

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ХЛОРИСТОМ НАТРИЕ

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

Отжиг дефектов в сильно облученных щелочногалоидных (щг) кристаллах изучался в работах [1, 2]. В работе [1] было показано, что процесс отжига в облученных высокоэнергетическими протонами кристаллах NaCl происходит в три стадии.

Выделение энергии связывается с разрушением дефектов Френкеля, *F*-центров и агрегатов вакансий на первой, второй и третьей стадии соответственно. При отжиге сильно облученного гамма-лучами NaCl найдено, что запасенная энергия выделяется в две стадии [2, 3]. В этих работах авторы считают, что за низкотемпературный пик выделения энергии (максимум при 150°C) ответственны как дефекты Френкеля, так и *F*-центры, которые образуются на второй стадии окрашивания. За высокотемпературный максимум выделения энергии ответственны *F*-центры, образованные на дорадиационных вакансиях.

В данной работе исследовался изотермический и неизотермический отжиг дефектов в сильно облученных протонами кристаллах NaCl (энергия протонов 4,5 Мэв, экспозиционная доза $6,8 \cdot 10^{14}$ протон/см²).

1. Изотермический отжиг

Изотермический отжиг дефектов проводился при температурах 100, 150 и 200°C следующим образом. Партия образцов для исследования запасенной энергии и спектров поглощения помещалась в печь, нагретую до вышеуказанных температур, выдерживалась в ней определенное время, а затем специальным устройством образцы выбрасывались на подложку из ваты. После охлаждения образцов определялось выделение запасенной энергии и исследовалось изменение оптического поглощения.

На рис. 1 (а, б) приведены зависимости изменения запасенной энергии и микротвердости 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 минут отжига при этой температуре микротвердость облученного кристалла практически равна микротвердости необлученного NaCl, а в спектре оптического поглощения появляется ряд сложных полос, которые перекрываются с *F*- и *M*-полосами так, что невозможно проследить за отжигом *F*- и *M*-центров. За это же время запасенная

энергия уменьшается на 50% от первоначальной величины. Дальнейший отжиг приводит к полному разрушению F - и M -полос и появлению полосы при 578 мкм, при этом выделяется большая часть запасенной энергии (около 75%). Через 47 минут отжига при температуре 200°C кристаллы полностью обесцветились. Полное разрушение центров окраски

