

ЭНЕРГИЯ, ЗАПАСАЕМАЯ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, А. В. КУЗЬМИНА

Введение

Под влиянием облучения в решетке щелочно-галоидных кристаллов образуются дефекты. Одним из видов дефектов являются центры окраски. На образование центров окраски и других дефектов затрачивается энергия, которую принято называть запасенной.

Знание законов запасаения энергии и ее величины позволит получить сведения о природе искажений решетки под влиянием облучения. Не менее важными также являются данные о температурной устойчивости этих искажений, а также о том, какие из них ответственны за изменение различных свойств щелочно-галоидных кристаллов.

Многие свойства ионных структур зависят от энергии кристаллической решетки. Большую механическую, химическую, термическую устойчивость и электрическую прочность среди ионных соединений имеют кристаллы с большей энергией решетки.

Представляет интерес сопоставление величины запасенной энергии в щелочно-галоидных кристаллах после γ -облучения при комнатной температуре с энергией решетки.

Запасенная энергия после облучения в кристаллах различного химического состава

Одним из методов определения запасенной энергии является измерение разности температур между эталонным и облученным кристаллами при одновременном и равномерном их нагревании в калориметре [1]. В процессе отжига в этом случае выделяется тепло Q . На рис. 1 и 2 представлена зависимость скорости выделения тепла от температуры после различных доз γ -облучения в кристаллах NaCl и KCl.

Выделение запасенной энергии достигает максимума при двух температурах. В кристалле NaCl первый максимум соответствует 150°C ($kT = 3,6 \cdot 10^{-2}$ эв), а второй — температуре 250°C ($kT = 4,5 \cdot 10^{-2}$ эв). В кристалле KCl первый максимум находится при температуре 130°C ($kT = 3,4 \cdot 10^{-2}$ эв), а второй — при температуре 130°C ($kT = 4,35 \cdot 10^{-2}$ эв).

В обоих случаях высота первого максимума (низкотемпературного) увеличивается с ростом дозы облучения, полуширина остается неиз-

мененной, а высота второго (высокотемпературного) максимума заметно не изменяется от дозы γ -облучения от источника Co^{60} .

Полное количество выделившегося тепла в NaCl значительно больше, чем в KCl. На рис. 3 приведен график зависимости величины запасенной энергии в кристаллах NaCl (1) и KCl (2) от дозы облуче-

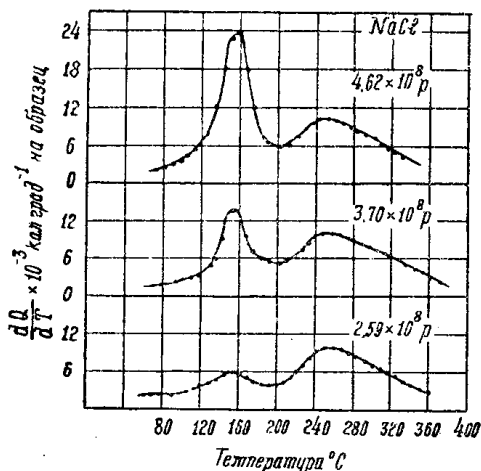


Рис. 1. Зависимость скорости выделения тепла от температуры после различных доз γ -облучения в кристалле NaCl.

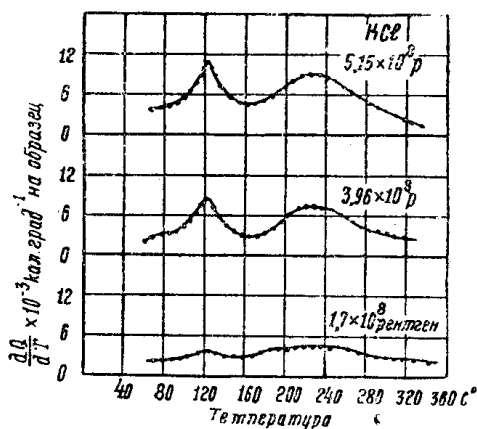


Рис. 2. Зависимость скорости выделения тепла от температуры после различных доз γ -облучения в кристалле KCl.

