

## ЗАПАСЕННАЯ ЭНЕРГИЯ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

В. В. БОРИСОВСКИЙ, А. А. ВОРОБЬЕВ, Е. М. ГОЛОВЧАНСКИЙ,  
Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ

### § 1 Введение

Изменение свойств материалов при действии физических факторов связано с перестройкой их структуры, образованием или рекомбинацией дефектов. Во многих случаях нагрузка на материалы сопровождается действием химически активных веществ (например, действием кислорода воздуха). В последнем случае наряду с физическим процессом изменения структуры материала может наблюдаться образование новых химических соединений. По-видимому, при рассмотрении процессов изменения свойств диэлектриков и полупроводников следует рассматривать два возможных процесса.

1. Изменение физических свойств, связанное с нарушением структуры, образованием дефектов и т. д.

2. Изменения свойств, связанные с образованием новых химических соединений. Скорость протекания химических реакций возрастает под действием физических факторов, вследствие подведения дополнительной энергии.

Свободную энергию тела в общем виде можно записать

$$F = U - TS - ED/2 - \lambda\sigma/2 - W_{\text{п}}, \quad (1)$$

где  $U$  — внутренняя энергия;

$T$  — абсолютная температура;

$S$  — энтропия;

$E$  — напряженность электрического поля;

$D$  — электрическое смещение;

$\lambda$  — относительная деформация;

$\sigma$  — механическое напряжение;

$W_{\text{п}}$  — поглощенная энергия излучения.

При данном комплексе воздействий в поле механических  $\sigma$  и электрических  $E$  напряжений свободная энергия стремится к минимальному значению. Увеличение свободной энергии приводит к термодинамической неустойчивости тела. Чем больше превышение свободной энергии над минимальным значением, тем выше его термодинамическая неустойчивость.

Наибольшая термодинамическая неустойчивость материала имеет место при изменении его температуры, электрической и механической нагрузок и интенсивности облучения. Если резко уменьшить температуру тела, прекратить его облучение или снять электрическую и механическую нагрузки, то вследствие термодинамической инерционности в системе сохранится запасенная энергия. Величина запасенной энергии запишется в виде

$$W_3 = F_1 - F_2, \quad [2]$$

где  $F_1$  и  $F_2$  — свободная энергия тела соответственно в 1 и 2 термодинамически равновесных состояниях. Величина запасенной энергии может в некоторых случаях служить мерой устойчивости (неустойчивости) соединения и тела. Так, если за состояние 1 принять температуру получения материала (например, выращивание монокристалла), а состояние 2 — нормальные условия, то  $W_3$  служит термодинамической мерой устойчивости диэлектрика. При изменении свойств материала происходит изменение энтропии и внутренней энергии. Энтропия тела оценивает степень упорядоченности материала, наличие дефектов структуры.

Внутренняя энергия определяется прежде всего силами взаимодействия между атомами, что обуславливает значение частоты их собственных колебаний. Появление нарушений структуры сопровождается изменением частоты колебаний атомов, окружающих дефектное место и, следовательно, изменением внутренней энергии. Важным для описания изменения свойств тел является энтропийная составляющая свободной энергии, так как при внешнем воздействии прежде всего изменяется степень упорядоченности.

Изменение свойств тел при внешнем воздействии называют старением.

В большинстве случаев изолирующие материалы и изделия изготавливаются при достаточно высокой температуре. После охлаждения данного изделия его свободная энергия будет выше, чем при равновесном состоянии. Последующее уменьшение свободной энергии тела происходит несколькими путями: 1) вследствие рекомбинации дефектов, 2) образования комплексов дефектов. В первом случае концентрация дефектов в материале уменьшается и его электрические и механические свойства улучшаются. Во втором случае образование комплексов дефектов создает в диэлектрике участки с ослабленными связями. В местах расположения комплексов дефектов создаются повышенные концентрации электрической напряженности поля и механических напряжений. Это приведет к снижению электрической и механической прочности диэлектрика. Такие характеристики диэлектрика, как  $\text{tg}\delta$ , электропроводность, измеряемые при низкой напряженности поля, при образовании комплексов дефектов могут уменьшаться.

Таким образом, в зависимости от направления процессов в диэлектрике может происходить как повышение так и понижение электрической и механической прочности материала. В практике электрической изоляции для оценки ее теплового старения применяют уравнение Аррениуса. В качестве критерия изменения свойств при тепловом воздействии на диэлектрики используется снижение их электрической или механической прочности. Можно предполагать, что при повышенной температуре в материале образование комплексов дефектов преобладает над их рекомбинацией.

По-видимому, объединение дефектов в комплексы будет происходить интенсивнее при циклическом действии температуры. При циклическом действии температуры вследствие неравномерного прогрева отдельных его участков могут создаваться местные повышенные концентрации дефектов, которые легче объединяются в комплексы. Ускоренное старение материалов при тепловых циклах хорошо известно.

При длительном действии электрического поля в диэлектрике могут происходить следующие процессы: 1) увеличение концентрации дефектов, 2) образование комплексов дефектов, 3) разрушение комплексов дефектов, 4) перераспределение дефектов в структуре. Электрическое поле вызывает направленное движение заряженных дефектов, которые будут смещаться к электродам. При этом дефекты стремятся, вследствие взаимного отталкивания, разместиться в приэлектродном слое по экви-

потенциальной линии. Такой процесс приводит к уменьшению концентрации дефектов в объеме диэлектрика, что ведет к повышению срока службы изоляции. Переменное напряжение способствует созданию комплексов дефектов в объеме диэлектрика и приводит к появлению высоких локальных напряженностей поля и снижению электрической прочности твердых диэлектриков. Таким образом, длительное воздействие электрического поля на диэлектрик приводит к появлению дополнительных дефектов и повышает энтропию тела. Величина электрической прочности зависит от распределения дефектов. В процессе электрического старения диэлектриков их электрическая прочность может как повышаться, так и понижаться.

Потоки частиц высоких энергий вызывают нарушение структуры твердого тела. Высокая концентрация дефектов может сопровождаться их коагуляцией и образованием повреждений. Накопление повреждений сопровождается макроскопическим разрушением тела.

При длительном действии облучения свободная и запасенная энергии тела увеличиваются. При этом будет увеличиваться как внутренняя энергия системы, так и энтропийная ее составляющая.

После действия облучения вследствие отдыха материала свободная энергия тела, помещенного в нормальные атмосферные условия, уменьшается. По этой причине значения величины запасенной под действием облучения энергии может являться мерой радиационной стойкости диэлектрического материала. Следует заметить, что определение запасенной энергии методом отжига или высвечивания может привести к неточному, заниженному ее значению. Это объясняется тем, что при отжиге будут быстрее рекомбинировать одиночные дефекты. Комплексы вакансий или внедренных атомов, как термодинамически более устойчивые, могут сохраняться.

Практически при всех рассмотренных выше воздействиях процесс старения твердых диэлектриков идет в направлении уменьшения свободной энергии.

После изготовления изоляции она может являться термодинамически неустойчивой. Ее переход в термодинамически устойчивое состояние может осуществляться двумя путями:

- 1) рекомбинацией дефектов;
- 2) образованием комплексов дефектов.

Оба пути термодинамически возможны и ведут к переходу тела в более стабильное состояние.

В кристалле NaCl энергия, которую необходимо затратить на образование одного дефекта (Шоттки), составляет  $Wg = 2,02 \text{ эВ}$ , а энтропия изменяется на  $5,35 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}^\circ$  [1], такого же порядка величина изменения будет для других щелочногалогидных кристаллов типа NaCl [2]. Влияние дислокаций на конфигурационную вибрационную энтропию мало (не более  $10^{-4} \text{ эВ/К}$  на одну атомную плоскость [3]). Рассматривая реакцию  $2F \rightarrow M$ , где  $F$  и  $M$  — известные центры окраски, было найдено [4], что за счет этой реакции энтропия изменяется на  $2,21 \cdot 10^{-3} \text{ эВ/К}$ . Таким образом, можно заключить, что увеличение энтропии в основном определяется радиационно-химическими реакциями коагуляции  $F$ -центров в более крупные агрегаты. Но даже это изменение энтропии при комнатных температурах будет значительно меньше изменения за счет увеличения внутренней энергии, то есть  $\Delta U \gg T\Delta S$ . Тогда, если предположить, что энергия образования дефекта не зависит от числа дефектов, изменение свободной энергии или запасенная на дефектах энергия определяется концентрацией дефектов и их энергией образования [5].

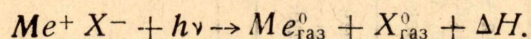
## § 2. Физические модели запасаения энергии при облучении и расчет ее значения

По [6] на одном  $F$ -центре в кристалле  $\text{NaCl}$  запасается энергия в 4 эВ. Исходя из зонной модели, энергия, запасаемая  $F$ -центром в кристалле  $\text{NaCl}$  при облучении рентгеновскими лучами [7], выделяется при рекомбинации электрона с дыркой и составляет величину 7,1 эВ. На второй стадии окрашивания, где имеет место генерация дефектов Шоттки, запасенная энергия на  $F$ -центре будет складываться из энергии, запасенной при локализации электрона и дырки (7,1 эВ), и энергии, запасенной на паре Шоттки (2,1 эВ [8]), и составляет уже 9,9 эВ. По данным [7], в отличие от [6], запасенная энергия в основном определяется не  $F$ -центрами, а парами  $F$ - и  $V$ -центров. В дальнейшем этой точки зрения стали придерживаться многие исследователи; в литературу было введено понятие электронно-дырочные пары.

Длительное облучение щелочногалогидных кристаллов при комнатной температуре приводит к образованию сложных центров окраски  $M$ -,  $R$ -,  $N$ -, но концентрация их мала по сравнению с концентрацией  $F$ -центров и не превышает 20% [9]. Таким образом, основной вклад в величину запасенной энергии в щелочногалогидных кристаллах вносят электронные  $F$ - и дырочные  $V$ -центры.

Облучение щелочногалогидных кристаллов сопровождается возникновением в них дислокаций [10]. Исследования показали [11], что значением величины запасенной энергии на дислокациях можно пренебречь.

