

А. БАЙМАХАНУЛЫ

ТОПОГРАФИЯ ТОЧЕЧНЫХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ KCL

После обнаружения и исследования создания пар дефектов Френкеля в анионной подрешетке широкощелевых щелочногалоидных кристаллах в результате распада автолокализующихся анионных экситонов и рекомбинаций электронов проводимости с автолокализованными дырками (см. [1] и цитированную там литературу), встал вопрос как стабилизируются при комнатных и более высоких температурах подвижные уже при 40÷80 К анионные интерстициалы H – центры. Для предельно чистых кристаллов предполагалось образование нестойких уже к 300 К парных H, H - ассоциаций, более термоустойчивых ассоциаций H-центров с автолокализованными дырками (V_k -центрами), а также в виде крупных ассоциаций молекул X_2^0 [2] в виде плоских интерстициальных дисков из молекул X_2^0 или интерстициальных анион - катионных $X_i^-M_i^+$ дисков, в расположенных в плоскостях (110) [3, 2]. Оказалось, что интерстициальные диски стабильны в облученных X-лучами при 300К кристаллах до высоких температур (~600 К), резко изменяют механические характеристики кристаллов и способствуют их радиационному разрушению.

Процессы образования и отжига простых и сложных ассоциаций интерстициалов в кристаллах KCl и KBг были выяснены после детального изучения создания F-центров синхротронной радиацией с энергией фотонов 7÷35 эВ [4]. Однако процессы создания интерстициальных петель до сих пор надежно не установлены, хотя в прошлом предпринимались попытки с использованием методик просвечивающей микроскопии [5] или методик декорирования точечных и более сложных дефектов ионами золота с последующим обследованием оптическими, термоактивационными и электронно-микроскопическими (ЭМ) методами [3, 5].

Цель настоящей работы – получить дополнительных данных об интерстициальных петлях (ИП) в кристаллах, располагая рекордно чистыми кристаллами KCl [6], а также специально выращенных для этой цели кристаллами KCl-Sr.

Методы облучения и исследования подробно описаны в [7-9].

С целью исследования простейших ассоциаций точечных дефектов в KCl после облучения X-радиацией или излучением XeCl- лазера, которое в режиме двухфотонного поглощения (8,04 эВ) создавало только анионные экситоны, была применена ЭМ методика. Использование лазера позволило ЭМ методикой изучить топографию создания декорируемых золотом точечных и наноразмерных дефектов при безызлучательном распаде автолокализованных экситонов.

ЭМ снимки декорированных золотом сколов в вакууме кристаллов KCl и KCl-Sr приведены на рис. 1. Как облучение рентгеновской радиацией, создающей различные электронные возбуждения,

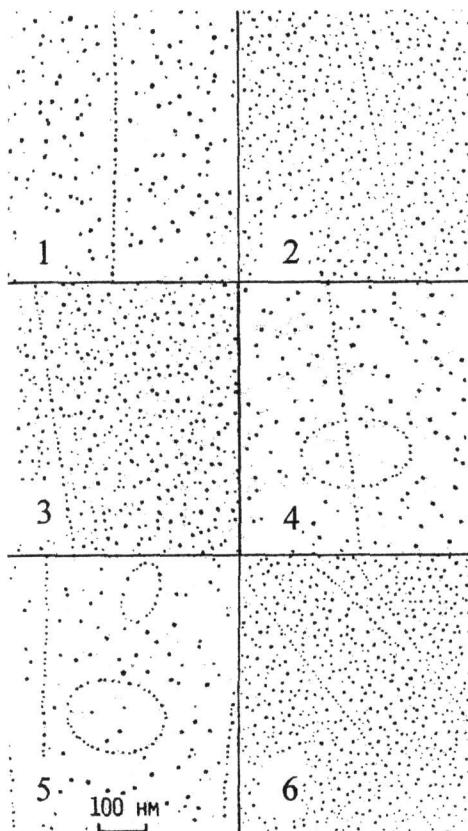


Рис. 1. Картинки декорирования золотом поверхностей скола (100) кристаллов KCl не облученных (1) и облученных рентгеновской радиацией (2 – при 200К 4 часа, 5 – при 300 К 8 часов) и кристаллов KCl-Sr при 300 К 8 часов (6), а также излучением XeCl-лазера (3 – при 200К 18000 импульсов, 4 – при 300 К 36 000 импульсов)

так и облучение лазером, селективно создающее автолокализованные экситоны, ведет к резкому увеличению числа декорируемых золотом радиационных дефектов при 200 К и образованию ИП облучении при 300 К.

