

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В КРИСТАЛЛАХ NaCl ДО И ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Ю. М. АННЕНКОВ

В течение последних 15 лет надежно установлено, что диэлектрические свойства щелочно-галогидных кристаллов определяются не только поляризацией электронного и ионного смещения. Наличие пиков $\operatorname{tg} \delta$ и дисперсии частотной зависимости диэлектрической проницаемости фиксируют в структуре типа NaCl определенную концентрацию поляризующихся дефектов, размеры которых больше постоянной решетки [1,2].

Механизм диэлектрической релаксации в щелочных галоидах не решен однозначно и является предметом дискуссии.

С развитием техники реакторостроения и ускорения элементарных частиц в распоряжение экспериментаторов поступают новые методы генерации дефектов структуры.

Радиационное воздействие на материалы оказалось перспективным для расширения наших знаний о структуре реального кристалла. Поэтому в последние годы исследование повреждений, вызванных облучением, занимает широкое место в рамках физики твердого тела.

Изучение диэлектрических свойств облученных щелочно-галогидных кристаллов удачно дополняет сведения о кинетике образования радиационных дефектов, полученные в основном методами абсорбционной спектроскопии.

Физические представления о диэлектрических потерях в кристаллах NaCl

Объектом исследования служили искусственные монокристаллы NaCl, выращенные из расплава. Изучались температурные и частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ в области звуковых частот при температурах 20—200°C. Предварительные опыты показали значительное влияние гигроскопичности кристаллов на диэлектрические потери. Поэтому все измерения проводились в вакуумированной системе при вакууме 10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст.

Типичные зависимости диэлектрических потерь в кристаллах NaCl от температуры приведены на рис. 1. Кривая 1 характеризует

температурное изменение угла диэлектрических потерь при частоте электрического поля 250 гц. 51°С соответствует максимуму $\text{tg}\delta$, положение которого смещается в сторону больших температур с увеличением частоты. Подобное поведение дисперсионного пика угла потерь типично для релаксационного процесса, вызванного дипольной поляризацией, и может быть описано теорией Дебая.

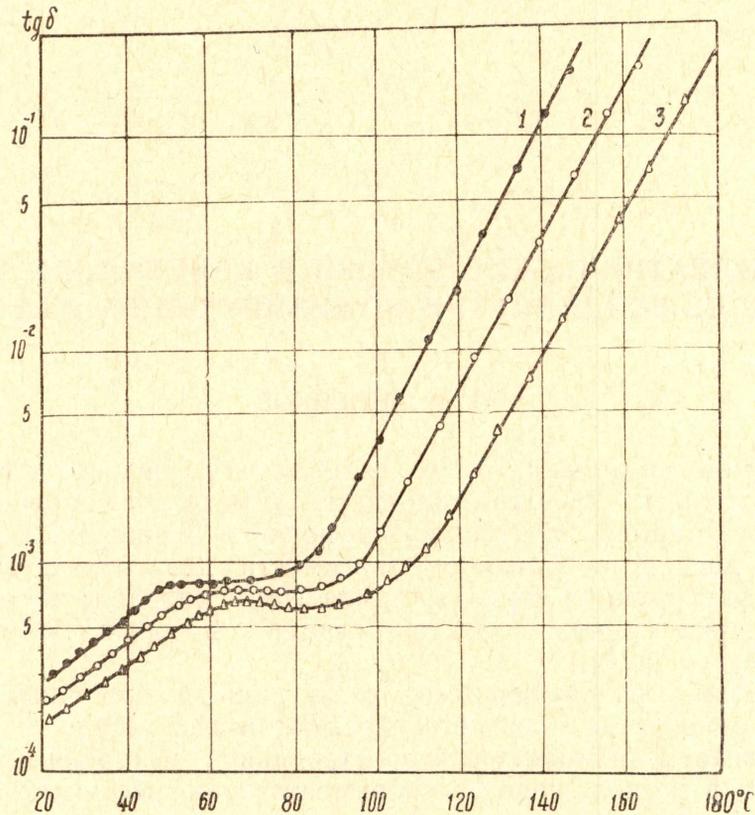


Рис. 1. Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры для кристаллов NaCl. 1—250 гц, 2—500 гц, 3—1000 гц.