При взаимодействии ионизирующей радиации с щелочногалогидными кристаллами происходит разрыв некоторых связей. Этот процесс может быть представлен следующей фотохимической реакцией:



Здесь  $\Delta H$  — теплота реакции. Вышеприведенная реакция является эндотермической. Облученный кристалл обладает дополнительным теплосодержанием, которое и называется запасенной энергией.  $\text{Me}^+$ ,  $\text{X}^-$ ,  $\text{Me}_{\text{газ}}^0$  и  $\text{X}_{\text{газ}}^0$  — соответственно: катион и анион, нейтральный атом щелочного металла и галоида.  $\text{Me}_{\text{газ}}^0$  и  $\text{X}_{\text{газ}}^0$  можно рассматривать как  $F$ - и  $V$ -центры. При комнатных температурах устойчивыми являются только  $V_2$ - и  $V_3$ -центры. Гипотетические модели этих центров  $X_3^-$  и  $X_3^-$ , то есть в состав  $V_2$ -центра входит галоид в атомарном состоянии,  $V_3$ -центр включает в себя галоид в молекулярном состоянии. Следовательно, запасенную энергию можно определять, зная теплоту образования соли ( $\Delta H_3$ ), теплоту сублимации щелочного металла ( $\Delta H_1$ ) и теплоту диссоциации молекулярного галоида ( $\Delta H_2$ ).

Запасенная энергия на первой стадии окрашивания кристалла, когда дырки и электроны локализируются на дорадиационных вакансиях, равна  $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$  — в случае образования  $V_2$ -центра, и  $\Delta H_1 + \Delta H_2$  — в случае образования  $V_3$ -центра. В табл. 1 приводятся значения энергии, которая запасается  $F$ - и  $V$ -центрами в щелочногалогидных кристаллах.

Из сопоставления 5 и 6 столбцов табл. 1 видно, что запасенная энергия уменьшается, когда образуется  $V_3$ -центр. Этот процесс ведет к понижению свободной энергии системы, то есть переводит систему в более устойчивое состояние. Следовательно, при комнатной температуре под действием облучения в щелочногалогидных кристаллах должны наблюдаться преимущественно  $V_3$ -центры. Это действительно описано в [14] при изучении кинетики накопления  $V_2$ - и  $V_3$ -центров при протонном облучении  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ . При малых дозах протонного облучения соотношение между  $V_2$ - и  $V_3$ -центрами получается приблизительно оди-

Таблица 1

Энергетические характеристики и энергия, запасенная электронно-дырочной парой ( $F$ - и  $V$ -центров) для ряда щелочногаллоидных кристаллов [12]

Вещество	Теплота сублимации щелочного металла $\Delta H_1$ , эВ	Теплота диссоциации молекулярного галлоида $\Delta H_2$ , эВ	Теплота образования соли $\Delta H_3$ , эВ	Запасенная энергия на $V$ - и $F$ -центрах без учета энергии, запасенной на дефекте Шоттки		Запасенная энергия на дефекте Шоттки [8]	Запасенная энергия на $F$ - и $V$ -центрах с учетом энергии, запасенной на дефекте Шоттки		Энергия решетки эВ/пары ионов
				дырочный центр, содержащий $X_2$	дырочный центр, содержащий $X^\circ$		дырочный центр, содержащий $X_2$	дырочный центр, содержащий $X^\circ$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	1,66	1,38	6,3	7,96	9,34	2,7	10,66	12,04	10,5
	1,13	1,25	4,26	5,39	6,64	2,02	7,41	8,66	7,9
	0,94	1,25	4,51	5,45	6,70	2,1	7,55	8,8	7,2
	0,94	1,16	4,07	5,01	6,17	1,92	6,93	8,08	6,9
	0,94	1,11	3,41	4,35	5,46	—	—	—	6,5

Значение  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$  взяты из [13].

наковое. С увеличением дозы облучения поглощение в  $V_2$ -полосе почти не увеличивается, в то время как поглощение в  $V_3$ -полосе возрастает.

Образование коллоида в щелочногалоидных кристаллах равнозначно образованию металлической фазы из паров щелочного металла. Протекание этого процесса сопровождается уменьшением запасенной энергии на величину теплоты сублимации щелочного металла  $\Delta H_1$ . Если помимо коагуляции электронных центров происходит коагуляция дырочных центров (при этом запасенная энергия уменьшается на величину теплоты диссоциации галоида), то запасенная энергия в облученном кристалле будет уменьшаться на 20—30% от ее первоначальной величины.

В [15, 16] экспериментально определялась энергия образования  $F$ -центров. В различных щелочногалоидных кристаллах под этой величиной авторы подразумевали величину, полученную при делении значения общей поглощенной энергии на значение концентрации  $F$ -центров. При этом получают величину 28—150 эВ на первой стадии окрашивания для различных щелочногалоидных кристаллов, а на второй стадии  $10^3$ — $10^5$  эВ на один центр, причем полученная величина зависела от условий облучения. Однако вычисленное значение нельзя считать энергией образования  $F$ -центров, так как общая поглощенная энергия расходуется на нагревание кристалла, люминесценцию, радиолиз и т. д. Лишь небольшая доля энергии идет на образование центров окраски и других радиационных дефектов и затем аккумулируется в кристалле. Предполагается, что в щелочногалоидных кристаллах энергия в основном запасается на электронно-дырочных парах. Энергию образования электронно-дырочной пары следует рассчитывать, поделив величину запасенной энергии на концентрацию  $F$ -центров. Вычисленная таким образом величина запасенной энергии на электронно-дырочной паре не зависит от вида облучения, интенсивности и т. д. и, следовательно, может характеризовать

Таблица 2

Запасенная энергия на одной электронно-дырочной паре ( $F$ - и  $V$ -центры) в щелочногалоидных кристаллах при различных видах облучения

Вещество	Теоретически рассчитанная величина запасенной энергии на паре, эВ [12] (из табл. 1)		Вид облучения	Запасенная энергия на паре по экспериментальным данным, эВ
	при рекомбинации $F$ - и $V_2$ -центров	при рекомбинации $F$ - и $V_3$ -центров		
1	2	3	4	5
NaCl	8,66	7,41	протоны 350 МэВ /	Принято 4 [6]
			рентген 40 кэВ /	$9,2 \pm 0,3$ [7]
			$\gamma$ -лучи $Co^{60}$ /	8,3 [18]
			$\gamma$ -лучи $Co^{60}$ /	$8,1 \pm 1,1$ [19]
			$\gamma$ -лучи $Co^{60}$ /	$12,4 \pm 0,3$ [19]
KCl	8,8	7,55	протоны 4,5 МэВ /	$8,0 \pm 0,8$ [авторы]
			протоны 4,5 МэВ /	$10,5 \pm 2,5$ [авторы]
			$\gamma$ -лучи $Co^{60}$ /	19,2 [18]
KBr	8,08	6,93	протоны 4,5 МэВ /	$10,4 \pm 2,2$ [авторы]
			$\gamma$ -лучи $Co^{60}$ /	17,7 [18]
KJ	—	—	протоны 4,5 МэВ /	$9,4 \pm 2,5$ [авторы]
			$\gamma$ -лучи $Co^{60}$ /	25,5 [18]

энергию образования электронно-дырочной пары в рассматриваемом соединении.

Используя величины запасенной энергии, определенные при различных видах облучения, а также вычисленные по формуле Смакулы [17] значения концентрации  $F$ -центров, различными авторами [17, 18, 19] найдена величина энергии, запасенной на электронно-дырочной паре ( $F$ - и  $V$ -центре), для ряда щелочногалоидных кристаллов (табл. 2).

Наиболее детально изучена запасенная энергия для кристаллов  $\text{NaCl}$ . Вычисленные величины запасенной энергии на одной электронно-дырочной паре для  $\text{NaCl}$  в пределах ошибки измерения хорошо согласуются между собой. Исключение составляет значение  $12,4 \pm 0,8 \text{ эВ}$ , полученное в [19]. По мнению самих авторов, столь высокое значение, вероятно, обусловлено тем, что не учтена концентрация более сложных центров, чем  $F$ - и  $M$ -центры. Они полагают, что величина запасенной энергии на электронно-дырочной паре ( $F$ - и  $V$ -центров) может составлять всего  $8,1 \pm 1,1 \text{ эВ}$ . В отличие от [17], для кристаллов  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$  результаты авторов данной работы не согласуются с [18] и совпадают в пределах ошибки измерения с теоретическими расчетами. Интересно обратить внимание на то, что значение запасенной энергии при облучении гамма-лучами получается более высоким, чем при облучении протонами. Возможно, что этот результат связан с большей локализацией в тонком слое остановившихся протонов, неравномерностью в распределении концентрации центров окраски и ошибками в измерениях величины запасенной энергии.

### § 3. Кинетика накопления запасенной энергии в щелочногалоидных кристаллах при различных видах излучения

По [20] можно предположить, что величина запасенной энергии в щелочногалоидных кристаллах должна зависеть от энергии связи ионов кристаллической решетки, дефектности кристаллов и его чистоты, а также от вида и интенсивности облучения. Распространенный метод определения концентрации дефектов в кристаллической решетке — оптический — не позволяет измерять поглощение после облучения большими дозами. Измерение запасенной энергии можно проводить на образцах в очень широком интервале доз. В данном параграфе будет рассмотрена

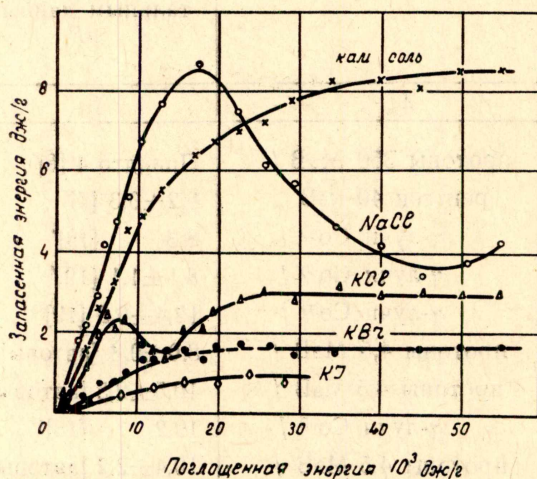


Рис. 1. Кинетика накопления запасенной энергии в щелочногалоидных кристаллах (протоны  $4,5 \text{ МэВ}$ , интенсивность  $12,5 \times 10^{10} \text{ протон/см} \cdot \text{с}$ )

кинетика накопления запасенной энергии в «чистых» щелочногалоидных кристаллах при различных видах излучения (протонном, электронном, гамма- и реакторном).

При протонном облучении были проведены исследования монокристаллов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{KI}$ , выращенных из расплава методом Киропулоса, а также каменной соли. Облучение образцов проводилось на воздухе протонами с энергией  $4,5 \text{ МэВ}$ . Интенсивность излучения, если особо не оговаривается, была равной  $12,5 \cdot 10^{10} \text{ протон/см}^2 \cdot \text{с}$ . Продолжительность облучения от 10 мин до 20 ч.

