

ЗАПАСЕННАЯ ЭНЕРГИЯ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

А. А. ВОРОБЬЕВ, Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, Е. М. ГОЛОВЧАНСКИЙ,
А. В. КУЗЬМИНА, А. П. АРЬЯНОВ, В. Г. ВАХРОМЕЕВ

В статье приводятся результаты исследований изменения запасенной энергии в широком интервале доз облучения в щелочногалоидных кристаллах, влияния обработки кристалла, а также условий облучения на величину и кинетику накопления запасенной энергии. Проведены исследования по изменению микротвердости и запасенной энергии от времени отжига при различных температурах.

Найдена энергия активации процесса отжига дефектов в интервале температур $100 \div 200^\circ\text{C}$, которая хорошо согласуется с литературными данными.

Установлено, что основной вклад в запасенную энергию в щелочногалоидных кристаллах и их твердых растворах вносят электронно-дырочные центры окраски.

In the paper are described the results of investigation concerning the change of storage energy in alkali—halides in the wide range of irradiation dose, the influence of crystal treatment and irradiation conditions on the value and kinetics of accumulation of storage energy. The research has been carried out on the change of microhardness and storage energy with the annealing time at different temperatures.

The activation energy of defects annealing process is determined in the temperature range $100\text{—}200^\circ\text{C}$, which is consistent with the data of other workers.

It is established that the main contribution to storage energy in alkali—halides and their solid solvents is due to electron—hole colour centers.

Запасенная энергия в щелочногалоидных кристаллах мала. Максимальная величина ее в NaCl составляет около 10% от теплоты растворения этого соединения в воде. Поэтому измерение запасенной энергии представляет большие трудности. Для измерения энергии, запасаемой на дефектах, их необходимо разрушить. Это достигается либо нагревом облученного образца до высоких температур, либо полным разрушением кристаллической решетки при вступлении облученного образца в химическую реакцию с каким-нибудь веществом (растворение, реакции обмена и т. д.).

В соответствии с вышеизложенным, все применяемые методы измерения запасенной энергии можно разделить [1] на:

1. Калориметрические методы с применением отжига образцов. Сюда относятся: а) изотермический отжиг, при котором энергия выделяется при постоянной температуре и может быть определена в функции времени отжига; б) неізотермический отжиг, при котором температура повышается с заранее подобранной скоростью, а выделившаяся энергия измеряется в функции температуры.

2. Методы с применением химических реакций, когда облученный кристалл вступает с другим веществом (водой) в реакцию в калориметре. Разность теплот растворения облученного и необлученного кристаллов с учетом химической поправки дает нам величину запасенной энергии.

Основным преимуществом методов отжига является то, что они дают непосредственные сведения о кинетике выделения запасенной энергии. Недостаток метода изотермического отжига заключается в том, что тепло, которое выделяется, когда образец доводится до температуры отжига, не может быть точно определено. Исследование запасенной энергии методом растворения позволяет значительно увеличить производительность труда и повысить точность измерения. Для этого метода необходимо подобрать такие растворители, теплоты растворения в которых будут незначительными.

В основном все исследования запасенной энергии были выполнены с использованием методики, предложенной Оверхаузером [2], хотя этот метод не свободен от некоторых недостатков, к которым относятся: большая трудоемкость эксперимента при низкой чувствительности и небольшой точности измерения (15—20%).

При больших дозах облучения кривые выделения запасенной энергии, как функция температуры нагрева, могут искажаться вследствие эффекта «катастрофического» выделения энергии. Подробно это явление разобрано в работе [3].

Ранее было показано, что выделение запасенной энергии в кристаллах NaCl и KCl имеет два максимума. В этих кристаллах высота низкотемпературного максимума увеличивается с дозой облучения, а высота второго максимума заметно не изменяется от дозы гамма-облучения. В отличие от NaCl и KCl в кристаллах LiF скорость выделения запасенной энергии имеет один максимум при температуре 230°C. Двухстадийный процесс выделения энергии в кристаллах NaCl и KCl объяснен существованием двух типов *F*-центров [4]. Наблюдалось изменение знака разности теплот растворения облученного и необлученного кристаллов NaCl и KJ. Это явление было объяснено тем, что с увеличением дозы облучения изменяется величина химической поправки [4]. В кристаллах с большей энергией решетки величина запасенной энергии больше. Основной вклад в запасенную энергию в кристаллах NaCl и KCl вносят *F*-центры, а в кристаллах KBr, KJ основной вклад в запасенную энергию вносят дефекты, представляющие собой сложные комплексы, не определяемые оптическим методом.

Целью настоящей работы является исследование изменения запасенной энергии в широком интервале доз облучения в щелочногалогидных кристаллах, влияния обработки кристалла, а также условий облучения на величину и кинетику накопления запасенной энергии.

Для определения вклада различного вида дефектов, создаваемых в кристалле, в величину запасенной энергии нами исследовалась термическая и временная устойчивость дефектов в сильно облученном кристалле NaCl.

Методика проведения эксперимента

Для проведения работ по запасенной энергии в качестве источника облучения использовался циклотрон НИИ ЯФ при Томском политехническом институте с энергией протонов 4,5 Мэв. Облучение проводилось на воздухе. Для предотвращения высвечивания кристаллов они заворачивались в тонкую алюминиевую фольгу.

Обозначим тепловую мощность, выделяющуюся в калориметрической камере W . Выделение этой мощности вызовет отклонение стрелки регистрирующего прибора на величину h , т. е.

$$W = \kappa h. \quad (1)$$

В процессе растворения W переменна. Тепло, которое выделяется в калориметрической камере Q , можно определить по формуле

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} W dt, \quad (2)$$

или

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \kappa h dt = \kappa \int_{t_1}^{t_2} h dt.$$

Обозначим

$$\int_{t_1}^{t_2} h dt = S;$$

тогда

$$Q = \kappa S, \quad (3)$$

где

S — площадь, заключенная между кривой тепловыделения и осью времени от t_1 до t_2 ,

κ — цена одного см² шкалы регистрирующего прибора в джоулях.

Процесс растворения происходит одновременно в обоих калориметрических камерах, и ввиду их дифференциального включения прибор измеряет разность теплот растворения облученного и необлученного образцов.

$$Q_1 - Q_2 = \kappa (S_1 - S_2) = \kappa \Delta S, \quad (4)$$

где Q_1 и Q_2 — тепло, поглощенное в первой и второй калориметрической камере соответственно,

ΔS — площадь, записанная на диаграмме регистрирующего прибора.

Калориметры данного типа обладают фоном, который образуется за счет неидентичности изготовления камер. Величина фона Φ определяется площадью, которая записывается прибором при одновременном растворении двух одинаковых по весу и поверхности монокристаллов. Следовательно, при растворении облученного кристалла в первом калориметрическом элементе

$$\Delta Q_1 = E + \Phi \quad (5)$$

и во втором

$$\Delta Q_2 = E - \Phi. \quad (6)$$

Решая эти уравнения совместно, имеем

$$E = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2}{2}, \quad (7)$$

где E — величина запасенной энергии без учета химической поправки; Q_1 и Q_2 — разность тепловыделения при растворении облученного кристалла соответственно в 1 и 2 камере.

Для случая, когда фон больше величины запасенной энергии,

$$E = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{2}. \quad (8)$$

Термодинамическое состояние облученного кристалла

Состояние твердого тела описывается изменением изобарно-изотермического потенциала Φ , который равен

$$\Phi = U + pV - TS, \quad (9)$$

где

U — внутренняя энергия кристалла,

p — внешнее давление,

V и T — соответственно объем и температура кристалла.

