

ИОНИЗАЦИОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ ГЕНЕРАЦИИ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ LiF ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

И.М. Неклюдов, А.К. Малик, А.А. Пархоменко, А.В. Рудницкий

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”,
Харьков, Украина*

E-mail: Ksenofontov@kipt.kharkov.ua

Рассмотрены взаимодействия высокоэнергетических электронов (до 250 МэВ) с ионной и электронной подсистемами LiF. Определены основные энергетические параметры и сечения этих взаимодействий. На основании анализа основных механизмов генерации дефектов в ЩГК после облучения сделан вывод, что определяющим является распад долгоживущих электронных возбуждений с рождением точечных дефектов.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования по радиационной повреждаемости материалов, используемых в электронике, биологии и медицине, стимулировали развитие работ по изучению поведения в радиационных полях веществ с различным типом химической связи. Наиболее изученными являются ионные структуры, особенно щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК). Они служат модельными объектами, на их основе накоплено большое количество экспериментальных и теоретических работ и сформулированы основные закономерности радиационной физики твердого тела. ЩГК используются в качестве сцинтилляторов и дозиметров ядерного излучения. LiF, например, является тканеэквивалентом, что и обосновало его использование в радиологии и радиобиологии. Ионные структуры представляют практический интерес и для ядерной энергетики, где в качестве электро- и теплоизоляционных, технологических и конструкционных материалов применяются керамические материалы, имеющие в кристаллической фазе преимущественно ионный тип химической связи.

Многочисленные исследования по радиационному окрашиванию ЩГК показали, что энергия ионизирующего излучения, передаваемая электронной подсистеме, может трансформироваться не только в тепловые колебания кристаллической решетки, но и привести к смещению атомов из узлов в результате распада долгоживущих электронных возбуждений [1]. Этот механизм подтвержден экспериментально в широком диапазоне температур по изменению спектров поглощения в ЩГК после воздействия рентгеновского облучения. Было показано, что в ЩГК радиационные дефекты, создаваемые облучением в ядерном реакторе, практически не отличаются от дефектов, формируемых низкоэнергетической радиацией. Несмотря на большое количество исследований в этой области, существует «нетерпимый разрыв между изучением начальных элементарных стадий дефектообразования и изучением разнообразных макроскопических проявлений сложных процессов»

образования комплексов дефектов, которые определяют изменение механических характеристик после больших доз облучения. «Необходимо последовательное сопоставление особенностей дефектов, формируемых в твердых телах при распаде электронных возбуждений и при универсальном для твердых тел упругом смещении атомов из узлов частицами больших энергий» [1]. В связи с этим представляет интерес работа [2], в которой проводилось облучение α -частицами с энергией 1,3 и 1,5 МэВ. В этой области энергий наблюдается максимальное значение ионизационных потерь. Сопоставление роста микротвердости и энергетических потерь по глубине пробега α -частиц показало, что на всем протяжении траектории в глубь кристалла наблюдается более чем двукратное повышение микротвердости. По-видимому, наряду с образованием дефектов в конце пробега главную роль в начале пробега и на поверхности играет ионизирующее действие α -частиц, в результате которого также образуются радиационные нарушения. И независимо от способа образования первичных дефектов дальнейшая их судьба, связанная с агрегацией, определяется концентрацией и миграционной способностью.

Цель настоящей работы - рассмотрение взаимодействия высокоэнергетических электронов (до 250 МэВ) с ионной и электронной подсистемами кристаллов LiF при их облучении. В работе определены основные энергетические параметры и сечения этих взаимодействий, характеризующие эффективность генерации радиационных дефектов как ударным, так и ионизационным механизмами.

