

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ВЕЛИЧИНУ И КИНЕТИКУ  
НАКОПЛЕНИЯ ЗАПАСЕННОЙ ЭНЕРГИИ В КРИСТАЛЛАХ  
NaCl ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ПРОТОНАМИ**

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, А. П. АРЬЯНОВ, А. В. КУЗЬМИНА, В. В. БОРИСОВСКИЙ

В статье приводятся результаты исследования запасенной энергии в кристаллах NaCl, легированных анионозамещающими примесями ( $S^{--}$ ,  $OH^-$ ). Найдено, что в «чистых» кристаллах NaCl запасенная энергия больше, чем в легированных. Введение анионо-замещенных примесей уменьшает скорость генерации дефектов. Различная анионо-замещающая примесь одинаково влияет на процесс генерации дефектов в NaCl.

An this paper the results of investigation of storage energy in NaCl crystals doped by anion — substituting impurities ( $S^{--}$ ,  $OH^-$ ) are described. At is determined that the storage energy is greater in «pure» crystals NaCl than in the doped ones. The introduction of anion — substituting admixtures decreases the rate of defects generating. Different anion — substituting impurities influence on the process of defects generation in NaCl in the same manner.

Для радиационного материаловедения представляет интерес исследование свойств материалов, подвергнутых действию больших доз облучения. Применение для этой цели оптических методов не всегда возможно из-за больших концентраций дефектов, образованных в них излучением. Одним из наиболее удобных методов исследования суммарной концентрации радиационных дефектов является измерение запасенной энергии. Величина запасенной энергии определяется изменением свободной энергии твердого тела под действием различных внешних факторов: пластической деформации, температурной обработки, ионизирующего излучения и может служить мерой общих нарушений в веществе.

Теоретически наиболее радиационно устойчивыми, т. е. не изменяющими свои свойства под действием излучения, являются идеальные кристаллические структуры. В таких решетках щелочногалоидных кристаллов электрон не может локализоваться, а автолокализованная дырка существует только при температуре  $120 \div 130^\circ K$  [1]. При комнатной температуре в совершенных кристаллах не могут образоваться центры окраски.

Из литературных данных известно [2, 3], что введением примеси можно регулировать образование радиационных дефектов в кристалле. Так, введение двухвалентной катионно замещающей примеси увеличивает скорость накопления  $F$ -центров по сравнению с «чистыми» кристаллами благодаря увеличению концентрации катионных вакансий. Катионные вакансии способствуют локализации дырок, т. е. в кристалле с данной примесью замедляется процесс радиационного разрушения дефектов.

Двухвалентная аниозамещающая примесь понижает скорость накопления  $F$ -центров и концентрация их меньше, чем в «чистом» кристалле [4]. При введении в кристалл такой примеси увеличивается концентрация анионных вакансий, которые по закону действующих масс уменьшают концентрацию катионных вакансий. Это подтверждается экспериментальными результатами по измерению электропроводности  $KCl$  «чистого» и  $KCl \cdot S^{--}$ . В кристаллах с примесью серы электропроводность ниже, чем в «чистом».

Цель данной работы — выяснить влияние аниозамещающих примесей на величину и кинетику накопления запасенной энергии в кристаллах  $NaCl$  после облучения протонами.

В качестве источника облучения был использован циклотрон НИИ ЯФ при Томском политехническом институте с энергией протонов 4,5 Мэв. Облучение образцов проводилось на воздухе. Для предотвращения высвечивания кристаллы заворачивались в алюминиевую фольгу толщиной 7 микрон. Для исследования применялись кристаллы  $NaCl$  «чистый»,  $NaCl \cdot S^{--}$ ,  $NaCl \cdot OH^-$ , выращенные методом Киропулоса из солей марки «ХЧ».

Запасенная энергия измерялась методом растворения в дифференциальном калориметре типа Кальве, изготовленном в Томском политехническом институте [5].

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления запасенной энергии в  $NaCl$  «чистом»,  $NaCl \cdot S^{--}$  (0,05 М%)  $NaCl \cdot OH^-$  (0,5 М%) — кривые 1, 2, 3 — соответственно при интенсивности излучения  $4,5 \cdot 10^{14}$  протон/см<sup>2</sup> в час.

Из рис. 1 видно, что запасенная энергия в  $NaCl$  «чистом» больше, чем в легированных. При исследовании рядов щелочногалоидных кристаллов было обнаружено закономерное соотношение между

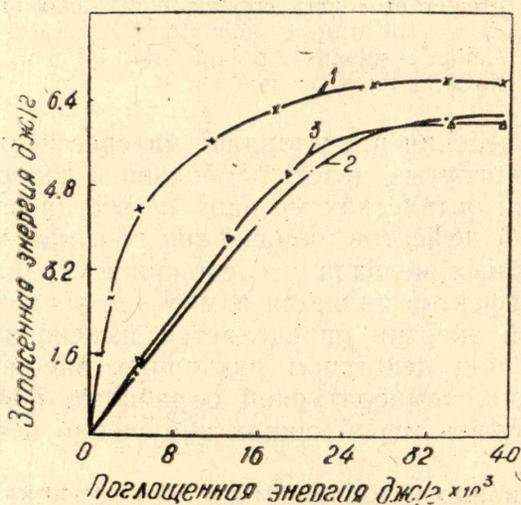


Рис. 1. Запасенная энергия в кристаллах  $NaCl$  «чистом» (кривая 1),  $NaCl \cdot S^{--}$  (0,05 М%) — кривая 2 и  $NaCl \cdot OH^-$  (0,5 М%) — кривая 3

запасаемой энергией кристаллов и их энергиями решеток [6], а именно, чем больше энергия решетки, тем выше запасенная энергия. При введении примеси разрушается решетка кристалла [7] и энергия решетки понижается. Отсюда следует, что запасенная энергия в легированных кристаллах будет меньше, чем в «чистых».

