

УДК 669—405:539.16.04

В. Г. ЗУБОВ, Е. К. ЗАХАРОВА, Л. П. ОСИПОВА, Н. Д. КУНДИКОВА

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ЕСТЕСТВЕННОГО КВАРЦА, ОБЛУЧЕННОГО БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ И НЕОБЛУЧЕННОГО

Изучено влияние отжига при 250°C в течение 50 ч на оптические свойства кварца, облученного интегральным потоком быстрых нейтронов $4 \cdot 10^{18}$ н/см². Установлено, что длительное нагревание не приводит к полному отжигу радиационных дефектов, в том числе и центров окраски. На существование неполного отжига указывает аномальный температурный ход интенсивности линий 128 и 466 см⁻¹ в спектре комбинационного рассеяния облученного образца, а также сохранение после отжига максимума 2,78 мк в ИК-спектре.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, а также результатам исследования упругих постоянных и спектра комбинационного рассеяния (СКР) кварца, облученного интегральными потоками быстрых нейтронов ($0,4—0,6 \cdot 10^{19}$ н/см²), воздействие облучения нейтронами во многом аналогично нагреванию, причём каждой дозе облучения можно сопоставить некоторую эффективную температуру [1—7].

Однако, как было показано в [8], интегральная интенсивность некоторых линий СКР облученного кварца ведет себя иначе, а именно интенсивность линий 128 и 466 см⁻¹ с ростом дозы облучения уменьшается, тогда как с увеличением температуры интенсивность этих линий согласно [9, 10] возрастает.

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению воздействия на структуру кварца нагревания и облучения быстрыми нейтронами и содержит количественные данные о температурном ходе интенсивности линий СКР кварца, облученного потоками $4 \cdot 10^{18}$ н/см², и СКР контрольного необлученного образца.

Запись СКР облученного и необлученного образцов производилась фотоэлектрическим методом на спектрометре ДФС-12 при возбуждении спектра неполяризованным светом спиральной ртутной лампы низкого давления. Методика записи и обработки спектрограмм приведена в работах [8, 12, 13].

Влияние температуры на интенсивность линий комбинационного рассеяния кристаллического кварца

Были получены количественные данные о влиянии температуры на интегральную интенсивность линий СКР кварца 128, 206, 266, 357;

395—403, 466, 696, 795—805, 1064—1082 и 1159 см⁻¹ в интервале температур 30—300° С. Как показали наши измерения, а также результаты работы [14], пропускание естественного кварца в области 430—460 мкм в этом интервале температур не изменяется, поэтому поправки на поглощение, обусловленное нагреванием, не вводились.

ν , см ⁻¹	$I_{450\text{K}}/I_{300\text{K}}$	$I_{550\text{K}}/I_{300\text{K}}$
128	1,3	1,5
206	0,8	~0,7
266	~1,0	~1,0
357	0,9	0,8
395—403	1,0	0,9
466	1,2	1,3
699	0,9	0,8
795—805	0,9	0,9
1064—1082	0,9	—
1159	0,9	0,8

Точность измерения интенсивности сильных линий (128, 206 и 466 см⁻¹) ~10%, остальных — ~15—20%.

Интенсивность линий 128 и 466 см⁻¹ увеличивается с ростом температуры, а интенсивность линии 206 см⁻¹ быстро уменьшается. Интенсивности линий 266, 357, 395—403, 696, 795—805, 1064—1082 и 1159 см⁻¹ изменяются в меньшей степени и падают с ростом температуры.

Следует заметить, что в настоящее время нет теоретических работ, удовлетворительно объясняющих температурный ход интенсивности линий СКР-кристаллов. Можно назвать только старые работы [15—17], выводы которых обычно используются при сравнении экспериментальных результатов с теоретической зависимостью. Так, согласно работам [15—17], зависимость интенсивности стоксовых линий комбинационного рассеяния от температуры в гармоническом приближении определяется множителем

$$f_{st} = [1 - \exp(-1,44 \nu_{\text{КР}}/T)]^{-1}, \quad (1)$$

где $\nu_{\text{КР}}$ — частота линии СКР в см⁻¹, T — абсолютная температура.

Сравнение теоретической зависимости (1) с нашими экспериментальными кривыми для интенсивности линий 128, 206 и 466 см⁻¹ показало (см. рис. 1), что температурный ход интенсивности линий 128 и 466 см⁻¹ хорошо согласуется с теоретической кривой, предложенной в работах [15—17]. Для линии 206 см⁻¹, а также для остальных исследованных нами линий СКР-кварца теоретическая зависимость, описываемая множителем (1), не подходит.

