

ИЗВЕСТИЯ  
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ\*  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА им. С. М. КИРОВА

Том 170

1969

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ  
ДЕФЕКТОВ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ**

А. А. ВОРОБЬЕВ, Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, Ю. М. АННЕНКОВ

Современный уровень развития радиационной физики галогенидов щелочных металлов достигнут, в основном, благодаря применению методов высокочастотной спектроскопии и люминесцентного анализа. При таком подходе к выяснению проблемы о широком круге ионных процессов экспериментаторы судят косвенно, а ряд явлений вообще не контролируется. Использование электрофизических методов исследования позволяет получить полезную, а в ряде случаев уникальную информацию о дефектах облучения. Применение теории диэлектриков, развитой Максвеллом, Дебаем, Брауном, Г. И. Сканави, Фрелихом, в радиационной физике оказалось весьма плодотворным.

Физико-химические свойства кристаллов более продуктивно изучать на примере гомологических рядов щелочногалоидных соединений. Исследование эффектов облучения кристаллов разного химического состава позволяет выяснить наиболее общие закономерности радиационного нарушения ионных структур, которые могут быть использованы при разработке научных основ радиационной технологии.

Это положение является руководящим при изучении радиационного изменения электрических свойств щелочногалоидных кристаллов [1—10].

**§ 1. Радиационные изменения электропроводности щелочногалоидных кристаллов**

Проведенные исследования позволили установить основные законы изменения электропроводности галогенидов щелочных металлов в широком интервале доз и рассмотреть природу наблюдаемых эффектов.

Кратковременное воздействие пучком протонов, электронов рентгеновскими лучами приводит к уменьшению электропроводности кристаллов NaCl, KCl, KBr, KJ, твердых растворов системы KCl—KBr.

Интенсивные протонная и электронная бомбардировки (поглощенная доза выше  $5 \cdot 10^{11}$  эрг/см<sup>2</sup>) стимулируют увеличение проводимости галогенидов щелочных металлов в области температур ниже 200°C.

Следовательно, при действии излучения на щелочногалоидные кристаллы носители тока (карионные вакансии) связываются радиационными дефектами и генерируются новые вакансии. Эффективность протекания этих процессов определяется величиной, поглощенной материалом дозы и его химическим составом.

Мы сконцентрировали внимание на изучении радиационного понижения электропроводности (область малых и средних доз), поскольку природа этого эффекта окончательно не выяснена.

Суперпозиция процессов генерации и связывания свободных катионных вакансий дырками приводит к тому, что электропроводность облученных кристаллов при температуре измерения, близкой к комнатной, может быть равной или меньше проводимости ненарушенных излучением образцов. Такая закономерность наблюдается для всех исследованных щелочногалоидных соединений ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{KCl}-\text{KBr}$ ), кроме кристаллов  $\text{NaVg}$  (рис. 1, 2).

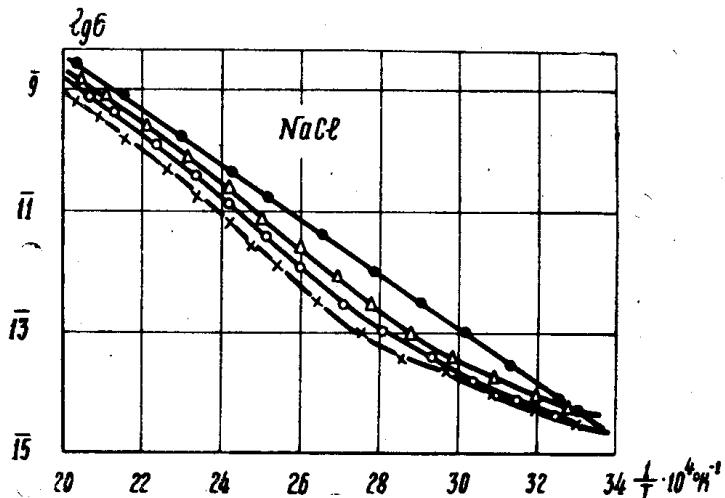


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности кристаллов  $\text{NaCl}$ , облученных протонами.

—●— необлученные кристаллы; —△— $\Delta$ —  $D = 7 \times 10^9 \text{ эрг}/\text{см}^3$ ; —○—○—  $D = 3 \times 10^{10} \text{ эрг}/\text{см}^3$   
—×—×—  $D = 2,3 \times 10^{11} \text{ эрг}/\text{см}^3$

Электропроводность бромида натрия, измеренная при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$ , значительно увеличивается после облучения (рис. 3). Этот факт, противоречащий на первый взгляд гипотезе Зейтца [11], удовлетворительно объясняется в рамках современных представлений о структуре дырочных центров окраски.

