

01; 05.1

© 1990

РАДИАЦИОННОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ЯВЛЕНИЯ
В КРИСТАЛЛАХ С ПОЛИМОРФИЗМОМ

О.В. С а я п и н а, В.М. К о ш к и н

Действие быстрых нейтронов на кристаллы приводит к возникновению макродефектов – тепловых пиков и пиков смещений. Те из них, которые не самозалечиваются, приводят к возникновению локальных участков со структурой, отличной от исходной структуры кристалла. Чаша всего при этом возникают аморфизованные области, так что при достаточно больших флюенсах весь образец приобретает аморфное строение. В ряде случаев радиационное воздействие приводит к образованию новых кристаллических фаз, метастабильных при температуре облучения. Особый интерес представляет действие радиации на вещества, обладающие несколькими структурными модификациями. Кинетика радиационностимулированных фазовых переходов в таких кристаллах изучена относительно мало, хотя вопрос этот является достаточно общим. Экспериментально полнее других в этом отношении исследован кварц. В работах [1–4] методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии было показано, что при облучении быстрыми нейтронами α -модификации кварца возникает сначала β -модификация, а при более высоких флюенсах кварц переходит в аморфизованное (т.н. метамиктное) состояние. Концентрация β -фазы имеет максимум при флюенсе порядка $(5-7) \cdot 10^{19}$ н/см². Это дало основание предположить [5], что метамиктное (М) состояние возникает именно из β -фазы. Однако количественное описание подобных явлений, насколько нам известно, отсутствует.

В данном сообщении предпринята попытка дать простое феноменологическое описание радиационной кинетики фазовых превращений в кристаллах, имеющих несколько структурных модификаций. Оставаясь в пределах линейного приближения и не учитывая корреляций дефектов, покажем, что в таких системах возможны немонотонные дозовые зависимости содержания различных фаз.

Пусть для определенности имеется три структурных состояния некоего кристаллического вещества – α , β , M . Предположим, что кинетика процесса описывается следующей схемой: равновесная при данных термодинамических условиях α -фаза под действием облучения переходит в β -фазу, и дальнейшее облучение β -фазы переводит ее в M -состояние. Схема процесса в этом случае $\alpha \xrightarrow{K_1} \beta \xrightarrow{K_2} M$, где K_1 и K_2 – константы скоростей соответствующих радиационных процессов. Это эквивалентно последовательным реакциям в классической химической кинетике [6]. Будем полагать в дальнейшем, что указанные реакции необратимы. На самом деле,

помимо дефектообразования происходит радиационный отжиг, создающий вероятность для обратного перехода образовавшихся метастабильных (возбужденных) β и M - состояний в термодинамически равновесное α - состояние. Мы пренебрежем здесь этими явлениями, требующими специального рассмотрения.

Пусть a, b, m - доли объемов соответствующих фаз в образце ($a + b + m = 1$); $a = 1, b = m = 0$ при флюенсе $\Phi = 0$ в начальный момент времени $t = 0$. Кинетические уравнения такой системы:

$$\frac{da}{dt} = \frac{da}{d\Phi} \cdot \frac{d\Phi}{dt} = -K_1 a, \quad (1)$$

$$\frac{db}{dt} = \frac{db}{d\Phi} \cdot \frac{d\Phi}{dt} = K_1 a - K_2 b. \quad (2)$$

Учтя, что $\frac{d\Phi}{dt} = \dot{\gamma}$, где $\dot{\gamma}$ - мощность дозы излучения и полагая, что K_1 и K_2 не зависят от значений Φ, a, b и что $\dot{\gamma} = \text{const}$, имеем в линейном приближении:

$$a = \exp\left(-K_1 \frac{\Phi}{\dot{\gamma}}\right), \quad (3)$$

$$b = \frac{K_1}{K_1 - K_2} \left[\exp\left(-K_2 \frac{\Phi}{\dot{\gamma}}\right) - \exp\left(-K_1 \frac{\Phi}{\dot{\gamma}}\right) \right], \quad (4)$$

$$m = 1 + \frac{1}{K_1 - K_2} \left[K_2 \exp\left(-K_1 \frac{\Phi}{\dot{\gamma}}\right) - K_1 \exp\left(-K_2 \frac{\Phi}{\dot{\gamma}}\right) \right]. \quad (5)$$

