

**НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
РЕШЕТКИ ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ,  
ПОДВЕРГНУТЫХ РАДИАЦИОННОМУ РАЗЛОЖЕНИЮ**

Ю. Ф. КОЗЛОВ

Признаком частичного необратимого разложения при облучении можно считать, если пользоваться фотометрическим методом, появление на определенной стадии нагревания устойчивой до высоких температур коллоидной полосы в спектре добавочного поглощения. По этому признаку из ряда кристаллов NaCl, KCl и RbCl наибольшую склонность к разложению имеет NaCl. Из ряда кристаллов KCl, KBr, KJ легче разлагается KJ, а из двух кристаллов NaBr и KBr в большей степени подвержен разложению NaBr. В KCl не наблюдалось эффектов, связанных с разложением, даже в том случае, когда экспозиционная доза при прочих равных условиях превосходила экспозиционную пороговую дозу для NaBr в десятки раз. Из приведенного следует, что устойчивость кристаллов к действию реакторного облучения определяется более сложной закономерностью, чем прямая зависимость от энергии решетки, приходящейся на пару ионов. Радиолит не является особым следствием только реакторного облучения. Преимущество реактора перед другими источниками в рассматриваемом отношении заключается в легкости получения больших равномерно по объему кристалла поглощенных доз.

Изложенные ниже материалы касаются выяснения общего состояния некоторых щ. г. к. после интенсивного реакторного облучения и развития некоторых вопросов, затронутых в [1, 2]. Работа проводилась на кристаллах, выращенных из расплава относительно чистых солей. Применялись также кристаллы с интересующими примесями. Облучение проводилось при температурах в интервале 15—30°C.

**Радиолит и примесные центры окраски в хлориде калия**

В рассматриваемом ряду кристаллы хлорида калия можно считать наиболее устойчивыми к действию облучения. Коллоидная окраска в них ни при каких условиях не наблюдалась.

В кристаллах с серой (рис. 1) следует отметить появление интенсивного поглощения в полосе с максимумом 760 нм. Полоса формируется при облучении интегральными потоками выше  $3 \cdot 10^{18}$  нейтрон/см<sup>2</sup>. На свету она не меняется при нагревании до 190°C. При температурах несколько выше указанной поглощение в этой области ослабляется, при этом разрешаются две полосы с максимумами 720 и 825 нм. Можно предположить, что и в исходном состоянии новая полоса представляет сумму R- и M-полос.

Наблюдаемое изменение соотношения концентраций атомарных и сложных электронных центров не противоречит установившемуся мнению о действии избытка двухвалентных анионов на вторичные процессы, сопровождающие генерирование дефектов при облучении. Увеличение

