

Влияние примеси свинца на радиационную устойчивость хлорида калия

© Г.Е. Гладышев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
198013 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: pers1999@NG12517.spb.edu

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2005 г.)

Экспериментально исследовано влияние примеси свинца на радиационную устойчивость хлорида калия. Показано, что эффективность накопления F -центров зависит от концентрации свинца, поглощенной дозы и предыстории образца. Важными факторами, определяющими процессы стабилизации радиационных дефектов, являются агрегация и растворение примеси, электронно-акцепторные свойства свинца, а также способность ионов свинца стабилизировать междоузельные атомы галоида.

PACS: 61.80.Ed, 71.55.Ht, 78.40.Na

Многочисленными исследованиями показано, что наличие примеси может существенно влиять на радиационную устойчивость кристаллических материалов. Довольно подробно этот эффект изучен для галогенидов щелочных металлов (ЩГК). Установлено, что введение примеси в ЩГК может как повышать, так и понижать эффективность радиационного дефектообразования. Величина и направление радиационного воздействия зависят от вида примеси и ее концентрации.

Особый интерес представляют пересыщенные твердые растворы. В таких системах примесь может находиться как в виде одиночных ионов, так и в виде ассоциатов различных размеров. При этом появляются дополнительные факторы, влияющие на процессы генерации и стабилизации радиационных дефектов.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния примеси свинца на эффективность накопления F -центров в хлориде калия. Образцы были выращены по методу Стокбаргера. Концентрация свинца определялась как химически ($C > 10^{-3}$ mol.%), так и по величине активаторной полосы поглощения свинца при 273 nm. Для опытов использовались монокристаллические образцы с разной предысторией: исходные (состаренные при комнатной температуре не менее 6 месяцев) и закаленные (от 500°C). Облучение производилось γ -излучением изотопа Co^{60} с мощностью дозы 0.9 Gy·s⁻¹.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости концентрации F -центров от содержания свинца в кристаллах KCl ($N_F = f(N_{\text{Pb}})$). Полученные результаты показывают, что степень влияния свинца на эффективность накопления F -центров в KCl зависит от концентрации примеси, от поглощенной дозы и предыстории образца.

При облучении малыми дозами (360 Gy) в состаренных образцах наличие примеси свинца никак не влияет на концентрацию F -центров (кривая 1 на рис. 1). Не обнаружено влияние концентрации свинца на эффективность накопления F -центров на первой стадии окрашивания KCl-KBr-Pb²⁺ и в работе [1]. В случае закаленных об-

разцов при концентрациях свыше $3 \cdot 10^{-3}$ mol.% наблюдается понижение концентрации F -центров (кривая 1 на рис. 2).

Как известно, на первой стадии накопления F -центры образуются главным образом за счет захвата электронов

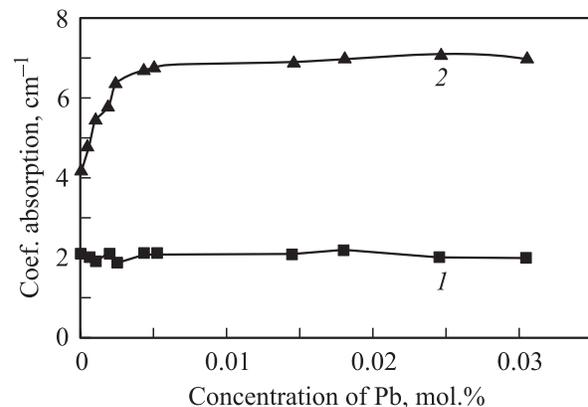


Рис. 1. Зависимости коэффициента поглощения F -центров от концентрации свинца в KCl в состаренных образцах при поглощенных дозах 360 (1) и $2 \cdot 10^4$ Gy (2).

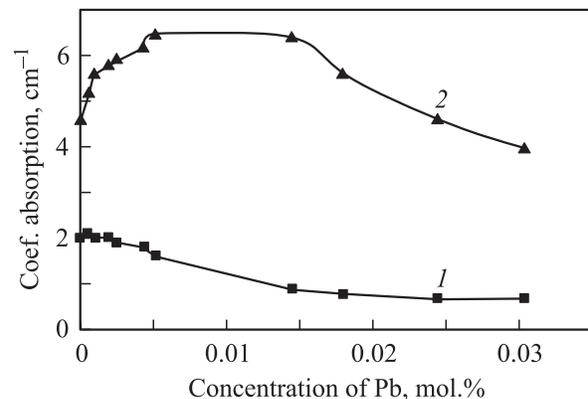


Рис. 2. Зависимости коэффициента поглощения F -центров от концентрации свинца в KCl в закаленных образцах при поглощенных дозах 360 (1) и $2 \cdot 10^4$ Gy (2).

дорациационными вакансиями. Поэтому понижение концентрации F -центров в закаленных образцах свидетельствует о том, что одиночные ионы свинца конкурируют с анионными вакансиями за захват электронов. Как отмечалось ранее [2], ионы свинца Pb^{2+} являются хорошими акцепторами электронов и легко могут переходить в состояние Pb^+ и даже Pb^0 . Тот факт, что для состаренных образцов при малых дозах заметного влияния примеси свинца на накопление F -центров не наблюдается, свидетельствует о низкой концентрации одиночных ионов свинца в таких образцах. По нашему мнению, это связано с тем, что в процессе старения выход одиночных ионов свинца из регулярной кристаллической решетки хлорида калия весьма эффективен.