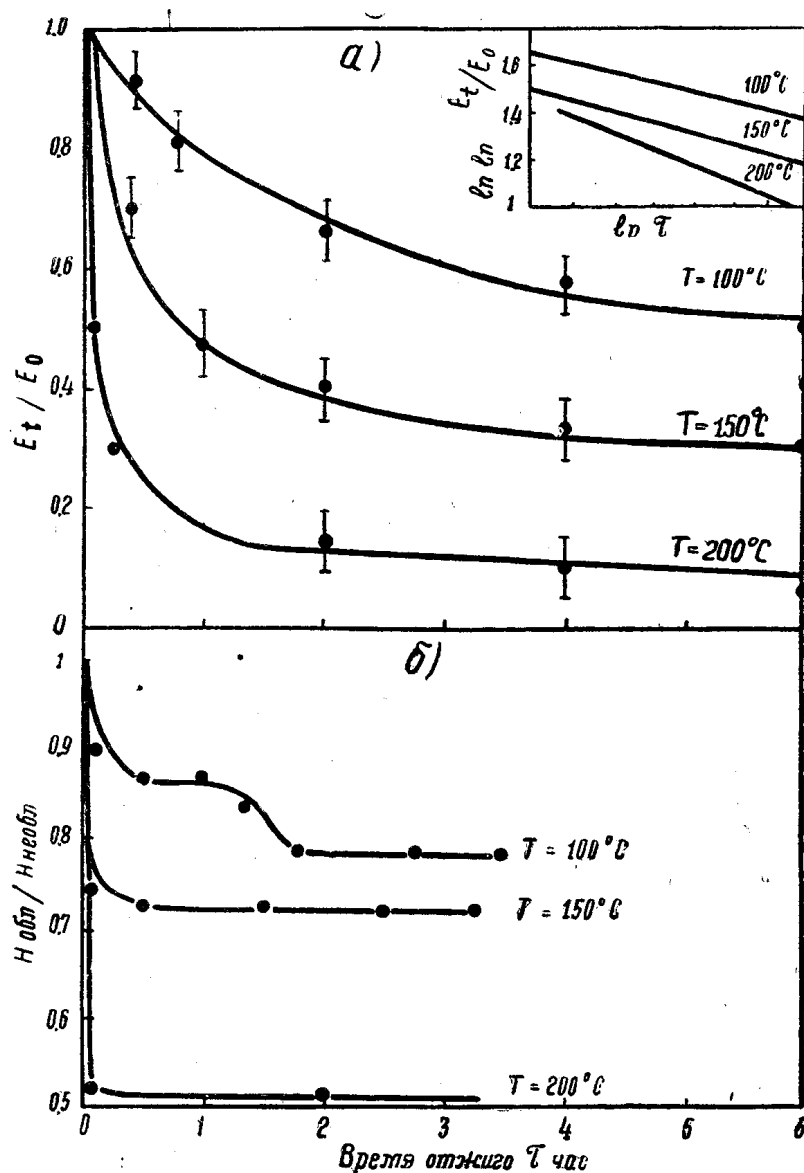


Рис. 1. а) Зависимость изменения запасенной энергии от времени отжига при различных температурах кристаллов NaCl.

Рис. 1. б) Изменение микротвердости облученных кристаллов после отжига их при различных температурах

сопровождается выделением основной части запасенной энергии (около 90%). Отжиг в течение 6 часов приводит к полному разрушению радиационных дефектов.

Из вышеприведенного сопоставления разрушения центров окраски и выделения энергии при температуре отжига 200°C, очевидно, что за запасание энергии в ЦГ кристаллах ответственны электронные центры.

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 после облучения связано с дефектами, которые не вносят существенного вклада в запасенную энергию. Такими дефектами могут быть либо связи вакансий определенного размера, либо дырочные центры.

Из полученных закономерностей отжига радиационных дефектов (рис. 1) определим энергию активации и порядок реакции отжига. Представленные кривые можно описать кинетическим уравнением [4].

$$\frac{dn}{d\tau} = An^x \exp\left(-\frac{E_A}{\kappa T}\right), \quad (1)$$

где n — концентрация дефектов в кристалле,

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

E_A — энергия активации для перемещения дефектов,

x — порядок реакции, A — частотный фактор.

Так как запасенная энергия пропорциональна концентрации дефектов, заменим $dn/d\tau$ в уравнении 1 на экспериментально полученное уменьшение запасенной энергии. После подстановки, интегрирования и логарифмирования, имеем:

$$\ln \int_{E_0}^{E_t} \frac{dE}{E^x} = \ln A + \ln \tau - E_A / \kappa T. \quad (2)$$

Из кривых изотермического отжига для различных температур можно найти энергию активации по следующему выражению:

$$E_A = 0,862 \cdot 10^{-4} \frac{\ln \frac{\tau_2}{\tau_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}. \quad (3)$$

Как видно из выражения (3), 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—200°C отжиг радиационных дефектов описывается уравнением первого порядка. Энергия активации, вычисленная по данным изотермического отжига в интервале температур 100—150°C (табл. 1), близка к энергии активации катионной вакансии, полученной экспериментально при исследовании электропроводности [5].

В отличие от металлов в ШГ кристаллах нельзя по энергии активации определить тип дефектов, которые вносят вклад в запасенную

Таблица 1

Энергия активации дефектов в NaCl, облученном протонами

Температурный интервал	Энергия активации в эв
373—423°K	0,83
423—473°K	0,96

энергию. Отжиг дефектов в этих соединениях обусловлен миграцией катионных вакансий и сопровождается как разрушением, так и объединением дефектов в более крупные агрегаты.