За счет дефектов, наводимых излучением, изобарный потенциал изменяется на величину

$$\Delta\Phi = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V. \quad (10)$$

Изменение внутренней энергии ΔU можно определить из выражения

$$\Delta U = \sum_j \Delta n_j E_j. \quad (11)$$

Здесь

Δn_j — число вновь образуемых излучением дефектов данного типа,

E_j — энергия образования одного дефекта данного типа.

Увеличение дефектности кристалла ведет к изменению энтропии кристалла на величину

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3, \quad (12)$$

где ΔS_1 , ΔS_2 , ΔS_3 — увеличение конфигурационной составляющей энтропии; увеличение энтропии, связанное с изменением частоты собственных колебаний ионов вблизи точечных дефектов; увеличение энтропии, связанное с радиационным расширением кристалла соответственно.

Подставляя (11) и (12) в (10), имеем

$$\Delta\Phi = \sum_j \Delta n_j E_j - T(\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3) + p\Delta V. \quad (13)$$

Проведенные расчеты показали, что член $p\Delta V$ мал.

Вклад в запасенную энергию различных типов дефектов

Рассмотрим на примере NaCl вклад различных дефектов в изменение изобарного потенциала (в запасенную энергию). Прежде всего определим влияние энтропийного фактора на величину запасенной энергии. Энтропия образования дефектов Шоттки в NaCl равна $5,35 \cdot 10^{-4}$ эв/°K пару [5].

Влияние дислокаций на конфигурационную и вибрационную энтропию мало (не более 10^{-4} эв/°K на одну атомную плоскость [6]). Недавно [7], рассматривая реакцию $2F \rightarrow M$, нашли, что за счет этой реакции энтропия изменяется на $2,21 \cdot 10^{-3}$ эв/град M -центр. Таким образом, можно заключить, что за увеличение энтропии ответственны в основном радиационно-химические реакции коагуляции F -центров в более крупные агрегаты.

Рассмотрим зонную модель NaCl. Ширина запрещенной зоны для этого кристалла равна 9,6 эв [8]. По Мотту и Герни тепловая энергия активации F -центра 1,86 эв [9]. По [10] глубина залегания V -полос около 0,6 эв. Отсюда при рекомбинации одного F -центра с дырочным центром выделяется энергия в 7,1 эв. На второй стадии окрашивания, где идет генерация дефектов Шоттки, при образовании F -центра, по данным Фелпса [10], запасается энергия в 9,2 эв

(комнатные температуры). Если предполагать, что энергия образования дефекта не зависит от числа дефектов, тогда $\sum_j \Delta n_j E_j \gg T\Delta S$ и,

следовательно, запасенная энергия определяется числом дефектов и их энергией образования, т. е.

$$\Delta\Phi = E = \sum_j \Delta n_j E_j. \quad (14)$$

Тогда за счет образования одного сложного электронного центра запасается энергия, большая по величине, чем одним F -центром, т. е.

$$E_1 < E_2 < E_3 \text{ и т. д.}, \quad (15)$$

где E_1 , E_2 , E_3 — энергия, запасаемая одним F -, M - и R -центрами соответственно, но

$$E_1 < E_2 < 2E_1, \quad (16)$$

$$E_2 < E_3 < 3E_1. \quad (17)$$

Связка вакансий, состоящая из n -вакансий, запасает энергию

$$E_n = \kappa n E_v, \quad (18)$$

где κ — коэффициент меньше единицы, вносящий поправку на уменьшение поверхностной энергии;

E_v — энергия образования пары вакансий;

n — число пар вакансий.

Из выражения (18) следует, что вклад больших связок вакансий в запасенную энергию незначителен, так как их число значительно меньше одиночных и парных вакансий.

В работе [15] показано, что при облучении щелочногалоидных кристаллов в них генерируются дислокации. Мы полагаем, что в отличие от металлов в щелочных галогенидах дислокации не вносят существенного вклада в запасенную энергию, так как их число значительно меньше числа дислокаций в металле, а энергия образования дислокации в щелочно-

Таблица 1

Изменение запасенной энергии от температуры заковки
для кристаллов NaCl

Температура °К	Запасенная энергия в Дж/г	Плотность дислокаций $\times 10^5 \text{ см}^{-2}$
323	$0,6 \pm 0,4$	2,5
373	$0,72 \pm 0,4$	3,8
423	$0,80 \pm 0,4$	5,0
473	$0,35 \pm 0,4$	7,0
523	$0,70 \pm 0,4$	—
573	$0,45 \pm 0,4$	9,1
623	$0,75 \pm 0,4$	более 10

галоидных кристаллах и благородных металлах одного порядка [16]. Для проверки этого предположения мы провели эксперименты по заковке кристаллов NaCl. Нами не обнаружено увеличение запасенной энергии при увеличении числа дислокаций (табл. 1).

Из вышеприведенного можно сделать вывод о том, что основной вклад в запасенную энергию в щелочногалоидных кристаллах вносят

электронно-дырочные центры окраски. Для подтверждения этого положения мы исследовали изменение запасенной энергии, центров окраски и микротвердости при изотермическом и не изотермическом отжиге кристалла.

Изотермический отжиг

Изотермический отжиг дефектов проводился при температурах 100, 150 и 200°C. Образцы, облученные дозой $6,75 \cdot 10^{14}$ протон/см² и не облученные, помещались в печь. Выдерживались в ней определенное время и специальным устройством выбрасывались на подложку из ваты. После их охлаждения методом растворения определялась запасенная энергия. На рис. 1 (а, б) приведены зависимости изменения запасенной энергии и микротвердости от времени отжига при различных температурах.

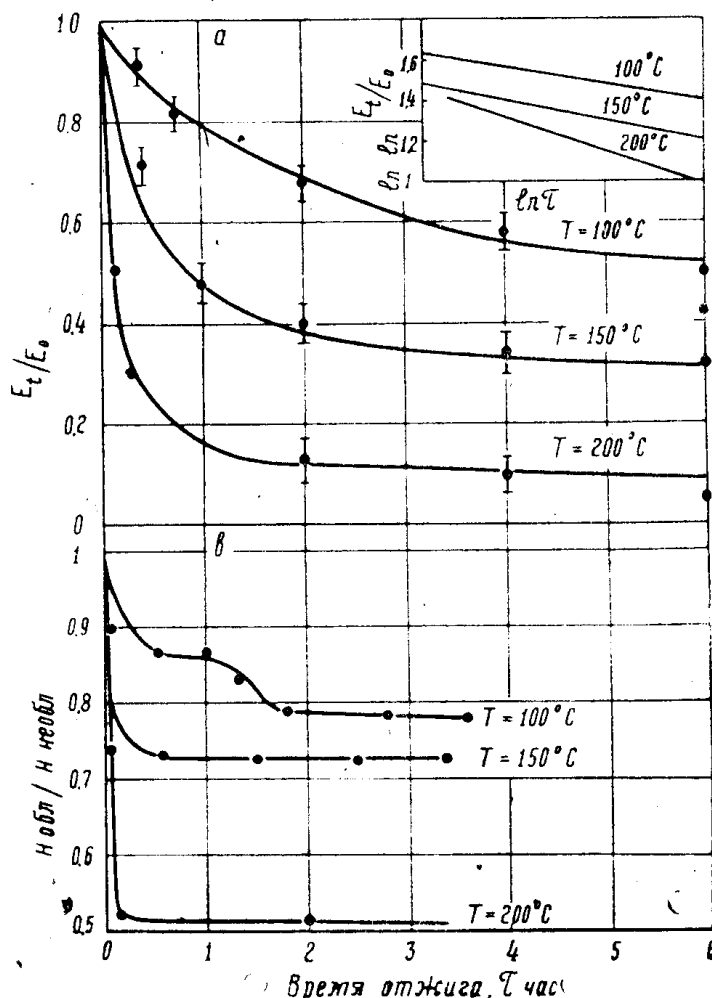


Рис. 1. Зависимость запасенной энергии (1, а) и микротвердости (1, б) от времени отжига при различных температурах