Уменьшение интенсивности линии 206 см⁻¹ с ростом температуры можно понять, если учесть, что эта линия принадлежит к так называемым «мягким модам», для которых характерно разное уменьшение частоты и интенсивности при стремлении к температуре фазового перехода второго рода [18—20].

Для объяснения поведения интенсивности линии 206 см⁻¹, а также остальных более слабых линий СКР-кварца, возможно, следует принять во внимание влияние ангармоничности колебаний решетки на СКР первого порядка при высоких температурах. Учет членов третьего порядка в разложении поляризуемости кристалла по нормальным координатам, как отмечается в работе [16], также может изменить знак температур-

В таблице приведены результаты измерения относительных интенсивностей $I/T/300\text{K}$ всех изученных нами линий СКР кварца. На рис. 1 графически представлены температурные зависимости относительной интенсивности наиболее сильных линий 128, 206 и 466 см⁻¹. Значение интенсивности при комнатной температуре для каждой линии было принято за единицу.

В табл. и на рис. 1 видно, что с ростом температуры интенсивность разных линий СКР кварца ведет себя различно. Наибольшее изменение испытывают интенсивности сильных линий 128, 206 и 466 см⁻¹, причем

ной зависимости и привести к уменьшению интенсивности при увеличении температуры.

Изменение поглощения и СКР облученного кварца при отжиге

Нами было изучено также влияние длительного нагревания на поглощение и интенсивность линий 128, 206 и 466 см^{-1} СКР кварца, облученного интегральным потоком быстрых нейтронов $4 \cdot 10^{18}$ $\text{н}/\text{см}^2$.

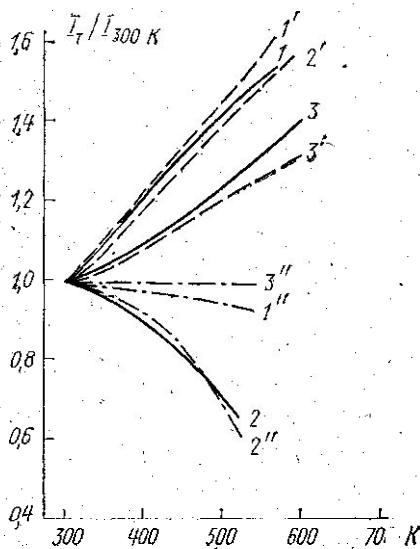


Рис. 1. Сравнение температурной зависимости интенсивности линий СКР: (сплошные кривые) — необлученный кварц; (штрих-пунктир) — кварц, облученный дозой $4 \cdot 10^{18}$ $\text{н}/\text{см}^2$ после отжига при 250°C ; с теоретической зависимостью:

$[1 - \exp(-1,44 \nu_{\text{кр}}/T)]^{-1}$ (пунктир).
 (1, 1', 1'') — 128; (2, 2', 2'') — 206;
 (3, 3', 3'') — 466 см^{-1}

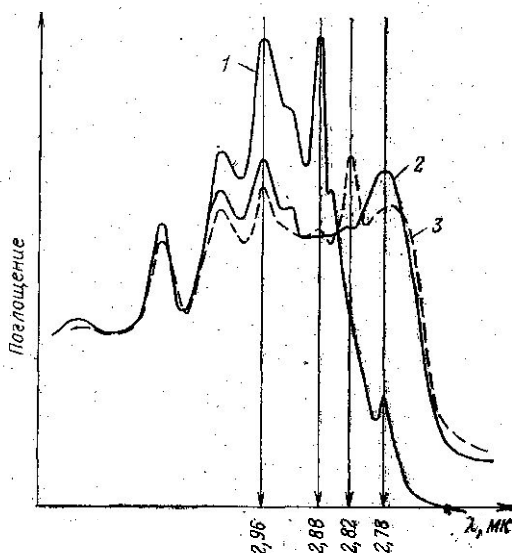


Рис. 2. ИК-спектры поглощения в области 3 мк: 1 — необлученный α -кварц; 2 — облученный дозой $4 \cdot 10^{18}$ $\text{н}/\text{см}^2$ до отжига и 3 — облученный кварц после отжига при 250°C в течение 50 ч

До отжига этот образец имел дымчатую окраску, которую он приобрел под воздействием облучения в реакторе. Коэффициент поглощения образца в области спектра 430—490 нм был практически постоянным и равным 0,052 [21]. Кроме того, было установлено, что наблюдаемая интенсивность линий СКР облученного образца была меньше интенсивности соответствующих линий в спектре контрольного необлученного образца. Это уменьшение интенсивности линий связано как с наличием радиационной окраски, так и с возникновением аморфизованных областей и других структурных дефектов [8, 22, 23].