Исследованиями анизотропии  $V$  — полос поглощения, ЭПР в облученных кристаллах [12, 13] показано, что составляющей частью ряда  $V$ -центров являются галоидные ионы  $X_2^-$ ,  $X_3^{--}$ . Местами локализации галоидных ионов могут быть катионные вакансии. Так, модель  $V_2$ -центра в виде молекулярного иона  $X_3^{--}$ , имеющего преимущественную ориентацию вдоль кристаллографического направления  $<100>$ , нашла подтверждение во многих работах [14]. Следовательно, в щелочногалоидных кристаллах, по крайней мере, часть дырочных центров окраски образуется при температуре, близкой к комнатной, за счет смещения нейтральных атомов галоида в катионные вакансии. Вероятность этого процесса определяется соотношением размера галоида и катионных вакансий. В табл. 1 приведены соотношения между ионным радиусом катиона ( $r_k$ ) и размером атома галоида ( $r_a$ ) для щелочногалоидных кристаллов.

Как видно из табл. 1, только для кристаллов  $\text{NaVg}$  отношение  $\frac{r_a}{r_k}$  превышает единицу, что позволяет считать маловероятным размещение атомов брома в узлах катионной субрешетки. С этой точки зрения ста-

новится понятным аномальное увеличение электропроводности кристаллов NaBr после их облучения малыми и средними дозами (меньше  $5 \cdot 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>). Генерируемые излучением свободные катионные вакансию в меньшей мере, чем для других кристаллов, блокируются дырочными центрами и принимают участие в электропереходе.

Таблица 1

Кристалл	NaBr	NaCl	KJ	KBr	KCl
$\frac{r_a}{r_k}$	1,30	1,00	1,0	0,85	0,76

Таким образом, проведенные исследования подтверждают точку зрения Зейтца о связывании катионных вакансий дырками, генерируе-

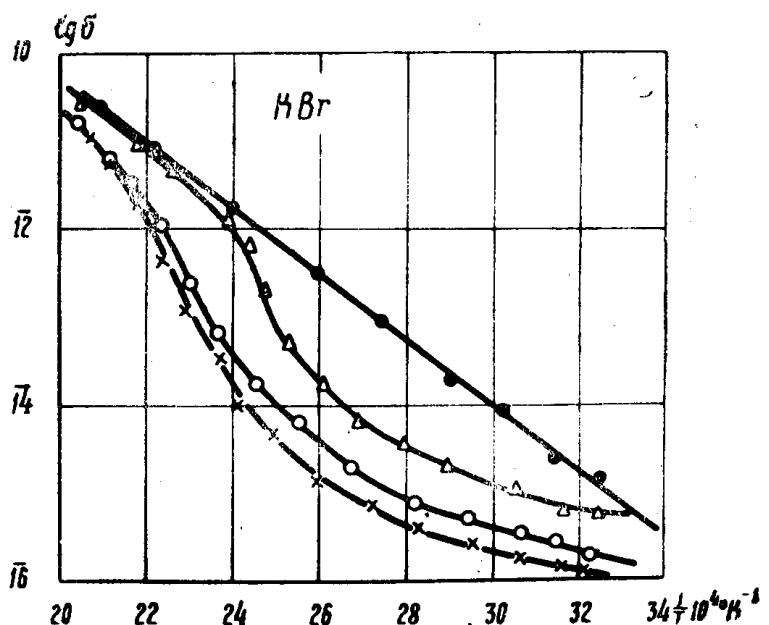


Рис. 2. Зависимости электропроводности от температуры для облученных протонами кристаллов КВг.

—●—●— необлученные образцы; —△—△— Д =  $5 \times 10^{10}$  эрг/см<sup>3</sup>; —○—○— Д =  $5.2 \times 10^{10}$  эрг/см<sup>3</sup>; —×—×— Д =  $2.1 \times 10^{10}$  эрг/см<sup>3</sup>

мыми при облучении щелочногалоидных кристаллов. Причем катионные вакансию теряют подвижность в результате размещения в них нейтральных атомов галоида. Вероятность связывания свободных катионных вакансий дырками больше для кристаллов с меньшей энергией решетки.

Механизм радиационного уменьшения электропроводности кристаллов, предложенный Зейтцем, имеет место при температуре облучения. Однако только им невозможно объяснить опытные данные по изменению электропроводности облученных кристаллов в процессе отжига.

Действительно, как следует из рис. 1, при нагревании облученных протонами с энергией 4,5 Мэв монокристаллов NaCl отношение  $\frac{\sigma_{\text{необлуч.}}}{\sigma_{\text{облуч.}}}$  проходит через максимум при (100—120°C) и стремится к единице в области высоких температур.

На основании результатов работ [1—10], [15] можно заключить, что обсуждаемый эффект типичен для галогенидов щелочных металлов, подтвержденных воздействию различными видами радиации.