Разделяя мнимую и действительную части комплексной диэлектрической проницаемости, уравнение Дебая запишем в виде

$$K' = K_{\infty}' + \frac{K_s' - K_{\infty}'}{1 + \omega^2 \tau_e^2}, \quad (1)$$

$$K'' = \frac{(K_s' - K_{\infty}') \cdot \omega \tau_e}{1 + \omega^2 \tau_e^2}, \quad (2)$$

где

K' —действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости,

K'' —мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости.

$$\tau_e = \tau \frac{K_s' + 2}{K_{\infty}' + 2} \text{ — постоянная времени релаксационного процесса; } (3)$$

$$\tau = 1/2 \nu \cdot \exp(U/kT), \quad (4)$$

где

U — энергия активации процесса релаксации,

ν — частота колебания иона в равновесном положении,

k — постоянная Больцмана,

T — абсолютная температура.

K'_∞ и K'_s определены как величины K' при $\omega \gg \tau_e$ и $\omega \ll \tau_e$. Для щелочно-галлоидных кристаллов можно принять $K'_s \simeq K'_\infty$ и записать формулу для $\text{tg } \delta$ в следующем виде:

$$\text{tg } \delta = \frac{K''}{K'_\infty} = \frac{(K'_s - K'_\infty) \cdot \omega \tau}{K'_\infty \cdot [1 + (\omega \tau)^2]} \quad (5)$$

При условии резонанса $\omega \tau = 1$ угол диэлектрических потерь достигает максимального значения

$$\text{tg } \delta_{\text{макс}} = \frac{K'_s - K'_\infty}{2K'_\infty} \quad (6)$$

Использование уравнения Клаузиуса-Мосотти позволяет определить $(K'_s - K'_\infty)$ через молекулярные параметры поляризующихся диполей и тем самым оценить число релаксаторов (3)

$$n = \frac{18 \cdot \epsilon_0 \cdot kT \cdot K'_\infty \cdot \text{tg } \delta_{\text{макс}}}{(Z \cdot e \cdot a)^2 \cdot (K'_\infty + 2)^2} \quad (7)$$

$(Z \cdot e \cdot a)$ — дипольный момент ориентирующихся комплексов.

Считаем, что $z \cdot e$ равно заряду электрона,

a — имеет порядок постоянной решетки,

ϵ_0 — диэлектрическая постоянная в вакууме.

Анализ формулы (7) приводит к выводу, что концентрация диполей, вызывающих максимум в температурном ходе $\text{tg } \delta$ для кристаллов NaCl, достигает $2,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Энергия активации релаксационного процесса, найденная по смещению положений температурных пиков $\text{tg } \delta$ при изменении частоты, составляет 0,68 эв.

Сравнение значений $\text{tg } \delta$, экспериментально измеренных с рассчитанными из величины электропроводности, свидетельствует об ответственности ионной проводимости за диэлектрические потери при температурах выше 80°C (1000 гц).

В связи с этим имеется реальная возможность определить энергию активации для перемещения свободных катионных вакансий. Она оказалась равной 0,92 эв.

Полученные нами энергетические характеристики процессов релаксации и электропроводности, наблюдаемых в кристаллах NaCl, удовлетворительно совпадают с результатами работ [3,4].

Тепловые дефекты в щелочно-галлоидных кристаллах расположены к интенсивной агрегации. Наиболее простым ассоциатом является пара, состоящая из анионной и катионной вакансий. Кроме того, примесные редкоземельные ионы могут объединяться с катионными вакансиями. Оба вида дефектов характеризуются эффективным дипольным моментом и, ориентируясь в переменном поле, увеличивают диэлектрические потери.

Отметим, что катионные вакансии более подвижны, если они связаны с анионными узлами или двухвалентными ионами [5].

Сопоставление энергии активации релаксационного процесса (0,68 эв) с энергией активации для миграции свободных вакансий (0,92 эв) приводит к выводу, что дипольная поляризация определяет-

ся перескоками катионной вакансии, либо вокруг примесного иона, либо вокруг анионной вакансии.

Дозированное введение двухвалентной примеси в кристаллы, вероятно, позволит однозначно решить вопрос о природе наблюдаемого нами релаксационного максимума $\text{tg } \delta$.

