

РАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ И РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

А. А. ВОРОБЬЕВ

Введение

По причине все более возрастающего практического применения щелочно-галоидных кристаллов в последние годы значительно увеличился объем научных исследований по действию излучений на свойства кристаллов и физического описания процессов при облучении.

Ионные кристаллы занимали и занимают особое место в физике твердого тела. До недавнего времени, когда говорили о теории твердого тела, то преимущественно имели в виду теорию кристаллической решетки типа NaCl. В настоящее время теория химической связи в твердых телах далеко ушла вперед. Продвинулась и теория щелочно-галоидных кристаллов.

Взаимодействие излучений и решетки щелочно-галоидных кристаллов является новой главой теории ионных структур, усиленно разрабатываемой в последнее время.

Исследования взаимодействия излучения с твердым телом в Томске были начаты в 1926 г. акад. В. Д. Кузнецовым, продолжались профессорами П. С. Тартаковским, В. М. Кудрявцевой, К. А. Водопьяновым и другими.

Многие исследования действия излучений на ионные соединения посвящены выявлению природы микронарушений и их влиянию на свойства тел. Ранее выбор объектов исследования производился без учета общности и различия свойств катионов и анионов и периодичности изменения их параметров. Экспериментальные и теоретические опубликованные материалы не дают возможности сделать обобщающие заключения о зависимости радиационной устойчивости щелочно-галоидных соединений от их химического состава и условий опыта.

Сопоставление результатов, полученных разными исследователями, также затруднено тем, что измерения проводились в разных условиях. Например, обычно результаты приводятся в зависимости от экспозиционной дозы или времени облучения, между тем как коэффициент поглощения излучений значительно изменяется от химического состава кристалла и энергии излучения. Поэтому при одинаковой экспозиционной дозе в кристаллах разного состава поглощается различная величина энергии, а значит, и возникает разная плотность радиационных нарушений.

Необходима стандартизация условий эксперимента при исследовании влияния облучения, а при публикации обязательны указание на размеры образцов, условия облучения, величину поглощенной дозы, мощности дозы, температуры при облучении и опыте и пр.

Для оценки радиационных повреждений, вызываемых различными излучениями, следовало бы проводить исследования свойств кристаллов с одинаковой плотностью окраски.

Из определившихся научных тенденций в исследовании радиационных повреждений в щелочно-галогидных кристаллах можно отметить попытки научного обобщения и установления связи радиационной устойчивости ионных кристаллов с их химическим составом и структурой через энергии решетки, свободный объем, ионные радиусы, атомные номера компонентов соединения и пр.

Представляют интерес способы регулирования радиационной устойчивости кристаллов путем изменения их химического состава, дефектности, геометрических параметров решетки.

Большое распространение получили исследования микропроцессов в кристаллах при их облучении.

Первое направление исследований, важное для практических технологических применений, следует относить больше к техническим наукам и материаловедению.

Второе физическое направление — исследования микропроцессов при облучении, пользуется для решения своих задач экспериментальными и теоретическими методами современной ядерной физики предварительной глубокой математической проработкой проблемы.

Существенный интерес представляет синтез двух перечисленных направлений, когда макроскопические исследования проводятся на основе глубокой физической проработки микрокартины физических процессов.

Опубликованы теоретические исследования, в которых применяется метод статических испытаний (Монте-Карло) для изучения каскадных ливней вторичных частиц и микронарушений при пролете в кристалле частицы высокой энергии.

Применение быстродействующих вычислительных машин позволяет рассмотреть многие варианты задачи и выбрать функцию распределения смещенных частиц в кристалле при пролете частицы высокой энергии, соответствующую экспериментальным данным.

Одним из результатов этих исследований оказалось, что периодические поля кристаллической решетки ориентируют смещенные атомы по определенным кристаллографическим направлениям, в результате чего оказывается возможным проникновение бомбардирующих частиц и смещенных атомов в глубину кристалла на тысячи атомных расстояний. Движение ионов в кристаллической решетке по некоторым преимущественным кристаллографическим направлениям получило название фокусирующего действия кристаллической решетки. Замечу, что качественная физическая теория о движении электронов в решетке под действием приложенного к кристаллу напряжения и внутренних электрических полей по преимущественным кристаллографическим направлениям была разработана Хиппелем еще в тридцатых годах в теории пробоя.

Теория радиационных дефектов и дислокационная теория позволяют проверять влияние точечных и линейных дефектов решетки на теплопроводность, электропроводность и удовлетворительно объяснять результаты опытов.

В институте им. И. В. Курчатова и за границей разработаны способы прямой фиксации с помощью электронного микроскопа отдельного

радиационного нарушения — трека тяжелой частицы в металле. Травлением проявляются следы пролета частиц больших энергий в слюде.

Применение низких температур позволяет отделять первичные физические процессы при облучении от вторичных, приблизить обстановку эксперимента к теоретической схеме. Этому же способствует применение для исследования материалов очень высокой чистоты, так как примеси и дефекты кристаллов могут исказить или полностью скрыть первичные эффекты.

С. В. Стародубцев считает, что под интенсивной бомбардировкой тяжелыми частицами, проникающая способность которых мала, поверхностный слой испытывает большие радиационные нарушения, приводящие этот слой в аморфное состояние. При бомбардировке электронами большие нарушения получаются не только в поверхностном слое, но и на глубине, где происходит максимальное поглощение электронов.

Полиморфные превращения в щелочно-галоидных кристаллах, когда изменяется свободный объем и упаковка кристалла, дают возможность рассмотреть вопрос о влиянии свободного объема на радиационную устойчивость.

Вероятно, применение квантово-механической теории аномальной дисперсии и поглощения типа теории Вайскопфа и Вигнера для модели, содержащей несколько центров, могло бы дать положительные результаты для объяснения спектров щелочно-галоидных кристаллов.

Облученные щелочно-галоидные кристаллы изменяют свойства и после получения большой дозы разрушаются. Необходимо ввести понятие радиационной устойчивости тела и радиационной прочности кристаллов.

