

К ВОПРОСУ О ТАК НАЗЫВАЕМОЙ ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ РАДИАЦИОННОГО ОКРАШИВАНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Б. И. ПАНКРАЦ, Е. М. УСКОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

При сравнении кинетических кривых накопления F -центров окраски в галогенидах щелочных металлов под действием ионизирующей радиации при различных температурах, полученных различными авторами [1, 2, 3], бросается в глаза различие их вида.

В образцах, рентгенизированных при низких температурах (например, температурах кипения жидкого гелия и жидкого азота), концентрация F -центров окраски прямо пропорциональна поглощенной образцом дозе, в то время как при комнатной температуре в образцах того же химического состава при той же поглощенной дозе концентрация F -центров окраски достигает насыщения.

Бауэр и Гордон [4] заметили, что как скорость накопления, так и окончательно достигаемое значение плотности F -центров окраски при насыщении очень сильно зависит от температуры и что существует такая температура, при которой достигается данная концентрация F -центров окраски при минимальной поглощенной дозе.

Нами исследовались галогениды щелочных металлов (NaCl , KCl , RbCl , KBr и KI), облученные рентгеновыми лучами в интервале температур $78 - 300^\circ\text{K}$. Были сконструированы и изготовлены специальные криостаты, позволяющие производить рентгенизацию и оптические исследования образцов на спектрофотометре СФ-4, а также изучать процессы оптического и термического разрушения индуцированных облучением центров окраски. Рентгенизация и оптические измерения образцов производились соосно. Вакуум в криостате (не хуже $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) поддерживался постоянно. Поглощенная энергия рассчитывалась из соотношения массовых коэффициентов поглощения в облучаемом кристалле и воздухе, а также определялась экспериментально рентгенометром.

Как показано Ритцем [5], изменением толщины образца (как и изменением энергии падающего пучка рентгеновых лучей) в кристалле могут быть вызваны значительные изменения спектрального распределения фотоэлектронов. Фрелих [6], чтобы обеспечить однородную окраску кристаллов, использовал очень тонкие ($\sim 0,2$ мм) образцы.

Нами применялись образцы толщиной $0,25 - 0,30$ мм, выкалываемые из монокристалла, выращенного по методу Киропулоса.

В работе [3] отмечено, что мягкая компонента рентгеновского излучения вызывает поверхностные эффекты. Использование только жесткой компоненты проникающей радиации дает возможность избежать

больших поверхностных концентраций центров окраски. Для фильтрации мягкой компоненты рентгеновского излучения нами применялся алюминиевый фильтр толщиной 2,4 мм.

Облучение производилось на рентгеновской установке УРС-70 (трубка БСВ — 1 W). Концентрация F -центров вычислялась по формуле Смакулы.

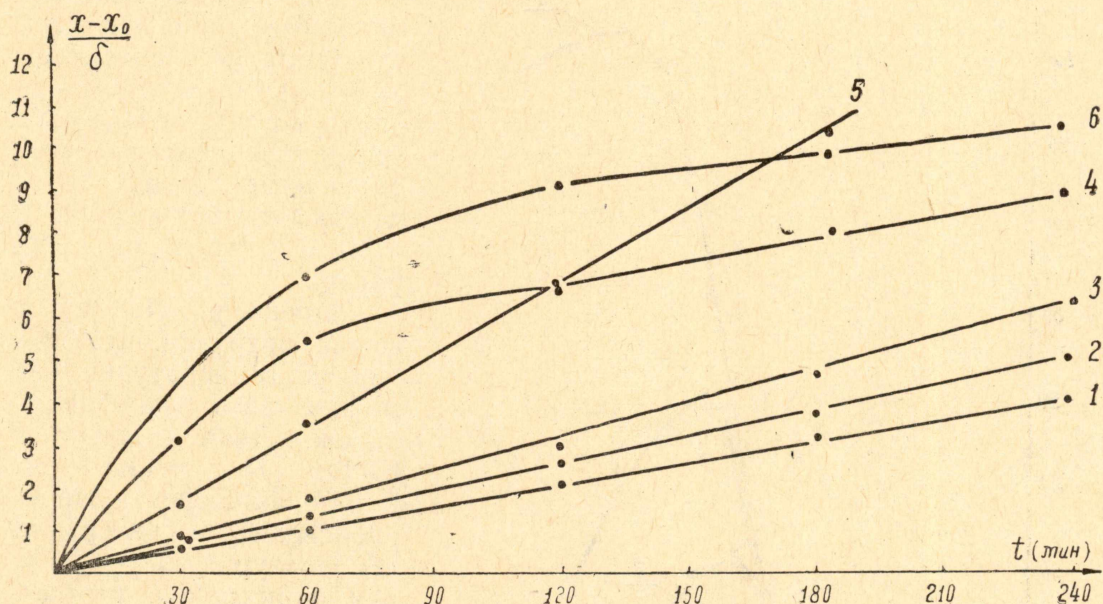


Рис. 1. Кривые роста оптической плотности KCl в F -полосе от времени облучения при различных температурах: 1 — зависимость оптической плотности в F -полосе при 78°K; 2 — при 123°K; 3 — при 163°K; 4 — при 290°K; 5 — при 198°K; 6 — при 273°K; X — оптическая плотность рентгенизованного образца, X_0 — фон, σ — толщина образца

В исследованных кристаллах облучение при промежуточных температурах индуцирует значительно большие концентрации F -центров окраски. Как видно из рис. 1, начальная скорость накопления F -центров в KCl, например, возрастает с возрастанием температуры, но затем, однако, падает, если облучение производится при температуре выше 273°K.