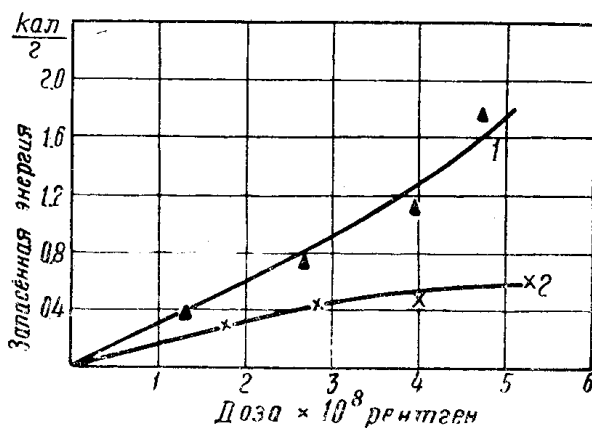


Рис. 3. Зависимость величины запасенной энергии в кристалле NaCl (1) и KCl (2) от дозы γ -облучения.

ния. Как видно из графика, величина запасенной энергии в кристаллах NaCl увеличивается с ростом дозы облучения значительно быстрее, чем в KCl, и по величине при максимальной дозе облучения в 3,0 раза больше, чем в KCl (1,8 кал/г для NaCl и 0,6 кал/г для KCl).

Этим же методом была определена запасенная энергия в кристаллах LiF после рентгеновского и γ -облучения при комнатной температуре.

На рис. 4 показана зависимость скорости выделения тепла от температуры для LiF после рентгеновского облучения дозой $1,7 \cdot 10^6$ рентген. В спектре выделения запасенной энергии имеется два мак-

симума. Первый максимум находится при температуре 230°C, а второй максимум полностью не снят, так как он выходит за пределы 400°C, температуры, до которой проводился отжиг кристаллов.

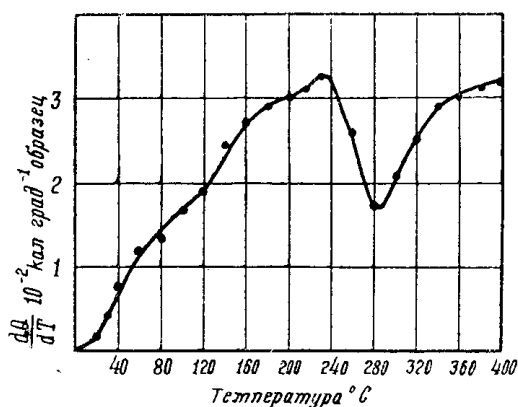


Рис. 4. Зависимость скорости выделения тепла от температуры в кристалле LiF после рентгеновского облучения.

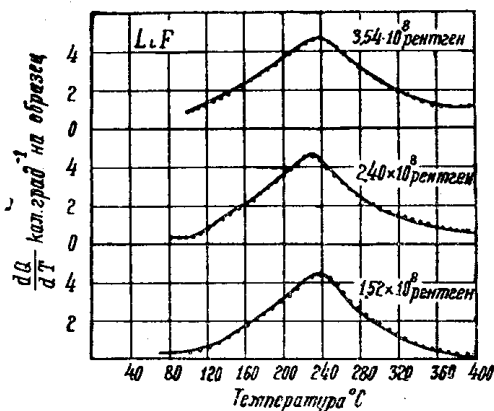


Рис. 5. Зависимость скорости выделения тепла от температуры после различных доз γ -облучения в кристалле LiF.

На рис. 5 показана зависимость скорости выделения тепла в LiF от температуры после различных доз γ -облучения. Скорость выделения запасенной энергии в LiF имеет максимум при 230°C. Высота этого максимума не зависит от дозы облучения. С ростом дозы γ -облучения увеличивается ширина пика. В табл. 1 приведены величины запасенной энергии в LiF после рентгеновского и γ -облучения при комнатной температуре. Как видно из табл. 1, величина запасенной энергии в кристаллах LiF после воздействия ионизирующего облучения очень велика: на порядок больше, чем в NaCl и KCl кристаллах.