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ УПРУГИХ СТОЛКНОВЕНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ С ИОНАМИ LiF

В 70-х годах прошлого столетия в ННЦ ХФТИ было предложено использовать ускорители заряженных частиц для имитации реакторного облучения [3]. Многочисленные исследования показали, что на ускорителях можно

воспроизводить радиационные изменения практически всех физических свойств, которые вызываются при облучении реакторными нейтронами. В работе [4] показано, что после облучения кристаллов LiF на ускорителе электронов с энергией 25 МэВ до дозы 10^{17} эл./см² предел текучести возрастает в 34 раза. Приблизительно такое же изменение этой характеристики наблюдается и после облучения реакторными нейтронами. С повышением энергии эффективности воздействия электронов возрастает: при энергии электронов 250 МэВ предел текучести возрастает в 45 раз при дозе $5 \cdot 10^{17}$ эл./см². При одинаковом значении интегральной дозы увеличение энергии от 25 до 250 МэВ приводит к росту микротвердости на

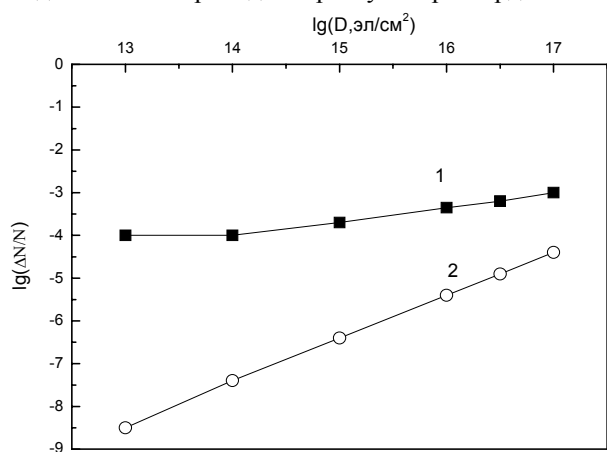


Рис.1. Зависимость атомной концентрации дефектов от дозы облучения ($E=250$ МэВ):
1 – экспериментальные; 2 – расчетные значения

В большинстве твердых тел, в том числе и в ЩГК, радиационные дефекты образуются в результате упругих столкновений падающих на кристалл частиц с атомами (ионами) вещества. Этот механизм характеризуется рядом величин, с помощью которых можно определить количество создаваемых дефектов. К таким величинам относятся: сечение упругих столкновений – $\sigma_{ст}$, максимальная – T_{max} и средняя – \bar{T} энергии, передаваемые атому при столкновении, энергия, необходимая для необратимого смещения атома из узла решетки – E_d , и потери энергии падающих частиц на смещение атомов – $dE/dx|_{см}$.

Величина $dE/dx|_{см}$, вычисленная согласно работе [7] при использованных в экспериментах энергиях, составила $\sim 10^{-4}$ МэВ/см. Она незначительно менялась от 10 до 100 МэВ и, практически, не изменялась с дальнейшим повышением энергии до 250 МэВ. Как показали расчеты, $\sigma_{ст}$ для Li^+ составляет ~ 30 барн, для F^- – ~ 65 барн. Максимальная и средняя энергии, передаваемые ионам Li^+ и F^- в зависимости от энергии приведены на рис. 2 и 3. С увеличением энергии облучения от 30 до 250 МэВ T_{max} растет у Li^+ до 20 МэВ, у F^- до 10 МэВ (рис. 2). Средняя энергия стремится к насыщению и при энергии электронов 250 МэВ достигает 90 и 80 эВ для Li^+ и F^- соответственно (рис. 3).

20%, предела текучести – на 50%. С ростом дозы эти различия уменьшаются.

Сопоставление изменений плотности LiF и параметра кристаллической решетки с ростом дозы при энергии электронов 250 МэВ показало, что до дозы 10^{15} эл./см² образуются в основном дефекты Френкеля. Дальнейшее облучение приводит к более сложным нарушениям, связанным, по-видимому, со скоплениями вакансий [5]. На рис.1 (кривая 1) в логарифмических координатах представлена дозовая зависимость концентрации дефектов, вычисленных по изменению плотности (без учета агрегации). Приблизительно такая плотность дефектов наблюдалась и после облучения в реакторе до тех же доз [6].

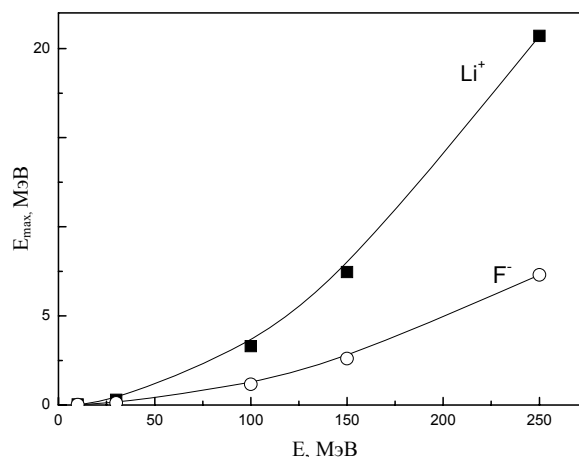


Рис.2. Зависимость максимальной энергии, передаваемой ионам Li^+ и F^- , от энергии электронов