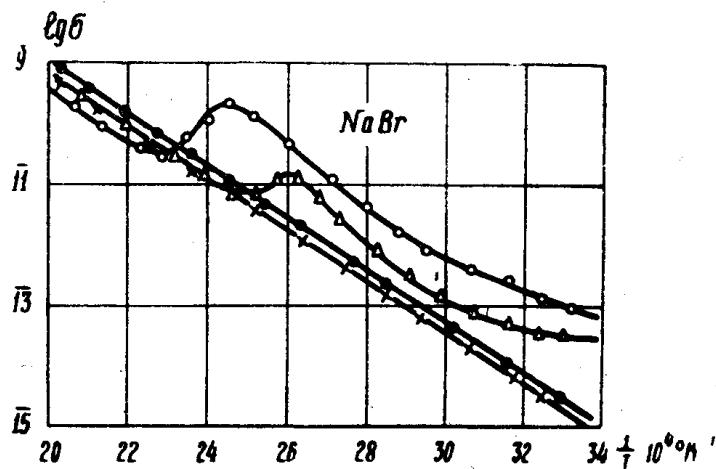


Рис. 3. Радиационное изменение электропроводности кристаллов NaBr. —●—●— необлученные образцы; —△—△—△—  $D = 5 \times 10^{10}$  эрг/см<sup>3</sup>; —○—○—  $D = 1.1 \times 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>; —×—×—×— кристалл, облученный дозой  $1.1 \times 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup> и нагретый до 250°C

В качестве рабочей гипотезы Смолуховский [16] предположил, что в процессе отжига свободные катионные вакансии ассоциируют с определенными дефектами решетки, приобретающими положительный заряд при облучении (ловушками).

В общем теория Смолуховского удовлетворительно согласуется с опытными данными. Однако отождествление ловушек катионных вакансий с ионизованными агрегатами вакансий вызывает возражение. Известно, что в процессе облучения агрегаты вакансий интенсивно разрушаются — происходит радиационно-стимулированное растворение сверхравновесных вакансий в кристаллической решетке. В этой связи ставится под сомнение стабильность ловушек по Смолуховскому. Кроме того, бимолекулярный процесс захвата носителей тока имеет место в том случае, если все ловушки обладают одинаковым сечением взаимодействия с катионными вакансиями. Это требование в теории Смолуховского не выполняется.

Указанные замечания устраняются, если считать ловушками катионных вакансий свободные анионные вакансии, которые возникают при термическом разрушении F-центров. Приняв за основу ионный механизм разрушения центров окраски [17], представляется возможным объяснить зависимость электропроводности облученных щелочногалоидных кристаллов от температуры. С целью подтверждения предложенной интерпретации исследовались при одинаковых условиях эксперимента температурные изменения электропроводности, термовысвечивание и термообесцвечивание F-центров для облученных протонами кристаллов KCl, KBr, KJ.

Из данных рис. 4 следует, что термостимулированное высвечивание запасенной в кристаллах KBr светосуммы осуществляется в две стадии. Подобные кривые характерны и для NaCl, KCl, KJ. Первый пик термoluminesценции наблюдается при температурах (75—95)°C, второй максимум сведения имеет место при (140—180)°C. С увеличением энергии решетки щелочногалоидных кристаллов положение пиков смещается

в сторону высоких температур. Как правило, более интенсивен низкотемпературный максимум свечения.

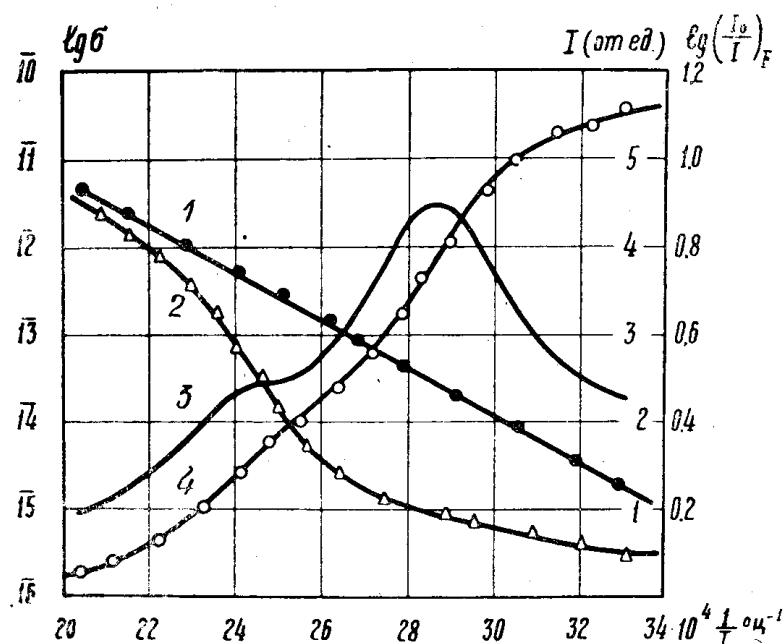


Рис. 4. Зависимости от температуры электропроводности (2), интенсивности свечения (3) и максимума  $F$ -полосы поглощения (4) для облученных кристаллов КВг ( $D = 3,5 \times 10^{10} \text{ эрг/см}^3$ )

С ростом температуры образцов  $F$ -полосы поглощения для исследуемых кристаллов отжигаются в две стадии. Максимальные скорости разрушения  $F$ -центров наблюдаются в области пиков термовысвечивания (рис. 4). Основная часть  $F$ -центров диссоциирует при температуре ниже  $100^\circ\text{C}$  (скорость нагревания образцов составляла  $(1-3)^\circ\text{C}$  в минуту).