Таблица 1
Величина запасенной энергии в кристаллах LiF после гамма и рентгеновского облучения

Доза облучения 10^8 рентген	Запасенная энергия кал/г	Вид облучения
1,52	24	γ -облучения
2,40	30	"
3,54	36	"
0,0017	0,785	рентген

Величину запасенной энергии можно измерять по разности теплот растворения облученного и необлученного образцов при их одновременном растворении в микрокалориметре [3] $\Delta Q = Q_{\text{необл}} - Q_{\text{обл}}.$

В табл. 2 приведены величины запасенных энергий, полученные методом растворения в кристаллах NaCl, KCl, KBr и KI после различных доз гамма-облучения при комнатной температуре [4].

В кристаллах с большей энергией решетки больше и величина запасенной энергии (табл. 2).

Величина запасенной энергии, полученная этим методом, несколько выше, чем полученная методом отжига. При объяснении этой

Таблица 2

Величина запасенной энергии после γ -облучения при комнатной температуре, определенная методом растворения в кристаллах NaCl, KCl, KBr и KJ

Доза $\times 10^8$ р.	1,5	2,5	3,5	5,0
Кристалл	Запасенная энергия кал на грамм			
NaCl	$0,25 \pm 0,14$	$0,82 \pm 0,14$	$1,20 \pm 0,14$	$2,20 \pm 0,14$
KCl	—	—	$0,75 \pm 0,60$	$1,45 \pm 0,60$
KBr	—	—	$0,65 \pm 0,45$	$0,85 \pm 0,45$
KJ	—	$0,35 \pm 0,20$	$0,45 \pm 0,20$	$0,65 \pm 0,20$

разницы следует учесть, что в облученных кристаллах могут появляться атомы щелочного металла. Поэтому необходимо вносить в результаты измерений энергетическое дополнение $\Delta Q_{\text{хим}}$.

По данным Фелпса [5], эта поправка имеет знак, противоположный знаку запасенной энергии. Зависимость от дозы γ -облучения разности теплот растворения показана на рис. 6 для кристаллов NaCl и KJ.

После меньших доз облучения эта разность имеет большую величину и положительна. С увеличением дозы облучения разность теплот растворения уменьшается, после дозы $3,75 \cdot 10^8$ рентген для NaCl она равна нулю, а при дальнейшем увеличении дозы облучения эта разность становится отрицательной и увеличивается по абсолютной величине. Положительная величина разности теплот растворения означает, что теплота растворения облученного кристалла меньше, чем необлученного. Отрицательная величина этой разности свидетельствует о том, что теплота растворения облученного кристалла больше, чем необлученного. Это явление можно объяснить следующим образом. В опытах измеряется разность теплот растворения $Q_{\text{необл}} - Q_{\text{обл}} = \Delta Q$. Эту разность можно разложить на две составляющих: $\Delta Q_{\text{запас}}$ — изменение свободной энергии в кристалле под влиянием облучения, т. е. запасенная энергия и $\Delta Q_{\text{хим}}$ — поправка, которая должна вноситься в калориметрические измерения для того, чтобы учесть измерения химического состава облученных кристаллов. Поправка $\Delta Q_{\text{хим}}$ имеет знак, противоположный знаку запасенной энергии $\Delta Q_{\text{запас}}$. Возможно, что с ростом дозы облучения эта $\Delta Q_{\text{хим}}$ становится равной и даже больше запасенной энергии, что и объясняет изменение знака разности теплот растворения. Запасенная энергия в NaCl под влиянием пластической деформации при комнатной температуре была измерена А. И. Гарбером [6]. При деформации сжатия 6,64% и наибольшем напряжении $1,02 \text{ кг/мм}^2$ запасенная энергия, полученная им, была равна $0,096 \text{ кал/г}$ ($2,5 \cdot 10^{17} \text{ эв}$).

