

ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В ОБЛУЧЕННЫХ γ-ЛУЧАМИ КРИСТАЛЛАХ LiF ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, Н. М. ТИМОШЕНКО, В. А. ЧЕРНЫШЕВ

В работе приводятся результаты исследований запасенной энергии, оптического поглощения, микротвердости и электрических свойств в процессе термического отжига кристаллов LiF, облученных гамма-лучами.

Изменение вышеперечисленных свойств связывается с определенным типом радиационных нарушений.

In the work the results of the investigations of stored energy, optical absorption spectra, microhardness and electrical properties crystals LiF irradiated with H-rays in the process of quenching are given.

The Change of the above mentioned properties is connected with the definite kind of irradiation disturbances.

Настоящая работа посвящена дальнейшему уяснению природы радиационных нарушений и процессов их разрушения при термическом отжиге в ионных диэлектриках. В качестве исследуемого материала выбран фтористый литий, радиационные нарушения которого были предметом исследований в ряде работ [1—5].

Для решения поставленной задачи был применен комплекс методов исследования, дающих возможность изучения электрических, механических, оптических и энергетических свойств кристаллов LiF, облученных на источнике Co^{60} γ-лучами с $E = 1,24$ Мэв в поле с мощностью дозы 450 p/сек.

Экспериментальные результаты

1. Запасенная энергия (ЗЭ). Исследования запасенной энергии позволяют оценить суммарные радиационные нарушения, сохранившиеся в кристалле после действия излучения, а также устойчивость дефектов в процессе их термического отжига. Спектр выделения ЗЭ кристалла LiF, облученного малыми дозами (порядка 10^6 рентген), имеет простой вид (рис. 1, кривая 1): увеличение скорости выделения ЗЭ в интервале температур от 60 до 220°C сопровождается при более высоких температурах уменьшением $\frac{dQ}{dT}$. В интервале доз до $8 \cdot 10^6$ рад с ростом поглощенной дозы γ-излучения происходит увеличение ЗЭ и коэффициента поглощения (K_F) в максимуме F-полосы, при этом изменение Q и K_F с дозой имеет аналогичный характер (рис. 2).

Спектр выделения ЗЭ кристалла, облученного дозами порядка 10^8 рентген и более, имеет сложный характер: наблюдаются три пика, мак-

симумы которых приходятся на температуры 130—150°C, 220 и 280°C. (рис. 1, кривая 2, 3) [8].

2. Спектры оптического поглощения. В спектрах оптического поглощения кристаллов LiF, облученных γ -лучами дозами до $5 \cdot 10^7$ рентген,

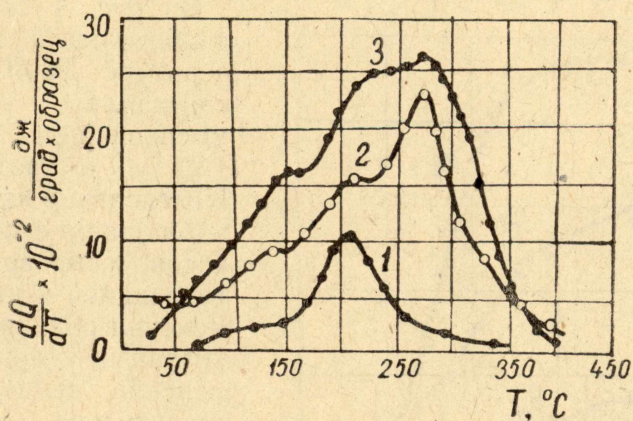


Рис. 1. Зависимость скорости выделения запасенной энергии в кристаллах LiF, облученных γ -лучами дозой 1— $2,7 \cdot 10^6$ рентген, 2 — $3,9 \cdot 10^8$ рентген, 3— $1,25 \cdot 10^9$ рентген

наблюдаются две полосы F и M , максимумы которых приходятся на длины волн 240 и 450 мкм. В процессе термического отжига разрушение F -центров начинается при температуре порядка 80°C (рис. 3). Кривая отжига F -полосы в интервале температур от комнатной до 400°C носит сложный характер, а именно: наблюдаются две области температур с различной скоростью разрушения F -центров: первая область—80—220°C и вторая—200—300°C.

Интенсивность M -полосы остается неизменной в процессе отжига вплоть до 160°C. Начиная с температуры 160°C, скорость разрушения M -полосы возрастает вплоть до 250°C. После 250°C скорость разрушения M -полосы становится постоянной и имеет максимальную величину (рис. 3). Окончательное разрушение M -полосы происходит при меньшей температуре, чем F -полосы.

