

## РАДИАЦИОННОЕ СОЗДАНИЕ И ОТЖИГ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ NaCl

**А. Баймаханулы**

*КазНПУ им. Абая, г. Алматы*

Изучены радиационные дефекты в кристаллах NaCl, облученных при 300К тяжелыми ионами Au,  $\alpha$ -частицами, X-лучами, а также XeCl- и ArF-лазерами, селективно создающими экситоны или горячие электронно-дырочные пары и электронами при температуре жидкого гелия. При 6К и катодолуминесценции и последующей фосфоресценции выделены полосы свечения автолокализованного экситона и излучательная туннельная рекомбинация электронов из двух состояний F-центров с автолокализованными рядом дырками. Прыжковая диффузия I- и H-интерстициалов в NaCl сопровождается с термостимулированной люминесценцией при 15÷27К и 30÷45К соответственно.

Использование подземных шахт и пещер, где в прошлом велась добыча каменной соли, в качестве сухих камер для длительного складирования металлических контейнеров с радиоактивными отходами ядерной энергетики потребовало возобновления экспериментальных и теоретических исследований в кристаллах NaCl процессов создания радиационных структурных дефектов, приводящих при длительном облучении к разрушению материала [1]. Нами были продолжены контакты с сотрудниками Института физики Тартуского университета (ИФТУ) по изучению особенностей создания и отжига наноразмерных дефектов в кристаллах KCl, KBr, RbCl, RbBr [2,3]. Наша цель – получить новые данные об особенностях радиационных дефектов в монокристаллах NaCl (радиус  $\text{Na}^+$  вдвое меньше чем у  $\text{Cl}^-$ ), облученных при 300 К X-лучами (50 кэВ),  $\alpha$ -частицами (5.1 МэВ), быстрыми тяжелыми ионами Au (2.18 ГэВ), а также пучками электронов (8 кэВ,  $T = 6$  К). Особое внимание уделено облучению кристаллов излучением XeCl- лазера (в режиме двухфотонного поглощения  $4.02 \times 2 = 8.04$  эВ), селективно создающим в NaCl анионные экситоны, а также ArF-лазера ( $6.42 \times 2 = 12.84$  эВ), создающего разделенные *p*-дырки в валентной зоне и горячие *p*-электроны в зоне проводимости (в NaCl энергетическая щель  $E_g = 8.7$  эВ).

В отличие от KCl, KBr и RbBr, эффективность радиационного создания в NaCl стабильных заряженных и нейтральных анионных пар Френкеля (ДФ) при 6 К низка (см. например, [2]), хотя высокочувствительными люминесцентными методами дефекты удается зарегистрировать по их отжигу в области 10÷60 К. Эффективность создания F,H-пар при облучении NaCl при  $T = 100 \div 200$  К резко возрастает благодаря термическому удалению от F-центров нейтральных междуузельных H-центров, имеющих структуру молекулы  $\text{Cl}_2^-$ , занимающей один анионный узел и смещенной по направлению [1] к тетраэдрической пустоте в плотной упаковке анионов. Заряженные дефекты - междуузельные ионы  $\text{Cl}^-$  и анионные вакансии (I, $\alpha$ -пары) – также эффективно создаются при 200÷300 К.

Экспериментальная техника, используемая при исследовании процессов создания дефектов электронами при 6 К и их отжиге в области 6÷420 К, описана в [4]. Применялась постоянная скорость нагрева  $\beta = 0.17$  К/с. Спектры поглощения измерялись при 300 К на двухлучевом спектрофотометре JASKO V-550, допускавшем измерение оптической плотности с точностью до 0.01. Отжиг дефектов, созданных разными видами радиации при 300 К, в области 300÷750 К осуществлялся с  $\beta = 2.86$  К/с на установке SYSTEM 310 TLDF-Reader в атмосфере азота. Облучение XeCl-лазером велось импульсами длительностью 10 нс

и энергией 50 мДж, с частотой 10 Гц [3]. Облучение ArF-лазером осуществлялось импульсами 5 нс с частотой 20 Гц. В работе исследовались специально отобранные наиболее чистые естественные кристаллы NaCl, а также кристаллы, выращенные фирмой «Korth» (Германия) и в ИФТУ методом Стокбаргера после специальной очистки и 50-кратной зонной плавки [5-7].