С этой целью исследовались температурные зависимости диэлектрических потерь в твердых растворах NaCl—Mn. Введение примеси в NaCl вызывает увеличение $\text{tg } \delta$ во всем интервале температур (рис. 2), что свидетельствует о появлении большого числа слабосвязанных ионов и катионных вакансий.

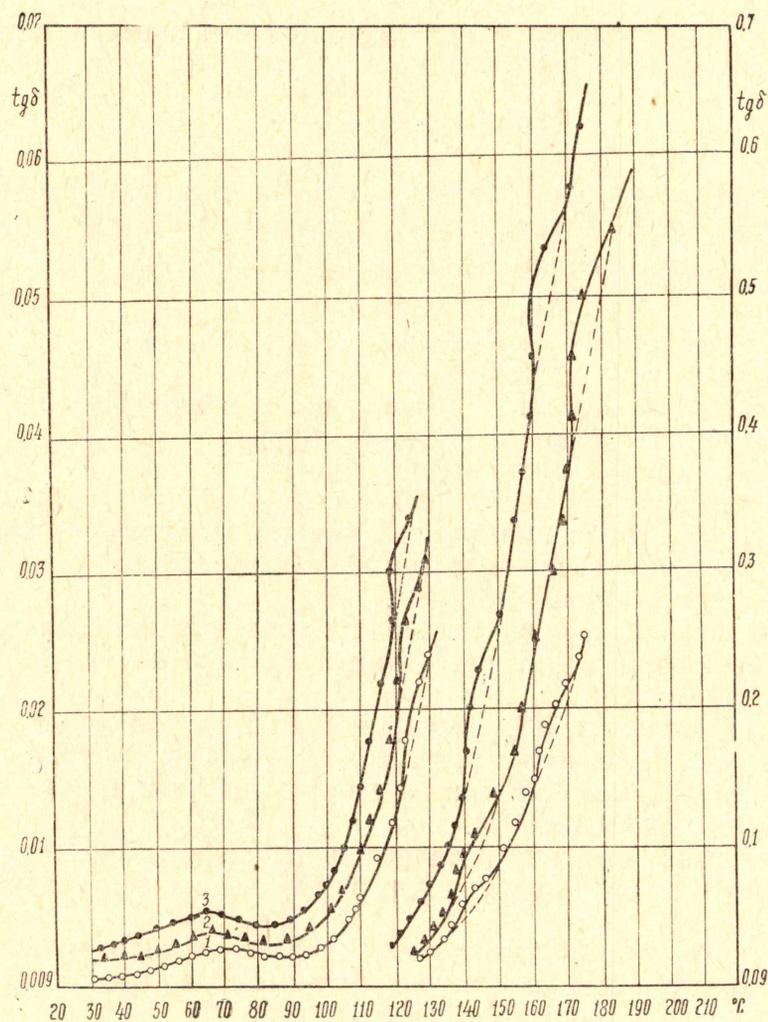


Рис. 2. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры при частоте 1000 гц для кристаллов NaCl—Mn.

- 1 — NaCl + $2 \cdot 10^{-3}$ мол. % Mn^{++}
- 2 — NaCl + $4 \cdot 10^{-3}$ мол. % Mn^{++}
- 3 — NaCl + $5 \cdot 10^{-2}$ мол. % Mn^{++}

Максимум, имеющий место в температурной зависимости $\text{tg } \delta$ для чистых образцов, закономерно повторяется, причем изменение содержания марганца в кристалле не влияет на его амплитуду. В высокотемпературной области появляются три добавочных пика $\text{tg } \delta$, связанные с присутствием активатора.

Таким образом, при моделировании диполей, вызывающих релаксацию в хлористом натрии, мы более вероятным считаем ассоциат из противоположных вакансий.

Спектральный анализ исследуемых чистых кристаллов NaCl показывает присутствие случайных ионов Са и Мп в концентрациях приблизительно $5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$. Эта величина одного порядка с рассчитанным ранее числом релаксирующих диполей. Однако значительная часть примеси располагается не в регулярных узлах решетки, а в ослабленных местах [6], не участвуя в процессе образования комплексов „катионная вакансия—двухвалентный ион“. Подобное количественное сопоставление также подтверждает модель релаксатора в виде ассоциированной пары вакансий.