Радиационная устойчивость, т. е. способность щелочно-галоидных кристаллов в заданных условиях без повреждения и существенного изменения физических свойств выдерживать воздействие излучений, научно не определены. Нет ясности, кристалл какого химического состава является радиационно более стойким. Может быть, радиационную устойчивость следует вводить не как общую характеристику, а как частную по отношению какого-либо свойства, либо группы свойств. Радиационные стойкость и прочность следует определить таким образом, чтобы эти определения были однотипными с аналогичными другими, например, нагревостойкостью или, соответственно, механической прочностью и др.

Радиационная устойчивость будет функцией энергии бомбардирующей частицы, мощности дозы J и свойств материала и является одной из его характеристик. Если не происходят изменения химического состава поглотителя, то радиационная устойчивость не должна заметно зависеть от времени облучения, а следовательно, и от дозы D , так как $D = J \cdot t$. От дозы D и времени облучения зависит количество радиационных повреждений. Радиационную прочность можно определить как величину максимальной дозы, еще не вызывающей механического разрушения кристалла, или измерять минимально поглощенной дозой, вызывающей разрушение кристалла.

Для определения устойчивости и прочности кристаллов необходимо изучить закономерности изменения коэффициентов поглощения и ослабления излучения в кристаллах в зависимости от их химического состава, физического состояния кристалла и условий облучения, изменения излучения при прохождении кристалла.

Механическая, электрическая, термическая прочность и устойчивость щелочно-галоидных кристаллов растут при повышении энергии

связи между ионами. Зависимость радиационной устойчивости и прочности от химического состава не изучена.

При облучении одновременно происходит образование радиационных повреждений и их отжиг. Для изучения кинетики процесса радиационных повреждений и кинетики изменения свойств представляет интерес определения величины энергии, необходимой для образования радиационного повреждения и его отжига.

Поглощение электромагнитного излучения в кристаллах

Взаимодействие электромагнитных волн, электронов, протонов и других частиц высоких энергий с веществом теоретически хорошо описаны. Рентгеновское излучение, взаимодействуя с отдельными атомами, поглощается кристаллом путем фотоэффекта, комптоновского рассеяния.

В спектрах поглощения хлора в соединениях CsCl, RbCl, KCl, NaCl и LiCl край полосы поглощения с уменьшением атомного номера металла систематически смещается в сторону больших энергий. В области энергий рентгеновских лучей атомы хлора уже нельзя рассматривать как свободные. Их связь с атомами металла в кристалле деформирует энергетические уровни в атоме хлора. При более высоких энергиях квантов тонкая структура спектра поглощения, вероятно, будет отсутствовать.

Поглощение рентгеновских лучей в щелочно-галогидных кристаллах изучалось А. Д. Щелоковым, Е. К. Завадской, Б. И. Юенко и другими.

Массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей щелочно-галогидными кристаллами сильно изменяется от состава. С переходом к кристаллам с большим суммарным атомным номером элементов, образующих соединение, растет поглощение рентгеновских лучей, длины волн которых меньше длины волны границы K — поглощения атомов, входящих в соединение, например, при переходе от LiF и KJ массовый коэффициент ослабления возрастает от 1,18 см²/г до 5,11 см²/г для $\lambda = 0,22 \text{ \AA}$.

С ростом энергии решетки кристаллов массовый коэффициент ослабления уменьшается.

Массовый коэффициент ослабления пропорционален константе

$$C = p_1 Z_1^{2,58} + p_2 Z_2^{2,58},$$

где p_1 и p_2 — весовые доли атомов, составляющих соединение, Z_1 и Z_2 — порядковые номера атомов по таблице Д. И. Менделеева (или числа электронов в атомах). Причем C не зависит от длины волны λ рентгеновских лучей, если $\lambda \leq \lambda_K$ — длина волны границы K — поглощения атомов.

Для прохождения рентгеновских лучей тормозного сплошного спектра через кристалл, вследствие большего поглощения длинноволновой части спектра, рентгеновские лучи становятся более однородными и, соответственно, зависимость $\ln I/I_0 = f(d)$ становится более прямолинейной.

Коэффициент ослабления рентгеновских лучей быстро растет с ростом длины волны.

При определенной длине волны для данного элемента, при которой энергия кванта становится недостаточной для вырывания электрона из K -оболочки атома, величина массового коэффициента μ/ρ скачком уменьшается на K -границе. При дальнейшем увеличении длины волны

атомный коэффициент продолжает круто монотонно возрастать до следующего скачкообразного спада (L — граница) и следующим за ним очередным подъемом.

В. А. Воробьев и В. Н. Руденко исследовали поглощение тормозного излучения бетатрона $10 \div 30$ Мэв. Узкий пучок излучения с углом расхождения в 5° вырезался свинцовым коллиматором с диаметром выходного отверстия 20 мм и поглощался в кристаллах солей: KCl, KBr, KJ. Толщина поглощающего слоя кристаллов изменялась от 1 до 700 мм.

Зависимости ионизации в тонкостенной ионизационной камере от толщины кристаллов KCl, KBr, KJ при энергии 30 Мэв, на глубине 7 мм для KJ, 10 мм для KBr и 13 мм — KCl наступает эффект «равновесной стенки» и наблюдается максимум ионизации. Величина максимума ионизации возрастает с ростом эффективного атомного номера элементов, входящих в соединение при переходе от KCl, KBr, KJ, а толщина слоя кристалла, при которой наблюдается максимум поглощения, уменьшается.

Рост максимума ионизации обусловлен повышением поглощающей способности с увеличением эффективного атомного номера тормозящего вещества.

Уменьшение расстояния положения максимума от поверхности входа луча вызвано уменьшением пробега вторичных электронов с переходом к соединению из более тяжелых элементов KCl, KBr, KJ.

Спадание ионизации в кристалле происходит по закону, близкому к экспоненциальному. В этой области зависимость ионизации в камере от толщины поглотителя перед ней можно представить в виде

$$I = I_0 \exp(-\mu x),$$

где I_0 — ионизация в камере для той толщины поглотителя перед ней, при которой начинается экспоненциальное спадание ионизации;

I — ионизация после слоя поглотителя толщиной x ;

μ — коэффициент ослабления — линейный или массовый в зависимости от того, в каких единицах выражено x — в см или г/см².

Массовый коэффициент ослабления излучения 30 Мэв равен для KCl $\mu_m = 0,027$ см²/г, для KBr $\mu_m = 0,029$ см²/г, для KJ $\mu_m = 0,032$ см²/г.

