

УДК 537.226:539.249.3+537.344.33:539.249.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. АРАКЕЛЯН, академик ВИКТ. И. СПИЦЫН, Е. Б. ЧИНСКИЙ

**ДЕЙСТВИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ Co^{60} НА ДИФФУЗИЮ,
РАСТВОРИМОСТЬ И ПРИПОВЕРХНОСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
 Sb^{125} В NaCl**

В известных нам исследованиях по влиянию ионизирующих излучений на процессы диффузии в щелочногалогенидных кристаллах (¹⁻⁵) отсутствует информация о диффузии многовалентных ионов. Данная работа имеет целью в какой-то мере восполнить этот пробел.

Образцы представляли собой оптически полированные пластины с размерами $2,0 \times 1,5 \times 0,29$ см³, вырезанные из монокристаллического слитка NaCl . В качестве диффузанта была использована электролитически осажденная металлическая Sb^{125} с удельной радиоактивностью 10 мС/г*. Диффузия осуществлялась в эвакуированной кварцевой ампуле, устанавливаемой в печь, которая позволяет вести отжиг в поле γ -излучения. Контакт между Sb^{125} и поверхностью NaCl обеспечивался двумя способами. В одной серии опытов в ампулы помещались образцы с прижатыми к ним танталовыми фольгами с электролитически осажденной Sb^{125} . В другой серии — металлическая Sb^{125} напылялась на поверхность образцов NaCl .

Обычно в каждую ампулу помещалось по два параллельных образца. Температура диффузии поддерживалась с точностью $\sim \pm 3-4^\circ \text{C}$. В опытах с γ -облучением печь устанавливалась относительно центра кобальтовой установки Института электрохимии АН СССР так, что расстояние от

Таблица 1

Условия диффузионного отжига при γ -облучении

Т-ра диффузии, $^\circ \text{C}$	Способ контакта Sb^{125} с NaCl	Время диффуз. отжига $t_{\text{отж}}$, час.	Общее время γ -облучения $t_{\text{обл}}$, час.	$t_{\text{обл}}/t_{\text{отж}}$
727	Ta (Sb^{125})	9,5	44,5	4,7
700	Напыление	19,5	12,5	2,2
650	Напыление	23,7	44,0	1,8
600	Напыление и Ta (Sb^{125})	31,5	66,5	2,1
550	Напыление	53	53	1,0
500	Ta (Sb^{125})	103	305	3,0

участка с максимальной мощностью дозы ($\sim 10^3$ р/сек) до исследуемых образцов не превышало 20—30 см. Контрольный отжиг без получения проводился в полностью идентичных условиях. В большинстве случаев общее время облучения превышало время отжига примерно вдвое (табл. 1). Только в случае $T = 727^\circ$ отжигу предшествовало длительное облучение. Однако, как видно из работ (^{4,5}), при достаточно высоких температурах радиационные дефекты, возникшие в результате предварительного облучения даже мощным потоком нейтронов, быстро отжигаются, не внося сколько-нибудь существенного вклада в характер диффузионного распределения примеси.

* Способ получения металлической Sb^{125} из поставляемого Всесоюзным объединением «Изотоп» раствора $\text{Sb}^{125}\text{Cl}_3$ (без носителя) будет описан позже.

Взвешиванием образцов до и после диффузии установлена убыль веса, свидетельствующая о заметном испарении NaCl с поверхности образцов при температурах выше 650–700°. Распределение Sb^{125} в образцах исследовалось методом последовательного травливания слоев с измерением β -активности снятого слоя на сцинтилляционной спектрометрической полуавтоматической установке «Mark-1» фирмы «Nuclear — Chicago» (США). Травление производилось погружением образца в смесь из 2 мл

Рис. 1. Концентрационное распределение Sb^{125} в NaCl после диффузии при 550° (53 часа). 1, 2 — экспериментальные точки и кривые, характеризующие необлученный и облученный образец соответственно