На рисунке 1 приведены спектры поглощения кристаллов NaCl, облученных при 300 К тяжелыми ионами Au,  $\alpha$ -частицами, X-лучами, а также XeCl (308 нм) и ArF (193 нм) лазерами в двухфотонном режиме. Облучения осуществлены перпендикулярно плоскости (100) кристалла. Толщина кристаллов при облучении лазерами была ~4 мм, в остальных случаях 0.6÷0.7 мм. Ионы Au<sup>+</sup> и  $\alpha$ -частицы проникали в кристалл на глубину ~80 мкм и ~15 мкм, соответственно [8]. Измерения показали, что в двухфотонном режиме лазерное излучение проникало на всю глубину кристалла, ослабляясь на толщине 4 мм только в два раза. Все виды облучения создавали F-центры (максимум полосы поглощения около 2,7 эВ при 295 К), F<sub>2</sub>-центры (1.72 эВ), а также неэлементарное поглощение в области 4.8÷6.45 эВ. Отношение максимумов поглощения F- и F<sub>2</sub>-центров после облучения X-лучами и лазерами близко к 20, при использовании  $\alpha$ -частиц (флюэнс за 16 суток был  $4 \cdot 10^{11}$   $\alpha$ /см<sup>2</sup>) F/F<sub>2</sub>-отношение уменьшилось до 6. При облучении NaCl ArF-лазером, создающем горячие электронно-дырочные (e-h) пары, это отношение равнялось 11. Аномально большим величина F/F<sub>2</sub>-отношения была при создании экситонов XeCl-лазером. Кристалл NaCl облучался также на линейном ускорителе LINAC (GSI, Darmstadt) ионами Au<sup>198</sup> (2.18 ГэВ, флюэнс  $10^{11}$  Au/см<sup>2</sup>) при 300 К. В спектре поглощения такого кристалла (среднее расстояние между треками ионов ~36 нм) кроме F- и F<sub>2</sub>-центров видны F<sub>3</sub>(или R)-центры (2.27 эВ), неэлементарная полоса ~5÷6 эВ (Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>-центры) и сплошное поглощение в области 3÷1.6 эВ, соответствующее образовавшемуся в NaCl металлическому коллоиду.

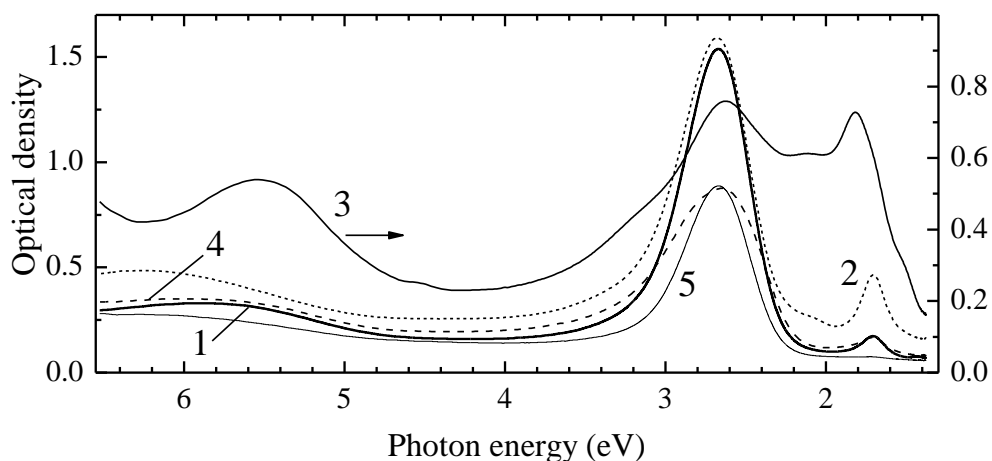


Рис. 1. Спектры поглощения NaCl, облученных при 300 К X-лучами (1);  $\alpha$ -частицами ( $4 \cdot 10^{12}$   $\alpha$ /см<sup>2</sup> - 2); ионами золота ( $10^{11}$  Au /см<sup>2</sup> - 3); ArF- (4) и XeCl-лазером (5)