На рис. 2. представлен изотермический отжиг (200°C) центров окраски. Сопоставим полученные зависимости при температуре отжига в 200°C. В течение 2-х минут отжига при этой температуре микротвердость облученного кристалла практически равна микротвердости необлученного

ченного NaCl, а в спектре оптического поглощения появляется ряд сложных полос, которые перекрывают *F*- и *M*-полосы, так, что невозможно проследить за отжигом *F*- и *M*-центров. За это же время запасенная энергия уменьшалась на 50% от первоначальной величины. Дальней-

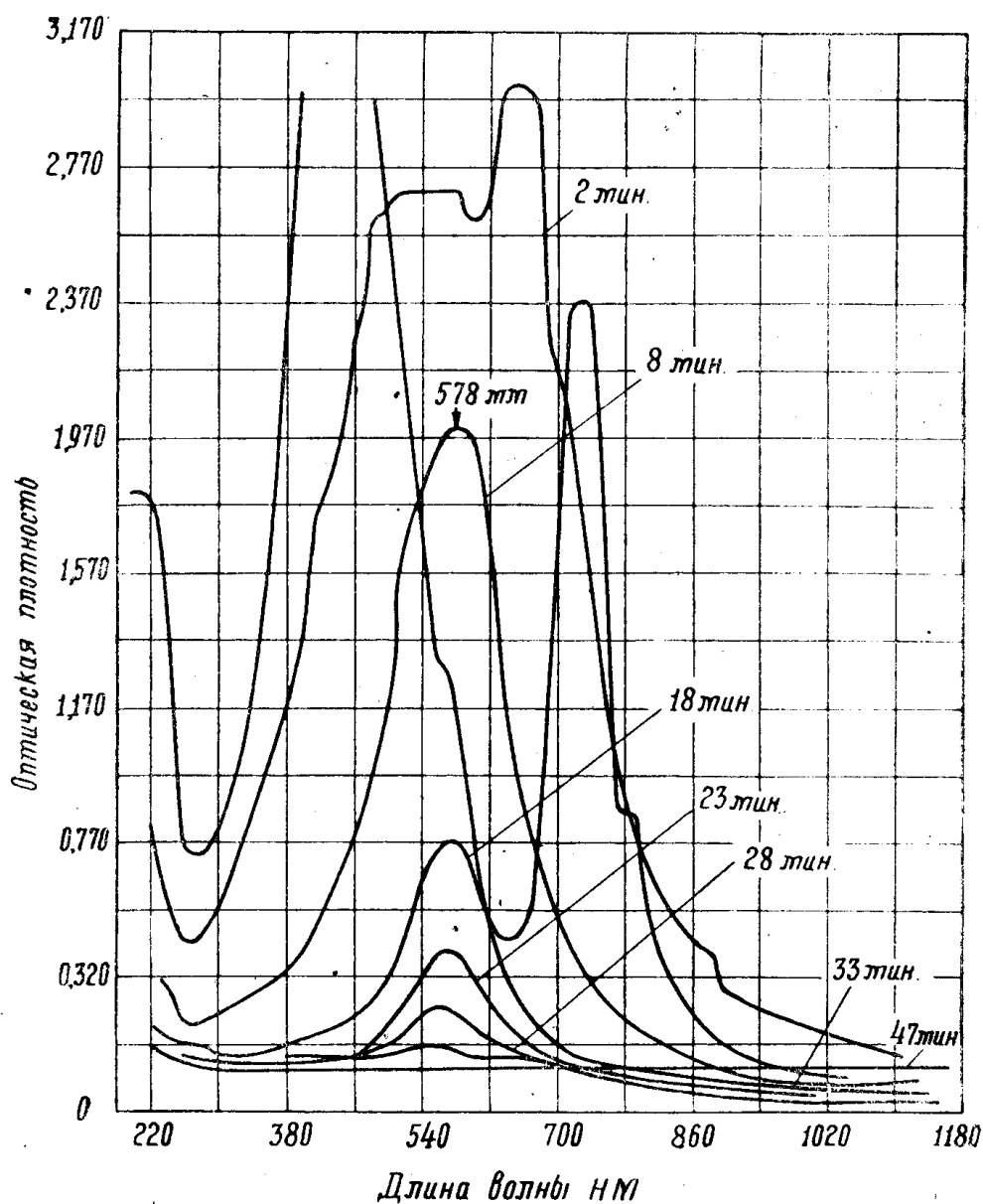


Рис. 2. Изотермический отжиг при 200°C центров окраски в NaCl, облученном протонами дозой $6,75 \cdot 10^{14}$ протон/см²

ший отжиг NaCl приводит к полному разрушению *F*- и *M*-полос и появлению полосы при 578 нм, при этом выделяется большая часть запасенной энергии (около 75%). Через 60 минут отжига при температуре 200°C кристаллы полностью обесцветились. Отжиг в течение 6 часов приводит к полному разрушению радиационных дефектов.

Сопоставляя изменение поглощения и выделения энергии при температуре отжига 200°C сделали вывод, что запасание энергии в щелочногалогенидных кристаллах происходит на электронных центрах окраски

Сравнение отжига дефектов, ответственных за изменение микротвердости с отжигом дефектов, ответственных за запасенную энергию и оптическое поглощение, позволяет сделать вывод о том, что увеличение микротвердости связано с дефектами, которые не вносят существенного вклада в запасенную энергию и оптически невидимы.

Таковыми дефектами могут быть либо связки вакансий определенного размера, либо дырочные центры.

Из полученных закономерностей (рис. 1 а) отжига радиационных дефектов определим энергию активации и порядок реакции отжига. Представленные кривые (рис. 1, а) можно описать кинетическим уравнением [17]

$$\frac{dn}{d\tau} = -n^x A \exp\left(\frac{-U}{kT}\right), \quad (19)$$

где

n — концентрация дефектов в кристалле;

$\frac{dn}{d\tau}$ — скорость уменьшения дефектов;

U — энергия активации;

x — степень порядка реакции;

A — константа, содержащая частотный фактор.

