быстрыми тяжелыми ионами и после сильной деформации значительно отличаются друг от друга.

Температурный интервал начального спада кривых изохронного отжига радиационно-наведенной термо-ЭДС, представленных на *рис. 6, 7*, совпадает с III стадией отжига дефектов как для платины, так и для золота ¹⁸. В области 300°C может происходить образование кластеров, увеличение числа которых будет вносить дополнительный вклад в термо-ЭДС. Этот механизм кластерообразования может объяснить ход кривых на *рис. 6, 7* при температуре выше 200°C . Однако для выяснения природы этих кластеров и для однозначной интерпретации кривых отжига необходимы дальнейшие исследования.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние радиационного дефектообразования на радиационно-наведенную термо-ЭДС ΔS Au, Pt, Cu, Fe при облучении их ионами $\text{Xe}^{19}/150$ МэВ/. Порядок ΔS составляет 1 мкВ/ $^\circ\text{C}$.

2. Начиная с флюенсов $10^{14} \div 10^{15}$ ионов/см² обнаружено насыщение радиационно-наведенной термо-ЭДС всех исследованных металлов.

3. Исследовано влияние изохронного отжига на наведенную облучением термо-ЭДС платины и золота. После отжига золота и платины при температуре выше соответственно 500°C и 700°C величиной ΔS можно пренебречь.

4. Основываясь на данных работы ^{/3/}, сделана попытка сопоставить вклад радиационных дефектов в радиационно-наведенную термо-ЭДС при нейтронном и ионном облучении Au, Cu и Pt. Среди прочих данных обращает на себя внимание отличие знака радиационно-наведенной термо-ЭДС платины в случае ионного и нейтронного облучения.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Е.Д.Воробьеву за постоянный интерес к работе, а также Н.Г.Флерову и В.И.Бейлику за участие в обсуждении окончательных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркина Н.В., Самсонов Б.В. НИИАР. П-152, Мелекесс, 1972.
2. Правдюк Н.Ф., Иванов А.Н., Дубровин К.П. АЭ, 1968, 25, вып.3, с.233-235.
3. Адаменко А.А., Дехтяр И.Я., Шалаев А.М. "Физика металлов и металловедение", 1972, т.34, №3, с.464.
4. Rev.Mod.Phys., 1975, vol.47, Suppl. No.3, p.922.
5. Wruck D., Wert C. Phys.Rev., 1954, 94, p.1417; Acta Metallurgica, 1955, 3, p.115.
6. Polak J. "Чех.физ.журн.", 1964, В143, с.176.
7. Адаменко А.А., Дехтяр И.Я. "Укр.физ.журн.", 1968, т.13, №2, с.225.
8. Schilling W., Sonneberg K. J.Phys., F., 1973, vol.3, p.322.
9. Henry W.G. Can.J.Phys., 1963, 41, p.1094.
10. Huebener R.P. Phys.Rev., 1964, 135, A1281.
11. Huebener R.P. Phys.Rev., 1966, 146, No.2, p.490.
12. Коломоец Н.В., Ведерников М.В. ФТТ, 1961, 3, с.2735.
13. Фейнберг С.М. АЭ, 1970, 29, с.162.

Рукопись поступила в издательский отдел
21 января 1980 года.