Возрастание коэффициента ослабления с ростом порядкового номера атомов тормозящего вещества обусловлено возрастанием сечения процессов фотоэффекта, эффекта образования пар и комптоновского рассеяния.

Коэффициент ослабления с максимальной энергией излучения $10 \div 30$ Мэв в кристаллах KCl, KBr и KJ изменяется мало, так как с возрастанием сечения образования пар при увеличении энергии квантов излучения, сечение фотоэффекта и комптоновского рассеяния уменьшается. Прохождение через кристалл рентгеновского или γ -излучения сопровождается возникновением вторичных электронов.

Наличие центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах вызывает появление полос поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях. Спектры поглощения кристаллов, содержащих центры окраски, сложны. Пока нет теории, способной предсказать число, положение и форму полос поглощения, их изменение и смещение при изменении химического состава, температуры, давления.

При этих условиях экспериментальные закономерности и корреляции уровней энергии центров окраски в различных группах кристаллов с их другими характеристиками представляют интерес.

С изменением химического состава начало, край собственного поглощения и положение максимумов экситонного поглощения в ультра-

фиолетовой и инфракрасной областях и максимумы поглощения с увеличением энергии решетки ионных соединений смещаются в коротковолновую часть. Начало, край и максимумы в инфракрасной части спектра отражения от ионных кристаллов смещаются в коротковолновую часть с увеличением энергии решетки соединения.

Коэффициент преломления света в ионных кристаллах уменьшается при переходе к соединениям с меньшей энергией решетки.

Положение максимумов добавочных полос поглощения, возникающих в ионных кристаллах после их окрашивания, обусловленного электронными, дырочными центрами или экситонным возбуждением, при переходе в ряду к соединению с меньшей энергией решетки смещаются в длинноволновую область.

Положение максимумов полос поглощения щелочно-галогидных кристаллов, активированных оловом, индием и другими примесями, смещаются в сторону меньших энергий с уменьшением энергии решетки соединений.

Добавочные полосы поглощения, возникающие в кристаллах с примесями, в результате облучения смещаются в сторону коротких волн с увеличением энергии решетки.

Спектральные полосы флюоресценции щелочно-галогидных фосфоров, активированных примесями, с уменьшением энергии решетки соединения смещаются в длинноволновую часть спектра.

При переходе к рентгеновскому и тормозному излучению бетатрона определяющим фактором в поглощении квантов излучения является порядковый номер элементов в соединении. Коэффициент поглощения излучения кристаллами возрастает при увеличении атомного номера и неизменном щелочном металле.

Положение максимума полос поглощения определяется эмпирической формулой Айви. Это соотношение может быть получено из квантово-механического рассмотрения поведения электрона, находящегося в потенциальной яме.

С. И. Пекар, учитывая электронную и атомную поляризацию и эффективную массу электрона, определил положение λ_{\max}

$$\lambda_{\max} = \frac{4\pi C \varepsilon^2}{m^*(0,749 + 0,824\varepsilon C_1 + 0,173 \varepsilon^2 C_1^2)},$$

где C — скорость света,

ε — диэлектрическая проницаемость,

m^* — эффективная масса электрона.

$$C_1 = \frac{1}{n^2} + \frac{1}{\varepsilon},$$

n — показатель преломления.

При $m^* = \text{const}$ получают для щелочно-галогидных кристаллов λ_{\max} в зависимости от n и ε и закономерное ее смещение при замене анионов, но не катионов.

Влияние анионов и катионов состоит в том, что для кристаллов, имеющих одинаковый катион точки зависимости $\lambda_{\max} = f(\text{Ind})$ ложатся на одну прямую. Переход от лития к натрию и дальше сопровождается смещением линии в сторону длинных волн. Влияние катионов на спектр сильнее, чем анионов. Различие между литием и натрием больше, чем между Na и K.

Электроны высокой энергии взаимодействуют с электронами всех оболочек атомов. В случае, когда радиационные потери энергии электро-

нами еще не играют существенной роли, величина потерь энергии электронами на единице пути определяется плотностью электронов в тормозном веществе и энергией связи электронов в оболочках атомов (средним потенциалом ионизации).

Поэтому для кристаллов щелочно-галогидных солей в ряду каждого щелочного кристалла при переходе к галогиду большего атомного номера потери энергии электронами на ионизацию и возбуждение уменьшаются, в то время как потери энергии на испускание квантов тормозного излучения увеличиваются. До энергии электронов 10 Мэв радиационные потери энергии электронами, по сравнению с ионизационными, малы. В кристаллах при переходе к галогиду большего атомного номера и неизменном щелочном металле, согласно теоретическим расчетам, должно происходить увеличение длины пробега электронов (в г/см²).

Экспериментальные исследования Б. А. Кононова и В. Н. Руденко для электронов энергии 5–10 Мэв показали, что глубина проникновения электронов в кристаллы (в г/см²) уменьшается при переходе к галогиду большего атомного номера и постоянном щелочном металле. Расхождение между расчетной длиной пробега электронов в кристаллах и экспериментально определенной глубиной проникновения происходит из-за большего рассеяния электронов в кристаллах, содержащих в своем составе элементы большего порядкового номера, т. е. большего удлинения пути электрона в слоях одинаковой толщины.

Увеличение интенсивности рассеяния электронов в кристаллах, а также разницы между длиной пробега и глубиной проникновения электронов в кристаллах при переходе к галогиду большего атомного номера следует учитывать при определении поглощенной дозы и установлении количественных соотношений между величиной поглощенной энергии излучения и радиационных нарушений.

Электроны, рассеянные в более глубоких слоях облучаемого кристалла в обратном направлении, создают в поверхностных слоях дополнительную дозу, величина которой возрастает при переходе к соединению, содержащему в своем составе элементы большего атомного номера. Так, например, вклад в общую дозу обратно рассеянными электронами при облучении кристалла NaCl пучком моноэнергетических кристаллов (бетатрон) 5,6 Мэв составляет 8,5%, а для KJ—27%.

Обратно рассеянные электроны уносят часть энергии электронного пучка из облучаемого образца. Это необходимо учитывать при определении поглощенной дозы. Рассеяние электронов приводит также к тому, что в плоскостях кристалла, перпендикулярных направлению пучка бомбардирующих электронов, доза уменьшается от центра к краю. Доза в центре может превышать краевую на 40%.