Как указывалось выше, запасенная энергия пропорциональна концентрации дефектов. Поэтому в уравнении (19) заменим $\frac{dn}{d\tau}$ на экспериментально полученное уменьшение запасенной энергии $\frac{dE}{d\tau}$. После подстановки, интегрирования и логарифмирования имеем

$$\ln \int_{E_0}^E \frac{dE}{E^x} = \ln \text{const} - \frac{U}{kT} + \ln \tau. \quad (20)$$

Имея кривые изотермического отжига дефектов при различных температурах, можно найти энергию активации процесса отжига из выражения

$$U = k \frac{\ln \tau_2 / \tau_1}{1/T_2 - 1/T_1} = 0,862 \cdot 10^{-4} \frac{\ln \tau_2 / \tau_1}{1/T_2 - 1/T_1}. \quad (21)$$

Здесь T_2 и T_1 — температуры, при которых происходит изотермический отжиг, а τ_1 и τ_2 — время, за которое запасенная энергия уменьшается на одну и ту же величину соответственно при температуре T_1 и T_2 . Как видно из уравнения (21), энергия активации не зависит от порядка реакции, но для ее расчета необходимо, чтобы в данном температурном интервале энергия активации была постоянной. Для определения порядка реакции построим график $\ln \ln E_t / E_0$ от $\ln \tau$. Полученная линейная зависимость указывает на то, что в диапазоне температур $100 \div 200^\circ\text{C}$ отжиг радиационных дефектов описывается уравнением первого порядка.

Энергия активации, вычисленная по данным изотермического отжига в интервале температур $100 \div 150^\circ\text{C}$ (табл. 2), близка к энергии активации катионной вакансии, полученной экспериментально при исследовании электропроводности NaCl [5], и хорошо совпадает с теоретической величиной энергии активаций катионной вакансии [18].

Наблюдаемое нами увеличение энергии активации в области температур $150 \div 200^\circ\text{C}$ указывает на то, что катионная вакансия в этом диа-

пазоне температур находится в комплексе и для ее отрыва требуется дополнительная энергия.

Таблица 2

Энергия активации отжига дефектов в NaCl,
облученном протонами

Температурный интервал °C	Энергия активации в эв
100—150	0,83 [авторы], 0,86 [5] 0,87
150—200	0,96 [авторы], 1,18 [17]

В отличие от металлов в щелочногалогидных кристаллах нельзя по энергии активации определить тип дефектов, которые вносят вклад в запасенную энергию. Отжиг дефектов в этих соединениях обусловлен миграцией катионной вакансии (дырочными центрами) и сопровождается как разрушением, так и объединением дефектов в более крупные агрегаты.

Неизотермический отжиг

Партия кристаллов NaCl, облученных дозой $6,75 \cdot 10^{14}$ протон/см², помещалась в печь, которая нагревалась со скоростью $1,34^\circ \text{ мин}^{-1}$. По достижении данной температуры несколько кристаллов извлекались из печи и методом растворения в них определялась запасенная энергия.

На рис. (3,а) показана зависимость E_0/E_t от температуры отжига, где E_0 — запасенная энергия неотожженных образцов, E_t — запасенная энергия в образцах после отжига при заданной температуре. Отжиг радиационных дефектов идет в три стадии. Максимумы выделения запасенной энергии находятся при температурах 125, 177, 218°C. Положение максимумов выделения энергии одинаково в различных партиях образцов. Максимум выделения энергии при 218°C плохо разрешим.

Кроме измерения запасенной энергии при неизотермическом отжиге исследовалось изменение оптического поглощения образцов при различных температурах отжига (рис. 3,б). Из-за большой концентрации F -центров максимум F -полосы не промерялся до 140°C. В этой области температур отжиг F -центров может характеризоваться ростом M и более сложных полос. До 150°C наблюдается увеличение M -полосы и появление на ее длинноволновом спаде новой полосы, точное положение которой определить не удалось. В этом же интервале температур растет поглощение в области 940—950 нм. С ростом температуры увеличивается поглощение между F - и M -полосами. При температурах 150—180°C происходит интенсивная коагуляция F - и M -центров в сложные центры. Появляется ряд R -полос. Дальнейший нагрев образцов до 180°C приводит к появлению полосы при 578 нм, которая отжигается без дальнейшей трансформации. При температуре 220°C кристалл полностью обесцвечивается.

Сопоставление изменения запасенной энергии в зависимости от температуры отжига с изменением спектров оптического поглощения дает возможность следующим образом объяснить двухстадийный характер выделения запасенной энергии. Известно, что вид кривой отжига F -центров зависит от степени несовершенства кристаллической решетки [19]. Чем менее совершенна структура кристалла, тем более сложный характер имеет кривая отжига F -центров. В отличие от [20] мы считаем, что

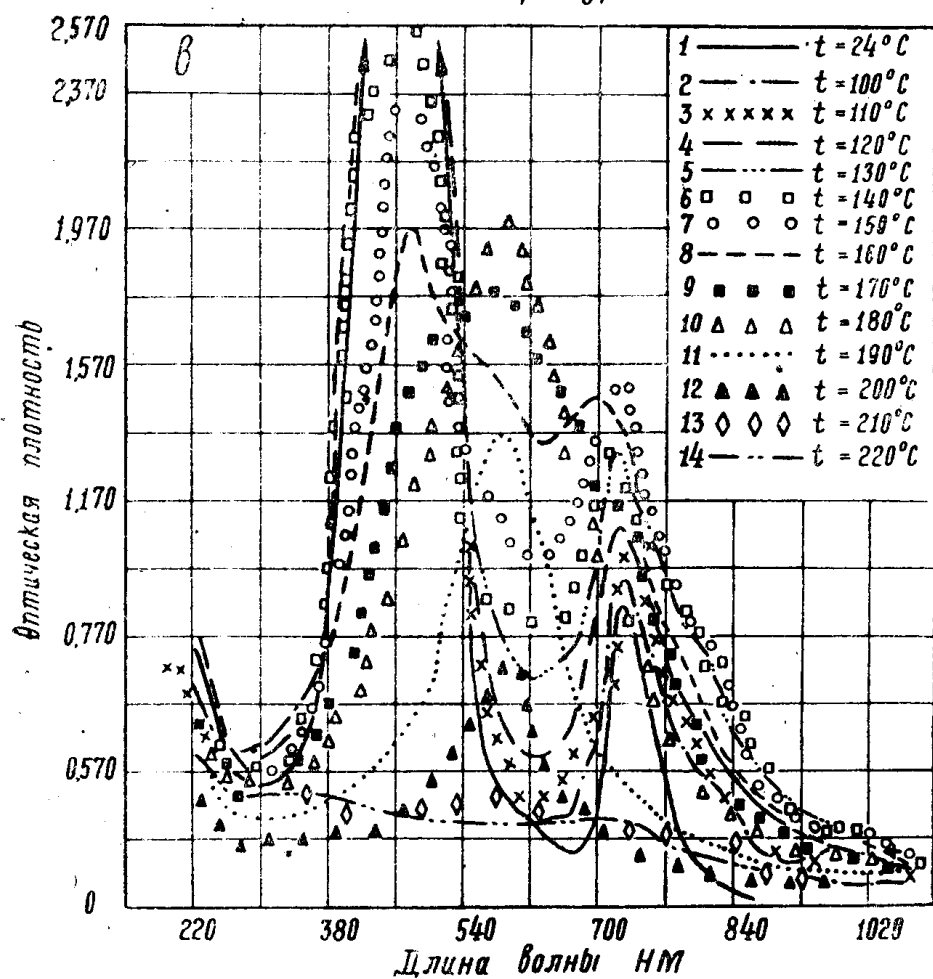
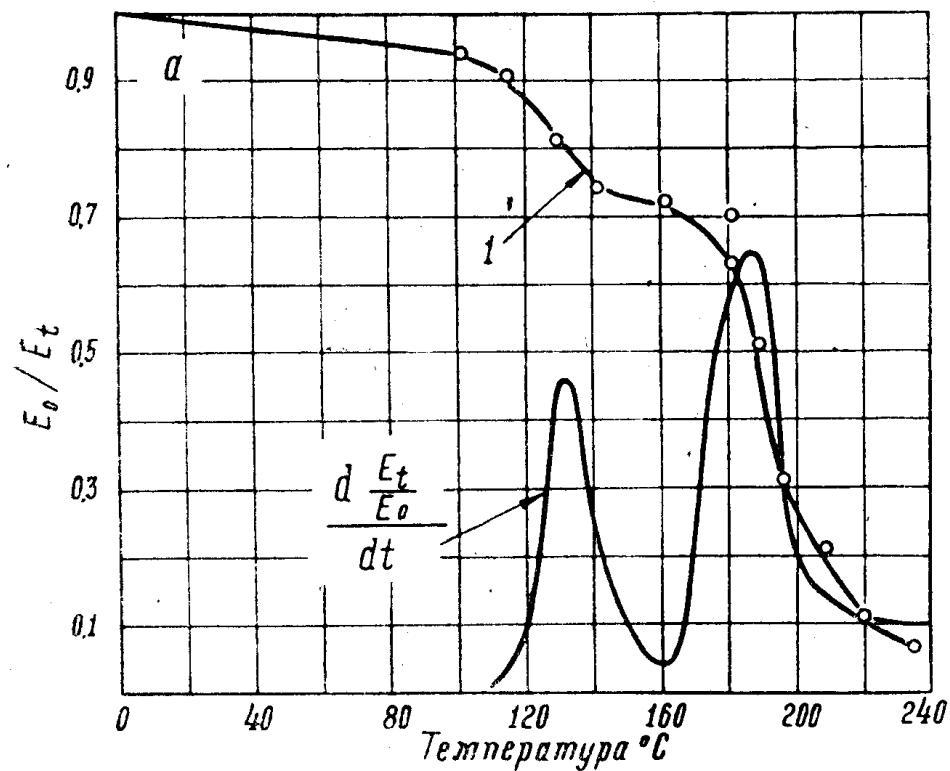