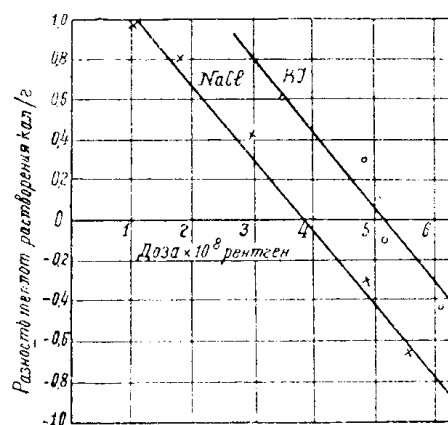


Рис. 6. Зависимость разности теплот растворения необлученного и облученного кристаллов NaCl и KJ, $\Delta Q = Q_{\text{необл}} - Q_{\text{обл}}$ от дозы γ -облучения.

Предполагая, что существует линейная зависимость между величиной запасенной энергии и относительной деформацией, величина запасенной энергии в NaCl около 1 кал/г может быть получена при относительной деформации ~40%, не достижимой при комнатных температурах.

К. Кобаяси [1] облучал NaCl протонами с энергией 350 Мэв и затем измерял энергию, выделившуюся при нагревании кристаллов от комнатной температуры до 400°C. В этих опытах также наблюдалось два максимума выделения тепла в облученных кристаллах.

Запасаемая энергия, рассчитанная на один F-центр

В опытах К. Кобаяси [1] и в данной работе кристаллы были сильно окрашены. Плотность F-центров, определенная экстраполяцией, составляла $3,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для дозы облучения $3,5 \cdot 10^8$ рентген.

Результаты измерения спектров поглощения, приведенные на рис. 8, показали, что при комнатной температуре V-полоса в кристаллах NaCl и KCl мала по сравнению с F-полосой, поэтому предполагая, что энергия запасается в виде F-центров, мы рассчитали энергию, запасаемую F-центром и нашли, что она равна $8,3 \pm 1,5 \text{ эв}$.

Общая запасенная энергия, рассчитанная на один F-центр, по данным К. Кобаяси, была равна 4,3 эв.

Фелпс и др. [5] получил величину запасенной одним F-центром энергии после рентгеновского облучения равной $9,2 \pm 0,2 \text{ эв}$. Определение запасенной энергии проведено методом растворения в дифференциальном калориметре. К измеренной величине энергии, запасаемой одним F-центром (5,5 эв) была прибавлена поправка $\Delta Q_{\text{хим}} = 3,7 \text{ эв}$. Полученная ими величина близка к теоретической величине энергии образования F-центра, равной 9,6 эв на F-центр [9].

В табл. 3 приведены величины запасенной энергии, рассчитанной на один F-центр в кристаллах различного химического состава по результатам данной работы и других авторов.

Таблица 3

Величина запасенной энергии, рассчитанная на один F-центр, в кристаллах различного химического состава по результатам данной работы и других авторов

Метод отжига			
Кристалл	Запасенная энергия на F-центр эв	Вид облучения	Авторы
NaCl	$8,3 \pm 1,5$	гамма-облучение	Е. К. Завадовская А. Б. Кузьмина
KCl	$19,2 \pm 3$	гамма облучение	"
NaCl	4,2	протоны 350 Мэв	К. Кобаяси [1]
Метод растворения			
NaCl	$8,2 \pm 1,5$	гамма-облучение	Е. К. Завадовская А. В. Кузьмина
KCl	$33,5 \pm 4,2$	"	"
KBr	177 ± 25	"	"
KJ	245 ± 36	"	"
NaCl	$9,2 \pm 0,2$	Рентгеновское облучение	Ф. Фелпс. и др.

Значения запасенной энергии, рассчитанной на один F -центр, полученные в данной работе, коррелируются с величинами энергии, поглощенной в перечисленных кристаллах на образование одного F -центра после облучения рентгеновскими лучами при комнатной температуре по данным работы [7], приведенным в табл. 4.