Как известно (см., например, [8]), в LiF и NaCl тяжелые ионы U<sup>238</sup> и Au<sup>198</sup> почти всю свою энергию (> 99.8 %) передают электронной подсистеме кристалла, создавая экстремально высокие плотности электронных возбуждений. Распад анионных экситонов (энергия их создания 8÷8.4 эВ), катионных экситонов (30÷35 эВ), и рекомбинация

электронов проводимости ( $e$ ) с автолокализованными дырками ( $V_K$ -центры) приводят в NaCl к созданию анионных дефектов Френкеля (ДФ) – F, H- и  $\alpha, I$ -пар. При 300 К F-, F<sub>2</sub>- и F<sub>3</sub>-центры в NaCl стабильны, однако анионные интерстициалы (H- и I-центры), катионные интерстициалы, а также анионные и катионные вакансии ( $v_a$  и  $v_c$ ) уже легко перемещаются по кристаллической решетке. Локализация и стабилизация интерстициалов осуществляется, как и в других щелочногалоидных кристаллах [2,4], в результате ассоциации нескольких точечных дефектов. Например, объединение двух H-центров с бивакансией ( $v_a v_c$ ) приводит к созданию устойчивой до 500 К линейной  $(Cl_3^-)_{aca}$ -молекулы, расположенной в двух анионных и одном катионном узлах кристалла. Такие же молекулы образуются и при ассоциации H-центра,  $V_K$ -центра и одиночной катионной вакансии. Поглощение молекул  $(Cl_3^-)_{aca}$  лежит в области 5÷6 эВ (см. рисунок 1).

Как следует из рисунка 2, для X-облученных при 300 К кристаллов отжиг F-поглощения в области 2.7 эВ осуществляется при 400÷550 К. В этой же области температур отжигается и значительная часть поглощения ~5.5 эВ. Процесс обусловлен термической диссоциацией молекул  $(Cl_3^-)_{aca}$ . Образующиеся при этом подвижные H-интерстициалы безызлучательно рекомбинируют с F-центрами. При диссоциации трехгалоидных молекул образуются также подвижные  $V_K$  или  $V_F$  ( $v_c h$ ) [9], которые частично излучательно рекомбинируют с F-центрами (см. рисунок 2). Облучение кристаллов NaCl высокой чистоты X-лучами при 5 К также приводит к созданию F-центров (см. [10] и цитируемую там литературу). Однако при 5 К эффективность создания долгоживущих в течении многих минут F-центров в десятки раз меньше чем при 300 К. Создание и отжиг малых концентраций анионных ДФ удается зарегистрировать высокочувствительными люминесцентными методами. На рисунке 2 приведена кривая термостимулированной люминесценции (ТСЛ) естественного кристалла NaCl, облученного при 6 К электронами с энергией 8 кэВ. В течении 30 минут изучалась катодолюминесценция кристалла, после чего электронный пучок отключался, регистрировалось быстрое ослабление фосфоресценции в течении 1÷300 с, после чего измерялись спектры уже слабо спадающей во времени фосфоресценции. Через 15 минут после выключения пучка электронов производился нагрев облученного кристалла до 420 К с  $\beta = 0.17$  К/с, ТСЛ регистрировалась через монохроматор. На рисунке 2 приведена одна из многих кривых ТСЛ, измеренных для свечения  $2.4 \pm 0.15$  эВ. В излучении доминирует туннельная люминесценция в созданных электронным пучком {F...  $V_K$ } парах – электрон F-центра излучательно рекомбинирует с локализованной на расстоянии нескольких межионных промежутков автолокализованной дыркой.