Рис. 3. Зависимость $\frac{E_t}{E_0}$ от температуры отжига в кристаллах NaCl, облученных протонами дозой $6,75 \cdot 10^{14}$ протон/см² (3, а, кривая 1) и изменение оптического поглощения NaCl, облученных протонами при различных температурах отжига (3, в)

выделение энергии в области $100 \div 160^\circ\text{C}$ вызвано как частичной рекомбинацией F -центров с дырочными центрами, так и объединением F -центров в более сложные центры. Выделение энергии в области температур $160\text{--}200^\circ\text{C}$ связано с разрушением F - и M -центров, которое сопровождается образованием полосы при 578 нм . Разрушение полосы при 578 нм сопровождается выделением энергии с максимумом при 218°C .

Кинетика накопления запасенной энергии и изменение микротвердости в щелочногалоидных кристаллах

Изменение запасенной энергии от дозы облучения в кристаллах NaCl , KCl , KBr , KI , а также в твердых растворах системы $\text{KCl} - \text{KBr}$ исследовалось методом растворения.

На рис. 4 показана зависимость изменения запасенной энергии в кристаллах NaCl , KCl , KBr , KI от поглощенной энергии, кривые 1, 2, 3, 4 — соответственно.

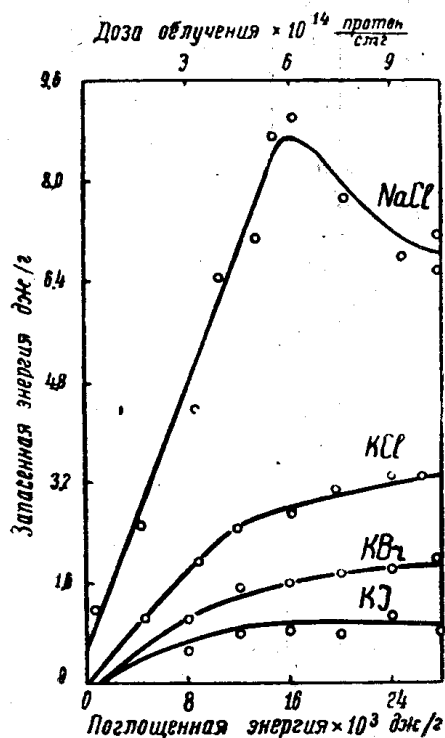


Рис. 4. Зависимость запасенной энергии в кристаллах NaCl , KCl , KBr и KI (кривая 1, 2, 3, 4 — соответственно) от поглощенной энергии после облучения протонами

Изменение запасенной энергии от дозы протонного облучения сильно зависит от состава кристалла. Так, для кристаллов KCl , KBr наблюдается два этапа в накоплении запасенной энергии: быстрый рост запасенной энергии до поглощенной энергии $12 \cdot 10^3$ дж/г, а затем медленный рост при больших дозах облучения. В кристаллах KI после дозы $12 \cdot 10^3$ дж/г наблюдается насыщение запасенной энергии. В отличие от «чистых» кристаллов для твердых растворов системы $\text{KCl} - \text{KBr}$ в интервале доз облучения зависимость между запасенной энергией и поглощенной линейная (рис. 5). Наряду с исследованием запасенной энергии в работе проведено исследование микротвердости. Для кристаллов NaCl , KCl , KBr и KI микротвердость от дозы протонного облучения изменяется по кривой с насыщением. На рис. 6 приведена зависимость относительного упрочнения твердых растворов системы $\text{KCl} - \text{KBr}$ различных составов от дозы протонного облучения. При поглощенной дозе $2 \cdot 10^{23}$ эв/см³ наблюдается

максимальное упрочнение всех составов твердых растворов. Дальнейшее увеличение дозы облучения приводит к уменьшению микротвердости твердых растворов.

Сложная зависимость накопления запасенной энергии в NaCl побудила нас более детально исследовать это явление в кристаллах хлористого натрия. Прежде всего необходимо проверить, не обусловлен ли спад в накоплении энергии временным отжигом дефектов как в момент облучения, так и в период проведения опыта ($1,5 \div 2$ суток).

Зависимость изменения запасенной энергии от времени хранения в темноте при температуре $24\text{--}26^\circ\text{C}$ кристаллов NaCl (приведена в табл. 3). В течение первых трех дней хранения запасенная энергия не

выделяется. Затем наблюдается ее медленное уменьшение до стабильной величины в 4,3 дж/г. По-видимому, уменьшение запасенной энергии после дозы $16 \cdot 10^3$ дж/г не связано со временным отжигом дефектов в момент облучения.

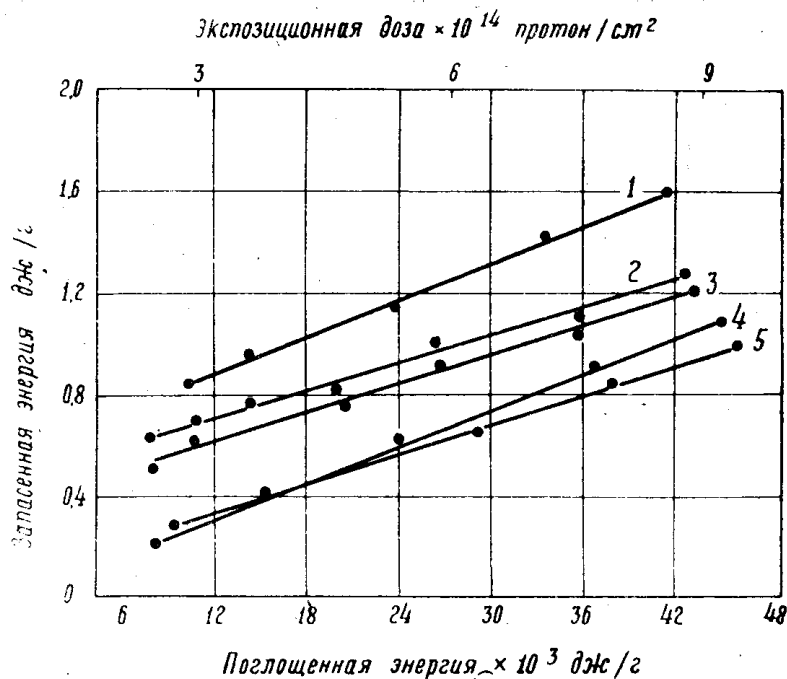


Рис. 5. Зависимость запасенной энергии в твердых растворах системы KCl — KBr от поглощенной энергии после облучения протонами.