Спектр оптического поглощения кристалла LiF, подвергнутого облучению γ -лучами дозами более $5 \cdot 10^7$ рентген, представляет сложную картину: наряду с F - и M -полосами появляются R_1 (320 мкм) и R_2 (380 мкм) — полосы, отжиг которых начинается в области температур 120°C и заканчивается при температурах 220—240°C (рис. 3).

3. Изменение микротвердости и запасенной энергии после предварительного отжига. Одновременно с исследованием изменения оптического поглощения кристаллов LiF в процессе термического отжига проводились исследования изменения микротвердости и величины ЗЭ.

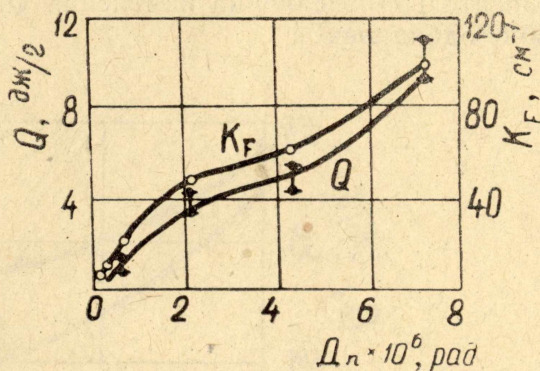


Рис. 2. Зависимость запасенной энергии Q и коэффициента поглощения в максимуме F -полосы K_F от поглощенной кристаллом дозы D_n γ -излучения.

С этой целью кристаллы LiF, облученные γ -лучами дозой $5,45 \cdot 10^8$ рентген, отжигались различное время при постоянной температуре или же одно и то же время, но при различной температуре. На обработанных таким способом кристаллах проводилось затем измерение ЗЭ и микротвердости.

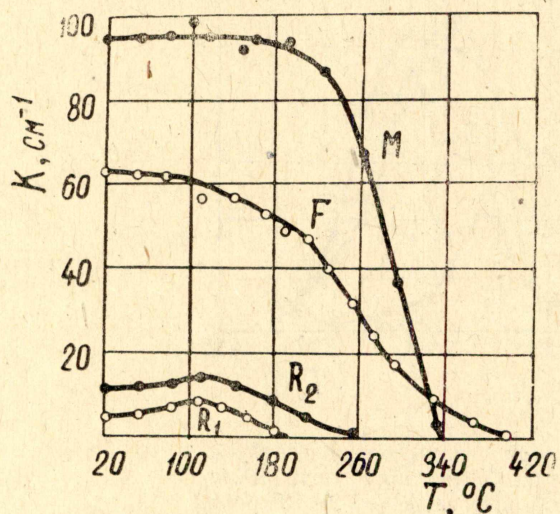


Рис. 3. Кинетика отжига полос оптического поглощения облученных кристаллов LiF: F-полоса — кристалл облучен дозой $5,4 \cdot 10^6$ рентген, M-, R₁-, R₂-полосы — кристалл облучен дозой $5,45 \cdot 10^8$ рентген

относительная величина изменения Q и H в области температур выше 230°C одинаковы.

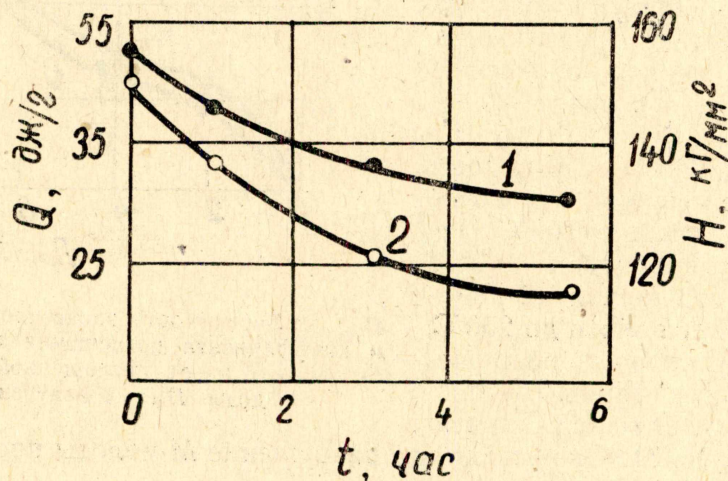


Рис. 4. Изменение микротвердости H (кривая 1) и запасенной энергии Q (кривая 2) от времени предварительного отжига при температуре 230°C кристаллов LiF, облученных дозой $5,4 \cdot 10^8$ рентген

Из рис. 4 следует, что предварительный отжиг при температуре 230°C облученных кристаллов сопровождается уменьшением величины ЗЭ (Q) и микротвердости (H). Интенсивное изменение Q и H , наблюдаемое при отжиге до 3 часов, сопровождается затем тенденцией к насыщению в изменении величины Q и H . Для указанных условий отжига изменение величины ЗЭ более значительно, чем величины микротвердости.