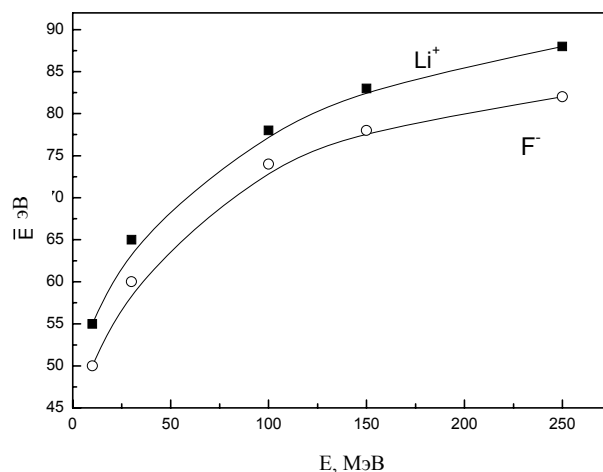


Рис.3. Зависимость средней энергии, передаваемой ионам Li^+ и F^- , от энергии электронов

Аналогичным образом меняется и число смещенных ионов, приходящихся на первично выбитый. Если E_d принять равным 5 эВ [8], то ν – среднее число смещений – составит 8-9. Атомная концентрация дефектов, вычисленная таким образом, будет зависеть только от дозы.

При энергии электронов 250 МэВ дозовая зависимость концентрации дефектов приведена на рис.1 (кривая 2). Как видно из рисунка, различия значительны (3-4 порядка) при малых дозах и уменьшаются с ростом дозы. Десятикратное увеличение экспериментальных значений $\Delta N/N$ наблюдается при дозе 10^{17} эл./см². Еще в 50-х годах прошлого столетия при изучении оптических свойств ЦГК было обнаружено 30-кратное расхождение между концентрацией F-центров и количеством смещенных атомов в результате упругого рассеяния [9]. Эти данные привели исследователей к выводу, что кроме ударных механизмов дефектообразования в твердых телах реализуются и «подпороговые» механизмы, приводящие к радиационным нарушениям и связанные с электромагнитными взаимодействиями.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ С ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДСИСТЕМОЙ LiF

При облучении материалов заряженными частицами определенная часть энергии тратится на соударения с атомными электронами. Потери энергии, обусловленные этими процессами, называют ионизационными. В ЦГК эта часть энергии приводит к созданию радиационных дефектов не только за счет вторичных электронов, имеющих энергию, достаточную для смещения ионов, но и за счет взаимодействия с электронной подсистемой, когда энергия вторичных электронов значительно меньше, чем необходимо для осуществления ударного механизма.

Теория ионизационных потерь энергии для релятивистских электронов была разработана Бете и Ашкиным [10]:

$$-\frac{dE}{dx}|_{\text{ион}} = 0,154 \frac{z\rho}{A} \beta^{-2} \left\{ \ln \frac{\tau(\tau+1)}{2(I(z)/m_0c^2)^2} + F(\tau) - \delta \right\}, \quad (1)$$

где A - атомный вес; ρ - плотность вещества; τ - энергия электронов в единицах m_0c^2 ; $F(\tau)$ и δ - постоянные величины для данной энергии, дающие

добавку на порядок меньшую, чем $-\frac{dE}{dx}|_{\text{ион}}$.

$I(Z)$ - средний потенциал ионизации атома с атомным номером Z :

$$I(Z) = I_n Z, \quad (2)$$

где I_n - энергия Ридберга, равная 13,5 эВ [8].

Расчет на основании формулы (1) показал, что при прохождении 250-мегаэлектронвольтовых электронов через LiF ионизационные потери составляют ~3,5 МэВ/см.