Сопоставление кривых термolumинесценции, обесцвечивания  $F$ -полосы и температурного изменения электропроводности облученных кристаллов свидетельствует о том, что наибольшее уменьшение проводимости имеет место при температуре первого пика высвечивания и максимального разрушения  $F$ -центров.

На основании проведенных исследований предлагается следующая вероятная схема термического разрушения  $F$ -центров.

Диваканции, имеющиеся в кристалле после облучения, объединяются с  $F$ -центрами в комплексы, которые ионизуются в результате термических флюктуаций. При этом появляются свободные анионные вакансии, способные ассоциировать с катионными вакансиями. С ростом температуры увеличивается подвижность диваканций, растет скорость разрушения  $F$ -центров и, как следствие этих процессов, уменьшается электропроводность облученных образцов. Освобожденные  $F$ -электроны частично рекомбинируют с некоторыми дырочными центрами, частично локализуются вблизи нейтральных атомов галоида, расположенных в катионных узлах, с образованием центров ( $X^0 \cdot \square \cdot e^-$ ). Как будет показано ниже, подобные дефекты обуславливают диэлектрическое поглощение резонансного типа в области звуковых частот.

При повышенных температурах центры ( $X^0 \cdot \square \cdot e^-$ ) разрушаются через посредство ионных процессов, освобождаются катионные ваканси, и проводимость кристаллов увеличивается до значений, соответствующих проводимости необлученных образцов.

Таким образом, радиационное понижение электропроводности щелочногалоидных кристаллов при малых и средних дозах облучения удовлетворительно объясняется в рамках механизмов Зейтца и Смолуховского. Эффективность механизма Зейтца в значительной мере определяется возможностью размещения нейтральных галоидов в катионных узлах решетки.

Проведенный комплекс исследований термовысвечивания и электропроводности облученных кристаллов KBr, KCl, KJ позволил считать ловушками катионных вакансий анионные вакансы, которые освобождаются при термическом разрушении F-центров.

## § 2. Диэлектрические потери в облученных щелочногалоидных кристаллах

Поляризации и диэлектрическим потерям диэлектриков посвящено большое число работ, которые явились фундаментом современной теории диэлектриков.

В теории диэлектриков до последнего времени не учитывалось поведение электронов в дефектах структуры. Однако в связи с использованием ионизирующих излучений для дальнейшего исследования структуры реального кристалла роль электронных явлений в процессах медленно устанавливающейся поляризации может быть существенной.

Действительно, работы Гарлика и Гиббсона [18], Кальмана [19], В. А. Иоффе [20], Я. Н. Ксендзова [21] и др. свидетельствуют о том, что электроны, локализованные на уровнях захвата, приводят к низкочастотному диэлектрическому поглощению резонансного типа.

Из теоретических работ Фрелиха [22] и Зусмана [23] следует, что резонансные диэлектрические потери электронного характера могут возникнуть при низких частотах, если:

а) энергетическое состояние локализованного электрона вырождено. Это условие требует строгой симметрии места локализации электрона;

б) частота колебания ионов, окружающих место локализации электрона, отличается от частоты колебания ионов в ненарушенной решетке.

Ниже будет показано, что низкочастотные диэлектрические потери резонансного характера наблюдаются при определенных условиях в облученных щелочногалоидных кристаллах.

Кристаллы NaCl, KCl, KBr, KJ подвергались облучению протонами с энергией 4,5 Мэв. Диэлектрические потери исследовались в звуковом диапазоне частот.

Радиационные изменения диэлектрических свойств кристаллов NaCl и KCl, с одной стороны, и KBr, KJ, с другой стороны, качественно различны.

1. Облучение протонами хлоридов натрия и калия стимулирует уменьшение диэлектрических потерь в интервале температур от комнатной до (140—200)°С (рис. 5).

При звуковых частотах в области температур выше 100°С диэлектрические потери галогенидов щелочных металлов носят омический характер, поэтому радиационное уменьшение ионной проводимости и  $\text{tg}\delta$  при повышенных температурах обусловлены одинаковыми причинами, анализ которых дан выше.

Как следует из данных рис. 5, угол потерь, измеренный при температурах, близких к комнатной, уменьшается в результате облучения исследованных кристаллов. Этот факт хорошо согласуется с предложенным нами механизмом структурных диэлектрических потерь [9]. Действительно, образование дырочных центров окраски на катионных вакансиях, локализованных вблизи внутренних кристаллических поверхностей

и ответственных за структурные диэлектрические потери, должно приводить к уменьшению  $\tan \delta$ .