Слабое изменение величины Q и H в результате предварительного отжига в области температур до 230°C сменяется энергичным изменением этих величин после отжига при более высоких температурах (рис. 5.), при этом характер и

4. Электропроводность и диэлектрические потери. На рис. 6 представлена зависимость $\sigma_{\text{обл}}/\sigma$ от температуры. Из данной зависимости видно, что с увеличением температур $\sigma_{\text{обл}}/\sigma$ уменьшается и в области

180°C достигает минимального значения. При этом чем больше доза предварительного облучения, тем больше снижение $\sigma_{\text{обл}} / \sigma$. С дальнейшим повышением температуры это отношение начинает возрастать и в диапазоне температур от 220 до 400°C наблюдается максимум на за-

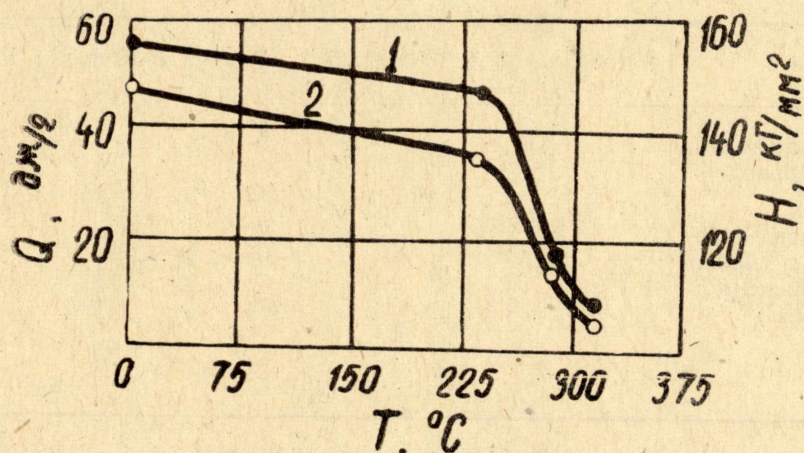


Рис. 5. Изменение микротвердости H (кривая 1) и запасенной энергии Q (кривая 2) от температуры предварительного отжига (отжиг в течение 1 часа) облученных дозой $5,45 \cdot 10^8$ рентген кристаллов LiF

висимости $\sigma_{\text{обл}} / \sigma = f(t^\circ\text{C})$, т. е. проводимость предварительно облученного кристалла становится больше, чем необлученного. Этот максимум также растет с увеличением дозы предварительного облучения. В табл. 1 приведены энергии активации, рассчитанные из наклона зависимости $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T^\circ\text{K}}\right)$ для облученных и необлученных кристаллов LiF в области температур от 160 до 260°C. Из таблицы видно, что энергия активации увеличивается с увеличением дозы предварительного облучения.

Тангенс угла диэлектрических потерь (рис. 7) предварительно облученных кристаллов LiF в релаксационной области (20°C ÷ 180°C) несколько больше, чем у необлученных, а также в этой области температур наблюдаются слабые максимумы с очень большой полушириной. Величина максимумов с увеличением дозы предварительного облучения изменяется незначительно, а сам максимум смещается в сторону низких температур (табл. 2).