На рис. 1 приведена кинетика накопления запасенной энергии в зависимости от величины поглощенной энергии при комнат-

ной температуре. Из графиков рис. 1 видно, что по характеру изменения запасенной энергии исследуемые кристаллы можно разделить на две группы. К первой группе относятся  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ , выращенные из расплава методом Киропулоса. В этих кристаллах наблюдаются следующие особенности.

1. Изменение запасенной энергии с увеличением поглощенной энергии может быть разделено на три стадии.

2. С ростом поглощенной энергии возрастает величина запасенной энергии до некоторого максимального значения ( $8,2 \text{ дж/г}$  в  $\text{NaCl}$ ,  $2,5 \text{ дж/г}$  в  $\text{KCl}$ ).

3. Для второй стадии имеется снижение величины запасенной энергии, несмотря на возрастание поглощенной энергии.

4. Затем наблюдается вновь возрастание запасенной энергии. Для кристаллов  $\text{KCl}$  оно завершается насыщением зависимости величины запасенной энергии с ростом поглощенной энергии, в то время как для кристаллов  $\text{NaCl}$  продолжается возрастание запасенной энергии.

Во вторую группу входят каменная соль,  $\text{KBr}$  и  $\text{KJ}$ . В этих кристаллах скорость накопления энергии монотонно уменьшается с увеличением поглощенной энергии и при больших значениях поглощенной энергии равняется нулю.

Исследование влияния интенсивности протонного облучения на кинетику накопления запасенной энергии в  $\text{NaCl}$  при комнатной температуре показало, что при исследуемых интенсивностях величина запасенной энергии определяется только поглощенной энергией. При всех интенсивностях появляется максимум при одинаковой поглощенной энергии; изменение интенсивности более чем в 6 раз не влияет ни на положение, ни на величину максимума.

С увеличением температуры образцов в поле облучения (рис. 2) запасенная энергия в кристаллах  $\text{NaCl}$  уменьшается. Ее максимум сдвигается в сторону меньшей поглощенной энергии.

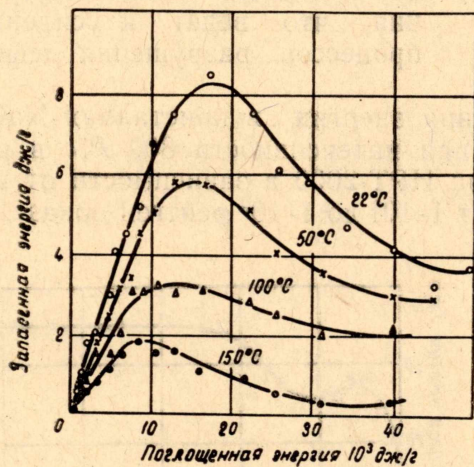


Рис. 2. Кинетика накопления запасенной энергии в кристаллах  $\text{NaCl}$  при различных температурах (протоны  $4,5 \text{ МэВ}$ , интенсивность  $12,5 \cdot 10^{10} \text{ протон/см}^2 \cdot \text{с}$ )

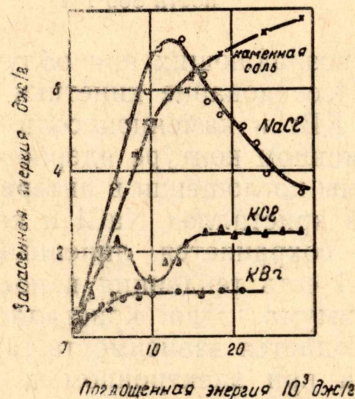


Рис. 3. Кинетика накопления запасенной энергии в щелочногалогидных кристаллах (электроны  $1,2 \text{ МэВ}$ , интенсивность  $6,3 \cdot 10^{11} \text{ электрон/см}^2 \cdot \text{с}$ )

В [21, 22] приведены результаты исследований кинетики накопления запасенной энергии в кристаллах  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  и каменной соли при облучении электронами с энергией  $1,2 \text{ МэВ}$  на электростатическом генераторе ЭСГ-2,5. При интенсивности облучения  $0,63 \cdot 10^{12} \text{ электрон/см}^2 \cdot \text{с}$  температура образцов в процессе облучения была равна  $25\text{--}30^\circ\text{C}$ .



На рис. 3. представлены экспериментальные результаты по кинетике накопления запасенной энергии в щелочногалоидных кристаллах при облучении электронами. Сравнивая кинетику накопления энергии при облучении электронами (рис. 3) и протонами (рис. 1), видим, что характер изменения запасенной энергии для одного и того же кристалла одинаков для обоих видов облучения. Однако максимальное значение величины запасенной энергии в исследуемых кристаллах при облучении электронами меньше, чем при облучении протонами. Максимум в кинетике накопления для NaCl и KCl сдвинут при облучении электронами в область меньшей поглощенной энергии.

Исследование запасенной энергии в кристаллах NaCl, KCl, KBr и KJ после  $\gamma$ -облучения ( $Co^{60}$ ) впервые провели Завадовская Е. К. и Кузьмина А. В. [23] в интервале доз от  $1 \cdot 10^8$  до  $5 \cdot 10^8$  рентген при интенсивности 500 P/c. Они показали, что величина накопленной энергии

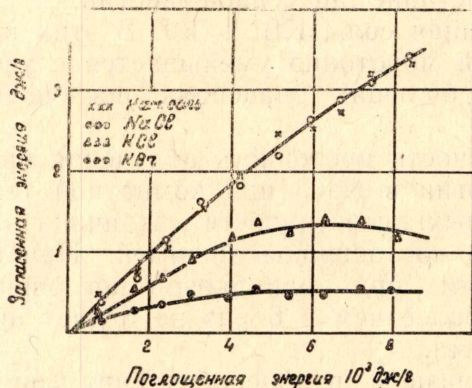


Рис. 4. Кинетика накопления запасенной энергии в щелочногалоидных кристаллах ( $\gamma$  — контур реактора ИРТ-2000, интенсивность 800 P/c)

тов, возникающих при облучении.

Исследование кинетики накопления энергии в кристаллах NaCl, KCl, KBr и каменной соли (рис. 4) при интенсивности 800 P/c в радиационном контуре ядерного реактора ИРТ-2000 в зависимости от величины поглощения в интервале доз от  $1 \cdot 10^8$  до  $1 \cdot 10^9$  рентген показало, что в кристаллах NaCl и каменной соли сохраняется линейный рост; в KCl есть тенденция к появлению максимума. Для кристаллов KBr наблюдается зависимость такая же, как и при электронном и протонном облучении.

Действие  $\gamma$ -лучей на кристалл LiF сопровождается накоплением запасенной энергии, кинетика которой аналогична изменению запасенной энергии в кристаллах NaCl и KCl при электронном и протонном облучениях (рис. 5) [25].

Н. Хеннен [26] исследовал влияние реакторного облучения на величину запасенной энергии в поликристалле NaCl (максимальная доза  $2 \cdot 10^{18}$  быстрых нейтронов на  $см^2$ , температура  $90^\circ C$ ). Им показано, что зависимость запасенной энергии от

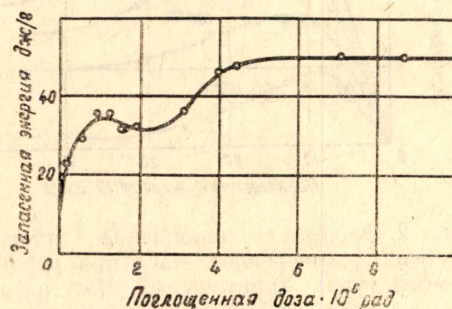


Рис. 5. Изменение запасенной энергии в кристаллах LiF при  $\gamma$ -облучении

в указанном интервале доз изменяется по линейному закону. Изучение поведения запасенной энергии в NaCl при интенсивности 600 P/c и 6000 P/c от источника  $Co^{60}$  [24] также показало, что изменение запасенной энергии от поглощенной происходит по линейному закону, но с повышением интенсивности скорость накопления энергии уменьшается. Это уменьшение авторы связывали с тем, что при большей интенсивности происходит сильное нагревание образцов в поле излучения, что ведет к усилению процессов разрушения дефек-

дозы облучения носит сложный характер (рис. 6). В кинетике накопления энергии автор выделяет три участка, характеризующихся различной скоростью накопления запасенной энергии.

В щелочногалоидных кристаллах основной вклад в величину запасенной энергии вносят электронно-дырочные центры, большая часть из них приходится на  $F$ - и  $V$ -центры. Кинетику накопления энергии излучения в каменной соли,  $KBr$  и  $KJ$ , вероятно, нельзя сравнивать с двумя стадиями накопления  $F$ -центров в щелочногалоидных кристаллах [27].

Действительно известно [28], что в щелочногалоидных кристаллах на первой стадии концентрация  $F$ -центров не превышает  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Если считать, что на электронно-дырочной паре запасается приблизительно 8 эВ энергии, то запасенная энергия на этих центрах даст величину около 0,05 дж/г. Эта величина лежит за пределами чувствительности применяемых приборов. Поэтому измерение запасенной энергии пока производится во всех кристаллах на второй стадии окрашивания, когда центры окраски образуются на вакансиях, генерируемых излучением.

При малой поглощенной энергии в кристаллах  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $LiF$  энергия излучения в основном запасается на  $F$ - и  $V_2$ -центрах. Наблюдаемое уменьшение запасенной энергии на второй стадии указывает на то, что в определенной области доз происходит уменьшение концентрации этих центров. Действительно, при облучении  $LiF$  в реакторе электронами и протонами наблюдается максимум на кривой накопления  $F$ -центров [28—31], в  $NaCl$  [32] при облучении электронами и в  $KCl$  при облучении нейтронами [32, 33]. Предполагается [29], что уменьшение концентрации  $F$ -центров обусловлено возрастанием с дозой эффективности радиационно-химической реакции  $2F \rightarrow M$ . Если предположить, что происходит только коагуляция  $F$ - и  $V$ -центров в более сложные образования, то этот процесс уменьшит запасенную энергию не более чем на 20—30% (как было показано выше). В действительности наблюдается уменьшение запасенной энергии, например, в  $NaCl$ , почти на 50%.

Следовательно, процессы коагуляции дефектов сопровождаются их аннигиляцией и, в частности, происходит разрушение  $F$ -центров.