В свечениях 2.4 и 3.4 эВ легко регистрируются узкие пики ТСЛ при 16, 21 и 26 К, а также пики при 30÷45 К. В X-облученном при 8 К NaCl в области 10÷27 К в работе [9] измерен отжиг 2.9 эВ свечения  $\alpha$ -центров, стимулируемого фотонами 7.2 эВ (поглощение ионов Cl<sup>-</sup>, окружающих  $v_a$ ). Слабая ТСЛ при 30÷45 К (вставка на рис. 2) связана с отжигом H-центров, созданных в NaCl электронами при 6 К [10].

На рисунке 3а приведены спектры катодолюминесценции естественного кристалла NaCl, измеренные при 6 К под действием пучка электронов 8 кэВ. В спектры введены все необходимые поправки. Аналогично случаю облучения синхротронной радиацией [11], в спектре стационарной катодолюминесценции доминируют полосы свечения с максимумами 3.4 и 5.4 эВ, соответствующие излучательному распаду двух состояний автолокализованного экситона (АЛЭ): нижайшего основного и возбужденного (см. [10]). Рекомбинация электрона с  $V_K$ -центром проходит через возбужденное состояние АЛЭ. На рисунке 3а в сильно увеличенном масштабе приведен также спектр туннельной фосфоресценции (ТФ) X-облученного в течении 15 мин при 6 К кристалла NaCl, измеренный через 300 с после прекращения облучения. В спектре ТФ доминируют полосы излучения АЛЭ. На рисунке 3б приведены спектры ТФ, измеренные после прекращения облучения NaCl электронами при 6

К. При 6 К в спектре ТФ наиболее интенсивна полоса АЛЭ 3.4 эВ, видны свечения ~2; 2.4; и 2.9 эВ и слабое свечение ~4 эВ. Во время измерения ТСЛ этого кристалла двухминутная остановка в области 270 К позволила измерить спектр ТСЛ в этой температурной области (рисунок 3b). Последующий нагрев до 362 К приводит к почти полному исчезновению свечения 3.4 эВ.

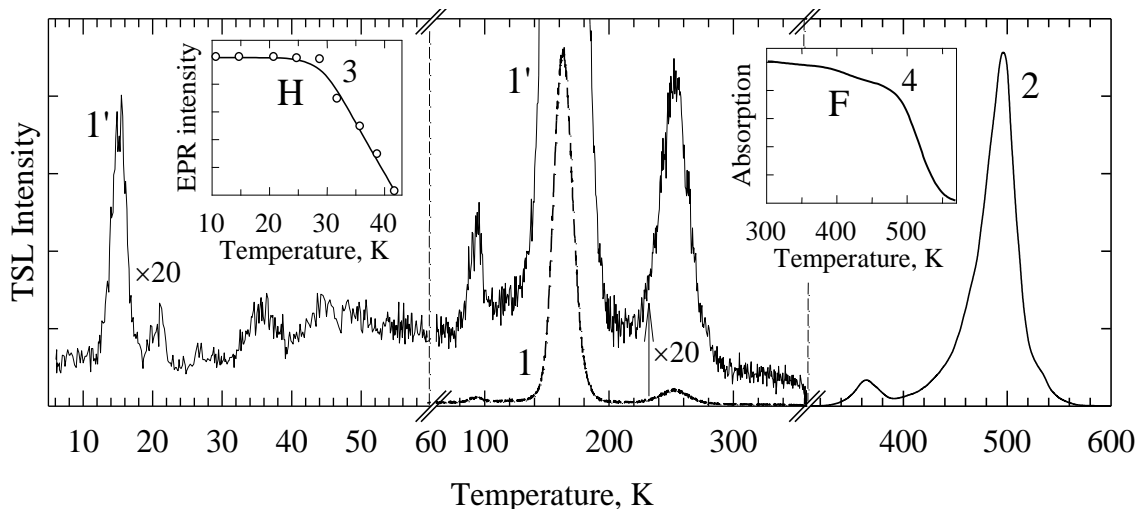


Рис. 2. Термостимулированная люминесценция кристалла NaCl, облученного электронами (8 кэВ, 200 нА, 40 мин) при 6 К (1,1', свечение 2.4 эВ) или X-лучами (50 кэВ, 18 мА, 1 час) при 300 К (2, свечение 1.8÷3.7 эВ). На вставках - отжиг ЭПР-сигнала Н-центров (3) [9] и поглощения F-центров (4)