Глубина проникновения электронов в кристаллы определяется рассеянием, а не только величиной потерь энергии на единице пути. Вследствие этого распределение доз в кристаллах по данным В. Н. Руденко не совпадает с глубиной окраски.

Рассеяние протонов не оказывает существенного влияния на глубину их проникновения в кристаллы и величину поглощенной дозы. Поэтому для протонов наблюдается хорошее соответствие между расчетной длиной пробега в кристаллах и глубиной проникновения. Так, согласно измерениям Д. И. Вайсбурда для протонов энергии 5 Мэв, глубина проникновения протонов в кристаллы (в г/см²) увеличивается в ряду щелочного металла при переходе к галогиду большего атомного номера.

Коэффициент поглощения бета-лучей увеличивается с ростом суммы атомных номеров металла и галогидов.

С уменьшением энергии решетки увеличивается теплоемкость кристаллов. Таким образом, с уменьшением энергии решетки растет поглощение кристаллом энергии всех видов, что, вероятно, является следствием понижения дебаевской температуры и уменьшением кванта колебательной энергии решетки.

Поглощение излучения различной энергии и тепла определяются существенно разными физическими процессами в кристаллах. Общий вид зависимости поглощения энергии от химического состава определяется тем, что конечным актом поглощения излучения является рассеяние тепла в решетке.

Запасенная при облучении энергия, устойчивость радиационных повреждений

М. Борн и Хуань Кунь показали, что все нормальные механические и электрические свойства кристалла и температурная зависимость характеристик могут быть описаны с помощью его свободной энергии, которая просто связана с энергией решетки.

При пластической деформации или облучении в кристаллах запасается энергия, растет свободная энергия, уменьшается устойчивость системы, изменяются их механические и электрические свойства.

Энергия, поглощаемая кристаллами при их облучении, расходуется на нагревание, производство различных радиационных нарушений решетки и увеличения при этом внутренней энергии кристалла и энергию упругой деформации. Таким образом, кристалл после облучения обладает дополнительной сверхравновесной при данных условиях свободной энергией, которую принято называть скрытой, запасенной или энергией Вигарда. Величина запасенной энергии связана с радиационными нарушениями и может служить мерой их числа.

Многие свойства щелочно-галогидных кристаллов связаны с величиной их энергии решетки. Прочность, устойчивость кристаллов против разрушений растут с увеличением энергии решетки.

Для производства одинаковых микронарушений решетки, например, смещение иона, из узла требуется затратить больше энергии в кристаллах с большей энергией решетки. В кристаллах с малой энергией решетки микронарушения при данных условиях, например, комнатной температуре, будут сохраняться хуже, чем в кристаллах с большей энергией, в которых радиационные микронарушения будут заживаться хуже, чем в кристаллах с меньшей энергией решетки. В простейшем случае запасенная энергия пропорциональна глубине энергетической ловушки или произведению энергии, затраченной на образование одного радиационного дефекта на число их. В кристаллах с малой энергией решетки оба указанных сомножителя должны быть меньше, чем в кристаллах с большей энергией решетки. По нашим представлениям, после изодозного облучения запасенная энергия в кристаллах с большей энергией решетки должна быть соответственно больше, чем в кристаллах с меньшей энергией решетки.

Нагревая кристаллы и определяя выделяющуюся запасенную энергию можно сравнить общее количество запасенной энергии в кристаллах. Определяя положения максимумов тепловыделения, можно оценить энергию кТ, присущую типу радиационного повреждения, выделяющему тепло.

Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина измеряли запасенную энергию LiF , NaCl , KCl , KBr и KJ после их облучения. Устойчивость радиационных дефектов в ряду щелочно-галогидных кристаллов должна быть наи-

большой в LiF. Изменения запасенной энергии в кристаллах LiF после их облучения при комнатной температуре гамма-лучами $С_{0}^{60}$ дозой 10^8 рентген и рентгеновскими лучами дозой 10^5 рентген подтвердили нашу гипотезу о большой устойчивости дефектов и, следовательно, большой плотности запасенной энергии. После приведенных выше сравнительно небольших экспозиционных доз запасенная энергия в LiF достигла сотен кал/г.

В спектрах поглощения облученных кристаллов LiF наблюдаются F, M, R₁ и R₂ полосы поглощения. Концентрация центров окраски мало меняется при хранении кристаллов при комнатных температурах.

Большая устойчивость радиационных центров и большая величина запасенной энергии в облученных кристаллах LiF позволяет их рекомендовать как элементы памяти о прошедших через кристаллы потоках излучения. По величине запасенной энергии можно судить о величине дозы ионизирующего облучения.

В кристаллах NaCl запасенная энергия и концентрация F-центров растут с увеличением дозы. В кристаллах KCl, энергия решетки которого меньше, чем в кристалле NaCl, изменение этих свойств уже имеет тенденцию к насыщению, а величина запасенной энергии и плотность центров окраски меньше, чем в NaCl и LiF.

В кристаллах KBr после одинаковых доз облучения с NaCl и KCl прирост плотности F-центров и запасенной энергии незначительны, а в KJ мало заметны.

Запасенная энергия служит мерой радиационных нарушений.

В табл. 1 показано уменьшение величины запасенной энергии после облучения γ -лучами кобальт 60 дозой $5 \cdot 10^8$ рентген.

Таблица 1

Кристалл	Энергия решетки		Запасенная энергия кал/г измерено методом	
	ккал/моль	кал/г	отжига	растворения
NaCl	180	3100	$1,8 \pm 0,2$	$2,11 \pm 0,14$
KCl	164	2240	$0,6 \pm 0,2$	$1,45 \pm 0,65$
KBr	158	1310	—	$0,85 \pm 0,45$
KJ	149	836	—	$0,60 \pm 0,20$

Теплота растворения облученных кристаллов изменяется с дозой γ -облучения в исследуемом интервале доз облучения от 1 до $5 \cdot 10^8$ рентген. При меньших дозах облучения теплота растворения облученного кристалла меньше, чем для необлученного, а при больших дозах облучения теплота растворения облученного кристалла становится больше, чем у необлученного, и растет с увеличением дозы, как это представлено в табл. 2.