Как следует из рис. 1, для кристаллов KC1 облучение рентгеновской радиацией в течение 4 часов или лазерным излучением в течение 30 минут при 200 К с последующим прогревом до 440 К приводит к значительному возрастанию числа золотых кристаллитов. На гистограммах распределения островков золота по размерам для поверхностей скола, при облучении кристаллов KC1 появляются два четко выраженных максимума соответствующих размерам ~2 и ~6 нм. С ростом плотности частиц, связанным с повышением числа декорируемых золотом точечных радиационных дефектов, возрастает число частиц с размерами ~2 нм.

Как было показано выше, X-облучение и лазерное облучение кристаллов KC1 высокой чистоты при 200 К увеличивает число гомогенно распределенных дефектов по кристаллу во много раз. Однако облучение при 300 К не приводит к значительному увеличению числа декорируемых точечных дефектов, а создает характерные эллиптические фигуры (см. рис. 1), которые описаны в [10, 11]. Эллипсы с характерным эксцентриситетом $\sqrt{2}$ соответствуют расположенным в плоскостях скольжения {110} ИП. На рис. 1 также приведены картины декорирования вакуумного скола X-облученных в течение 8 часов при 300 К кристаллов KC1 и KCl-Sr. В KC1 четко выделены взаимно перпендикулярно ориентированные по $<100>$ фигуры. По-видимому, как и в случае петель описанных в [2, 11] в KC1 возникают лежащие в плоскостях {110} ИП интерстициаль-

ного типа с вектором Бюргерса $\vec{b} = a/2 <110>$, обусловленные внедрением между регулярными плоскостями {110} больших плоских дисков (см. рис. 2) междуузельных ионов щелочного металла i_c^+ и галоида i_a^- .

Следует отметить, что ИП наблюдаются и в прогретых до 450 К (и выше) после облучения кристаллах KC1, а прогрев до такой же температуры после облучения при 200 К приводит лишь к увеличению плотности декорируемых дефектов в несколько раз.

Особый интерес представляет тот факт, что облучение KCl-Sr (см. рис. 1) рентгеновской радиацией при 300 К с последующим прогревом до 450–500 К не приводит к созданию декорируемых золотом ИП. Мы считаем, что наличие диполей $Sr^{2+}v_c^-$ в объеме кристалла, служащих ловушками для H-интерстициалов, прекращает поток i^0 на эмбриональные ИП поверхности, и препятствует парной ассоциации H-интерстициалов с рождением междуузельных анионов и катионов, из которых формируются ИП.

Не гомогенность в распределении дефектов в кристаллах KC1 проявляется и при облучении эксимерным лазером при 300 К (см. рис. 1). Условия декорирования и прогревов те же, что при X-облучении. При облучении излучением XeCl-лазера в течение 1 часа (36 000 импульсов) кристалл KC1 толщиной 3 мм поглощает 18 кГр. Это примерно соответствует таким же поглощенным дозам, что и при четырех часовом X-облучении. Лазерное облучение в KC1 в двухфотонном режиме (8,04 эВ) в урбаховском хвосте селективно создает 2 р – экситоны [12]. Нам удалось впервые наблюдать экситонный механизм создания ИП.

В KC1 примерно 100 ppm ионов Sr^{2+} , заряд которых был скомпенсирован эквивалентным количеством катионных вакансий. Диполи $Sr^{2+}v_c^-$ как показано во многих работах служат эффективными ловушками для дырок (V_k -центров) и катионных интерстициалов (i_c^-) [5]. Наличие в примесных диполях катионных вакансии обеспечивает высокотемпературную стабилизацию анионных интерстициалов без образования катионных интерстициалов, без которых вероятность создания интерстициальных петель приведенного на рис. 2 типа, должна в объеме кристалла значительно уменьшаться. Именно этот результат и дали наши эксперименты.

Все выше изложенные факты позволяют отказаться от предположенной в [2, 5] модели ИП,

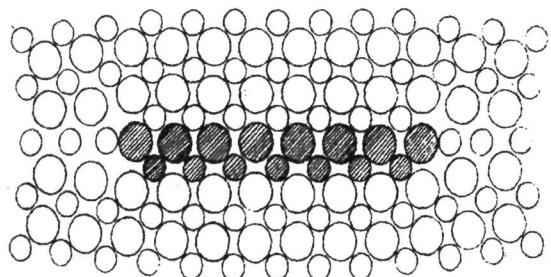


Рис. 2. Модель интерстициальной петли

окружающей расположеными в бивакансиях молекулами (X_2^0)_{ac} или модели окруженными трехгалоидными молекулами (X_3^-)_{ac} [9]. Можно думать, что ориентированные по <100> эллипсоидальным ступеням скола, возникающим при выходе на скальваемую поверхность подвижных (лишенных «атмосферы» X_2^- или X_3^- молекул) интерстициальных петель, модель которых изображена на рис. 2.