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии (1, 2), растворимости (3, 4), поверхностной концентрации (5, 6) сурьмы в NaCl (черные точки соответствуют облученным образцам; светлые — необлученным)

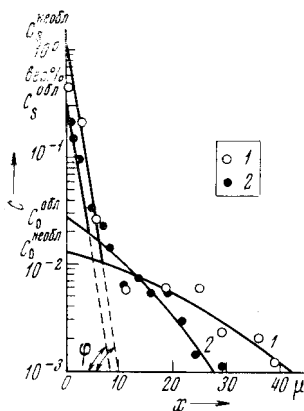


Рис. 1

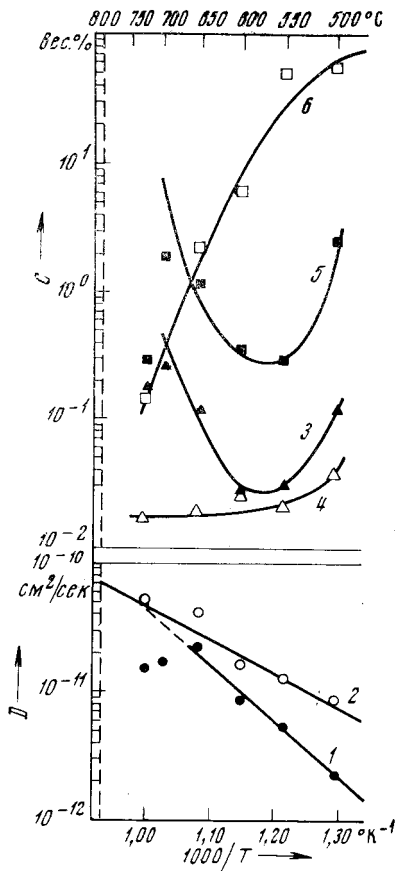


Рис. 2

диоксиана и 0,1 мл дистиллированной воды. Вода растворяла поверхность NaCl, тогда как относительно большой объем диоксиана обеспечивал равномерное смачивание всей поверхности пластины. Растворы после травления сливались в прилагаемые к установке «Mark-1» специальные флаконы. Объем раствора в каждом флаконе доводился до 20 мл смесью диоксиана с метиловым спиртом, являющейся сцинтиллятором. Использование эталонных растворов с известным содержанием Sb^{125} той же удельной радиоактивности позволяло вычислить концентрацию сурьмы в каждом из снятых слоев. Толщина снятого слоя определялась взвешиванием до и после каждого травления с точностью до 0,2 мг. По полученным результатам строились концентрационные кривые. Типичный график $\lg C = f(x)$ представлен на рис. 1. Как видно из рис. 1, экспериментальные точки в объеме образцов укладываются на теоретические erfc -кривые (кривые 1 и 2), по которым с использованием методики (⁶) вычислялись коэффициенты диффузии ($D_{\text{необл}}$ и $D_{\text{обл}}$ соответственно). В приповерхностной области обнаруживается линейная зависимость $\lg C$ от x . Пересечения прямых $\lg C(x)$ с осью ординат дают поверхностную концентрацию

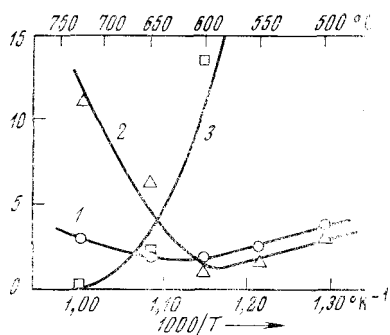


Рис. 3. Температурная зависимость радиационного эффекта. 1 — $D_{\text{обл}} / D_{\text{необл}}$; 2 — $C_0^{\text{обл}} / C_0^{\text{необл}}$; 3 — $C_s^{\text{обл}} / C_s^{\text{необл}}$.