Если помимо коагуляции  $F$ -центров происходит их аннигиляция, то должно происходить уменьшение не только  $F$ -центров, но и  $V$ -центров. Поэтому уменьшение запасенной энергии связывается с аннигиляцией электронных и дырочных центров в области больших доз, которая происходит по цепной реакции, причем началом цепи может служить реакция превращения  $V_2$ - в  $V_3$ -центры или пробой в поле излучения в результате накопления в кристалле пространственного заряда [21]. В пользу первого предположения говорит следующий факт. В  $KCl$  при такой поглощенной энергии в коротковолновой части спектра наблюдается при комнатной температуре суммарное поглощение, обусловленное  $V_2$ - и  $V_3$ -центрами (рис. 7). С увеличением поглощенной энергии поглощение  $V$ -полос растет и несколько смещается в область коротких длин волн. После достижения поглощенной энергии 7,1 кДж/г дальнейшее об-

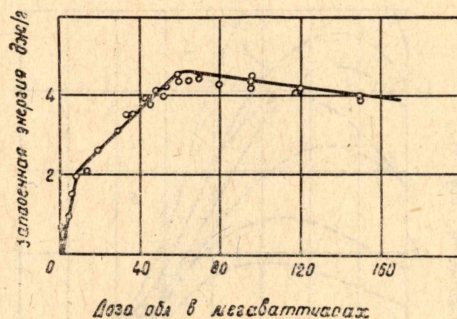


Рис. 6. Изменение запасенной энергии в кристаллах  $NaCl$  при реакторном облучении (температура  $90^\circ C$ )

лучение кристалла приводит к уменьшению поглощения в области  $V$ -полос и смещению максимума в область  $V_3$ -полосы.

Таким образом, с увеличением поглощенной энергии концентрация  $V_2$ - и  $V_3$ -центров вначале растет, затем уменьшается, и при поглощенной энергии  $\approx 9$  кДж/г в основном наблюдается  $V_3$ -центры. Уменьшение концентрации дырочных центров связано с тем, что при превращении  $V_2$ -  $V_3$ -центры выделяется около 1,3 эВ. Кроме того, при коагуляции  $F$ -центров в  $M$ -центры выделяется примерно 0,4 эВ [34]. При каждом акте превращения  $V_2 \rightarrow V_3$  и  $F \rightarrow M$  выделяется энергия 1,7 эВ, которая увеличивает эффективность ионизации центров окраски. Ионизованные  $F$ - и  $V$ -центры вследствие большой концентрации аннигилируют посредством рекомбинации. При рекомбинации электронно-дырочной пары выделяется около 8 эВ энергии, что вполне достаточно, чтобы разрушить 3—4 новых электронно-дырочных пар.

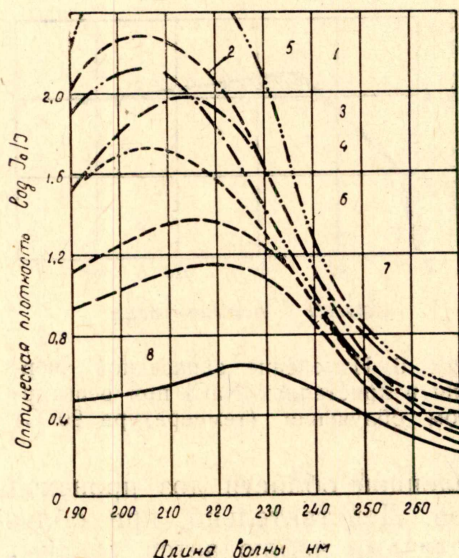


Рис. 7. Спектры поглощения дырочных центров окраски в кристаллах  $KCl$  (протоны 4,5 МэВ, интенсивность  $12,5 \cdot 10^{10}$  протон/см<sup>2</sup> · с, 1— $17,0 \cdot 10^3$ , 2— $14,2 \cdot 10^3$ , 3— $10,6 \cdot 10^3$ , 4— $8,9 \cdot 10^3$ , 5— $7,1 \cdot 10^3$ , 6— $5,3 \cdot 10^3$ , 7— $3,5 \cdot 10^3$ , 8— $1,8 \cdot 10^3$  Дж/г)

рочных парах  $F$ - и  $V_3$ -центров. С увеличением концентрации  $F$ - и  $V_3$ -центров становится эффективным их радиационной отжиг, с одной стороны, и коагуляция электронных центров в более сложные  $M$ -,  $R$ -,  $N$ -центры — с другой.

Первый процесс ведет к динамическому равновесию  $F$ -центров, второй будет давать вклад в запасенную энергию. Таким образом, при больших дозах существенный вклад в запасенную энергию будут вносить сложные электронные центры, но скорость накопления энергии при этом будет монотонно уменьшаться, так как

$$U_1 < U_2 < 2U_1; U_2 < U_3 < 3U_1 \text{ и т. д.},$$

где  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_3$  — энергия, запасаемая на  $F$ - и  $V_3$ -центрах,  $M$ - и  $V_3$ -центрах и  $R$ - и  $V_3$ -центрах соответственно. Как показано [9], при больших дозах сложные центры вносят около 20% запасенной энергии. С дальнейшим повышением дозы динамическое равновесие наступает и

С уменьшением концентрации центров окраски при их разрушении увеличивается среднее расстояние между ними. Это ведет к тому, что энергии, выделяющейся при рекомбинации, будет уже недостаточно для аннигиляции, так как большая часть энергии переходит в кинетическую энергию движения атомов и в конечном счете превращается в тепло. Реакция разрушения центров окраски прекращается, и в кристаллах  $KCl$  присутствуют только  $V_3$ -центры.

Таким образом, в кристаллах  $LiF$ ,  $NaCl$  и  $KCl$  существует определенная критическая концентрация  $F$ -центров. При этой концентрации энергии, выделившейся в результате радиационно-химической реакции  $V_2 \rightarrow V_3$ , будет достаточно для начала разрушения электронно-дырочных пар по цепной реакции.

Повторное увеличение запасенной энергии на третьей стадии будет происходить на электронно-ды-

для сложных центров окраски, рост накопления запасенной энергии прекращается.

Отсутствие максимума в скорости накопления запасенной энергии в каменной соли, КВг должно указывать на то, что в этих кристаллах не протекает реакция  $V_2 \rightarrow V_3$  или, если протекает, то энергии, выделившейся при этом, недостаточно для ионизации и дальнейшей аннигиляции  $F$ - и  $V$ -центров. Это может быть при отсутствии  $V_2$ - или  $V_3$ -центров при всех дозах облучения или в том случае, когда концентрация  $V_2$ -центров очень мала. Действительно, было показано [35], что в монокристаллах КВг образуются в основном  $V_3$ -центры. Следовательно, накопление запасенной энергии в КВг происходит по кривой с насыщением за счет  $F$ - и  $V_3$ -центров и более сложных электронных центров, подобно тому, как в кристаллах  $KCl$  и  $NaCl$  при повторном накоплении на третьей стадии.

При исследовании влияния дислокаций на образование  $V$ -центров [36] показано, что при их концентрации  $5 \cdot 10^6$  линий на  $см^2$  в кристаллах  $NaCl$  присутствуют при облучении в основном  $V_3$ -центры. В каменной соли плотность дислокаций была такого же порядка, то есть в этих кристаллах при облучении образуются также в основном  $V_3$ -центры. С одной стороны, преимущественное образование  $V_3$ -центров приведет к отсутствию максимума в зависимости накопления запасенной энергии от поглощенной энергии, как для КВг, с другой стороны, при возникновении  $V_3$ -центров уменьшается скорость накопления запасенной энергии по сравнению с  $NaCl$ , выращенным из расплава. Уменьшение скорости накопления запасенной энергии связано с тем, что энергия, запасаемая на одной электронно-дырочной паре при возникновении  $V_3$ -центров, меньше, чем при возникновении  $V_2$ -центров.

В кристаллах  $KJ$ , если даже максимум и имеется в кинетике накопления, то из-за малой величины запасенной энергии (она только несколько превышает предел чувствительности установки) его очень трудно заметить.

В большинстве работ, в которых исследовалось влияние интенсивности облучения на кинетику накопления центров окраски в щелочногалогенидных кристаллах, сравнивалось количество  $F$ -центров не при одной и той же поглощенной энергии, а при одном и том же времени облучения. Естественно, что при различных интенсивностях за одно и то же время кристалл получал различную дозу, а следовательно, в нем образовалось различное количество  $F$ -центров. При протонном облучении  $NaCl$  в работе [37] показано, что  $n_F \equiv J^{1,08}$  ( $J$  — интенсивность облучения,  $n_F$  — концентрация  $F$ -центров), то есть число  $F$ -центров практически не зависит от интенсивности облучения. Этим, возможно, объясняется то, что величина запасенной энергии в  $NaCl$  при комнатной температуре в исследуемом интервале интенсивностей определяется только поглощенной энергией.

При повышении температуры кристаллов в поле излучения ускоряются диффузионные процессы, что вызывает более интенсивную коагуляцию дефектов, поэтому как скорость накопления, так и величина запасенной энергии на первой стадии уменьшается. Кроме того, при увеличении температуры наряду с ионизацией центров окраски за счет энергии, выделяющейся в процессе превращения  $V_2 \rightarrow V_3$ , происходит тепловая ионизация центров окраски. Эти два процесса приводят к тому, что аннигиляция  $F$ - и  $V$ -центров начинается при меньшей критической концентрации и меньшей поглощенной энергии. Максимум в кинетике накопления запасенной энергии смещается с увеличением температуры в область меньшей поглощенной энергии.

Исследование запасенной энергии в щелочногалоидных кристаллах показало, что имеется закономерная связь в изменении свойств материалов под действием излучения от их энергии кристаллической решетки. В кристаллах с большей энергией решетки сохраняется после облучения больше дефектов, а следовательно, и изменение свойств более значительное, чем в кристаллах со слабой связью ионов в решетке.

#### § 4. Кинетика накопления запасенной энергии в щелочногалоидных кристаллах с примесями

Небольшие примеси  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Sr}^{++}$  (до 0,01 М%) в кристаллах  $\text{KCl}$  увеличивают скорость накопления  $F$ -центров как на первой, так и на второй стадии [38].

При увеличении примеси до 0,04—0,05 М% отмечается уменьшение скорости накопления  $F$ -центров на второй стадии. При введении примеси  $\text{Pb}^{++}$  в  $\text{KCl}$  наблюдается уменьшение скорости накопления  $F$ -центров на второй стадии по сравнению с кристаллом без примесей [24].