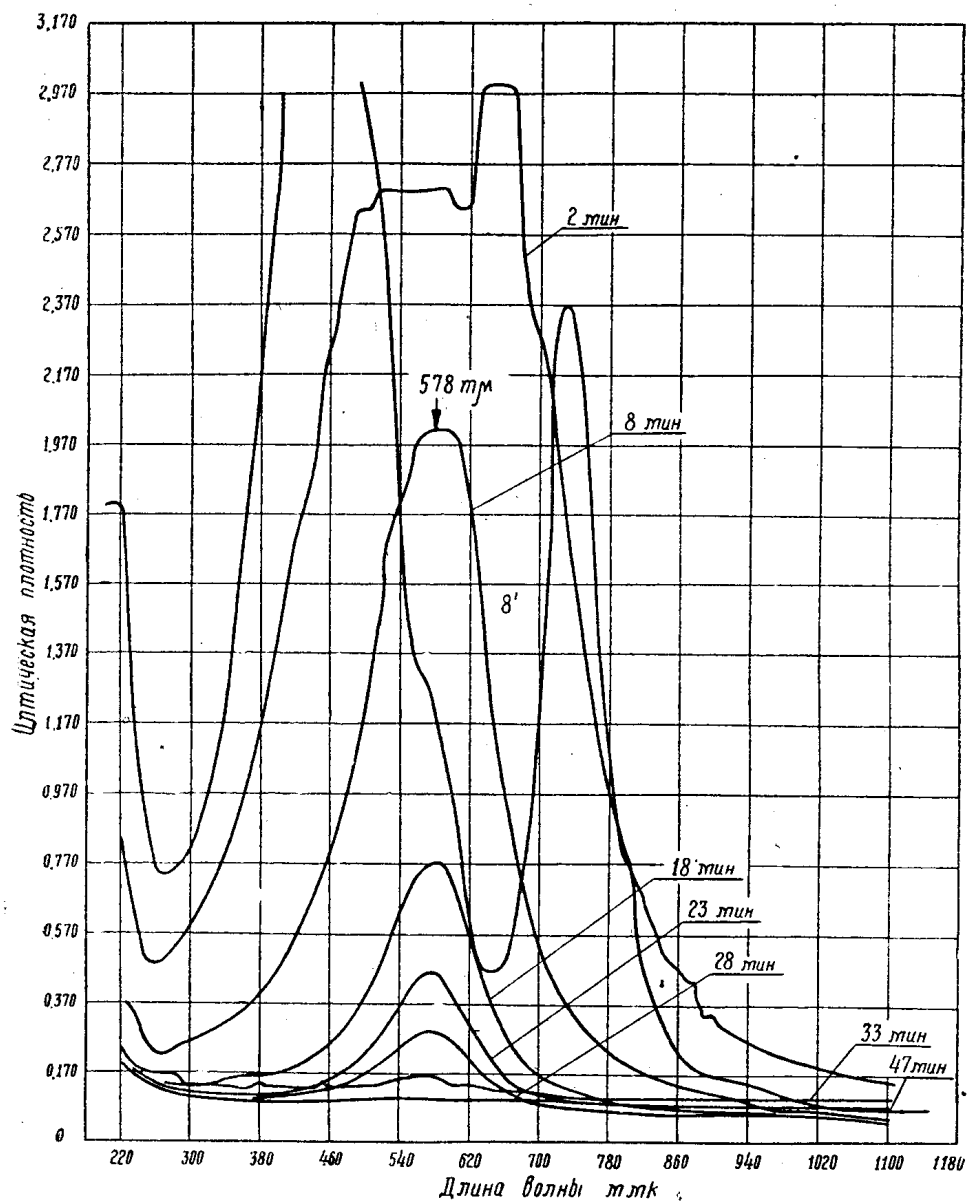


Рис. 2. Изменение спектров поглощения, облученных протонами (доза $6,8 \cdot 10^{14}$ протон/см²) кристаллов хлористого натрия после отжига при температуре 200°C в течение различного времени

2. Неизотермический отжиг

Неизотермический отжиг облученных кристаллов NaCl проводился при скорости нагрева около $1,4^\circ \text{ мин}^{-1}$. По достижении данной температуры несколько кристаллов извлекалось из печи и методом растворения в них определялась запасенная энергия [6]. На рис. 3 показана зависимость E_t/E_0 от температуры отжига, где E_0 — запасенная энергия в кристаллах после облучения (при дозе $6,8 \cdot 10^{14}$ протон/см² она состав-