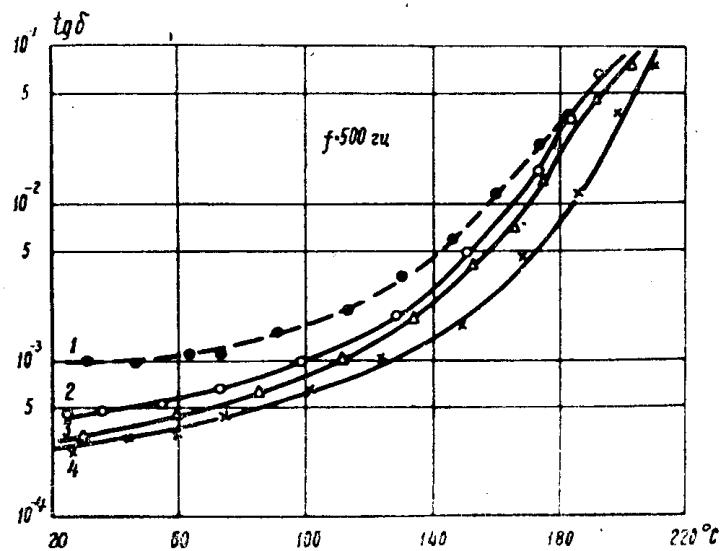


Рис. 5. Температурные изменения  $\tan \delta$  для необлученных (1) и облученных протонами (2, 3, 4), кристаллов КСl.  
 2 —  $D = 8.6 \times 10^9$  эрг/см<sup>3</sup>; 3 —  $D = 5.2 \times 10^{10}$  эрг/см<sup>3</sup>;  
 4 —  $D = 2 \times 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>.

2. Радиационная обработка кристаллов КВг и КJ приводит к появлению интенсивного диэлектрического поглощения при звуковых частотах (рис. 6,7).

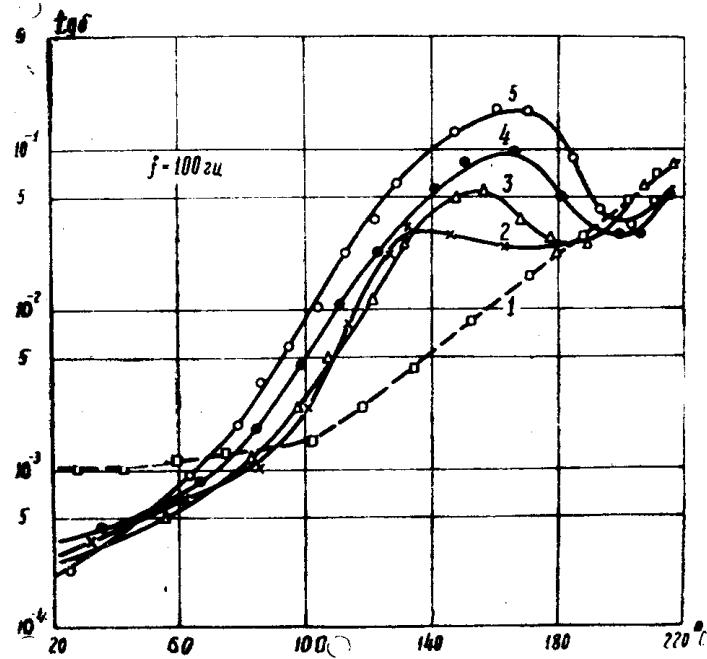


Рис. 6. Зависимость  $\tan \delta$  от температуры для необлученных (1) и облученных протонами (2, 3, 4, 5) кристаллов КВг; 2 —  $D = 4.3 \times 10^9$  эрг/см<sup>3</sup>; 3 —  $D = 5.7 \times 10^{10}$  эрг/см<sup>3</sup>; 4 —  $D = 1.3 \times 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>; 5 —  $D = 2.5 \times 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>.

В случае кристаллов КВг при поглощенной дозе, равной  $4.3 \cdot 10^9$  эрг/см<sup>3</sup> максимум  $\text{tg}\delta$  наблюдается при 130°C (частота измерения 100 Гц). С увеличением интегрального потока протонов пик угла потерь монотонно растет и смещается в область высоких температур. Аналогичные закономерности обнаружены для монокристаллов КJ (рис. 7).

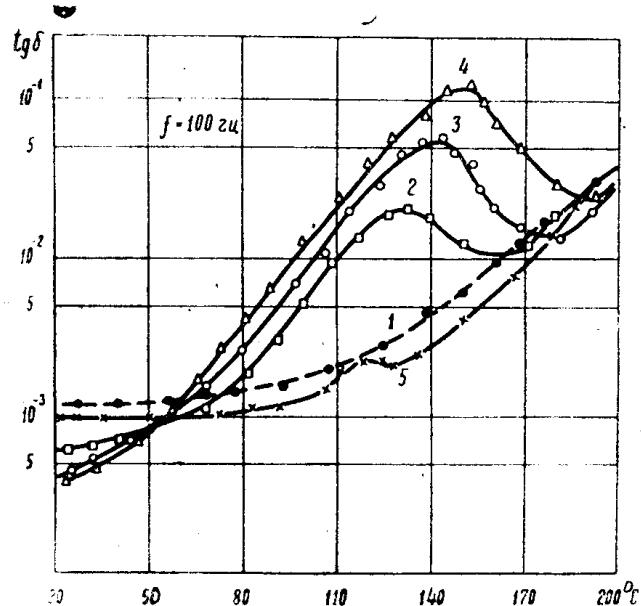


Рис. 7. Зависимость  $\text{tg}\delta$  от температуры для необлученных (1) и облученных протонами (2, 3, 4) и рентгеновскими (5) лучами кристаллов КJ.  
 $2 - D = 1.4 \times 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>;  $3 - D = 2.5 \times 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>;  $4 - D = 4.2 \times 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>;  $5 - D = 9.7 \times 10^8$  эрг/см<sup>3</sup>

Диэлектрическое поглощение в облученных протонами кристаллах КВг и КJ не может быть отнесено к простым релаксационным явлениям. Действительно, увеличение частоты внешнего электрического поля не влияет на положение температурных максимумов  $\text{tg}\delta$ , но приводит к резкому уменьшению их амплитуды (рис. 8).