Введение примеси  $\text{Ca}^{++}$  в кристалл  $\text{NaCl}$  увеличивает скорость накопления энергии при относительно небольших дозах облучения (рис. 8). С увеличением дозы облучения в примесных кристаллах скорость накопления запасенной энергии уменьшается и после дозы

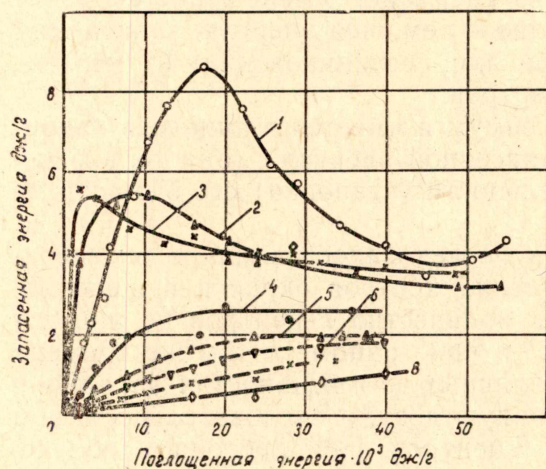


Рис. 8. Кинетика накопления запасенной энергии в кристаллах  $\text{NaCl}$  с примесью при облучении протонами 4,5 МэВ (1 —  $\text{NaCl}$  «чистый», 2 — 0,004 М%  $\text{CaCl}_2$ , 3 — 0,04 М%  $\text{CaCl}_2$ , 4 — 0,01 М%  $\text{PbCl}_2$ , 5 — 0,01 М%  $\text{AgI}$ , 6 — 0,25 М%  $\text{AgCl}$ , 7 — 0,5 М%  $\text{AgCl}$ , 8 — 0,01 М%  $\text{CdCl}_2$ )

в кристаллах с примесью будет меньше, чем в исходных. Это может быть обусловлено тем, что примеси, находящиеся на границах блоков, захватывая электрон, могут существенно уменьшать концентрацию центров окраски. Кроме того, примесь  $\text{Ca}^{++}$ , возможно, при больших дозах проявляет свои электронно-акцепторные свойства и захватывает электроны. Этот процесс может быть конкурирующим процессом с образованием  $F$ -центров.

При введении в  $\text{NaCl}$  примеси  $\text{Pb}^{++}$  и  $\text{Cd}^{++}$  запасенная энергия уменьшается во всей области доз (рис. 8).

12 кДж/г она равняется нулю. Так же, как в «чистых», в примесных кристаллах наблюдается максимум в зависимости запасенной энергии от дозы облучения. С увеличением количества примеси скорость накопления запасенной энергии в кристаллах с примесью увеличивается. Следовательно, эти исследования проводились в области малых концентраций примеси, когда еще скорость накопления  $F$ -центров увеличивается с увеличением дозы облучения.

При больших дозах облучения величина запасенной энергии меньше в кристаллах с примесью, чем в «чистых». Такая закономерность является следствием того, что величина запасенной энергии в основном определяется концентрацией электронно-дырочных центров. При больших дозах протонного облучения концентрация  $F$ -,  $M$ -,  $V$ -центров

Экспериментальные результаты исследования запасенной энергии в NaCl с примесью серебра (NaCl·Ag) показали, что величина запасенной энергии зависит от концентрации ионов Ag<sup>+</sup>. Из рис. 8 видно, что увеличение концентрации примеси приводит к уменьшению запасенной энергии при одной и той же дозе облучения.

Ч. Б. Лущик [39] показал, что ионы серебра, расположенные в узлах решетки, служат эффективными ловушками для электронов. Свободные дырки могут локализоваться на уровнях захвата основного вещества, образуя V<sub>2</sub>- и V<sub>3</sub>-центры, а на ионах Ag<sup>+</sup>, образуя V<sub>K</sub>-центры.

Значительные рекомбинационные потери имеют место в области тех температур, где создаются устойчивые V<sub>K</sub>-центры. Для NaCl·Ag эта температура 318°K, то есть это температура кристалла при облучении протонами с энергией 4,5 МэВ. При этой температуре свободные электроны рекомбинируют с дырками V<sub>K</sub>-центров [40].

Теоретическое рассмотрение этой проблемы привело к выводу, что в системе NaCl·Ag дырка локализуется не на ионе Ag<sup>+</sup>, а на ближайшем к нему ионе хлора [40]. Обычно примесные центры в щелочногалоидных кристаллах могут захватывать как электроны, так и дырки. Вследствие такой особенности в щелочногалоидных кристаллах рекомбинация электронов и дырок на примеси возможна как при рекомбинации электронов с локализованными дырками, так и при рекомбинации дырок с локализованными электронами.

Рекомбинация электронов и дырок на ионах Ag<sup>+</sup> приводит к уменьшению запасенной энергии. Кроме того, ионы Ag<sup>+</sup> являются конкурентами анионных вакансий в локализации электронов, что приводит к уменьшению концентрации F-центров и запасенной энергии.

В работе [41] показано, что в KCl, легированном серой Na<sub>2</sub>S, уменьшается концентрация катионных вакансий, то есть уменьшается число мест локализации дырок. В связи с этим увеличивается концентрация свободных дырок, и будет обеспечен процесс разрушения дефектов за счет рекомбинации дырок и электронов F-центров. Следствием этого является меньшая чувствительность к радиационному окрашиванию KCl·S по сравнению с «чистым» KCl.

Аналогичный результат получен при исследовании запасенной энергии в NaCl и NaCl·S. Из рис. 9 видно, что с увеличением концентрации примеси S<sup>2-</sup> изменяется кинетика процесса запасания энергии, следовательно, изменяется концентрация радиационных дефектов при одной и той же поглощенной энергии.

Чем больше примесей, тем ближе лежат друг к другу кривые изменения запасенной энергии в NaCl·S и каменной соли. Структура решетки каменной соли в результате длительного отдыха в условиях залегания оказывается более совершенной, менее нарушенной примесями, чем решетки синтетических кристаллов NaCl.

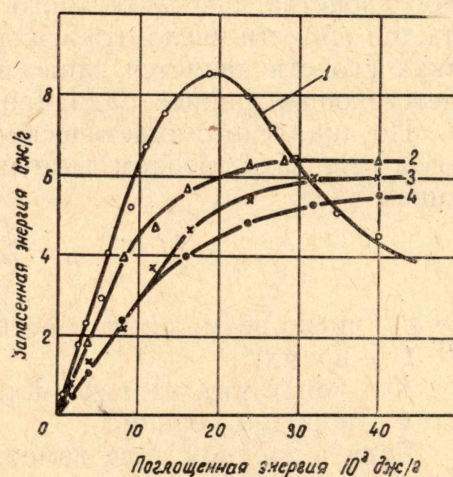


Рис. 9. Кинетика накопления запасенной энергии в кристаллах NaCl с примесью серы при облучении протонами (1 — NaCl «чистый», 2 — NaCl·S (0,098 М%), 3 — NaCl·S (0,17 М%), 4 — каменная соль)

В каменной соли примесь в основном концентрируется на блоках мозаики. Так как легированные кристаллы содержат примесь кальция в виде загрязнения и специально вводимую примесь серы, то, видимо, здесь происходит нейтрализация одной примеси другой и тем самым активность примеси в процессе разрушения генерируемых дефектов уменьшается. В процессе выращивания кристаллов возможно образование соединения CaS, тогда кристалл будет частично очищаться от CaCl<sub>2</sub>. При определенной концентрации серы (0,17%) кинетика запасания энергии в NaCl · S оказывается аналогичной кинетике запасания энергии в каменной соли до поглощения зоны энергии  $12 \cdot 10^3$  Дж/г. При больших дозах отклонение, возможно, обусловлено тем, что в решетке NaCl · S, кроме ионов Ca<sup>++</sup>, содержится значительное количество других примесей, которые оказывают существенное влияние на величину запасенной энергии.

Проведенные исследования легированных кристаллов позволяют заключить, что примесь изменяет кинетику накопления запасенной энергии при больших поглощенных энергиях. Регулируя количество примеси, можно изменить скорость накопления запасенной энергии в кристаллах и получить устойчивые к радиационному воздействию материалы.

### § 5. Выделение запасенной энергии при термическом отжиге радиационных дефектов

Дефекты, возникающие в результате облучения, в кристалле при достаточно высокой температуре могут перемещаться. Таким образом, возникшее радиационное нарушение может перестраиваться, изменяться и, в конце концов, полностью исчезнуть (происходит отжиг дефектов). Так как энергия активации для движения дефектов различна, то, следовательно, эти дефекты отжигаются в различных температурных интервалах. Поэтому можно, используя температурный ход изменения какого-либо свойства чувствительного к дефектам данного типа, оценить для каждой области число отжигающихся дефектов данного вида. Одним из таких свойств является запасенная энергия, величина которой определяется концентрацией радиационных дефектов.

По аналогии с кинетическими процессами в газах и растворах процессы отжига в твердом теле можно описать дифференциальным уравнением вида

$$-\left(\frac{dq}{dt}\right) = Kq^x, \quad (1)$$

где  $q$  — число возможных кинетических процессов;

$t$  — время;

$K$  — константа, характеристический коэффициент;

$x$  — порядок реакции.

Если в твердом теле измеряется изменение концентрации каких-то дефектов  $n_i$  при отжиге, то число возможных кинетических процессов  $q$  будет пропорционально  $n_i$ , а именно,  $q = \sigma n_i$  ( $\sigma$  — сечение захвата дефекта атомом или сечение аннигиляции). Тогда основное дифференциальное уравнение запишется в виде

$$-\frac{dn_i}{dt} = Kn_i^x \sigma^{x-1}. \quad (2)$$

Характеристический кинетический коэффициент по уравнению Аррениуса зависит от температуры по экспоненциальному закону

$$K = A \cdot e^{-E_a/kT}, \quad (3)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель, который зависит для твердого тела от частоты перескоков дефектов  $\nu$  и распределения стоков  $\gamma$  (порядка единицы [41]),  $A = \nu/\gamma$ ;

$E_a$  — энергия или теплота активации;

$T$  — абсолютная температура;

$k$  — постоянная Больцмана.

Тогда уравнение (3) можно записать, как

$$-\frac{dn_i}{dt} = n_i^x (\sigma^{x-1} \nu/\gamma) e^{-E_a/kT}. \quad (4)$$

Если нагрев образцов производить с постоянной скоростью  $\alpha = T/t$ , то уравнение (4) можно решить следующим образом.