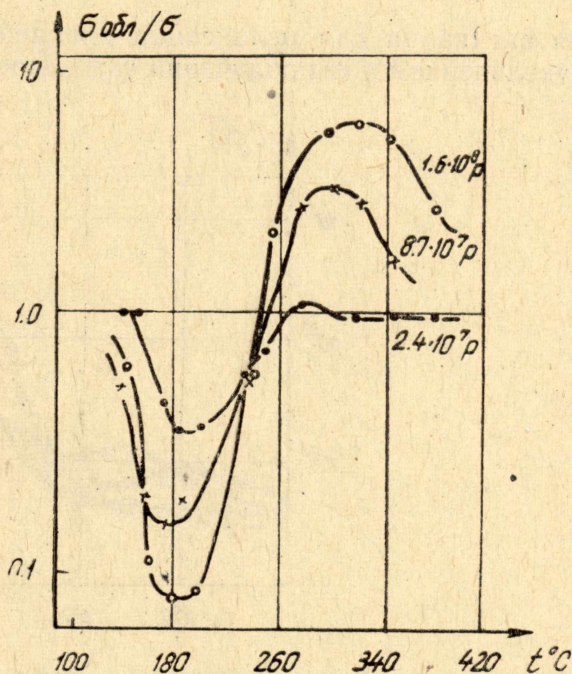


Рис. 6. Зависимость $\sigma_{\text{обл}} / \sigma$ от температуры

В области температур от 180 до 350°C тангенс угла диэлектрических потерь обусловлен величиной тока сквозной проводимости. Энергии активации, рассчитанные по смещению релаксационных максимумов с увеличением частоты, приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, энер-

Таблица 1

Доза	Необлуч.	$2,9 \cdot 10^7 \text{ рад}$	$5,8 \cdot 10^7 \text{ рад}$	$1 \cdot 10^8 \text{ рад}$	$1,95 \cdot 10^8 \text{ рад}$
$U(\text{эв})$, рассчитанная по электропроводности	1,4	1,46	1,62	1,82	1,88
$U(\text{эв})$, рассчитанная по смещению максимумов на зависимостях $\text{tg}\delta=f(t^\circ\text{C})$		1,4	0,74	0,496	0,30

Таблица 2

Доза	$2,9 \cdot 10^7 \text{ рад}$	$5,8 \cdot 10^7 \text{ рад}$	$1,95 \cdot 10^8 \text{ рад}$
Температура $^\circ\text{C}$ ($f=100 \text{ гц}$)	120	80	—
Температура, $^\circ\text{C}$ f -(1000 гц)	160	120	20
Температура, $^\circ\text{C}$ f -(1000 гц)	230	160	80

гия активации для релаксации диполей, стимулированных облучением, с увеличением дозы облучения уменьшается.

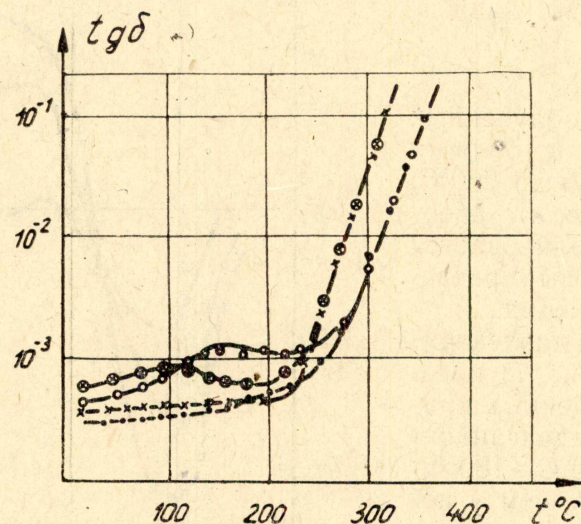


Рис. 7. Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры для LiF.

- необлученный $f=1000 \text{ гц}$;
- ○ ○ — облученный дозой $5,8 \cdot 10^7$ рентген $f=1000 \text{ гц}$;
- ⊕ ⊕ ⊕ — облученный дозой $5,8 \cdot 10^7$ рентген $f=100 \text{ гц}$;
- × × × — необлученный $f=100 \text{ гц}$.

Обсуждение экспериментальных результатов

Спектр выделения ЗЭ в кристаллах LiF, облученных малыми дозами γ -лучей, отличается от спектра выделения ЗЭ кристаллов, облученных большими дозами (рис. 1).

Анализ спектров оптического поглощения свидетельствует, что в случае малых доз в спектрах оптического поглощения наблюдается только лишь F -полоса, интенсивность M -полосы незначительна и становится лишь заметной при дозе $5,4 \cdot 10^6$ рентген. Поэтому при малых дозах облучения вклад в ЗЭ вносят только F -центры и лишь незначительная доля энергии приходится на M -центры.

Об этом свидетельствует также аналогичный характер изменения ЗЭ Q и коэффициента поглощения K_F в максимуме F -полосы, представленной на рис. 2.

