

Н. А. ЦАЛЬ, Ю. В. КАРАВАН, Р. И. ДИДЫК, О. П. ДРАГАН

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ  
ХЛОРА ПРИ РАДИОЛИЗЕ КРИСТАЛЛОВ NaCl**

(Представлено академиком А. П. Александровым 26 III 1974)

Вопрос о радиолизе вещества является одним из важнейших в радиационной физике твердого тела. В щелочногалогидных соединениях первичными продуктами облучения выступают электронные и дырочные центры окраски. Облучение кристалла достаточно большой дозой радиации приводит к формированию отдельных фаз металла и галогена — конечных продуктов радиолиза.

Преобладающее большинство работ относится к исследованию металлической (коллоидной) фазы в ионных кристаллах, что же касается образования отдельной фазы галогена в анионной подрешетке, то этот процесс изучен совершенно недостаточно. При помощи масс-спектрометрического метода нам удалось показать, что высокодозное  $\gamma$ -облучение ( $10^8$  р) при комнатной температуре кристалла NaCl, содержащего гидроксильные ионы  $\text{OH}^-$ , приводит к выделению некоторого количества хлора (<sup>1</sup>).

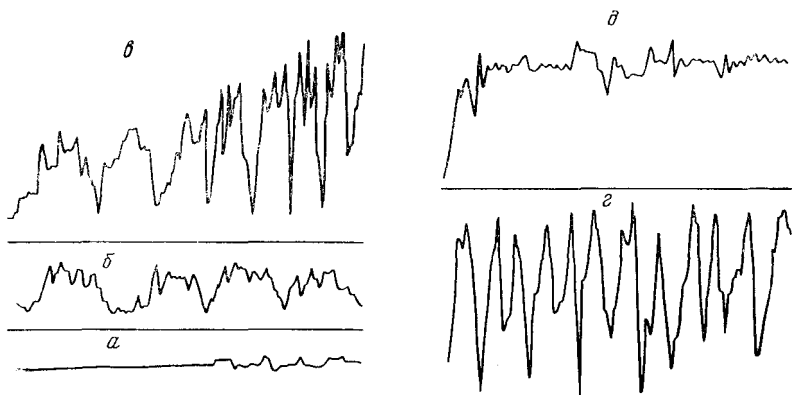


Рис. 1. Временная зависимость ионного тока  $\text{Cl}^+$  от температуры облучаемых образцов *а, в* — температура кристалла линейно возрастает от 265 до 300° и 330–380° соответственно; *б, г, д* — температура радиационного облучения кристаллов равна соответственно 320, 380, 420°. Время облучения во всех случаях 140 сек. Для *д* масштаб по оси ординат уменьшен в три раза

В данной работе представлены результаты более детальных исследований, причем масс-спектрометрические данные сопоставляются с оптическими и механическими измерениями. Были исследованы кристаллы NaCl, содержащие примесь кислорода в виде двухзарядных ионов  $\text{O}^{2-}$ . Как показано в работе (<sup>2</sup>), эти кристаллы весьма чувствительны к окрашиванию, а при высокотемпературном облучении в их спектрах поглощения проявляется интенсивная X-полоса, соответствующая начальной стадии коллоидообразования. Так как необходимая для развития интенсивной X-полосы доза составляет при 300° С всего  $5 \cdot 10 - 1 \cdot 10^2$  р, т. е. на 6–7 порядков

меньше, чем при комнатной температуре, то это позволило вести наблюдение за выделением хлора при рентгеновском облучении из образца, помещенного непосредственно в стеклянный отросток масс-спектрометрической лампы. Остаточное давление в лампе после обезгаживания было не более  $3 \cdot 10^{-7}$  тор, объем лампы не превышал  $500 \text{ см}^3$ .

Омега-тронный масс-спектрометр с датчиком РМО-4С настраивался на частоту пика ионов хлора. Присутствие последних определялось по наличию ионного тока. Облучение образца проводилось рентгеновской трубкой с вольфрамовым анодом (напряжение 45 кв, ток 15 ма). Для исключения возможной ошибки, связанной с газовыделением стекла, проводились дополнительные опыты с лампами, не содержащими исследуемых кристаллов.

В случае нагрева отростка с образцами и отсутствии облучения ионов хлора не обнаружено, как и в случае облучения их в температурной области от  $20$  до  $280^\circ$ . Начиная же от температуры  $285$ — $290^\circ$  на кривой зависимости от времени ионного тока  $\text{Cl}^+$  появляются небольшие пики, свидетельствующие о газовыделении из кристалла. Это хорошо видно на рис. 1а, где приведена зависимость тока от времени, записанная на ленте самописца, при температурах от  $265$  до  $300^\circ$ . При дальнейшем повышении температуры облучения становится отчетливой повторяемость картины изменения тока  $\text{Cl}^+$ , свидетельствующая о пульсирующем выделении газа из кристалла с периодом около 30 сек. при  $320^\circ$  и 10 сек. — при  $380^\circ$  (рис. 1б—г). При температурах облучения около  $400^\circ$