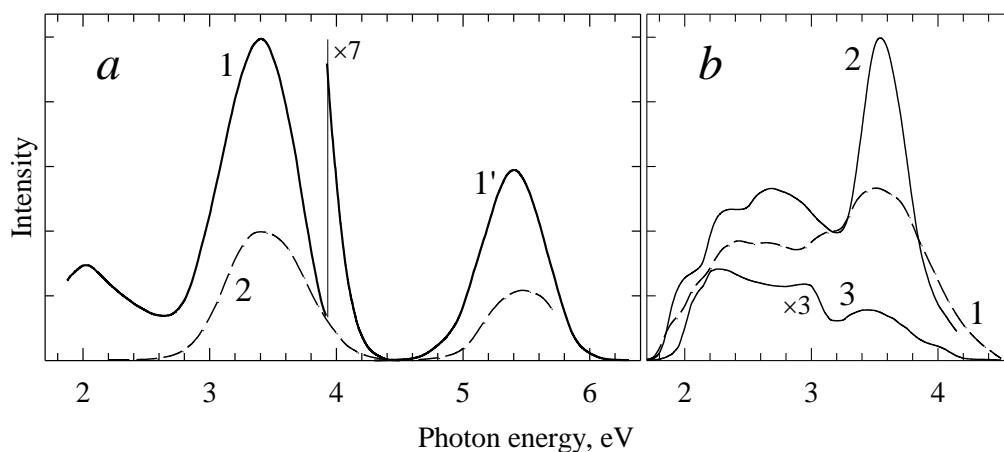


Рис. 3. (a) Спектры катодолуминесценции (8 кэВ, 200 нА, 6 К) NaCl (1) и спектр ТФ NaCl, X-облученного (50 кэВ, 4 мА) при 6 К (2). (b) Спектры ТФ NaCl при 6 К (1) и спектры ТСЛ в области 261 К (2) и 400 К (3) для NaCl, облученного электронами

Проведенное исследование показало, что F, H- и  $\alpha$ , I-пары ДФ в NaCl создаются даже после их облучения при 6 К электронами 8 кэВ. В свечении в области I- и H-пикув ТСЛ, где осуществляется отжиг заряженных и нейтральных анионных интерстициалов, наблюдается значительное усиление ТФ с участием близких {F...V<sub>K</sub>}-пар. Эти пары отжигаются при 150÷180 К после того как V<sub>K</sub>-центры начинают прыжковую диффузию по кристаллической решетке и рекомбинируют с электронами, локализованными на анионных вакансиях (F-центры) или других дефектах решетки. Подтверждено, что свечение ~2.4 эВ соответствует туннельной рекомбинации электронов из нижайшего состояния F-центра с дырками в парах {F... V<sub>K</sub>}. Свечения 3.4 и 5.4 эВ соответствуют рекомбинациям электронов с V<sub>K</sub>-центрами через основное и возбужденное состояния АЛЭ. Нижайшее состояние АЛЭ с энергией ~8 эВ [12] создается в режиме двухфотонного поглощения ХеСl-лазером. Возбужденное состояние АЛЭ эффективно создается не только фотонами 8.4 эВ [12], но и АгF-лазером в двухфотонном режиме при межзонном переходе с образованием p-дырки в валентной зоне и p-электрона проводимости. Это возбужденное состояние АЛЭ особенно эффективно распадается с созданием пространственно мало разделенных F- и H- центров, что согласуется с первыми спектрами создания F-центров ВУФ радиацией для NaCl в однофотонном режиме [10,13]. Детальное обсуждение особенностей радиационных эффектов в NaCl будет опубликовано в совместной работе с эстонскими физиками.