ляда около 8,5 дж/г), E_t — запасенная энергия в образцах после отжига до указанной температуры. Отжиг радиационных дефектов идет в три стадии. Максимумы выделения энергии одинаковы в различных партиях образцов. Максимум выделения энергии при 218°C плохо разрешим и поэтому не представлен на рис. 3. Кроме измерения запасенной энергии при неизотермическом отжиге исследовалось изменение оптического поглощения образцов при различных температурах отжига (рис. 4). Из-за большой концентрации F -центров максимум F -полосы не промерялся до 140°C. В этой области температур отжиг F -центров может ха-

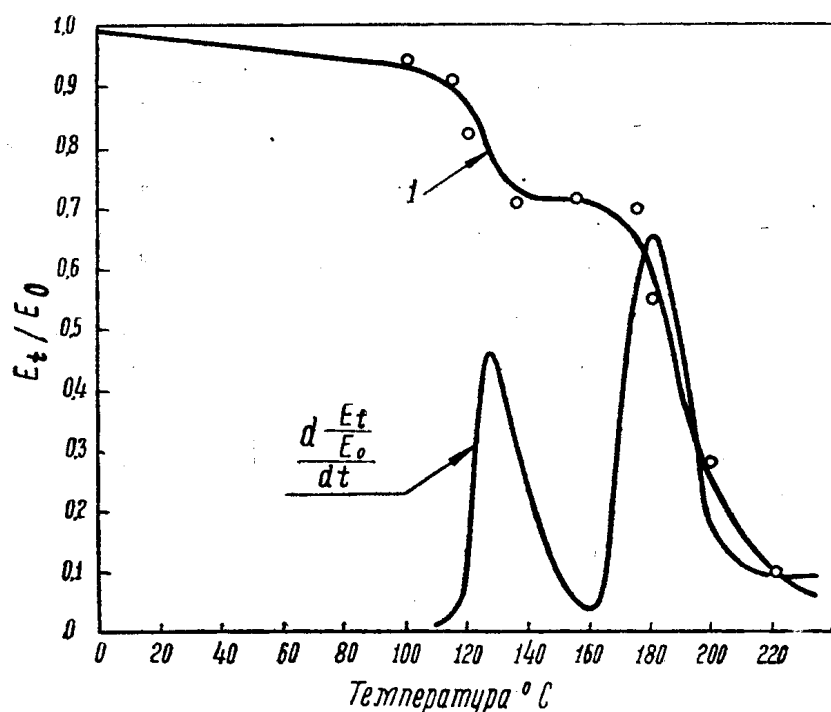


Рис. 3. Зависимость от температуры отжига E_t/E_0 (кривая 1) и $\frac{dE_t/E_0}{dt}$ (кривая 2)

актеризоваться 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 мкм. 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 приводит к появлению полосы при 578 мкм, 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 [7]. Чем менее совершенна структура кристалла, тем более сложный характер имеет кривая отжига F -центров. Поэтому, в отличие от Кобаяси, мы считаем, что выделение энергии в области температур 100—160°C обусловлено как частичной рекомбинацией F -центров, так и объединением

их в более сложные центры. Выделение энергии в области температур 160—200°C связано с разрушением F- и M-центров, которое сопровож-