При облучении кристалла в нем одновременно идут два процесса: процесс генерации и процесс разрушения дефектов. В начальный период облучения процесс генерации является преобладающим над процессом разрушения. Об этом свидетельствует участок кинетической кривой накопления запасенной энергии в  $NaCl$  «чистом» до поглощенной дозы  $4 \cdot 10^3$  дж/г. При увеличении поглощенной энергии процесс разрушения дефектов становится более существенным и заметно влияет на накопление дефектов и при поглощенной энергии  $24 \cdot 10^3$  дж/г устанавливается динамическое равновесие между генерацией и отжигом дефектов. Насыщение характерно для всех исследованных кристаллов.

Накопление энергии в  $\text{NaCl} \cdot \text{S}^{--}$  (кривая 2) до поглощенной дозы  $20 \cdot 10^3 \text{ Дж/г}$  имеет линейный характер. При введении двухвалентной анионозамещающей примеси ( $\text{S}^{--}$ ) уменьшается концентрация катионных вакансий, т. е. уменьшается число мест локализации дырок. В связи с этим будет облегчен процесс разрушения дефектов за счет рекомбинации дырок и электронов  $F$ -центров и, как следствие этого, меньшая чувствительность к радиационному окрашиванию кристаллов  $\text{KCl} \cdot \text{S}^{--}$  по сравнению с  $\text{KCl}$  «чистым» [8]. Аналогичный результат получен нами для кристаллов  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaCl} \cdot \text{S}^{--}$ . При одной и той же поглощенной энергии ( $8 \cdot 10^3 \text{ Дж/г}$ ) концентрация дефектов в  $\text{NaCl} \cdot \text{S}^{--}$  меньше, чем в «чистом»  $\text{NaCl}$ , об этом свидетельствует величина запасенной энергии:  $2 \text{ Дж/г}$  и  $5 \text{ Дж/г}$  — соответственно.

Прямолинейный участок накопления энергии свидетельствует о том, что процесс генерации дефектов может быть связан с действием одного механизма — механизма Варли [9], согласно которому ионизованный галоид вытесняется из регулярных узлов решетки в междуузлии. Так как в кристалле, легированном анионозамещающими примесями, облегчен процесс разрушения радиационных дефектов, то они будут образовываться только в том случае, если созданные излучением дырки удалять от мест их образования.

Дополнительная дефектность анионной субрешетки может способствовать диффузии хлора в дефектные места кристалла.

Этцель [10] наблюдал в кристаллах с примесью гидроксильных ионов желтую флюоресценцию, которая приписывается ионам кислорода, а также рост  $U$ -полосы под действием рентгеновского излучения. Это свидетельствует о том, что в кристаллах с примесью гидроксильных ионов имеются диссоциированные ионы кислорода и водорода. Ионы водорода, обладая электроноакцепторными свойствами, локализуют электроны, появившиеся в процессе взаимодействия излучения с веществом, с образованием атомарного водорода, который, по-видимому, в дальнейшем не оказывает существенного влияния на генерацию дефектов. Следовательно, на процесс генерации дефектов в  $\text{NaCl} \cdot \text{OH}^-$  преобладающее влияние оказывают ионы кислорода, механизм действия которых аналогичен действию ионов серы. Об этом свидетельствуют кинетические кривые накопления запасенной энергии в  $\text{NaCl} \cdot \text{S}^{--}$  и  $\text{NaCl} \cdot \text{OH}^-$  (кривые 2, 3 — соответственно).

### Выводы

1. Анионозамещающая примесь уменьшает запасенную энергию. В «чистом»  $\text{NaCl}$  запасенная энергия достигает  $6,6 \text{ Дж/г}$ , в легированных  $5,8 \text{ Дж/г}$  в исследуемом интервале доз.

2. Введение примеси изменяет кинетику накопления запасенной энергии.

3. Различная анионозамещающая примесь ( $\text{S}^{--}$ ,  $\text{OH}^-$ ) одинаково влияет на процесс генерации дефектов в  $\text{NaCl}$ .

4. Прямолинейный участок на кинетической кривой накопления энергии свидетельствует о том, что имеется линейная зависимость между запасенной и поглощенной энергиями, т. е. по измеренной величине запасенной энергии можно судить о поглощенной энергии в исследуемом интервале доз.

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Känzig. J. Phys. Chem. Solids, 17, 88, (1962).
2. W. Hayes, Q. M. Nichols. Phys. Rev., 174, 4, 993 (1960).
3. И. Я. Мелик-Гайказян, В. М. Лисицын. ФТТ, 7, № 7, (1965).

4. И. Я. Мелик-Гайказян, Л. И. Рощина, М. И. Игнатьева. ФТТ, т. 7, 3465, 1965.
  5. А. В. Кузьмина, Е. М. Головчайский. ПТЭ, № 5, 1966.
  6. А. В. Кузьмина. Диссертация, г. Томск, 1964.
  7. Г. А. Андреев. ФТТ, т. 8, вып. 2, 1966.
  8. Л. И. Рощина, В. П. Клюквина. ФТТ, 7, 2262, 1965.
  9. Центры окраски, изд. ИЛ., М., 1958.
  10. H. W. Etzel, D. A. Patterson. Phys. Rev., 112, 4, 1112 (1958).
-