Диэлектрические потери в кристаллах NaCl после облучения ионизирующим излучением

Первая стадия образования F -центров под действием облучения при комнатной температуре характеризуется значительной скоростью процесса и обусловлена, в основном, имеющимися до облучения вакансиями [7]. Тепловые дефекты в щелочно-галогидных кристаллах преимущественно находятся в ассоциированном состоянии, поэтому считается, что облучение приводит к интенсивному разрушению связей вакансий с последующей генерацией центров окраски.

Обнаружив диэлектрическую релаксацию в NaCl, обусловленную, как мы считаем, ассоциированными парами вакансий, можно проследить методом диэлектрических потерь изменение концентрации подобных образований после возбуждения кристалла радиацией.

Мы выбрали рентгеновское облучение и протонную бомбардировку с целью сопоставить влияние различных видов излучения на диэлектрические потери в кристаллах NaCl.

Исследуемые монокристаллы окрашивались рентгеновскими лучами от установки РУП-2 (200 кв, 20 ма). Поглощенная энергия вычислялась по коэффициенту ослабления рентгеновского излучения, полученному экспериментально, и изменялась от $5 \cdot 10^{19} \text{эв/см}^3$ до $2 \cdot 10^{21} \text{эв/см}^3$.

Облучение протонами, ускоренными до 4,1 Мэв, проводилось на циклотроне НИИ ТПИ. Доза, поглощенная в кристалле, варьировалась от $2 \cdot 10^{22} \text{эв/см}^3$ до $5 \cdot 10^{23} \text{эв/см}^3$.

На рис. 3 приведены зависимости $\text{tg} \delta$ от температуры для кристаллов NaCl, облученных рентгеновскими лучами и протонами. С увеличением энергии рентгеновского излучения, поглощенной кристаллами, в области температур от 20°C до 110°C $\text{tg} \delta$ уменьшается, при этом амплитуда пика, имеющего место для неокрашенных образцов, увеличивается.

Протонная бомбардировка качественно повторяет картину радиационного нарушения кристаллов рентгеновскими лучами. Однако увеличение поглощенной дозы протонного излучения от $2 \cdot 10^{22} \text{эв/см}^3$ до $5 \cdot 10^{23} \text{эв/см}^3$ не влияет на величину эффекта. С увеличением частоты положение пика $\text{tg} \delta$ в облученных монокристаллах NaCl смещается с той же закономерностью, как для ненарушенных излучением образцов (рис. 4).

После рентгенизации хлористого натрия абсорбционный спектр имеет F , V_3 и слабую M -полосы. Протонная бомбардировка вызывает появление аналогичных полос поглощения, но более интенсивных.

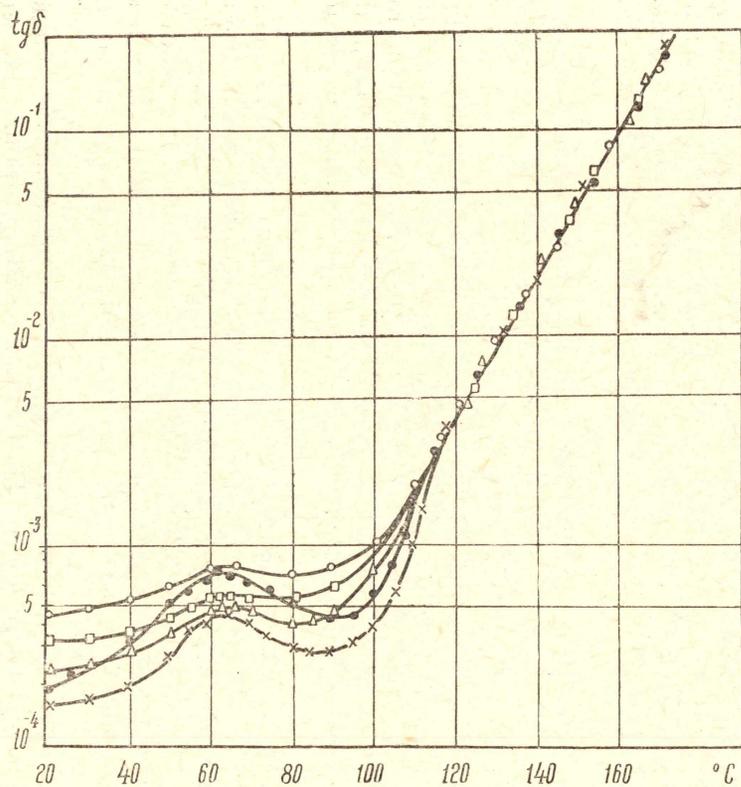


Рис. 3. Температурное изменение $\operatorname{tg} \delta$ при частоте 1000 гц для кристаллов NaCl.