Таким образом, после протонной бомбардировки электрические свойства щелочногалоидных кристаллов изменяются неодинаково. Для хлоридов щелочных металлов радиационное воздействие уменьшает диэлектрические потери.

В температурных зависимостях  $\text{lg}\delta$  для облученных кристаллов КВг и КJ наблюдается интенсивный максимум, положение которого не зависит от частоты электрического поля.

Мы сконцентрировали внимание на выяснении природы радиационно-стимулированного диэлектрического поглощения в кристаллах КВг и КJ.

Данные по измерению температурных зависимостей электропроводности облученных кристаллов КВг и КJ свидетельствуют о поляризационной природе максимумов  $\text{tg}\delta$ .

На основании всесоюзного анализа экспериментальных результатов и дополнительных опытов по изучению временных зависимостей абсорбционного тока, однозначно установлен резонансный тип обсуждаемого диэлектрического поглощения. Экспериментальные данные свиде-

тельствуют о том, что резонансная частота осцилляции ниже 50 гц. Низкая частота резонанса не позволяет отождествить резонирующие частицы с ионными дефектами структуры.

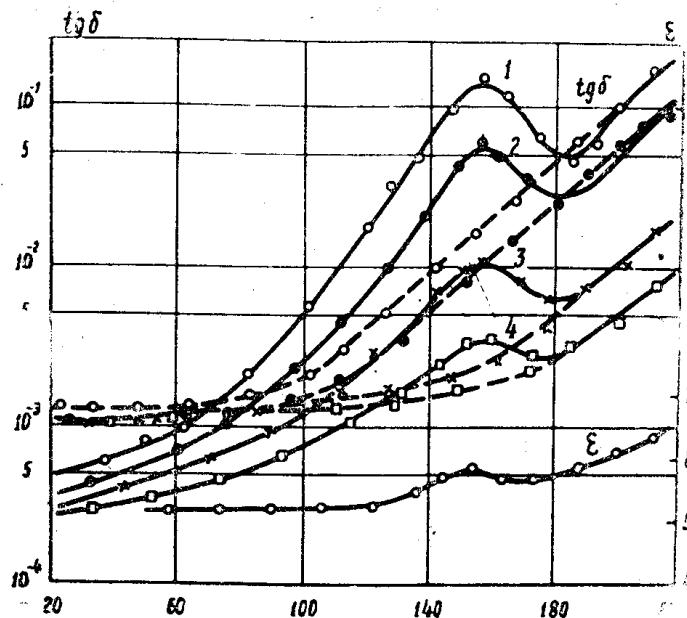


Рис. 8. Зависимость  $\text{tg}\delta$  и  $\epsilon$  от температуры для кристаллов КВг, облученных протонами, ( $D = 5.2 \times 10^{10}$  эрг/ $\text{см}^3$ ).  
1 — 50 гц; 2 — 100 гц; 3 — 500 гц; 4 — 1000 гц; пунктиром изображены данные для необлученных образцов

В качестве рабочей гипотезы предполагается, что резонансная абсорбция обусловлена электронными явлениями, которые активируются при повышенных температурах. Положение и интенсивность температурного максимума  $\text{tg}\delta$  определяются соотношением между эффективностью процессов создания и разрушения электрически активных дефектов. Увеличение  $\text{tg}\delta$  при температурах ниже температуры максимума обусловлено ростом числа осцилляторов ( $N_{\text{осц}}$ ), а уменьшение  $\text{tg}\delta$  при более высоких температурах — разрушением осцилляторов.

Из данных, приведенных на рис. 6, 7, следует, что увеличение числа осциллирующих дефектов при нагревании облученных кристаллов КВг, КJ, подчиняется экспоненциальной зависимости и характеризуется энергией активации, равной соответственно 0,85 и 0,65 эв.

В табл. 2 приведены значения энергии активации образования осцилляторов ( $U_N$ ) и энергии термической диссоциации  $F$ -центров ( $U_F$ ).

Таблица 2

Кристалл	$U_N$ (эв)	$U_F$ (эв)
KBr	$0,85 \pm 0,07$	0,82
KJ	$0,65 \pm 0,07$	0,65

Пользу положения, что при диссоциации  $F$ -центров в кристаллах появляются электрически активные дефекты.

Удовлетворительное совпадение  $U_N$  и  $U_F$  вряд ли случайно, и, по всей видимости, отражает взаимосвязь между процессами термического разрушения  $F$ -центротов и создания осцилляторов, ответственных за резонансную абсорбцию при низких частотах. Данные табл. 2 являются аргументом в пользу положения, что при диссоциации  $F$ -центров в кристаллах появляются электрически активные дефекты.