Таблица 4

Величина энергии, поглощенная на образование одного F -центра после рентгеновского облучения при комнатной температуре

Кристалл	Энергия, поглощенная на F -центр эв/ F -центр
NaCl	$0,465 \cdot 10^3$
KCl	$1,200 \cdot 10^3$
RbCl	$1,730 \cdot 10^3$

Результаты измерения микротвердости в кристаллах NaCl, KCl, KBr и KJ после гамма-облучения при комнатной температуре

На рис. 7 приведены результаты измерения микротвердости в кристаллах NaCl, KCl, KBr и KJ после различных доз гамма-облучения. Наибольшее изменение микротвердости наблюдается в кристаллах NaCl. Микротвердость их быстро растет с увеличением дозы облучения. В кристалле KCl также наблюдается увеличение микротвердости, но с меньшей скоростью. В кристаллах KBr микротвердость увеличивается, но уже близка к насыщению. В кристаллах KJ микротвердость меняется незначительно.

На рис. 8 приведены результаты измерения спектров поглощения в щелочно-галогидных кристаллах NaCl, KCl, KBr и KJ после различных доз γ -облучения. Как видно из спектров поглощения, в NaCl и KCl кристаллах полоса по величине значительно больше, чем V -полоса. M -полоса в этих кристаллах также не велика. Концентрация M -центров составляет по величине меньше 5% от концентрации F -центров. В кристаллах KBr и KJ концентрация F и V -центров много меньше, чем в NaCl и KCl.

Величина запасенной энергии, как это было показано ранее, также значительно уменьшается от NaCl к KJ. Таким образом, за увеличение микротвердости являются ответственными F -центры или другие дефекты, образование которых связано с образованием F -центров.

Полученные нами данные по измерению микротвердости не со-

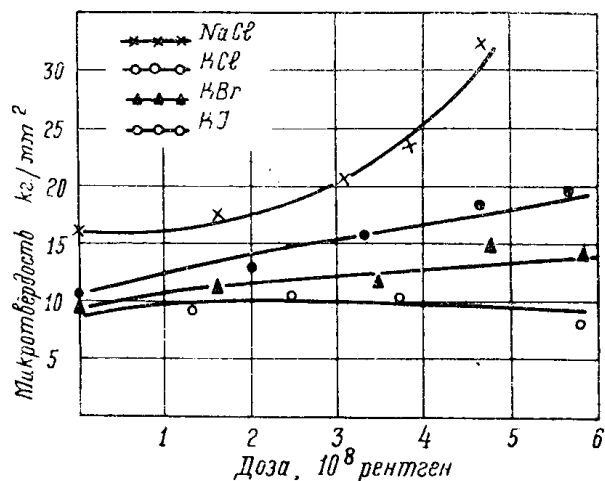


Рис. 7. Зависимость микротвердости в кристаллах NaCl, KCl, KBr и KJ от дозы γ -облучения.

гласуются с результатами Э. Л. Андроникашвили и др. [8]. В их работе микротвердость KCl кристалла уменьшилась с ростом концентрации F-центров, образованных под влиянием рентгеновского облучения. Возможное объяснение этого несоответствия может быть в том, что в работе Э. Л. Андроникашвили и др. исследовался много меньший интервал доз и при меньшей интенсивности ионизирующего облучения.