Кривая 1 — 90 Моль% KCl — 10 Моль% KBr;
 кривая 2 — 75 Моль% KCl — 25 Моль% KBr;
 кривая 3 — 50 Моль% KCl — 50 Моль% KBr;
 кривая 4 — 25 Моль% KCl — 75 Моль% KBr;
 кривая 5 — 10 Моль% KCl — 90 Моль% KBr.

Исследовалось влияние интенсивности протонного облучения на кинетику накопления запасенной энергии в NaCl (рис. 7, кривая 1). Наблюдаются характерные особенности в накоплении энергии:

а) величина запасенной энергии в исследуемом интервале интенсивности протонного облучения определяется только поглощенной энергией;

б) при всех интенсивностях облучения появляется максимум при одинаковой поглощенной энергии; изменение интенсивности более чем в 6 раз не влияет ни на положение, ни на величину максимума (рис. 7, а);

в) минимальное значение запасенной энергии наблюдается при одинаковой поглощенной энергии;

г) после понижения запасенной энергии вновь наблюдается тенденция к росту ее величины.

В отличие от выше приведенного

Таблица 3
Изменение запасенной энергии от времени хранения кристаллов NaCl

Время хранения (сутки)	Запасенная энергия дж/г
1	8,8
3	8,8
10	8,6
20	8,0
40	6,2
70	4,3
160	4,3

при повышении температуры облучения до 70—80°C кинетика накопления запасенной энергии в NaCl зависит от интенсивности облучения (рис. 7, кривые 2,6). Кроме того, так же, как и при комнатных температурах, наблюдается максимум в величине запасенной энергии, но при значительно большей дозе облучения и при меньшей величине запасенной энергии.

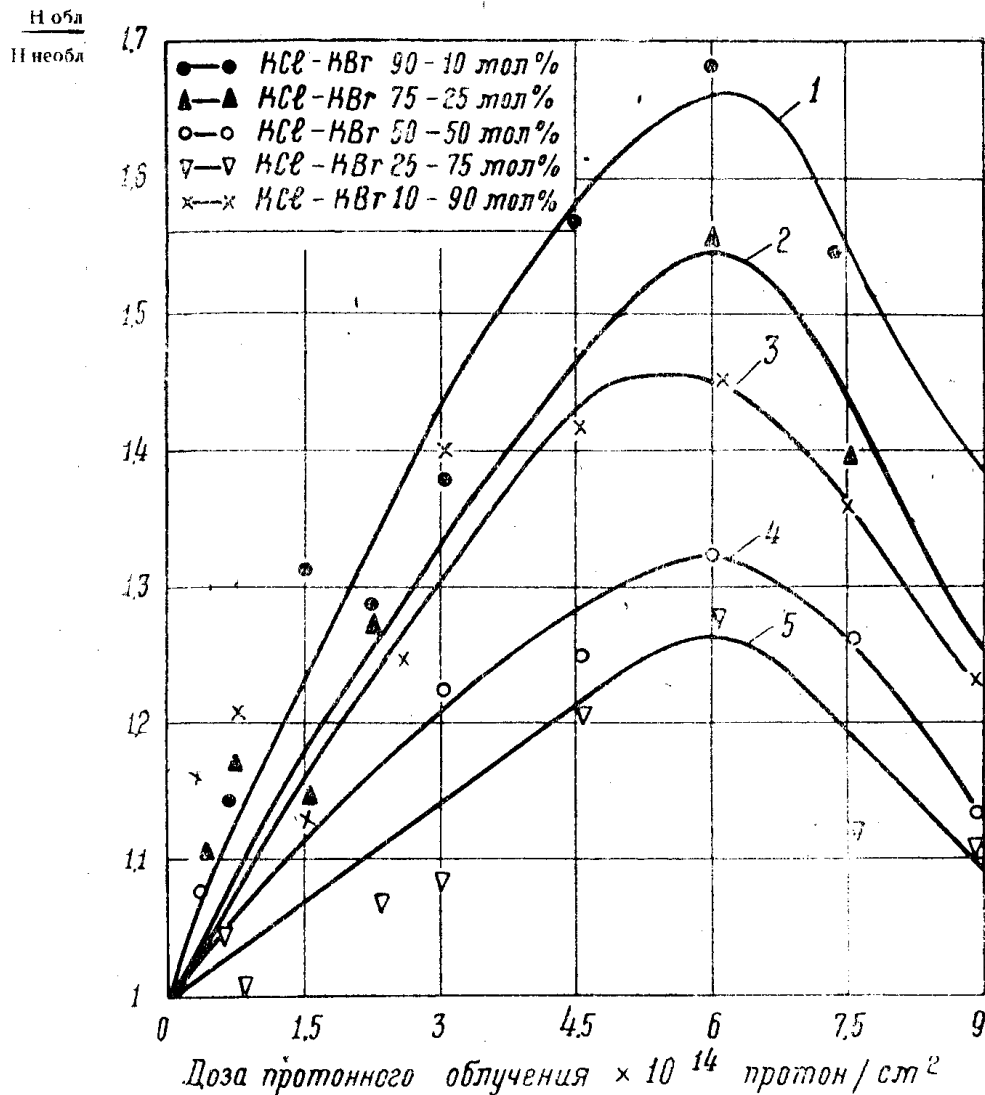


Рис. 6. Зависимость относительного упрочнения твердых растворов системы KCl—KBr различных составов от дозы протонного облучения

а) запасенная энергия в легированных кристаллах при больших дозах облучения значительно меньше, чем в чистых;

Исследование влияния примеси кальция на характер накопления энергии в NaCl позволило сделать следующие выводы:

б) скорость накопления запасенной энергии при небольших дозах облучения увеличивается с увеличением содержания Ca^{++} (рис. 7, кривые 3, 4).

в) в примесных кристаллах максимум в кинетике накопления энергии значительно меньше и сдвинут в область меньших доз;

г) после поглощенной энергии около $16 \cdot 10^3$ дж/г наблюдается тенденция к насыщению запасенной энергии (рис. 7, кривая 3, 4).