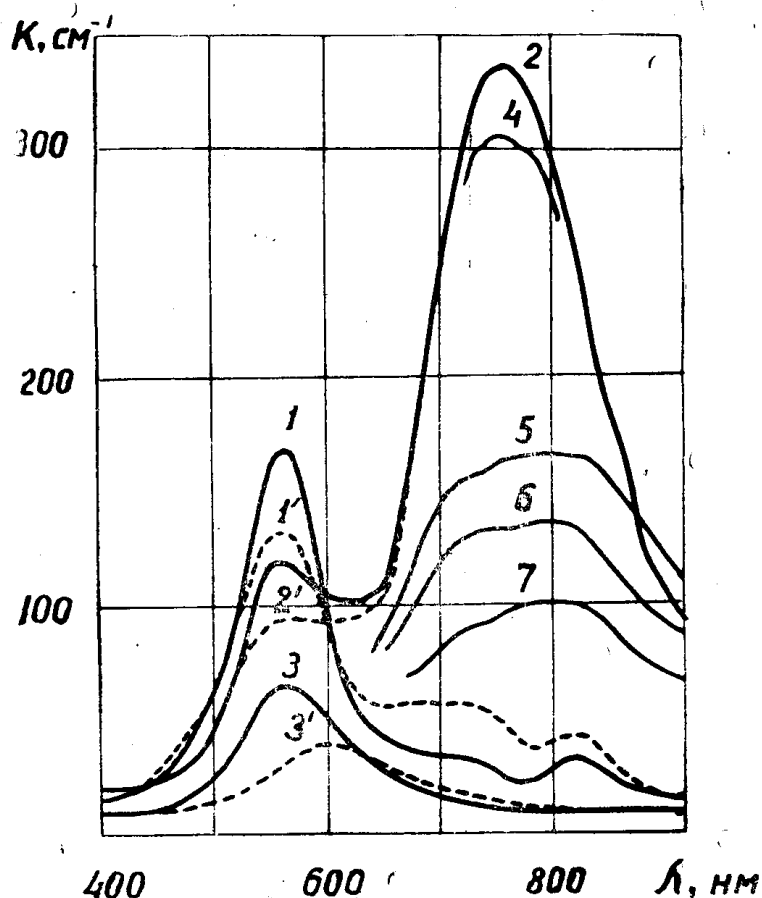


Рис. 1. Сравнение спектров добавочного поглощения облученных кристаллов хлорида калия с примесями. Доза  $1,6 \cdot 10^{19}$   $n/cm^2$ . Сплошные кривые — исходные спектры, пунктирные — после высвечивания. 1 и 1' —  $KCl_{xч}$ , 2 и 2' —  $KCl_{xч} + 0,1$  мол %  $Na_2S$  3 и 3' —  $KCl_{xч} + 0,2$  мол %  $SrSi_2$ . 4, 5, 6 и 7 — последовательные стадии обесцвечивания  $KCl_{xч} + Na_2S$  при нагревании до  $250^\circ C$

общего количества электронов, локализующихся на одиночных вакансиях и комплексах вакансий, может указывать на улучшение условий для удаления атомарного галоида во время облучения.

Кристаллы  $KCl$  с добавками кальция, стронция и особенно свинца  $F$ -центрами окрашиваются слабо. Характер обесцвечивания в этом случае подобен характеру обесцвечивания кристаллов после облучения ускоренными электронами [3]. Электроны, освобождающиеся на свету при комнатной температуре, расходуются в равной мере на разрушение  $V_2$ -центров и образование  $Z_1$ -центров (рис. 2). Слабое нагревание интенсифицирует переход  $F \rightarrow Z$ . Разрушение  $Z_1$ -центров при  $160-170^\circ C$  сопровождается люминесцентной вспышкой и исчезновением остатка  $V_2$ -полосы. После полного обесцвечивания и отжига при температурах ниже  $500^\circ C$  спектр поглощения подобных кристаллов может быть качественно и количественно восстановлен относительно слабым  $\gamma$ -облучением.

Охлаждение кристалла с  $Z_1$ -центрами от температур выше  $100^\circ\text{C}$  приводит к образованию  $F$ -центров, на свету при комнатной температуре вновь образуются  $Z_1$ -центры. После высокотемпературного облучения в кристаллах существуют зоны без  $V_2$ -центров, в которых только что описан-