Сечение столкновений падающих электронов с электронами вещества ($\Phi_{\text{ст}}$) было вычислено Меллером [11] в случае, когда энергия первичного электрона E значительно больше $m_e c^2$ (и поэтому $\beta \sim 1$):

$$\Phi_{\text{cm}}(E, E') dE' = 2C \frac{m_e c^2 E^2 dE'}{(E - E')^2 (E')^2} \left[1 - \frac{E'}{E} + \left(\frac{E'}{E} \right)^2 \right]^2, \quad (3)$$

где E - энергия, передаваемая атомному электрону, она достаточно велика, поэтому атомные электроны можно рассматривать как свободные; C - суммарная «площадь», занимаемая электронами, содержащимися в 1 г вещества, если каждый электрон рассматривать как шарик радиуса r_e :

$$C = \pi N_0 \frac{z}{A} r_e = 0,150 \frac{z}{A} (cm^2 / z), \quad (4)$$

где N_0 - число Авогадро.

Поскольку первичный и вторичный электроны неразличимы после столкновения, выражение (3) можно рассматривать как вероятность такого столкновения, после которого один электрон имеет энергию E' , а другой $E-E'$. Таким образом, исчерпываются все возможные случаи с изменением E от 0 до $E/2$. Численная величина $\Phi_{\text{ст}}$ определяется в основном нижним пределом интегрирования, который принимался равным энергии ионизации согласно (2), 10^{-4} МэВ. Исходя из этого $\Phi_{\text{ст}} = C \cdot 10^4$ см²/г или 10^5 барн, а число вторичных электронов на каждый падающий будет составлять $2Z N_e \Phi_{\text{ст}}$, т.е. 10^5 см⁻³, N_e - плотность электронов. Средняя энергия вторичных электронов ~1,6 кэВ.

ИОНИЗАЦИОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ СОЗДАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ЦГК

Вторичные электроны в зависимости от полученной при столкновениях энергии могут участвовать в создании радиационных нарушений. Наиболее вероятными из них являются следующие механизмы:

а) Определенное число дефектов может образоваться в результате столкновений вторичных электронов с ионами, но оно будет не столь велико, чтобы конкурировать с процессом создания дефектов первичными электронами, так как их средняя энергия во много раз меньше пороговой.

б) Одним из ионизационных механизмов создания радиационных дефектов в ионных кристаллах является механизм, предложенный Варли [12]. В результате многократной ионизации анионы приобретают положительный заряд, и устойчивость решетки в этих местах нарушается. Если скорость рекомбинации таких анионов с электронами не слишком велика, то под действием колебаний решетки и кулоновского взаимодействия они покинут узел решетки. Эмпирическое соотношение для многократной ионизации σ_n , предложенное в работе [13], имеет вид:

$$\sigma_n = \sigma_1 \exp\left(-\frac{6,78}{z^{1/4}} \sqrt{n-1}\right). \quad (5)$$

Сечение двукратной ионизации составит 10^3 барн.

При таких значения σ_2 каждый падающий электрон может создать приблизительно 10^2 дважды перезаряженных анионов. Дальнейшая их судьба зависит от многих факторов и довольно разнообразна. В работе [1] на основании анализа большого количества работ по изучению

оптических свойств после облучения высказано мнение, что создание радиационных дефектов по механизму Варли маловероятно. Теоретические оценки показали малые значения времени существования многозарядных ионов в регулярных участках решетки до их преобразования в нейтральные. Количественные оценки этого механизма и границы его применения, как было высказано в [1], не выходят за пределы возможных ошибок в экспериментах по изучению оптических свойств, поэтому было бы неправомерно отдавать предпочтение этому механизму.

в) В работе [14] предложен механизм образования радиационных дефектов в ЩГК, обусловленный термодинамическими свойствами кристалла, в который введен лишний электрон проводимости. Взаимодействие таких электронов с решеткой приводит к появлению поляронных состояний [15]. Наряду с этим при определенных условиях существует немалая вероятность спонтанного процесса, при котором электрон, находящийся в зоне проводимости, своим полем деформирует решетку кристалла таким образом, что это приводит к созданию дефекта, вблизи которого локализуется электрон. Роль ионизирующего излучения состоит в создании электронов проводимости. Следует заметить, что конкурирующим процессом этому механизму является рекомбинация электрона с дыркой. Корреляция между этими процессами определяется в основном энергетическим состоянием дырки. В работе [16] было экспериментально обнаружено, что число генерируемых F-центров уменьшается, если облучение проводится при температурах, при которых наблюдается большое число дырочных поляронов.