Принимая  $n_{i0}$  за концентрацию дефектов в начале отжига,  $n_i$  — в момент времени  $t$  и произведя замену

$$f_i = n_i/n_{i0},$$

$$y = kT/E_a,$$

$$\beta = [(n_{i0} \sigma)^{x-1} \cdot \nu E_a / k \alpha \gamma],$$

находим, что

$$\frac{df}{dy} = -\beta f \exp(-1/y) \quad (5)$$

или

$$\int_1^{f_i} \frac{df}{f^x} = -\beta \int_0^y \exp(-1/y) dy. \quad (6)$$

Как показали эксперименты, в щелочногалоидных кристаллах  $x=1$ , поэтому решение получим в виде

$$\ln f_i = -\beta [ye^{-1/y} + Ei(-1/y)]. \quad (7)$$

Здесь  $Ei(-1/y)$  — интегральная показательная функция. Так как обычно  $1/y = E_a/kT \gg 1$ , то с большой точностью можно записать [43]

$$Ei(-1/y) \approx e^{-1/y}(y^2 - y) \quad (8)$$

и

$$f_i = \exp(-\beta y^2 e^{-1/y}). \quad (9)$$

Уравнение (9) выражает зависимость приведенной концентрации дефектов от приведенной температуры. Как указывалось выше, запасенная энергия пропорциональна концентрации дефектов, поэтому (9) можно записать

$$U/U_0 = \exp(-\beta y^2 e^{-1/y}), \quad (10)$$

где  $U$  — запасенная энергия в данный момент времени;

$U_0$  — в начале отжига.

Уравнение (10) показывает зависимость изменения запасенной энергии от приведенной температуры, которая связана с энергией активации какого-либо развивающегося процесса превращения радиационных дефектов. Следует различать три основных фактора процесса.

1. Температура, при которой наблюдается резкое возрастание скорости выделения запасенной энергии. Скорость этого процесса находим, дифференцируя уравнение (10)

$$d(U/U_0)/dy = -\beta \exp(\beta y^2 e^{-1/y}) e^{-1/y}. \quad (11)$$

Температурное положение максимальной скорости выделения энергии определяется из решения уравнения

$$\beta y_{\max}^2 e^{-1/y_{\max}} = 1,$$



где  $y_{\max}$  — значение приведенной температуры при максимальной скорости выделения энергии, которое с ошибкой 2—3% равно  $y_{\max} = (\ln\beta - 2\ln\ln\beta)^{-1}$ .

С температурным положением максимума связана энергия активации для движения дефектов [42]

$$E_a = [d(U/U_0)/dy]_{\max} kT_{\max}^2 / 0,391 (U_f/U_0)_{\max},$$

где  $[d(U/U_0)/dy]_{\max}$  — скорость выделения энергии в максимуме;  
 $(U_f/U_0)_{\max}$  — общая запасенная энергия, выделившаяся в максимуме.

2. Вторым фактором, влияющим на процесс выделения энергии, является порядок процесса отжига радиационных дефектов.

3. Общая величина уменьшения запасенной энергии, наблюдаемая в результате разрушения ее дефектов на той или иной стадии отжига.

Сопоставление всех факторов разрушения дефектов может дать правильное представление о сложных процессах, происходящих при отжиге.

Большинство работ по исследованию процесса выделения энергии при термическом отжиге радиационных дефектов было проведено на кристаллах NaCl. Кобаяси [6] исследовал методом дифференциально-термического анализа выделение запасенной энергии в кристаллах NaCl, облученных протонами с энергией 350 МэВ. В его опытах для предотвращения нагревания образцов, кристаллодержатель охлаждался водой. При скорости нагрева 2°C/мин Кобаяси получил спектр выделения запасенной энергии, который имеет три стадии отжига: (первая — от комнатной до 150°C, вторая — от 150 до 250°C с максимумом 202°C и третья от 250°C до 400°C с небольшим максимумом при 310°C.

Автор [6] считал, что первая стадия отжига до 150°C обусловлена коагуляцией F-центров в более сложные (M-, N-центры) и рекомбинацией дефектов Френкеля. Этот вывод сделан на основе сопоставления данных по запасенной энергии с термическим обесцвечиванием кристалла NaCl, облученного дозой  $8 \cdot 10^{14}$  протон/см<sup>2</sup>. При этой дозе облучения общая концентрация F-центров по данным Кобаяси составляла  $4 \cdot 10^{18}$  см<sup>3</sup> и практически мало изменялась до 150°C. Но если предположить, что все F-центры превращаются в M-центры, то выделится около 0,12 Дж/г. Эта величина на порядок меньше фактически полученного значения (3 Дж/г) и рассчитана из условия, что при превращении  $2F \rightarrow M$  выделяется 0,4 эВ [34]. Образование дефектов Френкеля в NaCl маловероятно. Кроме того, если на одной электронно-дырочной паре запасается  $\approx 8$  эВ, то при концентрации F-центров  $4 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> общая величина запасенной энергии в NaCl будет составлять 2,7 Дж/г, то есть в три раза меньше фактически полученной (9,1 Дж/г). По-видимому, сравнение отжига двух образцов, имеющих разную начальную концентрацию дефектов, недостаточно убедительно. По мнению Кобаяси, в области 150—250°C энергия выделяется в основном за счет разрушения F-центров и на третьей стадии за счет аннигиляции и диссоциации агрегатов.

В работе [44] изучалось выделение энергии в NaCl, облученном  $\gamma$ -лучами (Co<sup>60</sup>), получен двухстадийный характер отжига запасенной энергии. Это связывается с двумя типами F-центров. На первой стадии выделение энергии происходит при разрушении F-центров, образовавшихся на вакансиях, генерируемых излучением, на второй — на дорадиационных вакансиях. С этим трудно согласиться, так как, с одной стороны, запасенная энергия F-центров, образованных на дорадиационных вакансиях, очень мала ( $\approx 0,12$  Дж/г) и лежит за пределами чувствительности применяемой установки, с другой стороны, эти F-центры термиче-

ски менее устойчивы [45], то есть их разрушение должно происходить при температурах ниже, чем разрушение  $F$ -центров, образованных на генерируемых излучением анионных вакансиях.

Более детальное изучение выделения запасенной энергии в  $\text{NaCl}$  было сделано в работах [46, 47]. Отжиг кристаллов производился со скоростью  $0,6^\circ\text{C}/\text{мин}$  в печи особой конструкции. Запасенная энергия определялась методом растворения [48]. Партия образцов облучалась одной и той же дозой протонов с энергией  $4,5 \text{ МэВ}$  ( $9 \cdot 10^{14}$  протон/ $\text{см}^2$ ) и электронов с энергией  $1,2 \text{ МэВ}$  ( $9 \cdot 10^{15}$  электрон/ $\text{см}^2$ ). Температура образцов в поле излучения не превышала  $30^\circ\text{C}$ .

До начала отжига часть облученных кристаллов растворялась для измерения начальной величины запасенной энергии  $U_0$ , остальные кристаллы помещались в печь, и через  $5\text{--}10^\circ\text{C}$  несколько образцов извлекались, и методом растворения определялась оставшаяся часть запасенной энергии ( $U$ ). Получаемая зависимость относительного изменения запасенной энергии от температуры представлена на рис. 10. Дифференцируя зависимость  $U/U_0 = f(T)$ , находим спектр выделения запасенной энергии от температуры отжига.

Исследование проводилось в области температур от комнатной до  $250^\circ\text{C}$ . Выше  $250^\circ\text{C}$  кристаллы  $\text{NaCl}$  полностью обесцвечивались. При этом запасенная энергия равнялась нулю. Приведенный спектр выделения запасенной энергии свидетельствует о четырехстадийном характере процесса отжига радиационных дефектов в кристаллах  $\text{NaCl}$ : первая стадия — от комнатной температуры до  $90^\circ\text{C}$  с максимумом при  $66^\circ\text{C}$ ; вторая — от  $90$  до  $130^\circ\text{C}$  с максимумом при  $115^\circ\text{C}$ ; третья — от  $130$  до  $200^\circ\text{C}$  с максимумом при  $125^\circ\text{C}$  и, наконец, четвертая — от  $200$  до  $250^\circ\text{C}$  с максимумом при  $215^\circ\text{C}$ . Пик четвертой стадии слабо разрешается.

Для определения типов дефектов, обуславливающих выделения запасенной энергии в каждой из стадий, изучалось разрушение центров окраски. По мере нагревания образца в нем происходят сложные процессы образования и распада комплексов дефектов, что ведет в исчезновению одних полос поглощения и появлению других. На рис. 10 представлено изменение максимума полос поглощения в зависимости от температуры отжига.

В области температур  $25\text{--}90^\circ\text{C}$  наблюдается разрушение  $M$ - и  $V$ -центров, причем максимальная скорость разрушения этих дефектов совпадает с максимальной скоростью выделения запасенной энергии. Этот факт позволяет сделать вывод, согласно которому за первую стадию выделе-

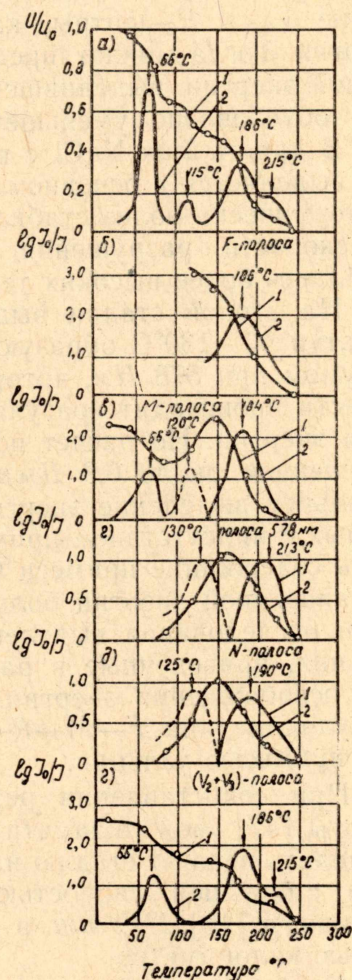


Рис. 10. Выделение запасенной энергии (а) и отжиг полос поглощения (б, в, г, д, е) в кристаллах  $\text{NaCl}$ : 1 — изменение запасенной энергии и максимума полос поглощения от температуры отжига; 2 — скорость изменения запасенной энергии и максимума полос поглощения (— — скорость образования, — — — скорость разрушения)

ния энергии ответственны процессы распада и аннигиляции  $M$ - и  $V$ -центров. Так как в  $\text{NaCl}$  разделить  $V_2$ - или  $V_3$ -центры при комнатной температуре невозможно, то для выяснения вопроса — с каким из дырочных центров  $V_2$ - или  $V_3$ -центром рекомбинирует  $M$ -центр — в  $\text{NaCl}$  была введена примесь кальция. Запасенная энергия, выделившаяся на первой стадии в примесных кристаллах  $\text{NaCl}$ , будет меньше, чем в «чистых».

При облучении кристаллов  $\text{NaCl}$  с примесью кальция наблюдается преимущественное образование  $V_3$ -центров [35].

На первой стадии выделения энергии происходит рекомбинация  $M$ -центров с  $V_2$ - и  $V_3$ -центрами, кроме того, может происходить превращение  $V_2$ - в  $V_3$ -центры, как уже указывалось, при этом выделяется энергия. Тогда можно предположить, что уменьшение количества запасенной энергии, выделившейся на первой стадии в примесных кристаллах, обусловлено уменьшением концентрации  $V_2$ -центров.