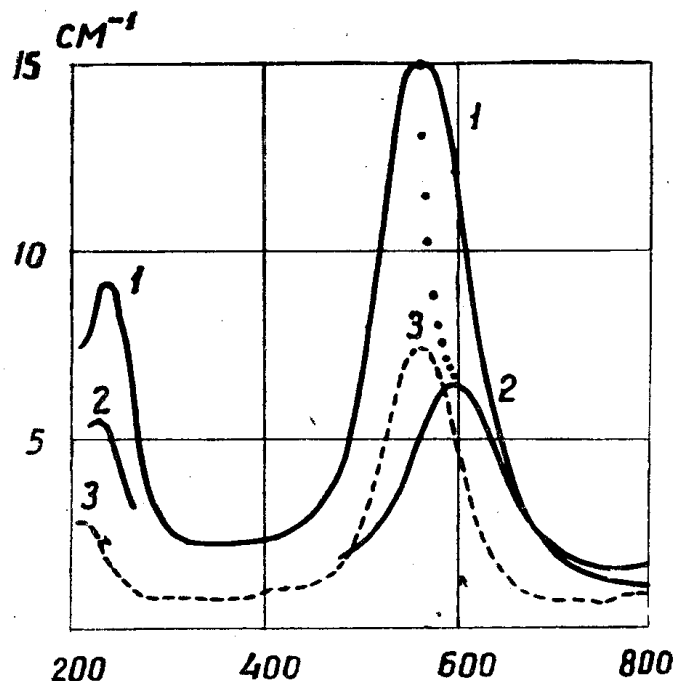


Рис. 2. Взаимодействие  $F$ -,  $V_2$ - и  $Z_1$ -центров в загрязненном кальцием  $\text{KCl}$  на свету. 1 — спектр кристаллов после реакторного облучения и спектр тех же кристаллов после отжига ниже  $500^\circ\text{C}$  и дополнительного  $\gamma$ -возбуждения. 2 —  $Z_1$  — полоса. Точки между 1 и 2 — положение максимума поглощения через равные дозы светового излучения. 3 — спектр контрольного образца после  $\gamma$  возбуждения

ные переходы могут быть повторены многократно. Из характера наблюдаемых переходов можно предположить, что они совершаются в пределах одного комплекса, состоящего из двухвалентного катиона с катионной вакансией и по крайней мере одной пары вакансий. Комплекс устойчив в температурном интервале, который характеризуется малой подвижностью анионных вакансий. Повышение концентрации активных комплексов является следствием реакторного облучения.

Обычно  $Z$ -центры наблюдаются и изучаются в аддитивно окрашенных кристаллах  $\text{KCl}$ , закаленных от  $400^\circ\text{C}$ . По-видимому, необходимым условием для образования  $Z$ -центров, кроме присутствия диссоциированного комплекса двухвалентный катион — катионная вакансия и свободного электрона, является некоторое пересыщение кристалла вакансиями. До некоторого предела избыточные вакансии оказываются связанными с катионным комплексом.

Действие реакторного облучения на кристаллы с двухвалентными примесными катионами в рассматриваемом аспекте сводится к созданию всех необходимых условий для образования  $Z$ -центров.

#### Оптические свойства облученных кристаллов бромидов калия и натрия

В исходном состоянии поглощение в облученных кристаллах обусловлено присутствием электронных центров, незначительная доля кото-

рых разрушается под действием света. Доля электронных центров, устойчивых на свету до 200°C, увеличивается с увеличением дозы облучения в реакторе. При малых дозах последующее обесцвечивание мало отличается от описанного для KCl.

В кристаллах NaBr, облученных интегральным потоком выше  $2,3 \cdot 10^{18}$  нейтрон/см<sup>2</sup>, разрушение электронных полос при нагревании до 200°C сопровождается формированием новой электронной полосы с максимумом 600 нм. При нагревании до 380°C поглощение в этой части спектра увеличивается, максимум поглощения непрерывно смещается до 580 нм. При температурах выше 380°C максимум поглощения начинает смещаться в длинноволновую область спектра. Смещение поглощения в коротковолновую область спектра сопровождается существенными изменениями поглощения в области 300 и 400 нм. Аналогичные превращения в спектре KBr (рис. 3) наблюдаются после облучения интегральными потоками выше  $1 \cdot 10^{19}$  нейтрон/см<sup>2</sup>. Из сравнения спектров 3 и 4