—○—○—○—○— необлученные образцы.

Облученные различными дозами рентгеновских лучей:

—□—□—□—□— $2,5 \cdot 10^{20}$ эв/см³.

—△—△—△—△— $5,0 \cdot 10^{20}$ эв/см³.

—×—×—×—×— $1,2 \cdot 10^{21}$ эв/см³.

●—●—●—●— после облучения протонами ($1,0 \cdot 10^{23}$ эв/см³).

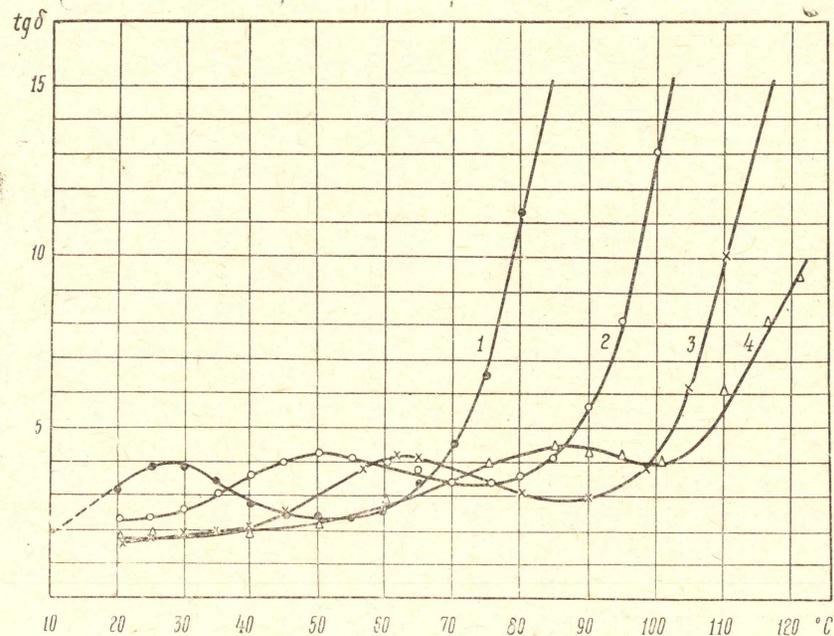


Рис. 4. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ облученных рентгеновскими лучами ($1,0 \cdot 10^{21}$ эв/см³) кристаллов NaCl.

1 — 50 гц, 2 — 500 гц, 3 — 1000 гц, 4 — 5000 гц.

При температуре выше 110°C значения $\text{tg } \delta$ в облученных и необлученных образцах полностью совпадают.

Нагревание нарушенных рентгеновскими лучами и протонами кристаллов NaCl до 200°C устраняет окраску, а при повторном измерении диэлектрических потерь в температурном ходе $\text{tg } \delta$ максимум повторяется, имея те же значения амплитуды и полуширины, какие наблюдались в необлученных образцах.

Рис. 5 иллюстрирует температурную зависимость $\text{tg } \delta$ при 50 гц для рентгенизованных и необлученных кристаллов NaCl . Ввиду того, что при выбранной частоте измерения $\text{tg } \delta$ в области температур выше 60°C определяется ионной проводимостью, результаты, приведенные на рис. 5, наглядно показывают изменение электропроводности исследуемых кристаллов рентгеновским облучением.