Приношу глубокую благодарность академику *Ч.Б. Луцику*, профессору *А.Ч. Луцику*, главному научному сотруднику *Е.А. Васильченко*, ведущим инженерам *П. Либлику* и *Ю. Максимова* за неоценимую идейную и экспериментальную помощь.

## Литература

1. Dubinko V.I., Vainstein D.I., Hartog, H.V., Nucl. Instr. and Meth. B, 2005. -V.228.-P.304-308.
2. Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах, М.: Наука, 1989, 263 С.
3. Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч., Баймаханов А., Изв. АН Латв.ССР. Сер. физ. и техн. наук, 1987., -№5.-С.41-51.
4. Nakonechnyi S., Kärner T., Lushchik A. et al. J. Phys: Condens. Matter 2006. -V.18. -P.379-394.
5. Шункеев К.Ш., Гиндина Р.И., Плоом Л.А. Тр. ИФ АН ЭССР, 1980. -Т.51. -С.7-26.
6. Баймаханов А., Никифорова О.А., Тр. ИФ АН ЭССР, 1986. -Т.61. -С.33-46.
7. Lushchik A., Lushchik Ch., Lushchik N., Frorip A., Nikiforova O., Phys. Stat. Solidi (b), 1991. -V.168. -P.413-423.
8. Enculescu M., Schwartz K., Trautmann C., Toulemonde M. Nucl. Instr. and Meth. B, 2005. -V.229. -P.397-405.
9. Känzig W. Phys. Rev. Lett., 1960. -V.4. -P.117-118.
10. Луцик Ч., Луцик А., Колк Ю., Фрорип А., Тр. ИФ АН ЭССР, 1986. -Т.58. -С.25-46.
11. Feldbach E., Kirm M., Lushchik A., Lushchik Ch., Martinson I., J. Phys: Condens. Matter, 2000. -V.12. -P.1991-2005.
12. Miyata T., J. Phys. Soc. Jpn., 1971. -V.31. -P.529-551.
13. Луцик Ч.Б., Лийдья Г.Г., Эланго М.А., ФТТ, 1964. -Т.6. -С. 2256-2262.

## **NaCl КРИСТАЛДАРЫНДА НАНОӨЛШЕМДІ АҚАУЛАРДЫҢ РАДИАЦИАЛЫҚ ТҮЗІЛУІ МЕН ТЕРМИЯЛЫҚ КУЙРЕУІ**

**Ә. Баймаханұлы**

Бөлме температурасында ауыр Au иондарымен,  $\alpha$ -бөлшектерімен, X-сәулелерімен, сондай-ақ селективті түрде экситондар немесе «ыстық» электрон-кемтіктік жұптар тудыратын XeCl- және ArF-лазер сәулелерімен сәулелендіру және сұйық гелий температурасында электрондармен атқылау нәтижесінде, NaCl кристалдарында, пайда болатын радиациялық ақаулар қарастырылған. 6К температурасында өлшенген катод люминесценциясы мен іле-шала жүретін фосфоресценция спектрлерінде автолокализацияланған экситондар мен F-центрге жақын автолокализацияланған кемтіктердің, ондағы екі күйдегі электрондармен сәулелік туннельді рекомбинациялануына сәйкес келетін жолақтар анықталған. NaCl кристалында I- және H- интерстициалдарының секірмелі диффузиясының нәтижесінде сәйкес 15÷27К және 30÷45К температураларда термостимуляцияланған люминесценция пайда болады.

## **RADIATION CREATION AND ANNEALING NANO SIZE DEFECTS IN NaCl CRYSTALS**

**A. Baimakhanuly**

Creation of radiation defects was investigated in NaCl crystals irradiated at 300 K by heavy Au ions,  $\alpha$  particles, X-rays as well as XeCl or ArF laser radiation selectively forming in two-photon regime anion excitons or hot electron-hole pairs. The emission of self-trapped excitons and tunnel recombination of electrons (starting from two states of an F centre) with spatially close self-trapped holes were separated in cathodoluminescence and phosphorescence spectra at 6 K. The hopping diffusion of I and H interstitials is accompanied by thermally stimulated luminescence at 15-27 and 30-45 K, respectively.