Таким образом, можно утверждать, что в интервале температур 78—300°K существует такая температура, при которой данная концентрация F -центров генерируется при минимальной поглощенной дозе.

Несколькими исследователями [2, 5] установлено, что эффективность накопления F -центров при низких температурах (например, температуре кипения жидкого гелия) не зависит от исходной дефектности, а является собственным свойством данного кристалла и зависит только от химического состава его. Кривые скорости окрашивания кристаллов при температуре жидкого гелия аналогичны кривым скорости окрашивания при температуре жидкого азота (за исключением кривых для KCl, для которого при 5°K Ритц наблюдал начальную нелинейность, которую не удалось объяснить). Аналогичность кривых свидетельствует о том, что при этих температурах разыгрываются в основном одни и те же процессы.

Разумно полагать, что при достаточно низких температурах процессы миграции ионов и вакансий сильно подавлены и накопление F -центров происходит за счет вакансий, генерированных облучением. Процессы радиационного отжига при этих температурах также практически не идут.

С повышением же температуры образец становится все более и более структурночувствительным. Концентрация F -центров окраски, возникающих на дорадиационных вакансиях, вносит все более ощутимый вклад при одной и той же поглощенной дозе.

Таким образом, при определенной температуре (последнее зависит от химического состава исследуемого образца) наблюдается динамическое равновесие между процессами возникновения и отжига F -центров окраски.

Френкель, Ландау и Пекар показали, что при низких температурах возможна автолокализация дырок. Делбег, Хейс и Юстер [7] считают, что автолокализация дырок происходит в интервале температур $100\text{--}250^\circ\text{K}$ для кристаллов разного химического состава. Эланго же установил [8], что в интервале температур $300\text{--}450^\circ\text{K}$ в кристаллах наступают интенсивные ионные процессы.

Полученные нами экспериментальные результаты подтверждают мысль [9], что для эффективного создания F -центров в ионных кри-

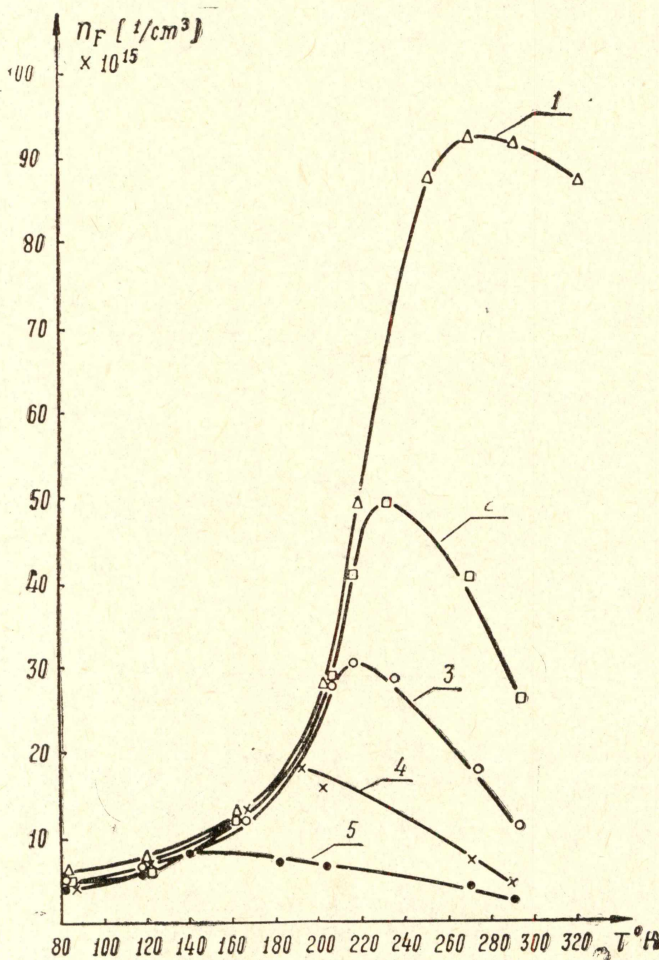


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации F -центров окраски n_F в галогенидах щелочных металлов при изодозном поглощении: 1 — NaCl; 2 — KCl; 3 — RbCl; 4 — KBr; 5 — KJ

сталлах на первой стадии рентгеновского окрашивания необходимо наличие подвижных дырок.

Эффективность накопления F -центров окраски при оптимальных температурах (рис. 2) понижается в ряду $\text{NaCl} \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{RbCl} \rightarrow \text{KBr} \rightarrow \text{KJ}$. Следовательно, радиационный выход зависит от величины свободного объема элементарной ячейки кристалла, представляющего разницу между объемом элементарной ячейки в решетке кристалла и объемом образующих ее ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Duerig, I. Markhem. Phys. Rev., 88, № 5, 1043, 1952.
2. H. Rabin, C. Klick. Phys. Rev., 117, 1005, 1960.
3. Mitchell, D. Wiegand, R. Smoluchowsky. Phys. Rev., 121, № 2, 1961.
4. Bauer, Gordon. Phys. Rev., 126, № 1, 73, 1962.
5. Ritz. Phys. Rev., 133, № 5A, A1452, 1964.
6. F. Fröhlich. Z. S. Naturforschung, 16a, 211—213, 1961.
7. C. I. Delbecq, W. Hayes, P. H. Yuster. Phys. Rev., 121, 1043, 1961.
8. Эланго. Тр. ИФА АН ЭССР, 12, 197, 1960.
9. Р. О. Вилу, М. А. Эланго. ФТТ, 7, № 12, 3673, 1965.