г) Большая часть электронов, образующихся в процессе ионизации ЩГК (включая вторичные, третичные и т.д.), обладает малой энергией, но вполне достаточной, чтобы вызвать возбуждение электронной подсистемы. При безызлучательной аннигиляции электронных и дырочных возбуждений энергия электронной подсистемы кристалла передается ионной, в которой наряду с трансформацией энергии электронных возбуждений в пакет фононов с определенной вероятностью возникают точечные дефекты [17]. Исследования методами оптической и ЭПР-спектроскопии позволили выяснить детальную структуру анионных дефектов Френкеля в ЩГК после облучения рентгеновскими лучами, электронами подпороговых энергий и УФ-радиацией и показали эффективность создания радиационных нарушений посредством экситонного механизма. В работе [18] отмечено, что в ЩГК экситонный механизм является основным. В [1] рассмотрены, обобщены и сформулированы условия, при которых в широкощелевых диэлектриках возможен процесс распада электронных возбуждений с рождением как анионных, так и катионных точечных дефектов.

При средних энергиях вторичных электронов, составляющих $\sim 1,6$ кэВ, могут происходить процессы размножения электронных возбуждений,

достигающих $10^2 \dots 10^3$ на одно первичное, что ведет к созданию парных и тройных ассоциаций точечных дефектов [1]. Для широкощелевых диэлектриков с преимущественно ионной связью и сильным электрон-фононным взаимодействием пороговые энергии размножения электронно-дырочных пар составляют $2 E_g$, где E_g – ширина запрещенной зоны, равная для LiF 13,6 эВ [1].

Детальные исследования ионизационных механизмов генерации радиационных дефектов, проведенные рядом авторов и обобщенные в [1], посвящены начальной стадии образования дефектов и не дают количественной оценки, которая необходима и важна при изучении макроскопических физических характеристик материалов. Эти свойства зависят, как правило, от более сложных, чем точечные, дефектов. Плотность электронно-дырочных пар (N_{ex}) можно оценить, проинтегрировав выражение (3) от E_g . Тогда $\sigma_{ex} \sim 10^6$ барн, а $N_{ex} \sim 10^6$ см⁻³ на каждый падающий электрон. По-видимому, электронно-дырочные возбуждения образуются при далеких столкновениях и в результате взаимодействия с атомными электронами вторичных, третичных и т.д. электронов, энергия которых невелика. Из приведенных выше количественных оценок сечений взаимодействия высокоэнергетических электронов с ионной и электронной подсистемами LiF наибольшее сечение имеют процессы рождения электронно-дырочных возбуждений, распад которых, по-видимому, приводит к созданию радиационных нарушений.

ВЫВОДЫ

1. После облучения LiF высокоэнергетическими электронами экспериментальные значения атомной концентрации дефектов превосходят расчетные, определенные по теории атомных столкновений, от четырех до одного порядка в зависимости от дозы.

2. Сечения взаимодействий высокоэнергетических электронов с ионной и электронной подсистемами, приводящие к смещениям и возбуждениям, растут в ряду, как 50, 10^5 и 10^6 барн. Из этого следует, что наиболее вероятным и, возможно, эффективным процессом генерации элементарных радиационных дефектов являются ионизационные.