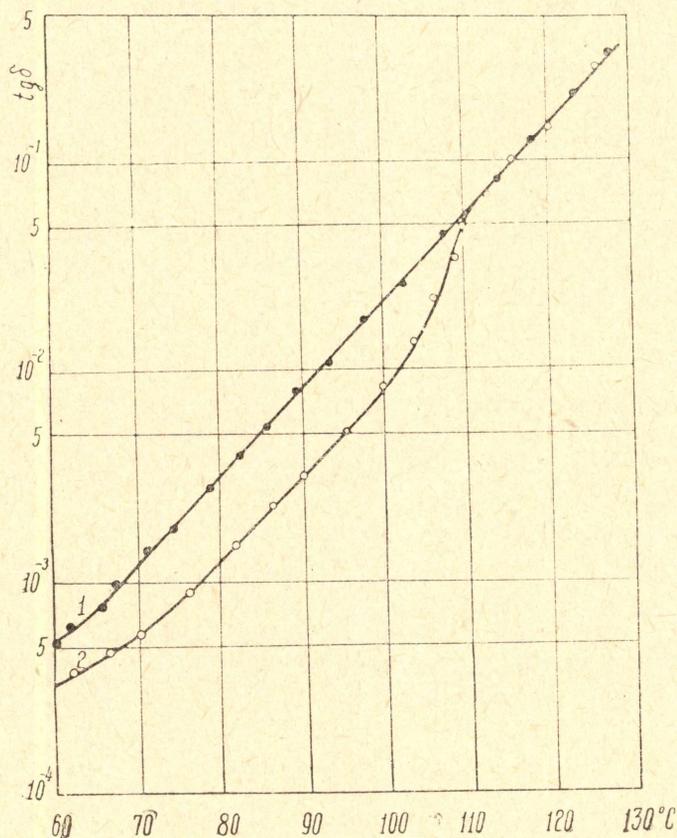


Рис. 5. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для
 1 — необлученных кристаллов NaCl ,
 2 — облученных рентгеновскими лучами
 ($5,0 \cdot 10^{20} \text{ эв/см}^3$).
 (Дозы протонного и рентгеновского излучения соответствуют поглощенной кристаллами энергии).

Радиационное воздействие вызывает увеличение сопротивления монокристаллов NaCl в области температур $60\text{--}110^{\circ}\text{C}$. При более высоких температурах значения электропроводности в облученных и необлученных образцах совпадают.

Таким образом, воздействие протонами и рентгеновскими лучами на NaCl вызывает появление одинаковых дефектов, что находится в согласии с теорией потерь энергии заряженной частицей в веществ-

ве [8]. Радиация увеличивает число ассоциированных пар вакансий, ответственных за диэлектрическую релаксацию, и уменьшает концентрацию свободных катионных вакансий.

Избыточно созданные облучением пары вакансий термически не устойчивы и разрушаются при температуре, близкой к 110°C. Кроме того, при этой же температуре число свободных катионных вакансий, определяющих процесс электропроводности, увеличивается до значения в необлученном кристалле.

Этот факт свидетельствует о том, что ионизирующее излучение не генерирует катионных вакансий. Вероятно, процесс радиационного нарушения сводится к созданию анионных вакантно-междоузельных пар. Часть анионных вакансий захватывает электроны с образованием *F*-центров, другая часть ассоциирует со свободными катионными вакансиями, исключая их из процесса проводимости и увеличивая амплитуду релаксационного максимума, имеющего место в необлученных кристаллах.

Низкая термическая устойчивость избыточно образованных в результате облучения пар вакансий вероятно связана с тем, что диполи располагаются вблизи междоузельных ионов галоида. Последние при достаточной температуре занимают свои нормальные положения, освобождая при этом катионные вакансии.

Предполагаемый процесс и термического отжига радиационных дефектов должен проходить параллельно с разрушением некоторых дырочных центров окраски.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Мационашвили. Изв. АН СССР. Физика, т. 22, В. 3, 296, 1958.
2. Haven J., J. Chem. Phys., v 21, № 1, 171, 1953.
3. Breckenridge R., G. J. Chem. phys. 16, № 10, 959, 1948.
4. А. А. Воробьев. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков, кн. 1, Томск, Изд. ТГУ, 1960.
5. Seitz F., Rev. Mod. Phys., 18, 384, 1946.
6. Л. М. Шамовский, Н. Д. Максимова. Оптика и спектроскопия, сб. статей, т. 1, Люминесценция, стр. 198, Москва, Изд. АН СССР, 1963.
7. Fröhlich F, Zs. Naturforschung, 16a, Н. 2, 211, 1961.
8. Р. Смолуховский. Действие ядерных излучений на ионные кристаллы, в кн. „Материалы международной конференции по мирному использованию атомной энергии“, т. 7, Ядерная химия и действие излучений, М. ГНТИ хим. литературы, стр. 821, 1958.