Отжиг образца, облученного дозой $4 \cdot 10^{18}$ $\text{н}/\text{см}^2$, проводился с перерывами при температуре 250°C .

В общей сложности при 250°C образец был выдержан ~ 50 ч. В процессе отжига велась запись СКР-образца и визуально наблюдалась его окраска. После проведенного отжига был записан при комнатной температуре спектр инфракрасного поглощения в области 3 мк (ИК-3 мк).

На рис. 2 дано сравнение спектров ИК-3 мк облученного образца до и после отжига со спектром необлученного кварца.

Из рис. 2 видно, что длительное нагревание и кварца, облученного потоком $4 \cdot 10^{18}$ н/см², привело к появлению узкого максимума поглощения 2,82 мк и небольшому смещению и уменьшению интенсивности широкого максимума 2,78 мк.

Максимум поглощения — 2,78 мк в спектре кристаллического кварца появляется только в результате воздействия быстрых нейтронов [21, 24] и обусловлен колебаниями групп ОН, расположенных внутри аморфных областей. Сохранение изменений в спектре ИК-3 мк кварца, облученного потоком $4 \cdot 10^{18}$ н/см², после длительного отжига свидетельствует об устойчивости радиационных дефектов к нагреванию до 250° С.

Наличие максимума 2,82 мк в спектре ИК-3 мк кристаллического кварца объясняют [24, 25, 26] колебаниями групп ОН, возмущенных близлежащими ионами лития. Образование таких дефектов возможно за счет движения примесей при нагревании кристаллов [26].

Сравнение наблюдаемой интенсивности линий 128, 206 и 466 см⁻¹ для одной и той же температуры образца (50, 150 или 250° С) в зависимости от длительности отжига показало, что интенсивность сначала уменьшалась, затем несколько возрастала, а в последние ~20 ч отжига оставалась практически постоянной. При этом окраска образца изменилась от дымчатой к дымчато-зеленой.

Постоянство наблюдаемой интенсивности линий СКР в последние дни отжига можно отнести к тому, что центры окраски перестают отжигаться и являются стабильными, т. е. возникает какое-то новое устойчивое состояние.

Кроме того, было установлено, что в отличие от необлученного кварца поглощательная способность облученного отожженного образца в области 430—460 мкм с повышением температуры увеличивается: если при температуре 50° С после проведенного отжига коэффициент поглощения был равен 0,037, то при 250° С он возрос до 0,044. В то же время при таком же изменении температуры поглощательная способность контрольного необлученного образца не меняется. Этот результат позволяет предположить, что условия развития тепловых флуктуаций, на которых происходит рассеяние света, в облученном и необлученном образцах различны. Этот факт также свидетельствует о том, что облученный кварц после отжига переходит в новое термодинамически квазиравновесное состояние, отличное от состояния необлученного кварца.

Наличие устойчивого состояния у облученного образца после отжига позволило получить количественные данные о температурной зависимости интенсивности наиболее сильных линий СКР. На рис. 1 дано сравнение температурного хода интенсивности линий 128, 206 и 466 см⁻¹ СКР облученного образца после отжига с температурным ходом интенсивности тех же линий в спектре необлученного образца. При этом по формуле из работы [23] вносилась поправка на радиационное поглощение для каждой данной температуры. Как видно из рис. 1, температурная зависимость интенсивности линий 128 и 466 см⁻¹ в спектре облученного «непоглощающего» кварца существенно отличается от зависимости этих же линий в спектре необлученного кварца. Для линии 206 см⁻¹ зависимость интенсивности от температуры как в спектре облученного, так и в спектре необлученного образцов аналогична.