Нами показано, что при одинаковых условиях облучения (интенсивность $1,5 \cdot 10^{14}$ протон/см² час) и величина, и характер накопления

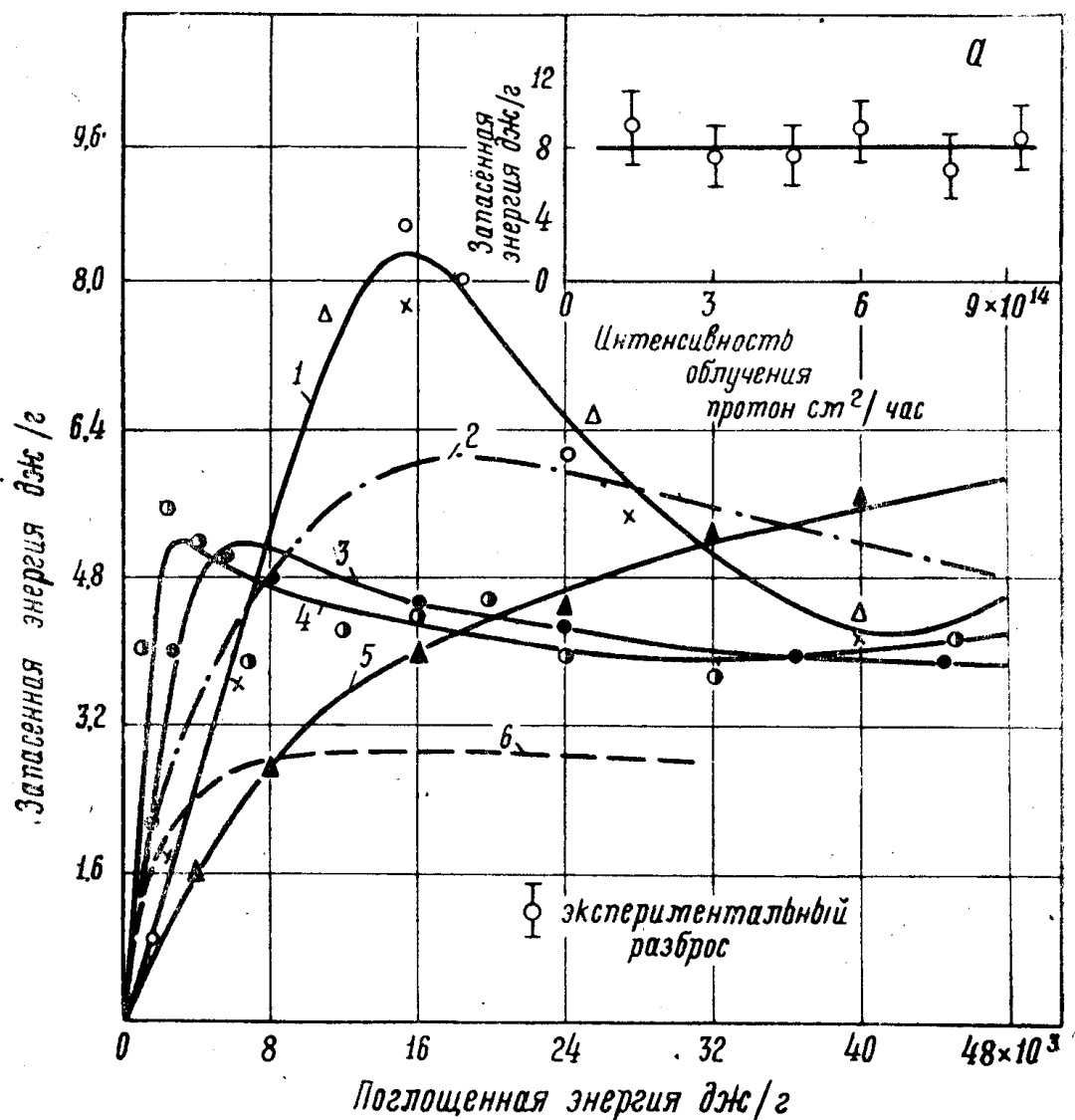


Рис. 7. Влияние предыстории и интенсивности протонного облучения на кинетику накопления запасенной энергии в NaCl.

Кривая 1 — NaCl, выращенный из расплава, температура облучения 30°C.

—△—△—△— — интенсивность $1,5 \cdot 10^{14}$ протон/см² час;

—○—○—○— — интенсивность $3,0 \cdot 10^{14}$ протон/см² час;

—X—X—X— — интенсивность $4,5 \cdot 10^{14}$ протон/см² час;

кривая 2 — NaCl, выращенный из расплава, температура облучения 80°C, интенсивность $4,5 \cdot 10^{14}$ протон/см² час;

кривая 3 — NaCl, выращенный из расплава с примесью 0,1 Моль% CaCl₂, температура облучения 30°C, интенсивность $1,5 \cdot 10^{14}$ протон/см² час;

кривая 4 — NaCl, выращенный из расплава с примесью 1,0 моль% CaCl₂, температура облучения 30°C, интенсивность $1,5 \cdot 10^{14}$ протон/см² час;

кривая 5 — каменная соль, температура облучения 30°C, интенсивность $1,5 \cdot 10^{14}$ протон/см² час;

кривая 6 — NaCl, выращенный из расплава, температура облучения 80°C, интенсивность $1,5 \cdot 10^{14}$ протон/см² час.

Содержание примеси дано по шихте

энергии в NaCl зависят от происхождения кристалла (рис. 7, кривая 1,5).

Обсуждение результатов по кинетике накопления запасенной энергии

В ранее разобранных экспериментах по отжигу радиационных дефектов в сильно облученном кристалле NaCl мы пришли к выводу о том, что основной вклад в запасенную энергию щелочногалоидных кристаллов вносят электронно-дырочные центры.

Известно, что при небольших дозах облучения число F -центров значительно больше числа M -центров, в этих условиях облучения изменение запасенной энергии будет повторять кинетику накопления F -центров. Этот случай имеет место на первом этапе накопления энергии в кристаллах NaCl, KCl, KBr и KI, а также в твердых растворах системы KCl — KBr.

С увеличением дозы облучения растет число F -центров и повышается вероятность их объединения в агрегатные центры. При этом заметный вклад в запасенную энергию вносят сложные центры окраски (M -, R -, N - и т. д. центры), но скорость накопления энергии уменьшается, так как $E_1 < E_2 < E_3$ и т. д. О вкладе сложных центров окраски в запасенную энергию можно судить из построенной зависимости $E = f(n_F)$ для NaCl (рис. 8). Отклонение этой зависимости от прямой линии указывает

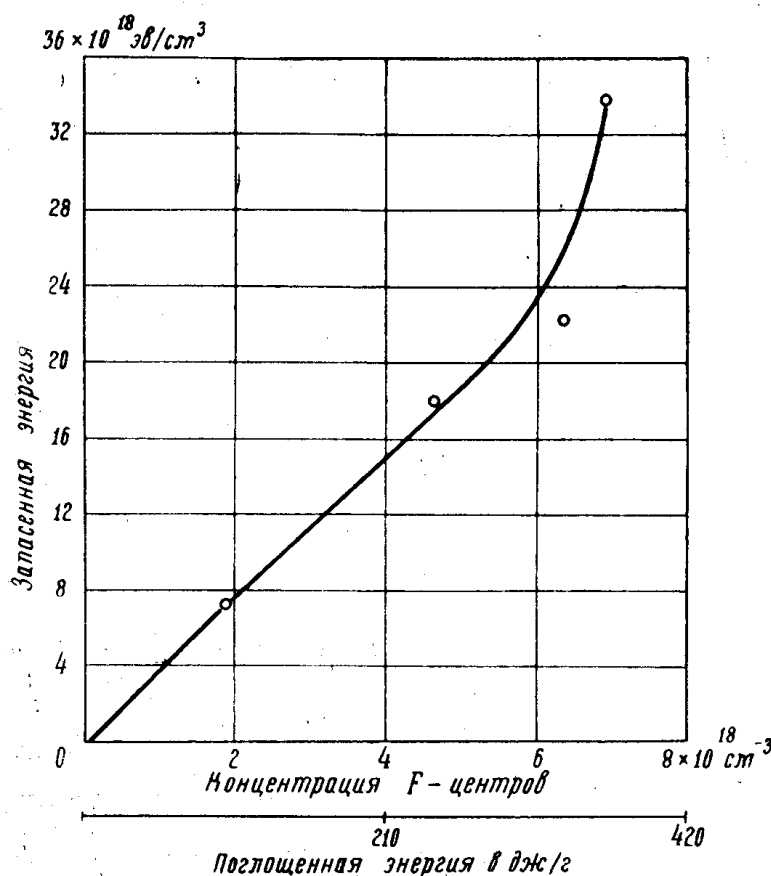


Рис. 8. Зависимость запасенной энергии от концентрации F -центров в кристаллах NaCl, облученных протонами

на то, что при дозах свыше 300 Дж/г необходимо учитывать вклад в запасенную энергию сложных центров (M -центров).