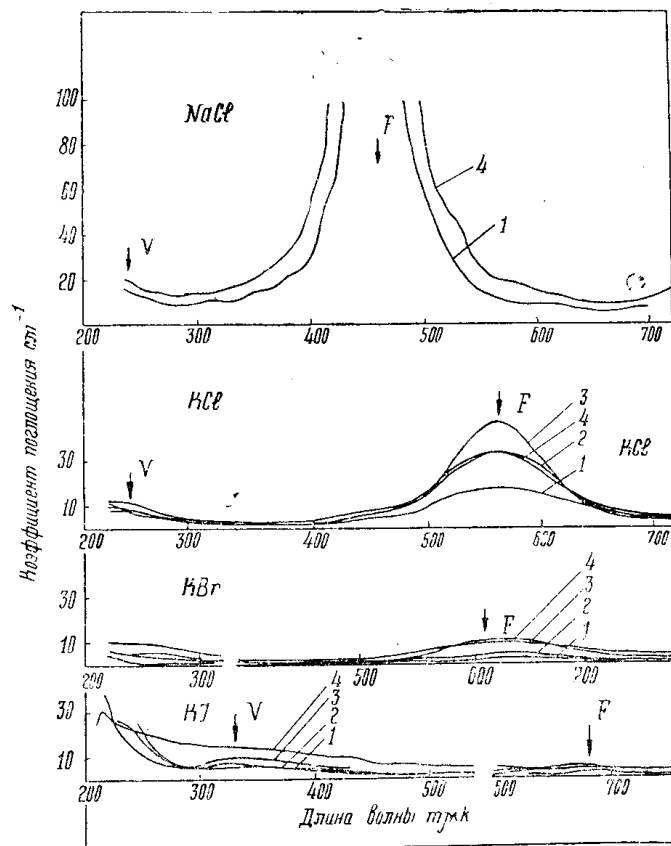


Рис. 8. Спектры поглощения в кристаллах NaCl, KCl KBr и KI после γ -облучения при комнатной температуре.

- 1 — доза облучения $1,5 \cdot 10^8$ рентген,
- 2 — доза облучения $2,5 \cdot 10^8$ рентген,
- 3 — доза облучения $3,5 \cdot 10^8$ рентген,
- 4 — доза облучения $5,0 \cdot 10^8$ рентген.

Выводы

В результате измерения запасенной энергии в щелочно-галогидных кристаллах LiF, NaCl, KCl, KBr и KI можно сделать следующие выводы.

1. Величина запасенной энергии зависит от химического состава кристаллов, что выражается в том, что в кристаллах с большей энергией решетки величина запасенной энергии больше.

2. Величина энергии, запасаемая одним F-центром также зависит от химического состава кристаллов. В кристаллах с большей энергией решетки величина энергии, запасенной одним F-центром, меньше. Это означает, что:

а) в кристаллах NaCl основной вклад в величину запасенной

энергии вносят F -центры, так как величина запасенной энергии, рассчитанной на один F -центр, близка к теоретическому значению энергии образования F -центра.

б) В кристаллах с меньшей энергией решетки в запасенную энергию вносят основной вклад другие, более сложные дефекты, представляющие из себя сложные комплексы, которые невозможно обнаружить оптическим методом.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность профессору доктору Александру Акимовичу Воробьеву за ценные замечания и советы при выполнении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kobayashi K. Phys. Rev. **102**, 348 (1956).
 2. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина. Тр. Второго Всесоюзного совещания по проблемам химической связи в полупроводниках, 12—16 июня 1963, Минск (в печати).
 3. Э. Кальве, А. Пратт. Микрокалориметрия, ИЛ, Москва, 1963.
 4. А. В. Кузьмина, В. А. Холлер. Действие излучений на свойства материалов, Межвузовский сборник трудов, вып. 2. Новосибирск, стр. 54, 1963.
 5. Phelps F. T., Pearlstein E., Phys. Rev. **128**, № 4 (1962).
 6. А. И. Гарбер, ЖЭТФ, вып. 2, т. 6 (1936).
 7. Е. М. Усков. Отчет о полученных экспериментальных данных ТПИ лаборатории ЭДиП, Томск, 1963, рукопись.
 8. Э. Л. Андроникашвили, Н. Г. Политов, Л. Ф. Ворожейкина, Н. Г. Гетия. Radiation Damage in Solids, III part of the Proceedings of the Symposium on Radiation Damage in Solids and Reactor materials Venice 7—11 May, 1963. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1963, pp. 147.
 9. Н. Мотт, Р. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах. М., ИИЛ, 1950.
-