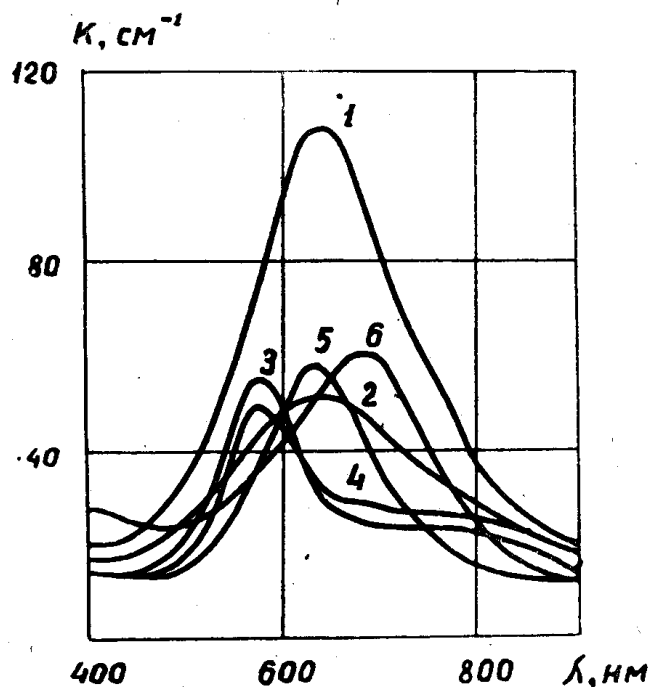


Рис. 3. Коллоидная и примесная полосы поглощения в бромиде калия. Доза  $1,6 \cdot 10^{19}$  нейтрон/см<sup>2</sup>. 1 — исходный спектр. 2 — после нагревания до 220°C, 3 — 380°C, 4 — после одного часа при 380°C. 5 — после одного часа при 420°C, 6 — 450°C.

рис. 3 следует, что термическое разрушение центров, ответственных за поглощение в полосе 570 нм, сопровождается образованием собственных электронных центров, которые при дальнейшем нагревании коагулируют в коллоидные частички.

Родственные полосы поглощения 570 нм в KBr и 580 нм в NaBr возникают на определенной стадии нагревания во всех достаточно интенсивно облученных кристаллах, в том числе и в кристаллах с примесными анионами серы. Введение кальция и стронция в конечном итоге ослабляет коллоидные полосы, формирующиеся в этих кристаллах при температурах выше 380°C, ослабляется поглощение и на предшествующих стадиях нагревания. Интенсивная полоса поглощения с максимумом

570 нм наблюдается в кристаллах КВг с добавкой 0,5 мол. %  $\text{Na}_2\text{S}$  при нагревании после облучения потоком  $3 \cdot 10^{19}$  нейтрон/см<sup>2</sup>. В этом случае центры, дающие полосу 570 нм, в температурном интервале 200—380°C находятся в динамическом равновесии с *F*-центрами термического происхождения. Нагревание кристалла выше указанного предела приводит к необратимому превращению новых центров в *F*-центры.

В кристаллах КВг с добавкой стронция возникает широкая полоса с максимумом 570 нм, на коротковолновом склоне которой при понижении температуры фотометрирования разрешается еще одна полоса. В этом случае максимум основной полосы поглощения не меняет положения при понижении температуры, т. е. ведет себя как коллоидная полоса поглощения. Изменение в спектре, вызываемое введением избытка двухвалентных катионов, позволяет предположить, что полосы поглощения 570 и 580 нм в КВг и NaВг обусловлены образованием центров окраски на примесных катионах.

В рассматриваемых кристаллах переход через температурную границу 380—400°C характеризуется относительным увеличением подвижности анионных вакансий, интенсификацией диффузионных процессов и, как следствие, падением пересыщения кристалла вакансиями. Можно прийти к заключению, аналогичному сделанному при рассмотрении *Z*-центров в хлориде калия: центры образуются и существуют при наличии некоторого пересыщения кристалла вакансиями. Справедливость этого заключения подтверждается эффектом пограничного обесцвечивания в бромидах, наблюдаемого в оптимальном температурном интервале существования *Z*-центров. Закономерность перемещения границы обесцвечивания в глубь кристалла совпадает с закономерностью перемещения поверхности равного пересыщения вакансиями при изотермическом отжиге [4].

Только часть рассеивания света, наблюдаемого при температурах выше 380°C, может быть объяснена рассеиванием на растущих коллоидных частичках металла. Электроны, участвующие на определенной стадии нагревания кристалла в формировании металлической фазы, могут быть удалены действием постоянного электрического поля. При нагревании обесцвеченного таким образом кристалла интенсивность рассеивания продолжает возрастать. При температурах выше 380°C под действием постоянного поля удаляется также и коллоидная окраска. Чередуя изотермический высокотемпературный отжиг в поле и без поля в одном и том же кристалле можно получить ряд зон, отличающихся интенсивностью рассеивания. Рассеивающая способность каждой зоны тем выше, чем больше время при отжиге она находилась в окрашенном состоянии. Приведенными фактами устанавливается наличие взаимодействия между поглощающими и рассеивающими центрами и возможность их разделения. Рассеивание света происходит на микроскопических порах, которые после длительного отжига становятся видимыми при небольшом увеличении.