В кристаллах  $\text{NaCl}$  с примесью на первой стадии запасенная энергия выделяется в основном при рекомбинации  $M$ - и  $V_3$ -центров.  $V_3$ -центры термически более стабильны, чем  $V_2$ -центры [49]. Поэтому максимумы скорости разрушения  $M$ -центров и выделения энергии сдвинуты в область более высоких температур.

На второй стадии выделения запасенной энергии в области температур  $90\text{—}130^\circ\text{C}$  образуются  $M$ -,  $N$ -центры, появляется полоса с максимумом при  $578\text{ Нм}$ , которая состоит из  $R_1$ - и  $R_2$ -центров [46]. В этой области происходит коагуляция типа  $F \rightarrow M \rightarrow R \rightarrow N$  и т. д. с освобождением энергии. Но расчет показывает, что этот процесс сопровождается выделением около  $0,3\text{ Дж/г}$ , фактически же выделяется  $0,8\text{ Дж/г}$ . Дополнительное выделение энергии обусловлено разрушением дефектов, связанных с присутствием примеси кальция. Действительно, если повышать содержание примеси  $\text{Ca}^{++}$  в  $\text{NaCl}$ , то на второй стадии выделяется запасенной энергии больше, чем в «чистом»  $\text{NaCl}$ . Это подтверждают и исследования выделения запасенной энергии в  $\text{NaCl}$  с примесью кальция, приведенные в работах [19, 50]. Следовательно, вторая стадия освобождения энергии, по-видимому, обусловлена как реакцией коагуляции типа  $F \rightarrow M \rightarrow R \rightarrow N$ , так и наличием дефектов, обусловленных примесью кальция.

При сопоставлении результатов работ [6, 18, 19], с результатами работы [47] можно заметить, что авторы работ [6, 18, 26] не могли разделить первую стадию на две, полученные в [47]. Это, вероятно, связано с большей скоростью нагревания образцов (например, в [6]  $2^\circ\text{C/мин}$ , в [18]  $2^\circ\text{C/мин}$ , в [19]  $5^\circ\text{C/мин}$ ) и недостаточной чувствительностью калориметра.

В области температур  $130\text{—}200^\circ\text{C}$  наблюдается интенсивное разрушение электронных и дырочных центров, что сопровождается выделением наибольшего количества энергии с максимумом при  $186^\circ\text{C}$ . Полученные данные [47] хорошо согласуются с результатами исследования, приведенными в работах [6, 18, 19].

В области  $200\text{—}250^\circ\text{C}$  происходит разрушение дефектов, обуславливающих поглощение в области полосы  $578\text{ Нм}$  без дальнейшей трансформации, кристалл полностью обесцвечивается, при этом выделяется оставшаяся часть запасенной энергии с максимумом при  $215^\circ\text{C}$ .

Температурные положения максимумов выделения запасенной энергии в кристаллах  $\text{NaCl}$  не совпадают между собой, по данным различных авторов. Можно предположить, что это обусловлено различной температурой образцов в поле излучения, различной начальной плотностью радиационных дефектов, предысторией кристалла, наличием и

распределением примеси, а также различной скоростью нагрева образцов при их отжиге.

В KCl после облучения протонами 4,5 МэВ при скорости нагревания 0,6°С/мин наблюдается выделение запасенной энергии с максимумами при 65°С, 160°С и 210°С, что обусловлено соответственно аннигиляцией М- и V-центров, разрушением электронных и дырочных центров и разрушением полосы при 710 Нм.

Сравнение спектров выделения запасенной энергии в NaCl и KCl подтверждает положение о зависимости термической устойчивости дефектов от энергии решетки, то есть чем меньше энергия решетки, тем меньше термическая устойчивость дефектов. Поэтому в KCl и происходит смещение пиков в области более низких температур.

Исследование запасенной энергии в ряду фторидов щелочноземельных металлов проводилось на кристаллах, выращенных по методу Скотбаргера. Кристаллы облучались в реакторе ИРТ-2000 смешанным потоком (быстрые и тепловые нейтроны и  $\gamma$ -лучи). Поток тепловых нейтронов в месте облучения составил  $16 \cdot 10^{13}$  нейтронов/см<sup>2</sup>с;  $\gamma$ -облучение проводилось на источнике Co<sup>60</sup> с интенсивностью 450 протон/с; источником рентгеновских лучей служила установка РУП-200 (напряжение 200 кВ, ток 20 мА). Запасенная энергия измерялась методом дифференциально-термического анализа. На рис. 11 приведены спектры выделения запасенной энергии в кристаллах CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub>, подвергнутых  $\gamma$ -облучению поглощенной дозой  $6,25 \cdot 10^7$  рад. Как видно из рис. 11, для фторидов щелочноземельных металлов наблюдается также зависимость запасенной энергии от энергии решетки. При одинаковой поглощенной энергии в материале с большей энергией решетки сохраняется энергии больше. Аналогичная зависимость наблюдается при облучении в реакторе и рентгеновском облучении.

Максимумы пиков выделения запасенной энергии в CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub> при различных видах облучения находятся при различных температурах (табл. 3).

При переходе от BaF<sub>2</sub> к CaF<sub>2</sub>, то есть по мере увеличения энергии решетки соединения происходит смещение максимумов пиков в область более высоких температур при всех видах облучения. Это обстоятельство свидетельствует о том, что дефекты, наведенные облучением, являются термически более устойчивыми в материале с большей энергией решетки CaF<sub>2</sub>, то есть наблюдается аналогия со щелочногалогенидными кристаллами.

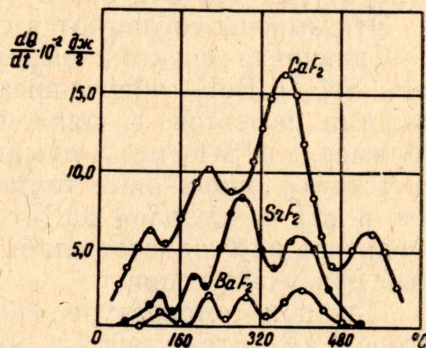


Рис. 11. Выделения запасенной энергии во фторидах щелочноземельных металлов

Таблица 3

Температуры максимумов пиков выделения запасенной энергии в кристаллах CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub>, облученных различными видами излучений

Материал	Температуры максимумов пиков выделения энергии, °С													
	рентгеновские лучи			γ-лучи			реактор							
CaF <sub>2</sub>	120	130	220	310	100	220	—	360	520	180	210	300	380	520
SrF <sub>2</sub>	100	130	200	280	120	200	280	400	500	90	200	280	380	500
BaF <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	120	200	280	400	50	130	200	270	400

Сравнивая спектры выделения запасенной энергии кристаллов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , облученных рентгеновскими и  $\gamma$ -лучами, можно заключить, что пики в низкотемпературной области (до  $300^\circ\text{C}$ ) имеют максимумы при одинаковых температурах, при действии электромагнитного излучения образуются аналогичные дефекты в этой области. В области температур выше  $300^\circ\text{C}$  в  $\text{SrF}_2$ , облученном рентгеновскими лучами, отсутствует пик при температуре  $400^\circ\text{C}$ , а в  $\text{CaF}_2$  — пик при  $520^\circ\text{C}$ . Интенсивен пик при температуре  $360^\circ\text{C}$  в облученном  $\gamma$ -лучами  $\text{CaF}_2$ , слабоинтенсивен при облучении рентгеновскими лучами и имеет максимум при  $310^\circ\text{C}$ . Пики в области температур до  $220^\circ\text{C}$  имеют примерно одинаковую интенсивность в кристаллах одного и того же состава.

Вышеизложенные результаты можно объяснить следующим образом.

При облучении рентгеновскими лучами (поглощенная доза мала) вклад в запасенную энергию вносят дефекты, образуемые излучением на уже имеющиеся в кристалле до облучения нарушения структуры. Поскольку эти дефекты образуются с минимальными затратами энергии, их разрушение происходит также легко. Эти дефекты, по-видимому, и определяют пики в запасенной энергии при температурах до  $220^\circ\text{C}$ .

Структурные нарушения при облучении рентгеновскими лучами незначительны, что и обуславливает слабые пики в спектре выделения энергии в  $\text{CaF}_2$  при температуре  $310^\circ\text{C}$  и в  $\text{SrF}_2$  — при  $280^\circ\text{C}$  и отсутствие пиков в высокотемпературной области. Облучение же  $\gamma$ -лучами (большие поглощенные дозы) сопровождается появлением, по-видимому, новых дефектов; в  $\text{CaF}_2$  наблюдается пик при температуре  $520^\circ\text{C}$  и сильный пик при  $360^\circ\text{C}$ . В  $\text{SrF}_2$  также появляются два пика — при температурах  $400^\circ\text{C}$  и  $500^\circ\text{C}$  (рис. 11).

Эти выводы согласуются с результатами работ [51, 52].

Сравнивая спектры выделения запасенной энергии в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , облученных  $\gamma$ -лучами и в реакторе, можно судить об аналогии дефектов, создаваемых различными видами излучений. Так, например, для  $\text{SrF}_2$  максимумам пиков выделения запасенной энергии соответствуют одинаковые температуры (табл. 3). То же самое справедливо и для кристаллов  $\text{BaF}_2$  с той лишь разницей, что при облучении в реакторе наблюдается слабый пик при температуре  $50^\circ\text{C}$ , не наблюдаемый при  $\gamma$ -облучении.

Пик при температуре  $300^\circ\text{C}$ , наблюдаемый для облученного в реакторе  $\text{CaF}_2$ , отсутствует в облученном  $\gamma$ -лучами, но наблюдается для рентгеновских лучей (табл. 3). Следует заметить, что если для  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  температуры максимумов пиков совпадают при облучении  $\gamma$ -лучами и в реакторе, то в  $\text{CaF}_2$  при облучении в реакторе пики в интервале температур до  $400^\circ\text{C}$  сдвинутся в область более высоких температур, чем в случае облучения  $\gamma$ -лучами (табл. 3). Объяснить это смещение пиков пока не представляется возможным.

Исследования запасенной энергии в сочетании с другими исследованиями (оптического поглощения, термовысвечивания) позволяют высказать некоторые предположения относительно природы дефектов, ответственных за запасенную энергию.