Как следует из данных рис. 9, температурные области разрушения  $F$ -центров, изменения электропроводности и возникновения максимума  $\text{tg}\delta$  для облученных кристаллов КВг совпадают.

Проведенные исследования позволили принять модель осцилляторов, ответственных за резонансное поглощение в облученных кристаллах КВг и КJ, в виде разместившегося в катионной вакансии нейтрального атома галоида, вблизи которого на 12 катионах локализован электрон. Такой центр ( $X^{\circ} \cdot \boxed{+} \cdot e$ ) возникает в результате термического разрушения  $F$ -центра и стабилен в определенной области температур.

Предложенная модель осциллятора удовлетворяет условиям Фрелиха — Зусмана, необходимым для возникновения низкочастотного резонансного поглощения.

В соответствии с принятой моделью осцилляторов, их среднестатистическая плотность ( $N_{\text{осц}}$ ) выражается формулой:

$$N_{\text{осц.}} = \frac{dn_F}{dt} \cdot n_v \cdot \sigma_3 \cdot \tau, \quad (1)$$

$\frac{dn_F}{dt}$  — скорость термического разрушения электронных центров окраски;

$n_v$  — плотность нейтральных атомов галоида в катионных узлах ( $X^{\circ} \cdot \boxed{+}$ );

$\sigma_3$  — сечение захвата свободного электрона центром ( $X^{\circ} \cdot \boxed{+}$ );

$\tau$  — время жизни осцилляторов ( $X^{\circ} \cdot \boxed{+} \cdot e$ ).

В области низких температур  $F$ -центры разрушаются незначительно, угол потерь мал. Нагревание кристаллов стимулирует рост  $\frac{dn_F}{dt}$ , что

приводит к увеличению числа осцилляторов. При высоких температурах осцилляторы разрушаются за счет интенсификации ионных процессов (уменьшение  $\tau$ ). Следовательно, в температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  должен наблюдаться максимум. С увеличением дозы облучения плотность центров окраски увеличивается, поэтому максимум  $\text{tg}\delta$  должен расти по величине, а его положение — смещаться в область высоких температур. Именно такие зависимости наблюдаются для облученных кристаллов КВг и КJ (рис. 6, 7).

Угол диэлектрических потерь вблизи максимального значения определяется концентрацией осцилляторов, которая выражается формулой

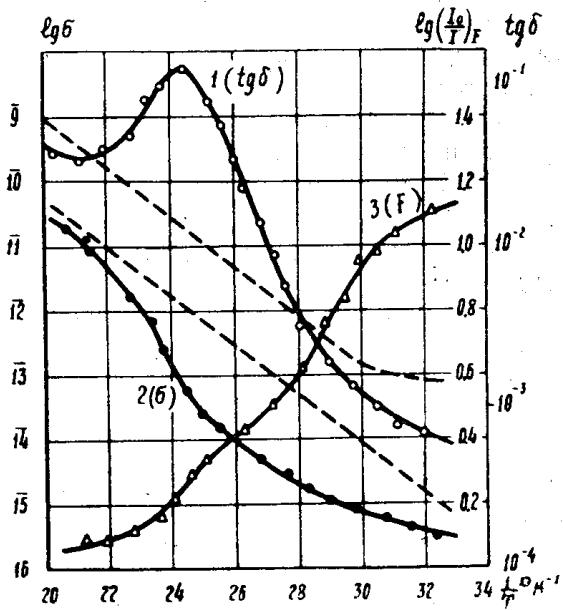


Рис. 9. Изменение  $\text{tg}\delta$  (1), измеренного при частоте 50 Гц электропроводности (2) и интенсивности  $F$ -полосы поглощения (3) в процессе изотермического отжига ( $B = 2$  град/мин) кристаллов КВг, облученных протонами ( $D = 3.5 \times 10^{10}$  эрг/см<sup>3</sup>)

лой (1). Путем введения в кристаллы примесей, воздействия на образцы различными внешними возмущениями, можно направленно изменять параметры уравнения (1) и, тем самым, однозначно установить приемлемость предложенной модели осцилляторов.

С этой целью параметры уравнения (1) изменялись путем варьирования скорости нагрева облученных образцов KBr, KJ при измерении диэлектрических потерь, предварительной термической обработкой и пластической деформацией, возбуждением кристаллов светом из F-полосы поглощения в процессе измерения tgδ, введением в кристаллы KBr анионнозамещающих примесей ( $\text{OH}^-$ ) и катионнозамещающих примесей, имеющих электронно-акцепторные ( $\text{Pb}^{++}$ ) и дырочно-акцепторные ( $\text{Ca}^{++}, \text{Sr}^{++}$ ) свойства.

Проведенные опыты полностью подтвердили предложенную модель осцилляторов.

Как указывалось раньше, резонансная абсорбция не наблюдается в облученных кристаллах NaCl, KCl. В связи с этим обстоятельством представляет интерес на примере твердых растворов системы KBr—KCl определить условия, необходимые для формирования в щелочногалоидных кристаллах радиационных дефектов, вызывающих резонансный тип диэлектрических потерь.