Таким образом, температурная область выше 380°C для рассматриваемых кристаллов является областью образования и взаимодействия металлической и пустотной фаз. В центральной области отжигаемого кристалла пересыщение вакансиями может поддерживаться за счет растворения пор и металлических частичек, размеры которых меньше критических. Близ границы кристалла, являющейся неограниченным по объему стоком для вакансий, равновесие смещается в сторону уменьшения размеров частичек и пор в сторону полного их растворения. В этом заключается общее объяснение эффекта пограничного обесцвечивания, наблюдаемого при отжиге кристаллов, подвергнутых радиационному разложению.

## Обобщение

Резкое различие устойчивости сравниваемых кристаллов к действию реакторного облучения объясняется различием подвижности продуктов разложения. Поскольку конечное состояние кристалла связывается с диффузионным удалением продуктов разложения, можно было бы ожидать заметного влияния границ кристалла на результаты облучения. Массивные образцы, облученные при комнатной температуре, оказываются подвергнутыми разложению равномерно по всему объему. Повышение температуры облучения приводит к возникновению неравномерности распределения одиночных и агрегированных дефектов, связанной с границами образца. При этом наблюдаются явления, в главном подобные явлениям, сопровождающим испарение цинка из латуни [4]. В области максимума пересыщения вакансиями, расположенного близ границы образца, в общем случае, в том числе и в случае хлорида калия, наблюдается ряд плотно окрашенных зон. После термического обесцвечивания, сопровождающегося описанными выше превращениями, область максимума интенсивно рассеивает свет.

В течение процессов восстановления решетки облученных кристаллов при отжиге различается три стадии. На первой стадии происходит заполнение оптически необнаруживаемых ловушек электронами разрушающихся электронных центров. Концентрация ловушек, эффективно действующих при температурах ниже  $200^{\circ}\text{C}$ , либо постоянна, либо слабо меняется с увеличением дозы облучения.

Вторая стадия характеризуется захватом оставшихся после заполнения ловушек на первой стадии электронов двухвалентными катионами. По некоторым признакам этот процесс может быть представлен подобным процессу температурной поляризации.

Начало третьей стадии подобно аддитивному окрашиванию. Вновь образовавшиеся  $F$ -центры участвуют в формировании металлической фазы. Восстановление на этой стадии характеризуется взаимодействием ансамбля пор и металлических частичек. Теоретическое рассмотрение процессов восстановления на этой стадии может быть подобным приведенному в [4].

В заключение можно заметить, что облученные в реакторе щелочно-галлоидные кристаллы с примесями представляют собой интересный материал для исследования примесных центров. Переход  $F \rightleftharpoons Z$  в случае хлорида калия возможен при наличии анионной вакансии, связанной с двухвалентным катионом. Связь сохраняется во всем температурном интервале малой подвижности анионных вакансий. В зависимости от внешних условий электрон, принадлежащий комплексу, может локализоваться либо на двухвалентном катионе, либо на связанной с комплексом анионной вакансии. По-видимому,  $Z$ -центр нельзя рассматривать как изолированный двухвалентный катион примеси с локализованным на нем электроном. На примере бромида просматривается динамический характер постоянства концентрации анионных вакансий, связанных с двухвалентными катионами. Понижение общего пересыщения вакансиями приводит к разрушению примесных центров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Будылин, А. А. Воробьев. Действие излучений на ионные структуры. Госатомиздат, 1962.
2. Б. В. Будылин, Ю. Ф. Козлов, ФТТ 6, 6, 1573, 1964.
3. P. Samagnì, G. Chiarotti, F. G. Fumi, L. Gialotto. Phil. Mag., 45, 361, 225, 1954.
4. Я. Е. Гегузин. Макроскопические дефекты в металлах, Металлургиздат, М., 1962.