

05.3;08;12

Модификация фазового перехода в нитрате цезия при облучении гамма-квантами

© В.Н. Беломестных, А.П. Мамонтов

Томский политехнический университет

Поступило в Редакцию 28 марта 1997 г.

Методами ультразвуки изучено фазовое поведение нитрата цезия при облучении гамма-квантами. Показано, что облучение приводит к сдвигу аномалий внутреннего трения и скорости звука в сторону более низких температур в результате упорядочения структуры кристаллов нитрата цезия.

Нитрат цезия CsNO_3 является модельным материалом для изучения радиационно-стимулированных процессов в кристаллах с полиморфизмом [1–3]. Установлено, что кристаллическая структура этого соединения при облучении гамма-квантами изменяется по высокотемпературному типу. Критическая доза ионизирующего излучения, при которой происходит переход из тригональной (псевдогексагональной) модификации в кубическую, определяется условиями роста кристаллов и зависит от концентрации дефектов кристаллической структуры. При облучении большими дозами гамма-квантов точка Кюри смещается в область высоких температур за счет введения радиационных дефектов [4].

Представляет интерес исследовать фазовое поведение CsNO_3 методами ультразвуки, основанными на измерении характеристик распространения упругих волн. В настоящей работе приведены результаты этих исследований и показано влияние малых доз гамма-квантов на фазовое поведение кристаллов CsNO_3 .

Изучались спектры акустических параметров (внутреннее трение Q^{-1} и скорость распространения продольных ультразвуковых волн v) в необлученных и облученных кристаллах CsNO_3 в интервале температур 300–450 К, включающем точку структурного фазового перехода $T_c \approx 427$ К [5]. Изменения Q^{-1} и v получены методом составного пьезоэлектрического вибратора на частоте $\sim 10^5$ Hz при относительной

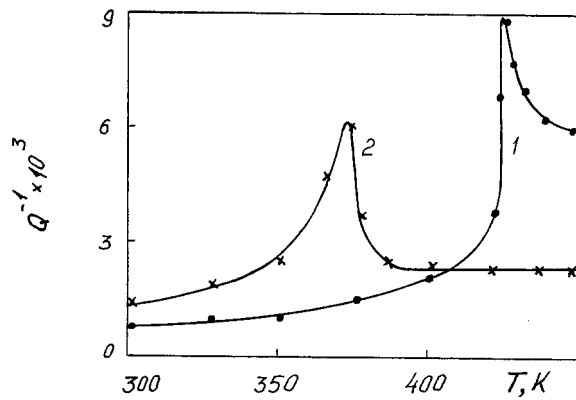


Рис. 1. Зависимость внутреннего трения от температуры необлученного (кривая 1) и облученного гамма-квантами (кривая 2) нитрата цезия.

амплитуде колебаний деформации $\sim 10^{-7}$. Относительные погрешности измеряемых величин составляли для $\Delta v/v = 2 \cdot 10^{-5}$ и для $\Delta Q^{-1}/Q^{-1} = 5 \cdot 10^{-2}$. Температуру кристаллов изменяли со скоростью ~ 0.1 K/min и контролировали с точностью 0.1 K.

Поликристаллы нитрата цезия получали методом горячего прессования в вакууме в виде таблеток из порошка марки осч. Плотность поликристаллических образцов составляла 3.5 g/cm^3 , что близко к табличному значению плотности CsNO_3 II [6]. Образцы имели форму стержней с поперечным сечением 2×2 мм. Длина образцов подбиралась такой, чтобы на ней укладывалась половина длины волны ультразвука на частоте измерений. Все образцы подвергались изотермическому отжигу при $T_{\text{отж}} \approx 400$ K и охлаждению со скоростью 3 K/h. Облучение образцов проводили гамма-квантами источника ^{60}Co на облучательной гамма-установке "Исследователь" экспозиционной дозой 10^3 R. Температура образцов в процессе облучения не превышала 300 K.

Результаты измерений представлены для Q^{-1} на рис. 1 и для ν на рис. 2 для необлученных (кривые 1) и облученных (кривые 2) образцов. Как видно, в температурных спектрах акустических параметров необлученных и облученных образцов имеются существенные различия. Для необлученных образцов аномалии затухания и скорости