При больших поглощенных дозах ($2 \cdot 10^4$ Gy) предыстория образца также влияет на вид зависимости $N_F = f(N_{Pb})$. Для состаренных образцов с увеличением содержания примеси эффективность накопления F -центров растет с выходом на насыщение. В случае закаленных образцов зависимость $N_F = f(N_{Pb})$ проходит через максимум.

Необходимо отметить, что ранее [3] была получена аналогичная зависимость с максимумом при концентрации свинца $\approx 2.5 \cdot 10^{-3}$ mol.%, которая, по мнению авторов, соответствует растворимости свинца. Однако в отмеченной публикации не указывается предыстория образцов. Возрастание эффективности генерации F -центров авторы этой работы объясняют захватом дырочной компоненты катионными вакансиями, появляющимися дополнительно при введении Pb^{2+} в KCl, с последующей безызлучательной аннигиляцией экситона. Понижение плотности F -центров, по мнению авторов [3], связано с локализацией электронов ионами свинца, расположенными в дефектных местах кристалла.

Однако полученные нами данные позволяют сделать вывод о существовании других механизмов, определяющих процессы радиационного накопления F -центров в высоколегированном KCl– Pb^{2+} .

При обсуждении результатов необходимо иметь в виду, что большая часть зависимостей $N_F = f(N_{Pb})$ получена на образцах KCl– Pb^{2+} , пересыщенных свинцом. Как показывают наши расчеты [4], а также данные других авторов [3,5], растворимость свинца в хлориде калия при комнатной температуре составляет $\approx 2-5 \cdot 10^{-3}$ mol.%.

При повышенных дозах, на второй стадии облучения, когда накопление F -центров определяется генерацией френкелевских пар (F -центр, H -центр), решающим фактором становится стабилизация подвижных H -центров. В ряде работ [6,7] убедительно показано, что в щелочно-галогенидных кристаллах, легированных двухвалентными катионами, диполи $M^{2+}-V_C^-$ и их некрупные ассоциаты являются эффективными центрами захвата H -центров. Именно по этой причине при высокодозном облучении с увеличением содержания свинца независимо от предыстории образца концентрация F -центров возрастает.

В закаленных образцах с увеличением содержания свинца возрастает концентрация одиночных примес-

ных диполей и их мелких ассоциатов. При этом сокращается расстояние между примесными дефектами различного типа и размера. При таком содержании свинца, когда начинается спад в накоплении F -центров ($2-5 \cdot 10^{-3}$ mol.%), среднее расстояние между крупными ассоциатами будет составлять приблизительно 50 постоянных решетчатых единиц. С учетом того что дефекты распределены неравномерно и часть примеси находится в виде одиночных диполей, примесные дефекты могут находиться друг от друга и на расстоянии в 10–15 постоянных решетчатых единиц. Чем выше содержание свинца, тем меньше расстояние. Приблизительно на таком же расстоянии от примесных дефектов будут находиться и F -центры. В связи с этим напрашивается вывод о том, что спад зависимости $N_F = f(N_{Pb})$ обусловлен рекомбинацией F -центров с H -центрами, локализованными на дефектах. По-видимому, взаимное притяжение и рекомбинация F - и H -центров возможны уже при расстояниях в 10 и менее постоянных решетчатых единиц между ними.

В состаренных образцах при любом содержании свинца концентрация одиночных ионов Pb^{2+} чрезвычайно низка и близка к растворимости. Концентрация мелких и средних примесных ассоциатов также невелика, что связано с процессом коалесценции, протекающим во время старения образцов. Расстояние между примесными дефектами велико. Поэтому в отличие от закаленных образцов здесь эффект стабилизации H -центров значительно превосходит процессы, ведущие к рекомбинации F - и H -центров. Именно поэтому, по нашему мнению, в состаренных образцах спада концентрации F -центров при высоком содержании свинца не наблюдается.

Список литературы

- [1] Z.E. Cruz, A. Negron, A.A. Ramos, B.S. Ramos, A.J. Hernandez, F. Jaque, S.H. Murrieta. *Radiat. Phys. Chem.* **61**, 3–6, 443 (2001).
- [2] S.C. Jain, K.S.K. Sai. *J. Phys. Soc. Jap.* **30**, 6, 1760 (1971).
- [3] Л.В. Григорук, И.Я. Мелик-Гайказян. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **29**, 3, 420 (1965).
- [4] Г.Е. Гладышев. *ЖФХ* **64**, 2, 541 (1990).
- [5] В.Б. Дудникова, В.Н. Лебедева, К.М. Розин, М.П. Шаскольская. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **15**, 10, 1782 (1979).
- [6] А. Баймаханов, Х.Р. Ыйги, А.Ч. Лушик. *ФТТ* **29**, 5, 1356 (1987).
- [7] P. Ketolainen, A. Vaitinen. *Phys. Stat. Sol. (b)* **104**, 2, K53 (1981).