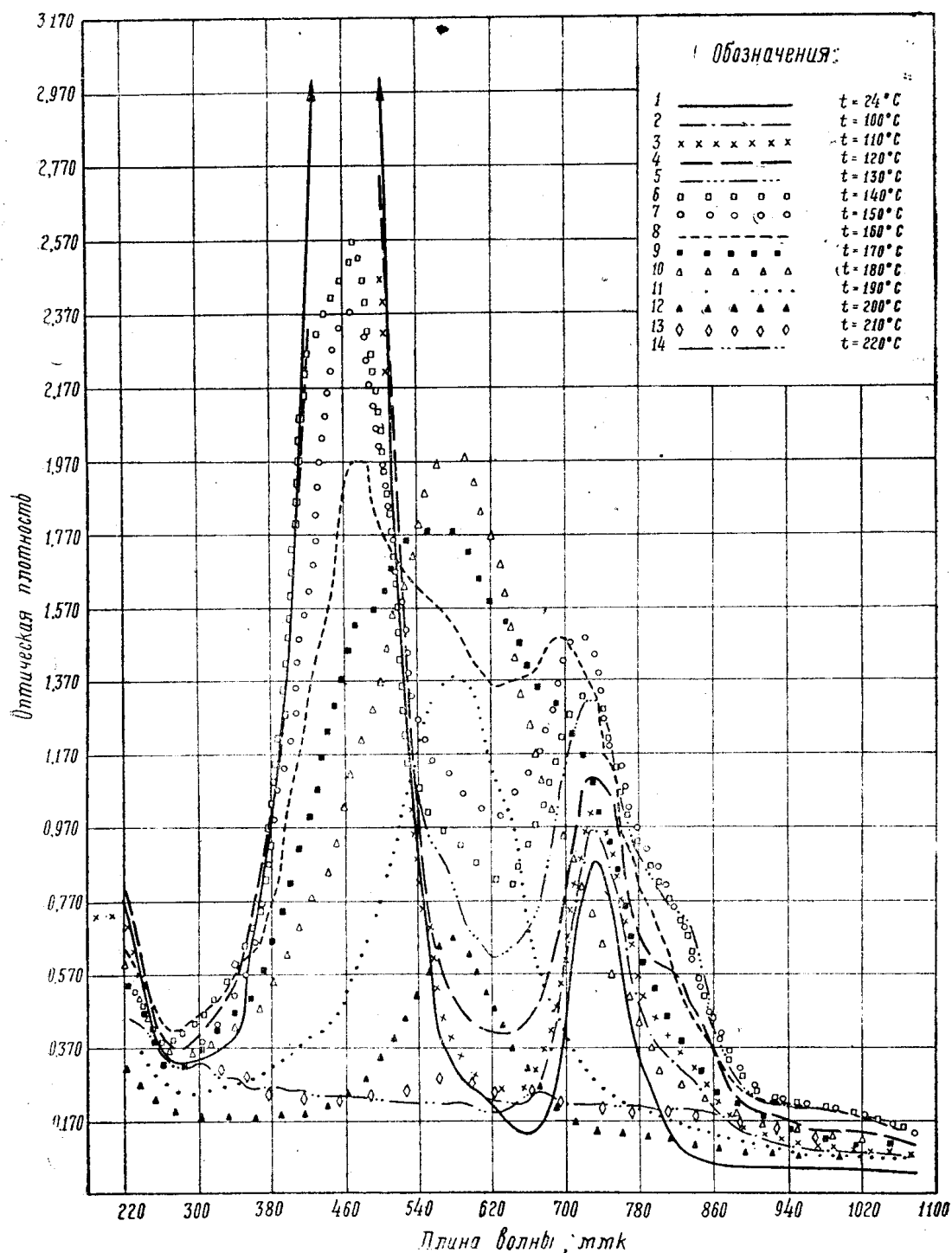


Рис. 4. Изменение спектров поглощения, облученных протонами кристаллов хлористого натрия (экспозиционная доза $6,8 \cdot 10^{14}$ протон/см²) в зависимости от температуры отжига

дается образованием полосы при 578 мкм. Разрушение полосы при 578 мкм сопровождается выделением энергии с максимумом при 218°C.

Положение максимумов выделения энергии в данной работе несколько отличается от литературных [1, 2]. По-видимому, это связано с различием в качестве исследуемых кристаллов, а также в скорости их нагревания.

Выводы

Таким образом, в результате исследования термической устойчивости дефектов в облученных протонами кристаллах NaCl можно сделать следующие выводы:

1. Низкотемпературный максимум выделения энергии обусловлен коагуляцией и частичной рекомбинацией F -центров.

2. Термическое разрушение радиационных дефектов происходит в результате ионных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Kobayashi. Phys. Rev. **102**, 348, 1956.
 2. А. В. Кузьмина. Диссертация. Томск, политехнический институт, (1962).
 3. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина. Изв. вузов, Физика, № 1, (1965).
 4. N. Hennen. Z angew. Phys. **15**, 1, (1963).
 5. R. W. Dreyfus, A. S. Nowick. J. Appl. Phys. Supl. **33**, 1, (1962).
 6. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина, Е. М. Голсвчанский. ПТЭ (в печати).
 7. В. И. Сидляренко и др. Известия вузов, Физика, № 5, (1965).
-