3. Увеличение дозы облучения приводит к росту концентрации точечных дефектов и насыщению. При дальнейшем повышении дозы, как показали измерения параметра решетки и плотности, происходит агрегация дефектов, которая, по-видимому, не зависит от способа образования первичных нарушений (ударного или ионизационного), а определяется видом, концентрацией, пространственным распределением и миграционной способностью. Сложные дефекты определяют значительный рост предела текучести и микротвердости при больших дозах, сравнимый с ростом этих характеристик после облучения реакторными нейтронами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах*. М: «Наука», 1989, 296 с.
2. И.М. Неклюдов, А.М. Малик, В.П. Божко, С.Н. Олейник, А.А. Пархоменко. Микротвердость кристаллов фтористого лития, облученных α -частицами // *ФиХОМ*. 1998, №4, с. 23-25
3. В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Л.С. Ожигов и др. *Некоторые проблемы физики радиационных поврежденных материалов*. Киев: «Наукова думка», 1979, 240 с.
4. Р.И. Гарбер, А.К. Малик. Механические характеристики фтористого лития, облученного высокоэнергетическими электронами // *ФТТ*. 1977, т. 19, в. 6, с. 1643-1649.
5. Р.И. Гарбер, А.К. Малик, Л.М. Перунина, В.Ф. Ткаченко, В.А. Стратиенко. Влияние облучения электронами с энергией 250 МэВ на плотность и твердость кристаллов фтористого лития // *ФТТ* 1975, т. 17, в.2, с. 596-598.
6. К.К. Шварц, Д.О. Калнинь, Э.Э. Фелдмане, Ю.А. Экманис. Изменение объема и поверхности облученных в реакторе кристаллов LiF // *Радиационная физика. III. Ионные кристаллы*. Рига: Изд. «Зинатне», 1965, с. 2-16.
7. F. Seitz, J.S. Koehler. Displacement of Atoms during Irradiation // *Solid State Physics*. 1956, v.2, p. 305-448.
8. M.Balarin. Zum Mechanismus der sogenannten Rontgenferfärbung der Ionenkristallen // *Kornenergie*. 7 jahrgang, Heft 6/7, 1964, s. 434-443.
9. С.Т. Конобеевский. *Действие облучения на материалы*. М: «Атомиздат», 1967, с. 401.
10. Г.А. Бете, Ю. Ашкин. *Прохождение излучения через вещество. Экспериментальная ядерная физика*. М: Изд-во иностр. лит., 1955, с. 143-291.
11. Б. Росси. *Частицы больших энергий*. М: «ГТТЛ», 1955, с. 638.
12. J.H. Varley. A Mechanism for the Displacement an Ionic Lattice // *Nature*. 1954, v.174, №4436, p. 886-887.
13. В.С. Белосельский. Эмпирическая формула для определения максимального поперечного сечения многократной ионизации // *Труды Воронежского университета. Серия физическая*. Воронеж: Изд. Воронежского университета, 1961, т. 55, с. 69-71
14. В.Л. Винецкий. О механизме образования дефектов в неметаллических кристаллах под действием ионизирующего излучения // *Радиационная физика неметаллических кристаллов*. Киев: «Наукова думка», 1967, с. 30-34.
15. С.И. Пекар. *Исследования по электронной теории кристаллов*. М-Л: «ГТТЛ», 1951, 256 с.
16. Ч.Б. Лущик, Г.Г. Лийдья, М.А. Эланго. Электронно-дырочный механизм создания центров окраски в ионных кристаллах // *ФТТ*, 1964, т. 6, в. 7, с. 2256-2262.
17. Ч.Б. Лущик, И.К. Витол, М.А. Эланго. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах // *УФН*, 1977, т.122, в.2, с. 223-254
18. И.К. Витол. *Механизмы фотодиссоциации и излучательной рекомбинации дефектов в твердой матрице $A^I B^{VII}$* : Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Тарту, 1975, 32 с.

Статья поступила в редакцию 18.12.2008 г.

ІОНІЗАЦІЙНІ МЕХАНІЗМИ ГЕНЕРАЦІЇ РАДІАЦІЙНИХ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ LiF ПРИ ОПРОМІНЕННІ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ

І.М. Неклюдов, А.К. Малик, О.О. Пархоменко, А.В. Рудницький

Розглянуто взаємодії високоенергетичних електронів (до 250 МеВ) з іонною та електронною підсистемами LiF. Визначено основні енергетичні параметри та поперечний переріз цих взаємодій. На основі аналізу головних механізмів генерації дефектів у ЩГК після опромінення зроблено висновок, що провідним є розпад довгоживучих електронних збуджень з народженням точкових дефектів.

IONIZATION MECHANISM OF RADIATION DEFECTS GENERATION IN LiF CRYSTALS DURING HIGH-ENERGY ELECTRONS IRRADIATION

I.M. Neklyudov, A.K. Malik, A.A. Parkhomenko, A.V. Rudnytskyi

Interactions between high-energy electrons (up to 250 MeV) and LiF ion and electron subsystem are considered in article. Basic energy parameters and cross-sections of these interactions are detected. Conclusion based on main mechanisms of defect generation in alkali halide crystals after irradiation analyze in long-lived electron excitations decay with point defects generation is determinative.