отметить, что при высоких температурах менее удовлетворительно и соответственно экспериментальных точек теоретической erfc -кривой на графиках $\lg C(x)$. Это может быть обусловлено двумя причинами: одновременным с диффузией сурьмы испарением NaCl с поверхности образцов и изменением характера взаимодействия Sb с NaCl при высоких температурах.

Из полученных экспериментальных результатов (рис. 2) следует, что диффузионный отжиг системы $\text{Sb}^{125} \rightarrow \text{NaCl}$ при $500 \div 727^\circ$ в поле γ -излучения Co^{60} с мощностью дозы порядка 500 р/сек приводит (по сравнению с контрольным отжигом без облучения) к уменьшению коэффициента диффузии и поверхностной концентрации и к увеличению растворимости сурьмы в NaCl. Температурная зависимость относительного радиационного эффекта изображена на рис. 3.

Перейдем к более детальному анализу установленных закономерностей. Температурная зависимость коэффициента диффузии Sb в NaCl без облучения (рис. 2), вычисленная методом наименьших квадратов, описывается уравнением $D = 2,1 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-12400/RT)$. Энергия активации $E = 12,1$ ккал/г·моль $= 0,52$ эв по порядку величины совпадает с данными для диффузии других многовалентных ионов (табл. 8 в (7)). Соответствие обнаруживается и в величине полного радиуса диффузанта, если принять, что Sb диффундировала в форме Sb^{3+} с $R_i = 0,90$ Å. Отсюда следует возможная общность микроскопического механизма диффузии всех рассматриваемых элементов. Экспериментальные значения D , полученные для облученных образцов в области $500\text{--}650^\circ$, аппроксимируются прямой, выражаемой уравнением $D_{\text{обл}} = 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(-20300/RT)$, которая пересекает прямую 2 в области 750° . В области $T > 650^\circ$ обнаруживается усиление радиационного эффекта.

В качестве возможной модели рассмотрим следующую. Ион Sb^{3+} перемещается в NaCl, лишь будучи связанным в комплекс с катионной вакансией (или вакансиями) Na^+ . Диффузия осуществляется путем обмена местами ионов Na^+ матрицы с катионными вакансиями. Следовательно, энергия активации E представляет собой энергию перемещения этого комплекса. При облучении возникает высокая концентрация свободных носителей заряда, которые (в частности, дырки) локализуются на катионных вакансиях, входящих в комплекс. Это приводит к увеличению эффективного заряда комплекса и препятствует дальнейшей его диффузии. Диффузия становится возможной только после делокализации дырок, для осуществления которой необходима энергия, равная $\Delta E = E_{\text{обл}} - E_{\text{необл}} = 0,88 - 0,52 = 0,36$ эв. В области температур выше $600\text{--}650^\circ$, вероятно, формируются другие, термически более устойчивые центры ок-

Sb^{125} $C_s^{\text{необл}}$ и $C_s^{\text{обл}}$ для необлученного и облученного образцов. Если экстраполировать erfc -кривые 1 и 2 до плоскости $x = 0$, то получим граничные концентрации $C_0^{\text{необл}}$ и $C_0^{\text{обл}}$, которые характеризуют растворимость сурьмы в NaCl. Температурная зависимость полученных описанным способом величин D , C_0 и C_s (для облученных и необлученных образцов) представлена на рис. 2. Как правило, точки на рис. 2 представляют собой среднее арифметическое из результатов для двух параллельных образцов. Отклонения отдельных значений от средних величин D и C_0 более значительны ($\pm 30\text{--}50\%$), при температурах выше $600\text{--}650^\circ$. Следует

раски, что вызывает замедление диффузии и в этой температурной области.

Растворимость (C_0) в необлученном NaCl монотонно снижается от 0,037% Sb при 500° до 0,016% при 727° (рис. 2, кривая 4). Облучение приводит к повышению C_0 во всем исследованном интервале температур, однако температурная зависимость C_0 приобретает ретроградный характер с минимумом в области 550–600°. Сопоставление кривых 1 и 2 на рис. 3 показывает качественное совпадение характера температурной зависимости радиационного эффекта для D и C_0 , причем при $T > 600^\circ$ чувствительность C_0 к γ -облучению заметно повышается. Пользуясь рассмотренной выше моделью микромеханизма диффузии, можно объяснить и увеличение растворимости в поле γ -облучения.