Из (4) ясно, что содержание „промежуточной“ фазы β имеет максимум при

$$\Phi_{max} = \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) \frac{\dot{\gamma}}{K_2 - K_1}. \quad (6)$$

Выражение для доли промежуточной фазы в максимуме (при $\Phi = \Phi_{max}$)

$$\ln b_{max} = -\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) \frac{K_2}{K_2 - K_1}$$

или в более компактном виде

$$b_{max} = \rho^{1-\rho}, \quad \text{где } \rho = \frac{K_2}{K_1}. \quad (7)$$

Сопоставляя (6) и (7), находим, что

$$\Phi_{max} = -\dot{\gamma} \frac{\ln b_{max}}{K_2}. \quad (8)$$

Выражения (6)–(8) удобно использовать для расчета констант скоростей реакций.

Легко учесть наряду с последовательными переходами $\alpha \xrightarrow{K_1} \beta \xrightarrow{K_2} M$ и возможность прямого канала реакции $\alpha \xrightarrow{K_3} M$. Это сводится к добавлению в правую часть кинетического уравнения (1) члена $(-K_3 a)$. Столь же просто распространить это рассмотрение на системы с произвольным числом различных структурных модификаций.

Основной вывод этой простой модели заключается в том, что в системах с несколькими полиморфными модификациями концентрации последних с увеличением флюенса могут изменяться немонотонно. Это действительно наблюдается в описанных выше экспериментах с кварцем К сожалению, в этих экспериментальных работах не проводятся достаточно полные данные ни о мощностях дозы, ни о погрешностях определений. Поэтому количественный расчет значений K_1 и K_2 затруднен. Однако обработанные нами экспериментальные данные [1-4] с учетом соотношений нормировки показывают хорошее согласие друг с другом, несмотря на принципиально разные методы диагностики фаз. Оценки значений K_1 и K_2 дают величины порядка 10^{-7} с^{-1} . Используя эти значения, можно оценить характерный объем области, которую один рассеявшийся нейтрон переводит из одного фазового состояния в другое. Оценка количества атомов в такой области составляет величину порядка 10^3 , что согласуется с оценкой размеров пиков смещения. Это означает, что каждый пик смещения создает устойчивую новую фазу.

Заметим в заключение, что приведенное здесь простое феноменологическое рассмотрение, применимо, вообще говоря, к любым радиационностимулированным фазовым переходам в системах, имеющих несколько полиморфных модификаций, например $BaTiO_3$, ZrO_2 , $YBa_2Cu_3O_7$, где также следует ожидать появления подобных немонотонных зависимостей содержания промежуточных фаз от флюенса быстрых нейтронов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Вахидов Ш.А., Гасанов Э.М., Ибрагимов Ж.Д. и др. // ЖТФ. 1981. № 10. С. 2144-2147.
- [2] Гасанов Э.М., Ибрагимов Ж.Д., Каланов М. и др. // ЖТФ. 1984. Т. 54. В. 11. С. 2261-2263.
- [3] Колонцова Е.В., Телегина И.В. // ФТТ. 1965. Т. 7. В. 9.
- [4] Колонцова Е.В. В кн.: Радиационные эффекты в твердых телах. Киев, 1977. С. 102-110.
- [5] Ланда Л.М., Николаева И.Н. // ДАН СССР. 1979. Т. 244. № 6. С. 1407-1410.
- [6] Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1984. 463 с.

Поступило в Редакцию
8 мая 1990 г.