При изучении диэлектрических потерь в облученных протонами кристаллах твердых растворов KCl—KBr обнаружена следующая закономерность: резонансное диэлектрическое поглощение возникает только для составов с преобладающим содержанием KBr. Все попытки обнаружить резонансные диэлектрические потери в твердых растворах, содержащих хлорид калия в концентрациях больше 30M%, оказались безуспешными [24].

Данные о диэлектрических потерях в облученных твердых растворах KCl—KBr, совершенно непонятные с точки зрения ионно-релаксационных процессов, полностью объясняются в рамках предложенного механизма резонансного поглощения.

Как указывалось, осциллятор моделируется в виде электрона, локализованного на 12 катионах, ближайших к катионной вакансии, в которой разместился атом галоида ( $X^0 \cdot + \cdot e$ ). Условия резонанса, сформулированные Фрелихом и Зусманом, выполняются, если центр  $X^0 \cdot + \cdot e$  образуется на свободной катионной вакансии, то есть осциллятор находится в симметричном поле решетки. Если в непосредственной близости от осциллятора имеются нарушения периодичности структуры (примесные атомы, вакансии), то вырожденное состояние электрона снимается и низкочастотный резонанс невозможен.

Смешанные кристаллы следует рассматривать как совокупность ряда изоструктур. Так, в твердых растворах системы KCl—KBr имеется семь изоструктур. (1 — ион  $K^+$  окружен 6 ионами  $\text{Br}^-$ , 2 — ион  $K^+$  окружен 5 ионами  $\text{Br}^-$  и 1 ионом  $\text{Cl}^-$  и т. д.).

Нетрудно видеть, что условия Фрелиха—Зусмана могут выполнятся только для первой и седьмой изоструктур. Действительно, если осциллятор окружен неэквивалентными анионами, то возникают упругие напряжения, которые снимают вырожденное состояние электрона. Вероятность найти в кристаллах твердых растворов области, относящиеся к первой изоструктуре, велики только для составов с большим содержанием KBr. Следовательно, для составов, близких к эквимолярному, резонансное поглощение в звуковом диапазоне не должно иметь место, что действительно наблюдается на опыте.

Как отмечалось, резонансного поглощения энергии электрического поля в области звуковых частот для облученных кристаллов NaCl и KCl не обнаружено. Вероятно, условия, необходимые для возникновения

резонансных диэлектрических потерь в хлоридах щелочных металлов выполняются вне пределов используемого нами температурно-частотного диапазона.

В этой связи представляет интерес теоретическое рассмотрение вопроса о резонанском типе диэлектрических потерь в облученных кристаллах различного химического состава.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Воробьев. Известия академии наук СССР, серия физическая, XXIX, 3, 361, 1965.
2. А. А. Воробьев. Успехи химии XXXVI, 6, 1065, 1967.
3. А. А. Воробьев. Известия высших учебных заведений «Физика», 10, 39, 1967.
4. А. А. Воробьев. Ионные и электронные свойства щелочногалоидных кристаллов, Томск, 1968.
5. Ю. М. Анненков, Е. К. Завадовская. Изв. ТПИ, 139, 304, 1965.
6. Ю. М. Анненков. Изв. ТПИ, 140, 63, 1965.
7. Е. К. Завадовская, Ю. М. Анненков. Радиационная физика неметаллических кристаллов (Труды совещания), 310, Киев, 1965.
8. В. А. Чернышев. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1, 71, 1965.
9. Ю. М. Анненков. Диссертация, Томск, 1968.
10. В. А. Гришуков. Диссертация, Томск, 1968.
11. Seitz F. Rev. Mod. Phys., 26, 7, 1954.
12. Käenzig W., Woodruff T. J. Phys. Chem. Solids, 9, 70, 1957.
13. Hayes W., Nichols G. M. Phys. Rev., 117, 993, 1960.
14. Christy R., Phelps P. Phys. Rev., 117, 993, 1960.
15. Б. В. Будылин, А. А. Воробьев. Действие излучения на ионные структуры. Госатомиздат, М., 1962.
16. Р. Смолуховский. Материалы конференции по мирному использованию ат. энергии, т. 7, Гос. науч. техиздат хим. лит., М., 1958.
17. Ч. Б. Лушник. Труды ИФА АН ЭССР, 1958.
18. Carlick G. F., Cibson A. F. Proc. Roy. Soc., 188, 485, 1947.
19. Kallman H., Kramer B., Mark P. Phys. Rev., 99, 1328, 1955.
20. Иоффе В. А., Янчевская И. С. ФТТ, 4, 3, 668, 1962.
21. Я. Н. Ксендзов. Изв. АН СССР, 22, 3, 1958.
22. Г. Фрелих. Диэлектрическая спектроскопия, М., 1960.
23. Sussman I. A. Proc. Phys. Soc., 79, 4, 1962.
24. Ю. М. Анненков, В. А. Гришуков. Изв. ТПИ, 139, 318, 1965.