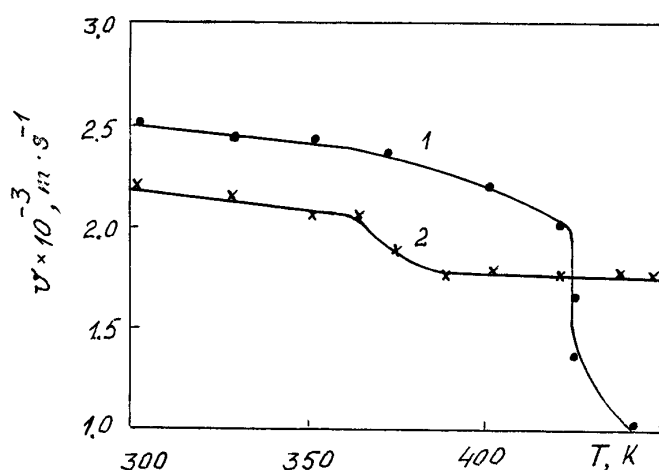


Рис. 2. Зависимость скорости распространения продольных ультразвуковых волн от температуры необлученного (кривая 1) и облученного гамма-квантами (кривая 2) нитрата цезия.

ультразвуковых волн (конечный максимум для функции $Q^{-1}(T)$ и непрерывная отрицательная ступенька для функции $V(T)$) регистрируются в окрестности $T = T_c$. При этом аномалии указанных параметров в соответствии с классификацией [7] свидетельствуют о том, что фазовый переход в CsNO_3 следует считать в значительной части изотермичным. Полученные данные указывают также на повышенную степень ориентационного плавления анионной подрешетки при переходе $\text{CsNO}_3 \text{ II} \rightarrow \text{CsNO}_3 \text{ I}$, что характерно для псевдопластических материалов. Последнее обстоятельство подтверждает модель ярко выраженного дислокационного преференса, способствующего изменению концентрации единичных вакансий в облученных кристаллах CsNO_3 и достижению критического значения, необходимого для прохождения радиационно-стимулированной перестройки кристаллической структуры.

Облучение гамма-квантами приводит к сдвигу аномалий $Q^{-1}(T)$ и $v(T)$ в область более низких температур ($T = 373 \text{ K}$), модификации видов этих аномалий (уменьшение максимума внутреннего трения и величины скачка скорости звука), их большому размытию по температуре,

уменьшению абсолютной величины скорости звука в фазе CsNO_3 II и ее увеличению в фазе CsNO_3 I. Все эти факты указывают на то, что в облученных образцах CsNO_3 акустические аномалии теряют черты, свойственные типичным непрерывным фазовым переходам в твердых телах и приобретают характерные признаки, присущие преимущественному устранению точечных дефектов.

Наблюдаемая модификация температурных спектров акустических параметров облученных гамма-квантами кристаллов CsNO_3 объясняется следующим. Кристаллы CsNO_3 находятся в исходных состояниях, далеких от термодинамического равновесия. Достижению равновесия препятствуют энергетические параметры дефектных и примесных перестроек. Облучение кристаллов CsNO_3 малыми дозами гамма-квантов позволяет существенно уменьшить их исходную неравновесность. Облучение кристаллов CsNO_3 такими дозами гамма-квантов, при которых превалируют ионизационные процессы, происходит аннигиляция междоузельных атомов с генетически связанными вакансиями. В процессе аннигиляции возникают θ -вспышки, способные вызывать и поддерживать самоорганизующиеся реакции устранения точечных дефектов в кристалле. Повышение температуры в области аннигиляции дефектов приводит к снятию напряжений за счет освобождения запасенной в кристалле энергии. При этом возникают состояния с более низкой энтропией по сравнению с начальной, что характеризует упорядоченные структуры кристалла. Такие состояния, маловероятные с позиций равновесной термодинамики, могут существовать неопределенно долго при плотности дефектов, большей некоторой критической величины. Эти состояния определяются высотой барьера и энергией аннигиляции, эффективным коэффициентом теплопроводности и частотой переходов. При этом процессы становятся самоподдерживающимися и приводят к качественному изменению организации кристаллов CsNO_3 в результате перехода из одного квазистабильного состояния в другое состояние, что и проявляется в сдвиге наблюдаемых аномалий в кристаллах CsNO_3 при облучении малыми дозами гамма-квантов.

Список литературы

- [1] Колонцова Е.В., Корнеев А.В., Луценко В.П. // Кристаллография. 1978. Т. 23. N 3. С. 656–657.
- [2] Колонцова Е.В., Редько С.В., Луценко В.П. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. N 4. С. 859–862.
- [3] Максимов Б.А., Мурадян Л.А. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. N 6. С. 1390–1394.
- [4] Мухтаров Н., Юшин Н.К. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 21. С. 39–43.
- [5] Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Ч. 1. М.: Мир. 1982. 434 с.
- [6] Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Т. 2. 1071 с.
- [7] Беломестных В.Н. // Тез. докл. XI совещания по кинетике и механизму хим. реакций в тв. т. Минск–Черноголовка: ИХФЧ, 1992. С. 279.