Расчет числа F -центров, произведенный для LiF согласно формуле, предложенной Надью [5], позволил определить энергию, приходящуюся на один разрушенный F -центр

$$e_F = \frac{Q}{n_F} (\text{эв}),$$

где

Q — величина ЗЭ в см^3 ,

n_F — концентрация F -центров в 1 см^3 .

При поглощенных дозах до 10^6 рад $e_F = 9,7$ эв. Расчеты, произведенные для больших доз, дают величину $e_F > 10$ эв. Это обстоятельство вызвано тем, что при дозах более 10^6 рад начинают вносить определенную долю в величину ЗЭ M -центры.

Большая концентрация F -центров и M -центров, появление сложных R_1 - и R_2 -центров (рис. 3), обуславливает сложный спектр выделения ЗЭ в кристаллах LiF при больших дозах облучения (рис. 1, кривая 2, 3). При больших дозах облучения концентрация дефектов в LiF при комнатной температуре не соответствует их термодинамическому равновесию, результатом чего является их разрушение при комнатной температуре и выделение ЗЭ (рис. 1, кривые 2 и 3). При малых дозах облучения (рис. 1, кривая 1) отжиг дефектов (следовательно, и выделение ЗЭ) начинается при более высоких температурах.

Выделение ЗЭ в облученных большими дозами кристаллах LiF в области температур от комнатной до 150°C происходит, очевидно, за счет трансформации простых дефектов в более сложные, а именно: F -центры коагулируют в M -центры, M -центры — в R_1 - и R_2 -центры. Измерения спектров оптического поглощения подтверждают это предположение. Так, концентрация R_1 - и R_2 -центров несколько возрастает при нагревании до 100°C (рис. 3). Мы не обнаружили заметного увеличения интенсивности M -полосы при разрушении F -полосы (рис. 3), что, очевидно, обусловлено одновременным разрушением M -центров (возможно, их трансформацией в R -центры). Кобаяси [6], исследуя кинетику отжига полос поглощения в облученных протонами кристаллах NaCl, наблюдал коагуляцию F -центров, в результате чего увеличивалась концентрация M -центров.

Следовательно, выделение ЗЭ в области температур от комнатной до 150°C и пик при температуре 130°C обусловлены, очевидно, трансформацией простых дефектов в более сложные, а также частичным отжигом R_1 и R_2 -центров, полный отжиг которых происходит при температуре 200 — 250°C . Нагревание кристаллов выше 150°C сопровождается разрушением F - и M -центров. Поэтому скорость выделения ЗЭ $\frac{dQ}{dT}$, начи-

ная с $t = 130-150^\circ\text{C}$, увеличивается и становится постоянной при температуре 220°C , что обуславливает появление пика при 220°C .

Нагревание кристалла выше 220°C сопровождается интенсивным разрушением F - и M -центров. Скорость выделения $3Э$ достигает максимальной величины при температуре 270°C и уменьшается при дальнейшем нагревании. Следует заметить, что M -центры полностью отжигаются при более низкой температуре, чем F -центры. Температура полного разрушения M -полосы — $320-340^\circ\text{C}$, F -полосы — около 400°C . Полный отжиг F - и M -центров сопровождается прекращением выделения $3Э$ (рис. 1).

Итак, отжиг радиационных нарушений в LiF представляет сложную картину. Совместное исследование спектров выделения $3Э$ и спектров оптического поглощения позволяет указать области температур, при которых происходит отжиг того или другого дефекта. Совместное исследование $3Э$, микротвердости и оптического поглощения кристаллов LiF позволяет подтвердить предположения о типе дефектов, ответственных за упрочнение. Прежде всего, сложные центры (R_1 и R_2) не являются ответственными за микротвердость кристаллов LiF . Доказательством этого предположения является тот факт, что концентрация R_1 - и R_2 -центров при отжиге вначале возрастает, а затем уменьшается (рис. 3), в то время как микротвердость уменьшается (рис. 5). Интенсивное изменение микротвердости наблюдается при температуре выше 230°C ; R_1 - и R_2 -центры полностью отжигаются до этой температуры.