В кристаллах KCl и KBr явления изменения знака у разности теплот растворения ΔQ не наблюдается из-за малой величины энергии, запасенной после облучения.

Измерение запасенной энергии, выделяющейся при растворении облученных кристаллов или их отжиге, позволило сформулировать следующие закономерности, устанавливающие связь запасенной энергии с химическим составом соединений.

1. Величина запасенной энергии растет с увеличением энергии решетки ионных кристаллов.

2. Величина энергии, запасенной радиационными повреждениями, выделяющими тепло при отжиге, растет с увеличением энергии решетки ионного соединения. Отжиг радиационных нарушений происходит при более высоких температурах.

Таблица 2

ИЗМЕНЕНИЕ

разности теплот растворения $\Delta Q = Q_{H_{обл.}} - Q_{обл.}$ в зависимости от дозы гамма-облучения

Кристалл	Доза 10^8 рентген	Разность $\Delta Q = Q_{необл.} - Q_{обл.}$
NaCl	1,64	+0,80
	2,59	+0,43
	3,70	-0,20
	5,16	-0,91
KCl	1,8	+0,60
	3,2	+0,60
	4,63	-0,20
	5,93	-0,43

3. Запасенная энергия в кристаллах растет с увеличением экспозиционной дозы облучения. Рост запасенной энергии происходит по-разному у кристаллов разного химического состава. У кристаллов с большей энергией решетки запасенная энергия накапливается быстрее, чем у кристаллов с меньшей энергией решетки.

При малых дозах облучения теплота растворения облученного кристалла изменяется в зависимости от дозы облучения. При меньших дозах она больше у облученного кристалла, а при больших дозах облучения теплота растворения облученного кристалла становится меньше, чем у необлученного, и уменьшается с дозой.

При температуре жидкого азота и комнатной, энергия, затрачиваемая на образование одного F -центра, определенная калориметрически из величины запасенной энергии, или оптически из величины поглощенной энергии, как отношение поглощенной дозы к числу сохранившихся F -центров, уменьшается с увеличением энергии решетки. Величина энергии образования одного центра, определенная таким образом, изменяется в пределах от нескольких эв до 10^4 эв для кристаллов одного и того же состава.

Указанные определения не учитывают всех видов повреждений и их неустойчивость во времени, неравномерное распределение плотности поглощенной энергии в кристалле и др.

После изодозного облучения рентгеновскими лучами плотность F -центров в кристаллах изменяется с температурой по кривой с максимумом.

Положение λ смещается в область более высоких температур при переходе к кристаллам с большей энергией решетки.

Плотность F -центров при одной и той же поглощенной дозе $\sim 3 \cdot 10^{19}$ эв/см³ и T_{\max} растут с увеличением энергии решетки.

Скорость протекания ионных процессов в щелочно-галогенидных кристаллах увеличивается с уменьшением энергии кристаллической решетки. В соответствии с этим фото- и термоустойчивость F -центров при температуре кипения жидкого азота и комнатной, и одинаковом числе

падающих квантов обесцвечивающего света растут с повышением энергии решетки.

Изменение физических свойств облученных кристаллов

Возникающие после облучения кристаллов радиационные нарушения изменяют не только спектры поглощения, но и другие физические и химические свойства кристаллов.

Степень изменения свойств облученных щелочно-галлоидных кристаллов растет с увеличением их энергии решетки.

В опытах сотрудников наших лабораторий после облучения кристаллов нейтронами, электронами, протонами, гамма и рентгеновскими лучами при комнатной температуре всегда наблюдалось только повышение микротвердости, предела упругости и прочности. Не наблюдалось уменьшения твердости, которое описано Э. Л. Андроникашвили, Н. Г. Политовым, М. М. Гетия, В. В. Мумладзе и Л. Ф. Ворожейкиной.

После изодозного облучения при комнатной температуре большее изменение свойства наблюдается для кристаллов с большей энергией решетки, которые в соответствии с приведенными выше определениями должны считаться радиационно менее устойчивыми, но такие кристаллы также, согласно принятых определений, относятся к более устойчивым электрически, механически и химически. Это противоречие является следствием измерения характеристик не при одинаковых относительных состояниях колебаний ионов решетки. Противоречие может быть устранено, если измерения производить при одинаковых относительных температурах $T_{оп}/T_{пл}$, где $T_{оп}$ и $T_{пл}$ температуры опыта и плавления кристалла.

Диэлектрические потери в щелочно-галлоидных кристаллах на звуковых частотах в необлученных и облученных кристаллах зависят от химического состава. При низких температурах и звуковых частотах преобладают релаксационные потери, а при высоких температурах омические. В области, где преобладают релаксационные потери, угол потерь больше в кристаллах с меньшей энергией решетки, в которых имеется большая возможность смещения вследствие меньшей энергии активации процесса. При повышенных температурах, где преобладают омические потери, $\text{tg}\delta$ больше, в кристаллах с большей энергией решетки, в которых труднее происходит образование агрегатов вакансий и сохраняется большая плотность вакансий, определяющих ионную проводимость.

После облучения кристаллов протонами образуется в кристаллах тонкий слой с высокой плотностью дефектов. Глубина проникновения протонов с энергией 4,4 Мэв уменьшается при переходе в ряду соединений калиевого ряда от кристаллов с большей энергией решетки к кристаллам с меньшими силами связи между ионами и большими ионными радиусами.

Облучение кристаллов протонами вызывает уменьшение релаксационного максимума в кристаллах с большей энергией решетки и появление релаксационных максимумов в кристаллах с меньшей энергией решетки.

Введение двухвалентных примесей стронция кальция увеличивает плотность вакансий, электропроводность и потери.

При больших дозах облучения на поверхности кристалла с большей энергией решетки появляются эмалевидные участки как результат образования крупных пор после коагуляции вакансий.

Щелочно-галлоидные монокристаллы типа NaCl имеют наибольшую скорость растворения в воде на грани (110) и наименьшую скорость растворения на грани (100).

Анизотропия растворения щелочно-галлоидных кристаллов тем больше, чем выше поверхностная энергия и энергия решетки кристалла.