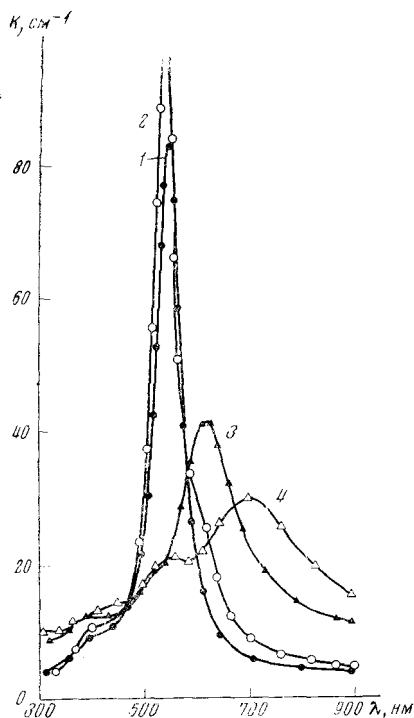


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов  $\text{NaCl}-\text{O}^{2-}$ , облученных при различных температурах: 1 —  $300$ , 2 —  $320$ , 3 —  $360$ , 4 —  $380^\circ \text{C}$

и выше отдельные пики уже не разделяются четко и наблюдается постоянная составляющая ионного тока, на которую накладывается переменная составляющая, не имеющая четко выраженной амплитуды и частоты (рис. 1д). При этом общее давление остаточных газов и парциальное давление хлора в объеме масс-спектрометрической лампы значительно возрастает, так что дальнейшие измерения становятся невозможными.

Были проведены опыты с деформированными кристаллами и мелкодисперсным порошком, полученным путем растирания образца  $\text{NaCl}-\text{O}^{2-}$ . В первом случае наблюдалось существенное увеличение интенсивности отдельных полос и уменьшение периода выбросов газа примерно в 1,5 раза. Выделение же галогена из облучаемого порошка происходило во времени совершенно случайно, на фоне возрастающей кривой наблюдались лишь слабо выраженные флуктуации. В обоих случаях из-за интенсивного газовыделения измерения были возможны лишь до температуры  $345$ — $350^\circ$ .

На рис. 2 представлены спектры поглощения кристаллов  $\text{NaCl}-\text{O}^{2-}$ , облученных при различных температурах. Видна качественная корреляция между оптическими и масс-спектрометрическими данными. При более низких температурах облучения формируются узкие X-полосы, повышение же температуры приводит к расширению полос и сдвигу их максимума в

длинноволновую часть спектра, что, согласно вычислениям Севостьяновой<sup>(3)</sup>, соответствует увеличению размера коллоидальных частиц щелочного металла. Это значит, что по мере повышения температуры облучения кристалла последний становится все более нестехиометричным.

Дискретное выделение галогена из кристалла при облучении свидетельствует о существовании некоторого инкубационного периода, за который происходит накопление определенных порций выделяющегося газа и действию определенного спускового механизма. Выделение галогена будет происходить как за счет приповерхностных слоев кристалла, особенно в начальной стадии облучения, так и за счет его объема. По-видимому, миграция поступающих на поверхность междуузельных атомов галоида приводит к зарождению и формированию их скоплений. Выброс газа происходит после достижения последним критического размера. В этот момент регистрирующая аппаратура зафиксирует появление ионного тока. Но так как выделившийся хлор быстро адсорбируется деталями лампы и ее стенками, ионный ток начнет уменьшаться до фонового значения. Приведенный механизм мог бы объяснить наблюдающуюся квазипериодичность газовой выделения.

Сопоставление результатов, полученных при облучении монокристалла и порошка, указывает на то, что в первом случае на кристаллической поверхности формируется ограниченное число скоплений галогена. Резкое увеличение суммарной поверхности и пористости материала создает условия для практически непрерывного газовой выделения из порошка. Одновременно в объеме кристалла возникают междуузельные кластеры галогена<sup>(4)</sup>, которые при повышенных температурах облучения могут достигать значительных размеров вплоть до образования отдельной фазы. Локализация таких скоплений наиболее вероятна в области дислокаций, межзеренных границ и других дефектов. С этой точки зрения легко понять более интенсивный радиолиз деформированного образца. На определенной стадии облучения происходит, по-видимому, объединение кластеров вдоль дефектов, образуются «каналы», по которым возможны выбросы газа из образца. Однако такого рода выбросы должны носить случайный характер. С повышением температуры облучения этот механизм становится, по-видимому, определяющим (рис. 1*б*).

Приведенные результаты полезно сравнить с данными, полученными при исследовании так называемого фотопластического эффекта в кристаллах  $\text{NaCl}-\text{O}^{2-}$ <sup>(5)</sup>. Последний проявляется в упрочнении кристалла под действием у.-ф. облучения. Изучение температурной зависимости названного эффекта показало, что он исчезает при температурах около  $300^\circ$ . По-видимому, образование междуузельных кластеров галогена в области  $300^\circ$  приводило к резкому уменьшению числа эффективных стопоров для дислокаций междуузельных атомов хлора.

Львовский государственный университет  
им. И. Франко

Поступило  
26 II 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. И. Дидык, Ю. В. Караван и др., ФТТ, 3629 (1970). <sup>2</sup> N. A. Tsal, R. I. Didyk, Phys. Stat. Sol. (b), v. 51, 891 (1972). <sup>3</sup> M. Savostianova, Zs. Phys., B. 64, 262 (1930). <sup>4</sup> E. Sonder, W. A. Sibley et al., Phys. Rev., v. 153, 1000 (1967). <sup>5</sup> Н. М. Смирковский, Н. А. Цаль, ФТТ, т. 15, 316 (1973).