

ИЗВЕСТИЯ  
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Том 180

1971

ЗАПАСЕННАЯ ЭНЕРГИЯ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ  
КРИСТАЛЛАХ С ПРИМЕСЬЮ

А. П. АРЬЯНОВ

(Представлена научным семинаром лаборатории энергетики и электроники ионных структур)

В настоящее время хорошо изучено влияние радиационного излучения на щелочногалоидные кристаллы при небольших поглощенных энергиях.

Из-за ряда технических трудностей измерение спектров оптического поглощения в сильно облученных щелочногалоидных кристаллах затруднено. Мы считаем, что в этой области радиационных нарушений применение методики запасенной энергии к изучению дефектности твердых тел весьма перспективно.

Согласно существующим в настоящее время представлениям [1, 2, 3] основной вклад в величину запасенной энергии вносят электронно-дырочные центры. Изучению влияния примесей на кинетику накопления центров окраски при относительно небольших дозах облучения посвящено много работ [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Показано, что введение в кристаллы двухвалентных катионозамещенных примесей вызывает появление дополнительного числа катионных вакансий [9] для сохранения электронейтральности кристалла. Добавление в щелочногалоидные кристаллы примесей  $Sr^{++}$  и  $Ca^{++}$  создает дополнительные уровни для локализации дырок и вызывает возрастание скорости накопления  $F$ -центров не только на «дорадиационных» вакансиях, но и на вакансиях, генерируемых излучением [11]. Поэтому представляет определенный интерес исследовать влияние примесей на величину и характер накопления запасенной энергии в щелочногалоидных кристаллах.

Как показано в работе [5], введение в кристаллы двухвалентной анионозамещающей примеси  $S^{--}$  увеличивает число анионных вакансий, которое по закону действующих масс уменьшает концентрацию одиночных катионных вакансий. Об этом свидетельствует понижение электропроводности кристаллов  $KCl \cdot S^{--}$  по сравнению с чистым  $KCl$ . Увеличение числа анионных вакансий приводит к уменьшению радиационной устойчивости и скорости накопления  $F$ -центров на дорадиационных дефектах в кристаллах  $KCl \cdot S^{--}$ .

Нам известна единственная статья Тринка [12], где автор исследовал влияние примеси  $Ca^{++}$  на величину запасенной энергии в кристаллах  $NaCl$  после рентгеновского облучения. К сожалению, эти исследования носят чисто качественный характер.

В данной работе в качестве источника облучения использован циклотрон НИИ ЯФ при ТПИ с энергией протонов 4,5 Мэв. Облучение

образцов проводилось на воздухе. Для предотвращения высвечивания образцы заворачивались в алюминиевую фольгу толщиной 7 микрон. Запасенная энергия измерялась методом растворения в дифференциальном колориметре типа Кальве. Исследовалась кинетика накопления запасенной энергии в кристаллах  $KCl$ ,  $KCl \cdot OH^-$ ,  $KCl \cdot S^{--}$  (рис. 1, кривые 1, 2, 3 — соответственно). Из рисунка видно, что запасенная энергия кристаллов  $KCl \cdot S^{--}$ ,  $KCl \cdot OH^-$  больше, чем для чистого  $KCl$ .

Кристаллы  $KCl \cdot S^{--}$  (0,1 моль %  $Na_2S$ ), как упоминалось выше, имеют избыточное число анионных вакансий. При больших дозах облучения, по-видимому, преобладающим является процесс генерации радиационных дефектов по механизму Варли [13], согласно которому галоид вытесняется из регулярных узлов кристаллической решетки в междоузлие. Но щелочногалоидные кристаллы представляют собой материалы, имеющие плотную упаковку. Поэтому вытеснение галоида из регулярных узлов анионной субрешетки будет значительно облегчено, если создать условия для диффузии хлора в дефектные места кристалла (дислокации, блоки мозаики). В этом случае образование  $F$ -центров на вакансиях, созданных излучением,

механизму Варли [13], согласно которому галоид вытесняется из регулярных узлов кристаллической решетки в междоузлие. Но щелочногалоидные кристаллы представляют собой материалы, имеющие плотную упаковку. Поэтому вытеснение галоида из регулярных узлов анионной субрешетки будет значительно облегчено, если создать условия для диффузии хлора в дефектные места кристалла (дислокации, блоки мозаики). В этом случае образование  $F$ -центров на вакансиях, созданных излучением,