Исследовался вопрос, на каких дефектах запасается энергия в облученных соединениях фторидов щелочноземельных металлов. С этой целью по спектру поглощения кристалла  $\text{CaF}_2$ , облученного  $\gamma$ -лучами, была рассчитана концентрация центров окраски, ответственных за поглощение в области длин волн  $220$ — $1100$   $\text{нм}$ . Для наблюдаемых полос поглощения ( $225$ ,  $335$ ,  $400$  и  $580$   $\text{нм}$ ) концентрация находилась по формуле Смакулы в предположении, что для всех полос сила осциллятора равна единице. Суммарная концентрация центров окраски была

равна  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Запасенная энергия для этого случая равна  $2 \cdot 10^{19} \text{ эВ}$ . Если считать ответственными за запасенную энергию в  $\text{CaF}_2$  простые центры (типа  $F$ -центров в щелочногалоидных кристаллах), то их концентрация будет  $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (предполагается, что энергия такого центра не превосходит ширины запрещенной зоны  $\text{CaF}_2$ , то есть  $13,5 \text{ эВ}$ ).

Как видно, концентрации центров окраски, определенных оптическим способом и приблизительным расчетом, исходя из величины запасенной энергии, не совпадают. Это позволяет сделать следующие предположения.

1. Запасание энергии в кристаллах щелочноземельных фторидов происходит не только на простых, но и на сложных центрах окраски (возможно, коагулятах).

2. Запасание энергии происходит не только на дефектах, определяемых оптическим способом в интервале длин волн  $220\text{--}1100 \text{ Нм}$ , но и на дефектах другого типа.

При нагревании облученных кристаллов  $\text{CaF}_2$  обнаружено четыре пика на кривой термолюминесценции в области температур от комнатных до  $360^\circ\text{C}$ . В этой области температур разрушаются дефекты, обуславливающие полосы поглощения при  $225, 335, 400$  и  $560 \text{ Нм}$ .

Поскольку термолюминесценция кристаллов обусловлена разрушением электронно-дырочных центров, можно предположить, что полосы поглощения при  $225, 335, 400$  и  $560 \text{ Нм}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  обусловлены электронными и дырочными центрами. Соответственно также запасается энергия при облучении.

Нагревание кристаллов  $\text{CaF}_2$  в области температур  $360\text{--}550^\circ\text{C}$  не сопровождается люминесценцией. Это дает основание предположить, что пики выделения запасенной энергии при температурах  $360$  и  $520^\circ\text{C}$  обусловлены другими дефектами, но только не электронно-дырочного типа.

## Выводы

1. В ионных кристаллах в основном энергия запасается на электронно-дырочных центрах. Запасенная энергия на одном  $F$ -агрегатном центре больше, чем на одном  $F$ -центре. При больших дозах облучения около  $20\%$  всей запасенной энергии приходится на сложные центры окраски. В этой области доз уменьшается скорость накопления энергии.

2. Образование  $F$ -кратных и  $V_3$ -центров термодинамически более выгодно, так как сопровождается уменьшением свободной энергии облученного кристалла.

3. По характеру изменения запасенной энергии в зависимости от поглощенной щелочногалоидные кристаллы можно разделить на две группы. В кристаллах  $\text{KBr}$ ,  $\text{KJ}$  и каменной соли накопление запасенной энергии происходит в две стадии. На первой стадии энергия в основном запасается на  $F$ - и  $V$ -центрах. Процессы коагуляции  $F$ -центров обуславливают вторую стадию. В кристаллах  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  изменение запасенной энергии от поглощенной проходит через максимум. Уменьшение скорости накопления запасенной энергии при больших значениях поглощенной энергии обусловлено аннигиляцией  $F$ - и  $V$ -центров в результате выделения энергии за счет реакции  $V_2 \rightarrow V_3$ -центры.

4. Вид кривой накопления запасенной энергии в  $\text{NaCl}$  зависит от исходной плотности дислокаций, типа и концентрации примеси. Скорость накопления запасенной энергии меньше в кристаллах с большей плотностью дислокаций. Примесь кальция в  $\text{NaCl}$  увеличивает скорость накопления запасенной энергии на первой стадии и подавляет вторую. Введение в щелочногалоидные кристаллы примесей свинца, кадмия, серебра и серы уменьшает скорость накопления запасенной энергии на

первой и второй стадиях. В примесных кристаллах максимальное значение величины запасенной энергии меньше, чем в некоторых «чистых».

5. С повышением температуры облучаемых образцов величина запасенной энергии уменьшается.

6. При всех видах облучения в сравнимых условиях запасенная энергия в ионных кристаллах тем больше, чем больше энергия решетки кристалла. С увеличением энергии решетки термическая устойчивость дефектов увеличивается.

7. Выделение запасенной энергии в ионных кристаллах происходит в несколько стадий. В щелочногалогидных кристаллах выделяется запасенная энергия при распаде электронно-дырочных центров. В  $\text{CaF}_2$  полосы поглощения, лежащие при длинах волн 225, 335, 400 и 560  $\text{nm}$ , обусловлены электронно-дырочными центрами, с распадом которых связано выделение энергии в области температур от комнатной до  $360^\circ\text{C}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Dreufus, A. S. Nowick. J. Appl. Phys. Supl., **33**, 1, 1962.
2. Suresh Chandra et al. Phys. Rev., **144**, 2, (1966).
3. А. Х. Коттрэн. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М., 1958.
4. Y. Sata, T. Noka no. J. Phys. Soc. Japan, **20**, 1 (1965).
5. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская [и др.]. «Изв. ТПИ». Т. 170, (1969), стр. 8.
6. K. Kobayashi. Phys. Rev., **102**, 348 (1956); **107**, 41 (1959).
7. F. T. Phelps, E. Pearlstein. Phys. Rev., **128**, 4 (1962).
8. N. F. Mott, M. J. Gittleton. Trans. Farad. Soc., **34**, 485 (1938).
9. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина, А. П. Арьянов. Тезисы межвузовской конференции по вопросам радиационной физики. Томск (1967), стр. 63.
10. Э. А. Андроникашвили, Н. Г. Политов, М. Ш. Гития. В сб. «Действия ядерных излучений на материалы». Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 277.
11. Е. К. Завадовская, Е. М. Головчанский, А. В. Кузьмина, В. Г. Вахромеев. В сб. «Радиационная физика неметаллических кристаллов». Изд. «Наукова физика», Киев, 1965, стр. 300.
12. Е. М. Головчанский, А. В. Кузьмина. Тезисы межвузовской конференции по вопросам радиационной физики. Изд. ТГУ, Томск, 1967, стр. 44.
13. Э. М. Брицке, А. Ф. Капустинский и др. Термические константы неорганических веществ. Изд. АН СССР М.—Л., 1949.
14. В. М. Лисицын. Диссертация, Томск, 1967.
15. A. S. Nowick. Phys. Rev., **111**, 16 (1958).
16. H. Rebin, C. C. Klicik. Phys. Rev., **117**, 934 (1960).
17. A. Smakula. Z. Phys., **59**, 603 (1930).
18. А. В. Кузьмина. Диссертация. Томск, 1964.
19. M. Vunch, E. Pearlstein. Phys. Rev., **157**, 4 (1969).
20. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина. Запасенная энергия в щелочногалогидных соединениях. Изд. ТГУ. Томск, 1969.
21. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, Е. М. Головчанский. Материалы VI коорд. совещания «Радиационная физика неметаллических кристаллов». Т. 3, ч. 3, «Наукова думка». Киев.
22. Е. К. Завадовская, Е. М. Головчанский, В. В. Борисовский. Изв. вузов СССР, «Физика», № 6 (1971).
23. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина. ФТТ, **6**, 3348 (1964).
24. А. П. Арьянов. Диссертация. Томск, 1968.
25. Н. М. Тимошенко. В сб. «Радиационная физика неметаллических кристаллов». Изд. «Наукова физика», Киев, 1967, стр. 305.
26. N. Heppen. Z. ang. Phys., **15**, 1 (1963).
27. А. А. Воробьев. Центры окраски в щелочногалогидных кристаллах. Изд. ТГУ, Томск, 1968.
28. П. Л. Пратт. Вакансии и точечные дефекты. Metallurgizdat, М., 1961.
29. F. E. Williams. Phys. Rev., **126**, 70 (1962).
30. Д. И. Вайсбурд, И. Я. Мелик-Гайказян. Теоретическая и экспериментальная химия. **1**, 2 (1965).
31. Н. Г. Политов, М. Г. Абрамишвили. В сб. «Радиационная физика неметаллических кристаллов». Изд. «Наукова физика», Киев, 1967, стр. 275.
32. F. Fischer. Z. Phys., **154**, 534 (1959).
33. Э. А. Андроникашвили, И. Г. Политов, А. Ф. Ворожейкина. В сб. «Действия ядерных излучений на материалы». Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 274.

34. A. Kusuki, O. Akizo. Z. Phys. Soc. Japan, **21**, 2197 (1966).
  35. В. М. Лисицын. «Оптика и спектроскопия», **22**, 1, 86 (1967).
  36. П. С. Богдановичи др. Укр. физ. журнал, **XI**, 8 (1966)
  37. Д. И. Вайсбурд, И. Я. Мелик-Гайказян. «Изв. ТПИ». Т. 138 (1965).
  38. W. A. Sibley, E. Sander и др. Phys. Rev., **128**, 540 (1962); **136**, 537 A (1964), **139**, 1328 A (1965), **129**, 1578 (1963), **138**, 893 A (1965).
  39. Ч. Б. Лушик. Труды ИФА АН ЭССР, № 3, 3 (1955).
  40. Кристофель. Труды ИФА АН ЭССР, **32**, 117 (1966).
  41. И. Я. Мелик-Гайказян, А. И. Рощина, М. И. Игнатьева. ФТТ, т. 7, 3465 (1965).
  42. A. V. Granato, T. G. Nilan. Phys. Rev., **134** A, 1248 A (1965).
  43. Dienes G. J. Phys. Rev., **91**, 1283 (1953).
  44. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина. Изв. вузов. «Физика», **1** (1965).
  45. P. V. Mitchell, D. A. Wiegand, R. Smoluchowski. Phys. Rev., **117**, 442 (1960); **121**, 484 (1961).
  46. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, Е. М. Головчанский, А. В. Кузьмина [и др.]. «Изв. ТПИ», т. 170, 8 (1969).
  47. Е. К. Завадовская, Е. М. Головчанский, В. В. Борисовский. Изв. вузов. «Физика», **8**, 12 (1970).
  48. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина, Е. М. Головчанский. ПТЭ, **5** (1966).
  49. H. Dorendorf. Z. f. Phys., **129**, 317 (1951).
  50. Trnka, Czechsl., Journ. Phys., **8** (1958).
  51. F. K. Fong, J. Chem. Phys. **14**, 9, 529 (1962).
  52. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, К. М. Тимошенко. «Изв. ТПИ», Т. 169, 39 (1968).
-