Наши опыты по введению в кристалл подвижных H-интерстициалов путем селективного создания и распада экситонов служат фундаментальным доводом в пользу механизма создания ИП при парной ассоциации H-интерстициалов и генерации подвижных $X_i^-M_i^+$.

Проведенные нами ЭМ исследование облученных X-радиацией или излучением XeCl-лазера кристаллов KCl высокой чистоты и совершенства позволяет утверждать, что при низких температурах облучения (80-200 К) декорируемые золотом точечные дефекты кристаллической решетки возникают как следствие распада автолокализованных экситонов с рождением анионных френкелевских дефектов в регулярных участках кристаллической решетки. В результате возникает статистически беспорядочное распределение дефектов по кристаллической решетке.

Облучение кристаллов KCl X-радиацией или излучением XeCl-лазера при 300 К приводит к рождению декорируемых золотом интерстициальных петель, служащих простейшим примером наноразмерных дефектов, в состав которых входят как анионные, так и катионные интерстициалы. Существуют доводы в пользу того, что рождение интерстициалов в анионной и катионной подрешетках ЦГК происходит в результате парной ассоциации H-интерстициалов, а также ассоциации H-интерстициалов с V_k-центрами.

ЛИТЕРАТУРА

- Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989.
- Hobbs L.W. Transmission Electron Microscopy of Defects Aggregation in Mon-Metallic Crystalline Solids // Defects and Their Structure in Mon-Metallic Solids / Ed. B. Henderson and A. Huges, NATO, series B Physics. 1976. Plenum Press. P.431-482.
- Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч., Баймаханов А. Радиационное дефектообразование в щелочногалоидных кристаллах

при 2-600 К // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. техн. 1987. № 5. С. 5-14.

4. Lushchik A., Felbach E., Kink R., Lushchik Ch., Kirm M., Martinson I. Secondary excitons in alkali halide crustals // Phys. Rev. B. 1996. V. 53, N 21. P. 5379-5387.

5. Hobbs L.W., Hughes A.E., Pooley D. A Study of Interstitial Clusters in Irradiated Alkali Halides Using Direct Electron Microscopy // Proc. Roy. Soc. Lond. 1973. V. A332, N 1559. P. 167-185.

6. Гиндинина Р.И., Маароос А.А., Плоом Л.А., Яансон Н.А. Разработка методики получения кристаллов KCl и KBr с содержанием примесей 10^{-6} - 10^{-8} // Тр. ИФ. АН ЭССР. 1979. Т. 49. С. 45-89.

7. Bethge H. Einige neuere Ergebnisse der Elektronenmikroskopischen Untersuchungen am NaCl Oberflächen // Physik Blätter. 1960. Bd. 16. S. 223-229.

8. Баймаханов А., Никифорова О.А. Электронномикроскопическое исследование щелочногалоидных кристаллов разной степени чистоты и совершенства // Тр. ИФ АН ЭССР. 1987. Т. 61. С. 33-47.

9. Баймаханов А., Йыги Х. Р.-В., Лущик А.Ч. Гомогенное и гетерогенное распределение радиационных дефектов в кристаллах KCl // ФТТ. 1987. Т. 29, № 5. С. 1356-1363.

10. Андроникашили Э.Л., Галусташвили М.В., Дрияев Д.Г., Саралидзе З.К. Природа дислокационных петель в облученных нейтронами в кристаллах LiF // Тез. докл. VI Всеобщ. конф. по РФХИК. Рига, 1987. Ч. 1. С. 8-9.

11. Гектин А.В., Птицын Г.В., Розенберг Г.Х., Ширян Н.В. Междоузельные дислокационные петли в γ -облученных кристаллах NaCl // Укр. Физ. журнал. 1984. Т. 29, № 8. С. 1208-1212.

12. Baldini G., Bosacchi B. Optical Properties of Alkali Halide Crystals Phys. Rev. 1968. T. 166, N 3. P. 863-870.

Резюме

Рентген (50 кэВ) немесе XeCl (4,02 эВ) сәулелерімен сәулелендірілген KCl кристалдарында пайда болатын радиациялық ақаулар электрондық микроскоп өдісімен зерттелген. Қос фотонды жұтылу жағдайында XeCl лазері аниондық экситондар түркізеді. KCl кристалдарында аниондық және катиондық Френкель ақаулары түзілуінің экситондық, ері электрон-кемтіктік үрдістері талқыланады.

Summary

Creation of radiation defects by X-rays (50 kV) or XeCl-laser-emission (4.02 eV) has been investigated in KCl crystals with high level of purity and perfection by means of electron-microscopy method. In the regime of two-photon absorption eximer laser emission causes the formation of anion excitons. Excitonic and electron-hole processes providing in KCl the creation of anion and cation defects or the formation of mobile interstitial loops have been discussed.

УДК 535:37;535:548

Казахский национальный
педагогический университет
им. Абая

Поступила 10.06.08г.