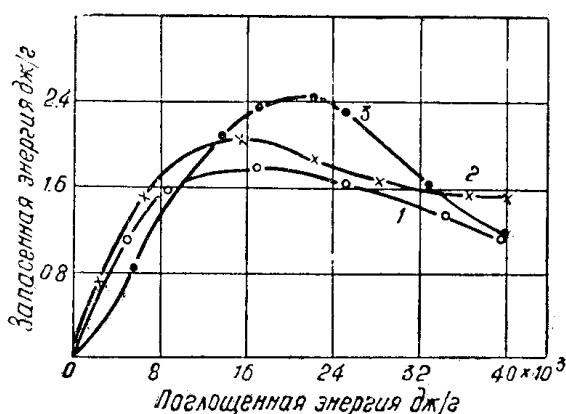


Рис. 1. Кинетические кривые накопления запасенной энергии в кристаллах  $KCl$ ,  $KCl \cdot OH^-$ ,  $KCl \cdot S^{--}$  (кривые 1, 2, 3 — соответственно)

должно увеличиться. Вследствие этого запасенная энергия в кристаллах  $KCl \cdot S^{--}$  должна быть выше, чем в чистом  $KCl$ , что видно из рисунка (кривые 1, 2). Для кристаллов  $KCl$  с примесью  $KOH$  (0,35 моль %) запасенная энергия также больше, чем для чистого  $KCl$ . Это может быть обусловлено следующим.

Как показано в работе [14], ионы  $OH^-$  встраиваются в регулярные узлы кристаллической решетки, замещая ионы  $Cl^-$ . При охлаждении выращенного кристалла ионы  $OH^-$  образуют с ионами  $Ca^{++}$ , которые в качестве загрязнения всегда присутствуют в кристаллах, комплекс  $Ca^{++} (OH^-)_2$ , занимающий один анионный узел решетки. Образующееся избыточное число анионных вакансий меняет знак заряда дислокаций на обратный. Этот факт может служить доказательством того, что в наших кристаллах  $KCl \cdot OH^-$  имеется избыточное число анионных вакансий, которые способствуют диффузии хлора, вытесненного из узла решетки по механизму Варли. Это, по-видимому, и обуславливает увеличение запасенной энергии при больших дозах облучения в кристаллах  $KCl \cdot OH^-$  по сравнению с чистым  $KCl$ .

Запасенная энергия в кристаллах  $KCl$  выделяется по кривой с максимумом. Причем для «чистых» кристаллов максимум смешен в сторону меньших, для  $KCl \cdot S^{--}$  — в сторону больших поглощенных энергий. Максимальная величина запасенной энергии в  $KCl$  составляет 1,7 дж/г, для  $KCl \cdot OH^-$  2 дж/г, для  $KCl \cdot S^{--}$  2,4 дж/г.

## Выводы

1. Запасенная энергия в кристаллах KCl выделяется по кривым с максимумом.

2. Введение примеси анионозамещающих примесей увеличивает запасенную энергию по сравнению «с чистыми» кристаллами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Fred T. Phelps, Fr., and Edgar Pearlstein, Phys. Rev. **128**, 4, 1575, 1962.
  2. K. Kobayashi, Phys. Rev., **102**, 2, 348, 1956.
  3. Труды первого совещания по радиационной физике, Киев, 1965.
  4. E. E. Jchneider, discussion of the Faraday Society, № 31, 176, 1961.
  5. Л. И. Роцина. ФТТ, т. 7, 3465, 1965.
  6. Л. В. Григорук, И. Я. Мелик-Гайказян. Опт. и спектр., т. XV, вып. 3, 394, 1963.
  7. М. И. Игнатьева. Автореферат, Томск, 1965.
  8. Л. В. Григорук. Автореферат, Томск, 1964.
  9. H. Pick, H. Weber, zs. f. Phys., **128**, 409, 1950.
  10. W. Hayes, g. M. Nichols, Phys. Rev., **174**, 4, 993, 1960.
  11. И. Я. Мелик-Гайказян, В. М. Лисицын. ФТТ, 7, № 7, 1965.
  12. J. Trnka, chechosl. Journ. Phys., 8, 1, 1958.
  13. Центры окраски. ИЛ, М., 1958.
  14. J. E. Caffyn, I. C. de Freitas, T. L. Goodfellow, Phys. stat. sol., 9, 333, 1965.
-