Растворение кристалла на грани (100) определяется диффузионно-кинетическим механизмом при относительных недосыщениях раствора меньше 0,007; кристалла КВг меньше 0,011; кристалла КСl меньше 0,025; кристалла NaCl меньше 0,030 и кристалла LiF меньше 1. Указанные пределы недосыщения растворов тем выше, чем больше энергия решетки кристалла.

Скорости контактного плавления соответствующих граней щелочно-галлоидных кристаллов находятся в таком же соотношении друг с другом, как скорости растворения этих граней, т. е. скорость плавления кристаллов при контакте по грани (110) самая большая и самая маленькая при контакте по грани (100).

Облучение кристаллов LiF, NaCl, KCl и КВг протонами с энергией 4,5 Мэв (дозой до 10^{19} пр/см²) вызывает увеличение скорости растворения грани (100) кристаллов в диффузионно-кинетическом режиме растворения на 80%.

При малых недосыщениях растворов (для NaCl 0,007) облучение щелочно-галлоидных кристаллов протонами с энергией 4,4 Мэв и рентгеновскими лучами с энергией 8 кэв приводит к увеличению скорости растворения кристаллов по грани (100) по параболе в зависимости от дозы и по кривой с насыщением в зависимости от дозы рентгеновского излучения.

Одинаковая доза облучения вызывает наибольшее увеличение скорости растворения у кристаллов с более высокой энергией кристаллической решетки.

Сравнение изученности радиационных повреждений в металлах и щелочно-галлоидных кристаллах приводит к тому, что в первом случае аналогичные свойства, например, механически облученных кристаллов и их наклон и другие, изучены более глубоко.

Много закономерностей, описывающих физические микропроцессы и макроскопические свойства, изученные на металлах, можно перенести на щелочно-галлоидные кристаллы. После облучения щелочно-галлоидных кристаллов их механические свойства изменяются так же, как после пластической деформации — наклепа. Возрастает предел пластичности, твердость, хрупкость, появляются внутренние напряжения и связанные с ними эффекты. Так же как при пластическом деформировании, в облученных кристаллах запасается скрытая энергия.

При температуре, далекой от температуры рекристаллизации, облучение нейтронами ускоряет диффузию. В этом температурном интервале число новых вакансий, образующихся при заданном облучении, сопоставимо с равновесным при данной температуре, поэтому облучение приводит к ускорению установления равновесия в сплаве. Таким образом, на процессы диффузии, ускоренной облучением, накладывается процесс ускоренной перестройки атомов в решетке и отжиг.

Радиационный отжиг может проходить вследствие аннигиляции дефектов или поглощения их дислокациями.

Теоретические расчеты приводят к заключению, что в первом случае скорость диффузии выражается степенной зависимостью от нейтронного потока с показателем степени $\pm 0,5$, а во втором случае зависимость должна быть линейной. Эксперимент подтвердил первую гипотезу при больших мощностях дозы и большей скорости образования дефектов. Следовательно, отжиг происходит за счет рекомбинации дефектов.

Аналогично результаты получились при облучении металлических сплавов электронами и гамма-лучами.

В области малой мощности дозы и определенных температурах преобладает механизм захвата вакансий дислокациями. Облучение металлических сплавов ускоряет диффузию и разрушение областей, в которых существует порядок, или выпадение растворенных веществ и образование новых центров фазовых переходов. Одинаковые ли дефекты возникают в кристаллах при облучении нейтронами, электронами, гамма-лучами разной энергии и др.? Обычно принято считать, что одинаковые. Этот ответ главным образом основывается на одинаковых спектрах поглощения видами излучения и одинаковым изменением микротвердости и некоторых других свойств. При исследовании полупроводников, например антимонида индия n и p -типов, обнаружено, что и в некоторых температурных областях дефекты после гамма-облучения отжигаются и не отжигаются после облучения электронами. Это явление может быть результатом различия дефектов, образующихся при облучении электронами и гамма-лучами.

Существенным представляется объяснение физической природы упрочнения и разупрочнения при облучении, выдвинутое Э. Л. Андроникошвили, что F -центры уменьшают твердость, разупрочняют кристалл, а V -центры повышают твердость и упрочняют кристалл. От накопления F или V -центров зависит микроскопический эффект упрочнения или разупрочнения кристалла.

В разных условиях облучения накопление F и V -центров происходит по-разному.

Разные ответы даются на вопрос о взаимодействии между вакансиями и дислокациями в щелочно-галогидных кристаллах.

Согласно одной гипотезы, пересечение дислокаций приводит к образованию вакансий. Другая гипотеза объясняет образование дислокаций как конденсацию вакансий, третья гипотеза допускает образование при нейтронном облучении дислокационных петель, в результате которых появляются вакансии.

Так как микроскопические процессы при взаимодействии монокристаллов с излучением исключительно разнообразны, то макроскопический подход не может дать пока схемы для рассмотрения процесса взаимодействия с щелочно-галогидными кристаллами.

Термодинамика дает возможность с общих позиций рассмотреть этот вопрос, привести в систему имеющиеся экспериментальные данные и теории процессов, происходящих при взаимодействии щелочно-галогидных кристаллов с излучением.

С понижением энергии решетки уменьшается запасенная энергия и устойчивость радиационных повреждений F -центров. Величина поглощенной кристаллом энергии увеличивается с уменьшением энергии решетки. Следовательно, радиационные изменения свойств кристаллов при фиксированной температуре симпатны с запасенной энергией, а не поглощенной или экспозиционной.

Если испытания на радиационную устойчивость производить в условиях, исключающих отжиг радиационных нарушений, тогда радиационные нарушения будут соответствовать поглощенной дозе, а поглощенная и запасенная энергии равны друг другу, и тем больше, чем меньше энергия решетки.

Радиационная устойчивость при ее определении в сравнимых условиях, когда протекают только необратимые радиационные нарушения, будет больше для кристаллов с большей энергией решетки.

Плотность упаковки решетки и радиационные повреждения

Взаимодействие излучения с телом определяется величиной поверхностной плотности вещества в $г. см^{-2}$. Плотность в кристаллах электронов и ионов и размеры последних определяют вероятность их столкновений с бомбардирующими частицами больших энергий, а свободный объем в решетке и размеры иона — возможности перемещения иона из узла в междоузлие.