Уменьшение запасенной энергии в NaCl при больших дозах облучения, по-видимому, связано как с коагуляцией F -центров в крупные агрегаты, так и с их частичным разрушением.

Введение двухвалентных примесей Ca^{++} в кристалл NaCl при небольших дозах протонного облучения увеличивает число F - и M -центров [21]. В этой работе указывается, что при дальнейшем облучении в примесных кристаллах радиационно-химическая реакция $F \rightarrow M$ подавлена. Нами исследовались спектры оптического поглощения «чистых» и примесных кристаллов NaCl при дозах на два порядка выше, чем в указанной работе. В примесных кристаллах, облученных дозой $6 \cdot 10^{14}$ протон/см², меньше не только концентрация M -центров, но и концентрация F -центров.

Так как при небольших дозах облучения в примесных кристаллах концентрация F - и M -центров значительно больше, чем в чистом NaCl, то этим и объясняется увеличение как скорости накопления, так и величины запасенной энергии. С ростом дозы облучения запасенная энергия в примесных кристаллах становится меньше, чем в «чистых». Это определяется уменьшением концентрации F - и M -центров при введении Ca^{++} в кристалл NaCl.

Процессами коагуляции F -центров обусловлен второй этап в накоплении запасенной энергии в KCl, KBr и KI. Прекращение накопления энергии в KI при больших дозах облучения связано с динамическим равновесием образования и радиационного разрушения дефектов. В настоящий момент нет достаточного количества экспериментальных результатов, которые позволили бы объяснить спад запасенной энергии в NaCl при больших дозах облучения.

В большинстве работ, в которых исследовалось влияние интенсивности облучения на кинетику накопления центров окраски в щелочно-галогенидных кристаллах, сравнивалось количество F -центров не при одной и той же поглощенной энергии, а при одном и том же времени облучения. Естественно, что при разных интенсивностях за одно и то же время кристалл получает различную дозу, а следовательно, в нем образовалось различное количество F -центров. При протонном облучении NaCl в работе [22] показано, что $n_F \equiv I^{1,03}$ (I — интенсивность излучения), т. е. число F -центров практически не зависит от интенсивности облучения.

Нами показано, что величина запасенной энергии в NaCl зависит только от дозы облучения. Это, по-видимому, связано с тем, что в исследуемом интервале интенсивности накопление центров окраски в NaCl при комнатной температуре определяется только поглощенной энергией.

При повышении температуры облучения ускоряются диффузионные процессы, что вызывает более интенсивную коагуляцию дефектов, поэтому как скорость накопления, так и величина запасенной энергии в NaCl при температуре облучения 80°C меньше, чем при комнатной температуре. При увеличении интенсивности облучения уменьшается время, за которое кристалл получает одну и ту же дозу, т. е. влияние интенсивности при этих условиях облучения связано с изотермическим отжигом радиационных дефектов в период облучения при повышенной температуре.

Отличие кинетики накопления запасенной энергии в каменной соли от накопления энергии в искусственном кристалле NaCl, по-видимому, связано как с наличием примеси Ca^{++} в последнем, которая находится на блоках, так и со значительной пластической деформацией каменной соли.

При больших дозах облучения невозможно количественно оценить концентрацию наведенных дефектов. Измерение запасенной энергии

дает нам общую концентрацию дефектов в кристалле, которую можно рассчитать по формуле

$$E = 0,624 \cdot 10^{-19} A \cdot n \text{ Дж/см}^3, \quad (22)$$

где A — ширина запрещенной зоны в эв,

n — концентрация электронов, локализованных на вакансиях.

Выводы

1. Основной вклад в запасенную энергию в щелочногалоидных кристаллах и их твердых растворах вносят электронно-дырочные центры окраски.

2. Скорость накопления энергии уменьшается при образовании F -агрегатных центров.

3. При комнатной температуре интенсивность протонного облучения не влияет на величину и скорость накопления запасенной энергии в кристалле NaCl.

4. На величину и скорость накопления энергии в щелочногалоидных кристаллах влияют обработка кристалла, наличие и распределение примеси в кристалле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Л. Титченер, М. Б. Бевер. Успехи физики металлов. Т. IV. 290. М., (1961).
2. A. W. Overhauser. Phys. Rev., **94**, 1551 (1954).
3. A. W. Granato, T. G. Nilan. Phys. Rev., **137**, A., 1250 (1965).
4. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина. Изв. вузов физики, **1** (1965). Действие излучения на свойства материалов. Межвузовский сборник трудов, вып. 2, Новосибирск, 1963, ФТТ, **5** (1965); А. В. Кузьмина. Диссертация. Томск (1964).
5. R. W. Dreyfus, A. S. Nowick. J. Appl. Phys. Supl., **33**, 1 (1962).
6. А. Х. Коттрел. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М., 1958.
7. Y. Sato, T. Nakano. J. Phys. Soc., Japan, **20**, 1 (1965).
8. H. W. Etzel. Phys. Rev. Lett., **2**, 452 (1959).
9. Н. Мотт, Р. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах. ИЛ., 1950, М.
10. F. T. Phelps, P. A. Pearlstein. Phys. Rev., **128**, 4 (1962).
11. K. Tharmalingham. J. Phys. Chem. Solids, **25**, 255 (1964).
12. R. D. Hatcher. Phys. Rev., **124**, 3 (1961).
13. M. F. Merriam, D. A. Wiegand, R. F. Smoluchowsky. J. Phys. Chem. Solids, **25**, 3 (1964).
14. K. Itoh, A. Nadeu. J. Appl. Phys., **33**, 12, (1964).
15. Э. Л. Андроникашвили и др. Действия ядерных излучений на материалы. АН ССР, (1962), М.
16. R. Huntington. Phys. Rev., **100**, 1117 (1955).
17. N. Hennen. Z. angew. Phys., **15**, 1 (1963).
18. R. Guccione, M. P. Tosi. J. Phys. Chem. Solids., **10**, 162 (1959).
19. В. И. Сидляренко, Ф. Н. Зайтов, Ю. Л. Луканцев. Изв. вузов физики, **5** (1965).
20. K. Kobayashi. Phys. Rev., **102**, 348 (1959).
21. В. М. Лисицын и др. Тезисы докладов на первом совещании по радиационной физике. Киев, 1965.
22. Д. И. Вайсбурд, И. Я. Мелик-Гайказян. Изв. Томского политехнического института, **138** (1965).