Предварительный отжиг при температуре 230°C облученного кристалла LiF сопровождается большим изменением $3Э$, чем микротвердость (рис. 4). Если придерживаться точки зрения авторов [5, 7], связывающих упрочнение щелочногалогидных кристаллов под действием излучения с внедренными атомами галоида, слабое изменение микротвердости LiF в области температур до 230°C можно объяснить слабоинтенсивным возвращением межузельного фтора (в LiF под действием излучения образуются дефекты Френкеля) в анионные вакансии. Это положение подтверждается изменением электропроводности облученного LiF в процессе отжига (рис. 6). Уменьшение электропроводности в области до 230°C обусловлено уменьшением числа катионных вакансий за счет блокировки их анионными вакансиями. В указанной области температур число анионных вакансий, освобожденных за счет разрушения F - M -, R -центров, превосходит число ионов фтора, возвратившихся из межузлия, в результате чего появляется избыточное число свободных анионных вакансий, которые в свою очередь блокируют катионные вакансии, снижая тем самым электропроводность.

В области температур выше 230°C происходит интенсивный отжиг F - и M -центров и межузельного фтора, что и обуславливает значительное изменение величины $3Э$ и микротвердости (рис. 5). Увеличение концентрации свободных катионных вакансий сопровождается в области температур выше 230°C интенсивным увеличением проводимости кристалла (рис. 6).

Наличие релаксационных максимумов в зависимости $\text{tg } \delta = f(t^\circ\text{C})$ (рис. 7) обусловлено образованием крупных связок положительных и отрицательных вакансий. Большая полуширина данных максимумов указывает на большой спектр времен релаксации, обусловленный тем, что количество вакансий в связках неодинаково.

Из табл. 1 видно, что с увеличением дозы предварительного облучения энергия активации для релаксации данных связок уменьшается, а энергия активации, рассчитанная из наклона зависимости $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$, увеличивается.

Строго говоря, энергия активации, рассчитанная из наклона зависимости $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в области температур от 160 до 260°C, не является той энергией U_0 , которая необходима для переброса катиона из одного равновесного положения в другое, а более сложная величина. Так как в этом диапазоне температур одиночная катионная вакансия не может существовать, она обязательно связана либо с ионом примеси, либо с вакансией противоположного знака. Поэтому прежде чем катионная вакансия начнет участвовать в процессе переноса заряда, ее нужно оторвать от связки вакансий, на что требуется дополнительная энергия U_1 . Следовательно, энергия активации U , определяемая на основании формулы $\sigma = A \cdot e^{-\frac{U}{KT}}$, равна сумме двух этих энергий $U = U_0 + U_1$.

Увеличение энергии активации, рассчитанной из наклона $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$, и в сторону низких температур смещение релаксационного максимума (табл. 2) на зависимостях $\lg \delta = f(t)$ с увеличением дозы предварительного облучения обусловлено, очевидно, тем, что увеличивается число мест для создания связок вакансий, а следовательно, создается большее число нейтральных связок с меньшим числом вакансий. Чем меньше число вакансий в связке, тем больше энергия их сцепления друг с другом U_1 и тем меньшая энергия необходима для их релаксации. В пользу этого предположения говорит то обстоятельство, что максимумы на зависимостях $\lg \delta = f(t)$ с увеличением дозы смещаются в сторону низких температур.

Заключение

Отжиг радиационных нарушений в кристаллах LiF находит отражение в изменении свойств, таких как микротвердость, запасенная энергия, оптическое поглощение, электропроводность, тангенс угла диэлектрических потерь.

При поглощенных дозах до 10^6 рад ЗЭ образуется F-центрами. При больших дозах начинают вносить вклад в величину ЗЭ и более сложные центры, такие как M- и R-центры.

Спектр выделения ЗЭ и кинетика отжига полос поглощения носят сложный характер, что обусловлено сложностью процесса отжига радиационных нарушений.

Интенсивное изменение микротвердости наблюдается в области температур выше 230°C.

Изменение электропроводности в процессе отжига LiF носит также сложный характер, что обусловлено превалированием отжига одних дефектов над другими в различных температурных областях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Peisl H. Z. Angew. Phys. 14, 529, 1962.
2. Peisl H., Weidelich W. Z. Naturforsch., 17a, 45, 1962.
3. Kubo K., Ozawa K. Radiation Damangs in Solids III, 1963.
4. И. В. Телегина, Е. В. Колопцова, В. В. Зубенкова. Сб. «Действие ядерных излучений на материалы», М., 1962, стр. 264.
5. Nadeau I. S. I. Appl. Phys., 12, 3480, 1962.
6. Kobayashi K. Phys. Rev., 102, 348, 1956.
7. Bhattacharya T. K., Nonenmacher H., Grossmeiner L. I. I. Appl. Phys., 35, 1352, 1964.
8. Тимошенко Н. М. Радиационная физика неметаллических кристаллов. Труды совещания, Киев, 1967.