Устойчивые радиационные повреждения решетки, определяющие изменение физических свойств кристаллов, образуются вследствие смещения ионов в междоузлия преимущественно под действием энергетических ионов, энергия которых превышает энергию решетки.

С. В. Стародубцев обратил внимание на то, что радиационные нарушения в твердых телах почти полностью вызываются вторичными электронами или атомами отдачи с энергией порядка 100 эв при любой величине энергии первичных частиц.

При действии электронов или ионов со сравнительно небольшими энергиями 10^2 — 10^5 эв можно получить те же эффекты, что при действии частиц высоких энергий. Различие будет заключаться в глубине проникновения первичных частиц и развития радиационных повреждений на большой глубине.

Если изучать явления в тонком поверхностном слое, то основные радиационные нарушения будут одинаковыми при облучении частицами высоких и малых энергий и различие будет только в глубине проникновения повреждений.

Предложения С. В. Стародубцева изучать радиационную устойчивость материалов путем облучения их сопоставимыми поглощенными дозами потоков медленных частиц электронов, протонов или ионов элементов, входящих в состав мишени, заслуживает большого внимания ввиду его практических преимуществ при одновременном обеспечении необходимых научных результатов.

С. В. Стародубцев и А. Е. Кив показали, что эффективность разрушения кристаллической решетки возрастает при понижении энергии излучения, хотя сечение упругих смещений при этом как правило, уменьшается.

Образование нарушений в кристаллах наблюдается при энергии излучения ниже пороговой. Для объяснения этих явлений Варли предложил гипотезу образования радиационных дефектов решетки после возбуждения и ионизации анионов. Основное значение ионизационные процессы образования дефектов имеют для диэлектрических кристаллов вследствие их малой проводимости σ и большого времени релаксации неравновесного распределения зарядов, которое определяется условием $\tau = \epsilon / \sigma$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость.

С. В. Стародубцев и А. Е. Кив пришли к выводу, что ионизация атомных электронных оболочек в валентных кристаллах может играть большую роль в образовании дефектов, так как в результате многократной ионизации атом может оказаться на время, большее τ над потенциальным барьером. Такой атом может перейти в междоузлие.

Многократная ионизация атома возможна под действием электронов с энергией 10^4 ÷ 10^5 эв, когда электроны вырываются с K -оболочками и последующих переходов в результате эффекта Оже. Подсчеты показывают, что изменение потенциальной энергии атома при многократной ионизации может превысить 10 эв. Кроме того, после вылета электронов при эффекте Оже, атом получает энергию отдачи несколько эв. Вследствие многократной ионизации и вылету Оже-электронов атом получает импульс, превышающий энергию связи, и покидает узел.

С. В. Стародубцев и А. Е. Кив рассматривают механизм Варли в ионных кристаллах, как частный случай явления, описанного ими.

При движении быстрой частицы ее торможение в кристалле обусловлено неупругими соударениями с атомами. Обычно для ионизации необходима энергия порядка $A kэв$, где A — массовое число. Когда энергия уменьшится настолько, что будет недостаточной для возбуждения атомов, основными будут потери на упругие столкновения, в результате которых ион может выйти из узла. Анизотропия кристалла приводит к тому, что освобожденный ион вызывает нарушения вдоль некоторых кристаллографических направлений. Исследования привели к выводу, что геометрические характеристики кристалла существенно влияют на их радиационную стойкость. Потому при изодозном облучении повреждаются в большей мере кристаллы с меньшей плотностью упаковки, которую можно охарактеризовать размерами частиц кристалла и междоузельных расстояний.

Штех, рентгенографически исследуя искажения структуры различных кристаллов под действием бомбардировки α -частицами, показал, что искажения структуры тем меньше, чем больше плотность упаковки.

Известно, что доза быстрых нейтронов 10^{20} н/см² превращает кристаллический кварц в аморфный. Коэзит — полиморфная модификация кварца, отличающаяся от α -кварца более плотной упаковкой, вовсе не разупорядочивается и при большей дозе.

Рэбин и Клик показали, что энергетическая эффективность образования одного F -центра при температуре жидкого гелия определяется параметром $S_A | D$, где S_A — расстояние между соседними ионами по $[110]$ и D — диаметр галоидного атома.

Повреждения ориентируются вдоль наиболее плотно упакованных кристаллографических направлений, вследствие большей вероятности столкновений.

Устойчивость дырочных центров к перескокам определяется степенью перекрытия электронных оболочек анионов по оси $[110]$, что также можно характеризовать параметром S_A .

При рассмотрении динамики радиационного повреждения необходимо учитывать свободные объемы в решетке и эффективные сечения процессов.

В теории фокусирующих соударений в решетке предполагается, что в направлениях с плотной упаковкой атомов создаются условия для преимущественного движения смещенных атомов. Упругое смещение атомов зависит от дальнего порядка в решетке и определяется структурными особенностями тела.

При большей плотности упаковки материалов, уменьшении свободного объема увеличивается энергия, необходимая для смещения иона из узла в междоузлие, уменьшаются каскады выбитых атомов, изменяется конфигурация распределения точечных дефектов.

Заключение

Облучение ионных кристаллов сопровождается увеличением свободной энергии системы, через которую можно описать механические и электрические характеристики облученных образцов и температурную зависимость их свойств.

Энергетическое описание свойств облученных кристаллов имеет известные положительные стороны, но до настоящего времени еще не распространено. Уменьшение энергии связи щелочно-галоидных соединений

и соответственно уменьшение доли химической связи ионного типа сопровождается понижением устойчивости кристаллов к внешним взаимодействиям, уменьшением энергии активации тепловых микродефектов.

Процессы в кристаллической решетке, связанные с перемещением частиц, вакансий, образованием различных повреждений, однозначно определяются энергией решетки. Центры окраски в кристалле имеют тем большую устойчивость, чем больше энергии связи между частицами. Концентрация центров окраски при изодозном облучении фильтрованными от мягкой компоненты рентгеновскими лучами при комнатной температуре получается наибольшей в кристаллах с большей энергией решетки.