Поверхностная концентрация C_s , как это видно из рис. 2, по мере повышения температуры уменьшается почти экспоненциально (кривая 6). Характер температурной зависимости C_s для облученных образцов качественно повторяет зависимость $C_s^{\text{обл.}}$ от T (ср. кривые 3 и 5). Но если при $500 \div 650^\circ$ $C_s^{\text{обл.}} < C_s^{\text{необл.}}$ (т. е. действие облучения аналогично повышению температуры), то при $T > 650^\circ$ зависимость оказывается обратной. Вследствие этого на рис. 3 кривая температурной зависимости радиационного эффекта для C_s , в отличие от кривых 1 и 2, не имеет экстремума.

Из рис. 1 видно, что прямые $\lg C(x)$ для облученного и необлученного образцов имеют один и тот же угол наклона φ . Следует отметить, что величина φ постоянна и равна $15,4 \pm 0,3^\circ$ для всех без исключения исследованных образцов, независимо от температуры диффузионного отжига и от того, подвергался образец в процессе отжига γ -облучению или нет. Следовательно, величина φ является параметром, характеризующим особенности материала исследования. Постоянство угла φ , а также аналогия в действии облучения и температуры описывались нами ранее ⁽⁸⁾ в связи с исследованием влияния собственного излучения Sb¹²⁴ на приповерхностное распределение Sb в Ge. В указанной работе был установлен механизм процессов, приводящих к наблюдаемым закономерностям. По аналогии с ⁽⁸⁾ можно предположить, что в рассматриваемом случае имеет место термическое травление поверхности NaCl сурьмой с формированием ямок травления (по-видимому, пирамидальной или конической формы); в этих ямках локализуется Sb, причем в большей мере при более низких температурах и в отсутствие облучения. Естественно, что при достаточно высоких температурах воздействие γ -облучения на величину C_s оказывается пренебрежимо малым по сравнению с термическим, а величины C_s приближаются к соответствующим значениям C_0 . В этой связи представляется закономерным общее для любой температуры соотношение $C_s^{\text{обл.}} \leq C_s^{\text{необл.}}$, но оно противоречит обнаруженной экспериментально закономерности при $T > 650^\circ$: $C_s^{\text{обл.}} > C_s^{\text{необл.}}$. Однако, если учесть, что при $T > 650^\circ$ γ -облучение приводит к существенному увеличению C_0 (из рис. 2 видно, что $C_0^{\text{обл.}} > C_0^{\text{необл.}}$) и что $C_s \geq C_0$, то причина «аномальной» зависимости ($C_s^{\text{обл.}} > C_s^{\text{необл.}}$) станет понятной.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курпакова
Академии наук СССР

Поступило
4 XI 1972

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. С. Аракелян, Атомная техника за рубежом, № 4, 29 (1969). ² H. Matzke, G. Rickers, G. Sørensen, Zs. Naturforsch., **24a**, № 5, 820 (1969). ³ Я. Е. Гегузин, Ю. И. Бойко, ДАН, 172, 820 (1967). ⁴ P. Schmeling, Phys. stat. sol., **11**, 175 (1965). ⁵ W. Bannasch, P. Schmeling, J. Phys. and Chem. Solids, **26**, № 12, 1999 (1965). ⁶ Р. Ш. Малкович, ФТТ, **1**, № 4, 606 (1959). ⁷ А. Н. Мури́н, Б. Г. Лурье, Диффузия меченых атомов и проводимость в ионных кристаллах, Л., 1967. ⁸ В. С. Аракелян, В. И. Спицын, В. Б. Лазарев, ДАН, **187**, 116 (1969).