Таким образом, структурные радиационные дефекты, которые остаются в облученном образце после отжига, все еще оказывают существенное влияние на ход интенсивности линий СКР при нагревании. Физи-

ческая причина изменения температурного хода интенсивности возможно заключается в том, что радиационные дефекты могут вызвать не только увеличение ангармоничности колебаний, соответствующих линиям 128 и 466 см^{-1} , но и изменить характер этой ангармоничности, и это, как показано в работе [16], может привести к другой температурной зависимости. О факте увеличения ангармоничности под воздействием облучения свидетельствует, например, уширение линий 128 и 466 см^{-1} в спектре образцов, облученных дозами $(3-6) \cdot 10^{19}$ н/см² [2], а также аномальный ход интенсивности этих линий с дозой облучения по сравнению с их температурным ходом (см. рис. 2 в работе [8]).

С другой стороны, температурная зависимость интенсивности линии 206 см^{-1} слабо чувствительна к воздействию облучения быстрыми нейтронами. Это результат можно понять, если учесть, что линия 206 см^{-1} с самого начала достаточно широка и имеет аномальный ход интенсивности с температурой в спектре необлученного образца, т. е. влияние ангармоничности оказывается здесь достаточно сильным и до облучения.

Итак, длительное нагревание кристаллического кварца, облученного дозой быстрых нейтронов $4 \cdot 10^{18}$ н/см², при 250° С не приводит к полному отжигу радиационных дефектов, хотя и видоизменяет дымчатые центры окраски. После отжига образуется новое термодинамическое состояние, которое устойчиво к последующему нагреванию при 250° С. Возможно, что для разрушения этого нового состояния требуются более высокие температуры и более длительный отжиг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубов В. Г., Осипова Л. П. ДАН СССР, 156, 300, 1964.
2. Зубов В. Г., Осипова Л. П. «Кристаллография», 15, 992, 1970.
3. Зубов В. Г. Докторская диссертация. МГУ, 1963.
4. Колонцова Е. В., Телегина И. В. «Физика твердого тела», 7, 2730, 1965; 8, 3412, 1966.
5. Жданов Г. С., Зубов В. Г. и др. «Кристаллография», 8, 207, 1963.
6. Колонцова Е. В., Телегина И. В. ДАН СССР, 147, 592, 1962.
7. Колонцова Е. В., Кулаго Э. В. и др. «Кристаллография», 18, 1198, 1973.
8. Захарова Е. К., Зубов В. Г., Осипова Л. П. «Вестн. Моск. ун-та, физ., астрон.», 13, 353, 1972.
9. Стеханов А. И., Числер Э. В. «Вестн. Ленингр. ун-та, физ.», 4, 159, 1959; «Физика твердого тела», 3, 3514, 1961.
10. Бобович Я. С., Тулуб Т. П. «Оптика и спектроскопия», 6, 566, 1959; 9, 747, 1960.
11. Жданов Г. С., Зубов В. Г. и др. «Кристаллография», 3, 720, 1958.
12. Зубов В. Г., Осипова Л. П. «Кристаллография», 6, 418, 1961.
13. Зубов В. Г. Труды ФИАН, т. 30, 3, 1964.
14. Воробьев А. Н., Даниэль Е. В. «Журнал прикладной спектроскопии», 12, 347, 1970.
15. Tamn I. E. «Zs. f. Physik», 60, 345, 1930.
16. Theimer O. «Canad. J. Phys.», 34, 312, 1956.
17. Vogt M., Bradburn M., «Proc. Roy Soc.», A 89, 277, 1947.
18. Cochran W. «Adv. Phys.», 9, 387, 1960; 10, 401, 1961.
19. Гинзбург В. Л. «Успехи физических наук», 77, 621, 1962; «Физика твердого тела», 2, 2031, 1960.
20. Захарова Е. К., Зубов В. Г., Осипова Л. П. «Влияние температуры на спектр комбинационного рассеяния кристаллического кварца», ВИНТИ, деп. № 1094—74.
21. Зубов В. Г., Осипова Л. П. «Вестн. Моск. ун-та, физ., астрон.», 12, 282, 1971.
22. Зубов В. Г., Осипова Л. П. «Вестн. Моск. ун-та, физ., астрон.», 14, 196, 1973.
23. Зубов В. Г., Осипова Л. П. «Кристаллография», 15, 313, 1970.
24. Mitchell E. W., Rigden J. D. «Phil. Mag.», 11, 941, 1957.
25. Буканов В. В., Маркова Г. А. ДАН СССР, 187, 645, 1969.
26. Kats A. «Phil. Research Reports», 17, 133, 201, 1962.

Поступила в редакцию
23.9 1974 г.

Кафедра
общей физики для физиков