В кристаллах с большей энергией связи образуется меньше центров окраски, но их также меньше и разрушается, поэтому при снятии зависимости концентрации центров окраски от времени облучения, после длительного облучения, большая концентрация центров окраски оказывается в кристаллах с большой энергией решетки. Менее устойчивыми являются центры окраски в кристаллах с меньшей энергией решетки. Скорость распада F -центров уменьшается с понижением температуры. Поэтому насыщение плотности F -центров при низких температурах наступает после более длительного облучения.

С понижением температуры опыта концентрация центров окраски в кристаллах изменяется по кривой с максимумом.

Концентрация центров окраски в кристаллах определяется энергией квантов и плотностью вакансий в кристалле и изменением этой плотности в процессе облучения в результате образования новых вакансий и разрушением F -центров. Оба последних процесса связаны с силами взаимодействия в решетке. Энергия активации при образовании вакансий увеличивается с ростом энергии решетки.

При одинаковой экспозиционной или поглощенной дозе в кристаллах с большей энергией решетки при комнатной температуре сохраняется равновесная плотность центров окраски.

Число радиационных повреждений кристалла определяется его свойством и поглощенной энергией излучения.

Радиационные изменения свойств кристалла характеризуются запасенной энергией, которая меньше поглощенной, так как при отжиге повреждений часть поглощенной энергии рассеивается, чему способствует большая теплопроводность и меньшая теплоемкость кристаллов с меньшей энергией решетки.

Доля сохранившейся запасенной энергии зависит от химического состава и условий, в которых находится кристалл.

Кристаллы с большим суммарным атомным номером элементов образующих соединений и меньшей энергией решетки при изодозном облучении поглощают больше энергии, а запасают энергии меньше, чем кристаллы с большей энергией решетки.

Поглощенная энергия запасается в ловушках различной глубины. С уменьшением энергии решетки растет доля ловушек малой глубины. Энергия, запасенная в ловушках малой глубины, с помощью тепловых флуктуаций, рассеивается в кристалле.

Радиационно-химическое действие определяется на 100 эв поглощенной энергии. В радиационной физике ионных соединений оценка эффекта получается более сложной.

Остаточные изменения свойств ионных кристаллов характеризуются запасенной энергией. Поглощенная энергия, вероятно, могла бы характеризовать изменение физических свойств в момент облучения. Энергия, запасенная в NaCl облученной излучением Co^{60} при комнатной

температуре в 200 раз превышает энергию, запасенную при пластической деформации разрушенного при сжатии образца.

Большая величина энергии, запасенная в облученном образце, вызывает большое изменение его свойств. С ростом энергии связи ионов возрастает величина энергоемкости кристалла, а также запасенной и свободной энергии, которая может быть сосредоточена в данном соединении при заданных условиях.

Увеличение свободной энергии ослабляет кристалл. Вещества с высокой энергией решетки, способные сохранять накопленную энергию при пластической деформации или облучении, можно использовать как элементы памяти о воздействиях, вызвавших в них увеличение свободной энергии.

При определении характеристик и величин в различных температурных областях не учитывается температурное расширение облученных кристаллов или, говоря в более общем виде, уравнение состояния кристалла. Из теории решетки известно, что в различных температурных областях, для кристаллов с разным отношением масс катиона и аниона, изменение спектра колебаний, энергии связи происходит различно и не аналогично одно другому. Без учета уравнений состояния и без приведения к определенным условиям, как это, например, делается в теории колебаний решетки и теории теплоемкости, вряд ли есть основание сравнивать характеристики кристаллов, измеренные при разных температурах давлений.

При падении излучения на поверхность тела происходит частичное преломление потока и частичное его отражение. В месте падения за счет поглощения излучения повышается температура. В точке падения также развивается высокое давление, действие которого может вызвать изменение физических свойств кристаллов. На это обстоятельство пока не обращалось внимания.

Пора определить предмет и метод радиационной физики. До сих пор главным содержанием работ в области взаимодействия излучения твердого тела были радиационные повреждения и радиационные изменения свойств тела. Не исследовались или мало исследовались кинетика радиационных повреждений, кинетика изменений свойств под облучением.

Анализ различных процессов в щелочно-галлоидных кристаллах, проведенный в этой статье, пользуясь понятием энергии решетки, позволил провести их единое рассмотрение, помог разобраться в определенных противоречиях и сделать интересные научные и практические выводы.

Приведенные материалы для щелочно-галлоидных кристаллов в какой-то мере распространяются на ионные кристаллы с кулоновской связью, состоящие из более сложных ионов или соединений элементов других групп таблицы Д. И. Менделеева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов, ГИЗ фмд. М.—Л., 1963.
2. М. Борн и Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИИЛ, Москва, 1958.
3. Б. В. Будылин, А. А. Воробьев. Действие излучений на ионные структуры, Госатомиздат, 1962.
4. Физика щелочно-галлоидных кристаллов. Рига, изд-во Латв. гос. ун-та, 1962.
5. Radiation Damage in Solids vol 1, 2, 3 Intern Atomic Energy Agency, Vienna 1962.
6. Proc. Intern. Conf Semiconductor Physics Pragne, Czechoslovak Academy of sci.

7. F. Zeitz, Rev. Mod. Phys. 18, 384, 1946.
 8. F. Zeitz, Rev. Mod. Phys. 23, 328, 1952.
 9. P. V. Mitchell, D. A. Wiegand, R. Smoluchowski, Phys. Rev., 121, 484, 1961.
 10. C. Klick, Phys. Rev. 120, № 3, 760, 1960.
 11. R. Casler, P. Pringsheim, P. Juster, J. Chem. Phys. 18, 887, 1954.
 12. Ч. Б. Лушик. Труды ЭАН ССР, 17, 1961.
 13. N. Cabrera, I. Chem. Phys. 53, 675, 1956.
 14. N. Cabrera, M. Levine Phil Mag. 1, 450, 1956.
 15. Вакансии и точечные дефекты, стр. 123. Москва, 1961.
 16. А. А. Воробьев. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков, Изд. Томского госуниверситета, книга 2, 1961.
 17. А. А. Воробьев. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков, Изд. Томского госуниверситета, кн. 1, 1960.
 18. И. А. Парфианович. Диссертация, МГУ, 1959.
 19. Л. М. Шамовский. Оптика и спектроскопия, 1, 407, 1956.
 20. Л. М. Шамовский. ДАН СССР, 39, 3, 1959.
-