

**МАСШТАБНЫЙ ФАКТОР В ПРОЦЕССЕ РАДИАЦИОННОГО  
ОКРАШИВАНИЯ НИТЕВИДНЫХ ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ  
КРИСТАЛЛОВ**

**С. У. ГОЛЬДЕНБЕРГ**

(Представлена научным семинаром лаборатории радиационной спектроскопии)

При изучении ряда физических свойств нитевидных кристаллов (НК) — прочности [1, 2], пластичности [3], дислокационной структуры [4, 5], микротвердости [6], магнитных свойств [7] — была установлена зависимость этих свойств от геометрических размеров образцов (масштабный эффект). Так, с уменьшением диаметра увеличивается прочность НК, степень их структурного совершенства (уменьшается число и упрощается геометрия расположения дислокаций в кристалле) и т. д. Проведенные нами исследования радиационных свойств нитевидных щелочногалогидных кристаллов показывают, что масштабный эффект имеет место и в процессе радиационного окрашивания этих образцов, однако проявление масштабного фактора зависит как от рода исследуемых центров окраски, так и от происхождения НК.

В работе исследовалась кинетика накопления  $F$ - и  $M$ -центров в НК NaCl и KCl разного происхождения — выращенных из растворов и газовой фазы и в усах раскола. Выращивание образцов из раствора производилось путем испарения насыщенного раствора через коллодиевую пленку (метод Амелинка [8]), из газовой фазы — по разработанной нами методике [9]. Усы раскола выкалывались из массивных монокристаллов NaCl и KCl, выращенных из расплава по методу Киропулоса, и каменной соли. Образцы облучались при комнатной температуре рентгеновскими лучами (Cu, 12 mA, 45 кВ). Измерение спектров поглощения производилось в момент действия рентгеновского излучения на созданной нами микроспектрофотометрической установке [10], позволяющей фотометрировать как микрообразцы, так и микрослой массивных кристаллов. Наименьший диаметр исследованных нами образцов составлял 20 мкм. Концентрация центров окраски рассчитывалась по формуле Смакулы — Декстера, при расчете концентрации  $F$ -центров коэффициент поглощения в максимуме  $F$ -полосы корректировался согласно [11] по формуле

$$K_{F_{\text{корр}}} = K_F - 0,65 K_M. \quad (1)$$

Формулой (1) учитывается поглощение  $M$ -центров в области  $F$ -полосы.

На рис. 1,а приведены кривые накопления  $F$ -центров в выращенных из раствора НК NaCl разного диаметра, для сравнения приведена кинетическая кривая для приповерхностного микрослоя каменной соли. Видно, что при изодозном облучении в НК генерируется гораздо больше  $F$ -центров, чем в макрообразце, причем концентрация  $F$ -цент-

ров увеличивается с уменьшением диаметра уса. В то же время в НК разного диаметра и в макрокристалле генерируется примерно одинаковое число М-центров (рис. 1, б). Аналогичные закономерности при-

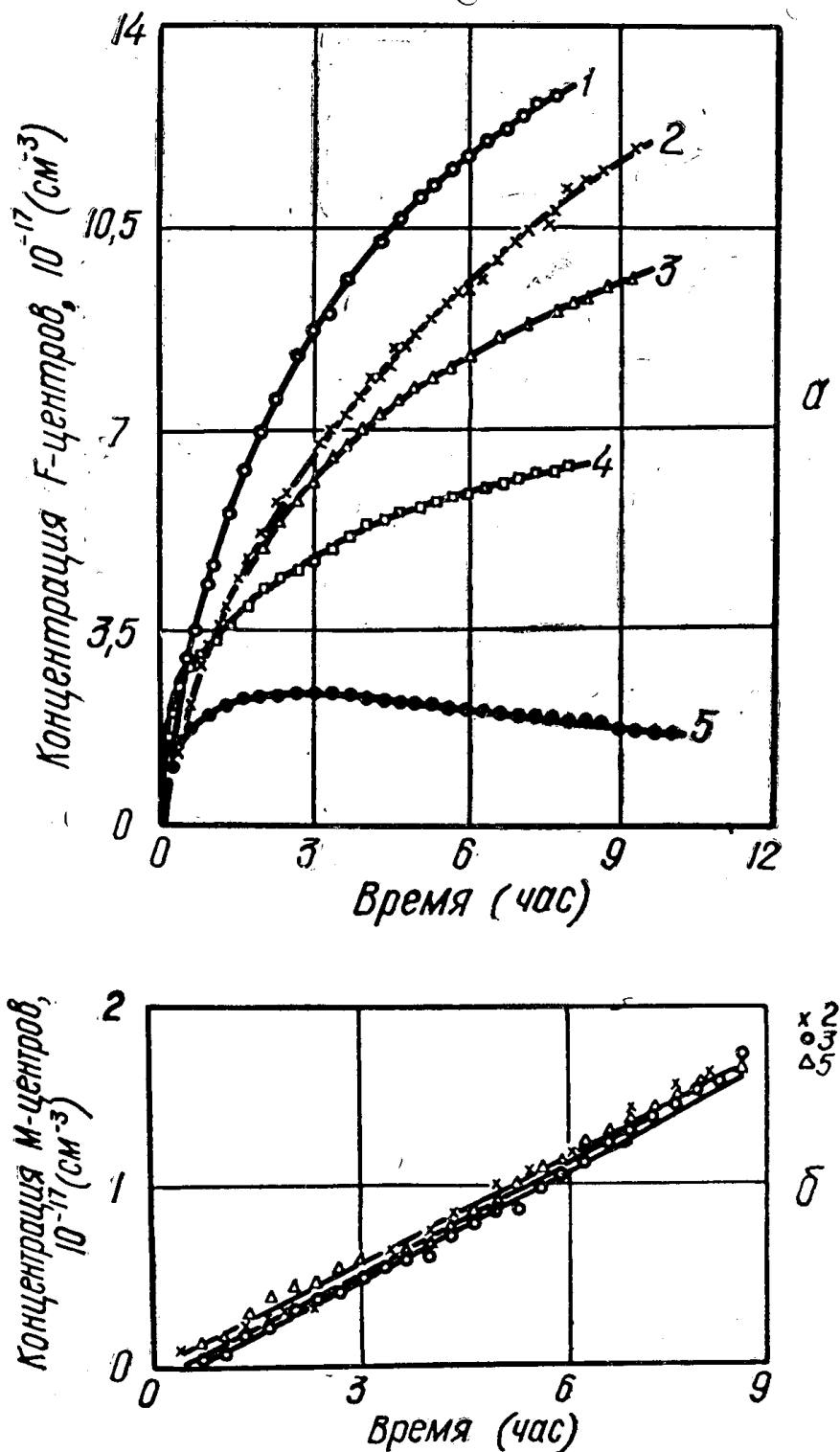


Рис. 1. Накопление  $F$ -центров (а) и  $M$ -центров (б) в выращенных из раствора НК NaCl: 1 — НК диаметром 26  $\mu\text{м}$ , 2 — НК диаметром 29  $\mu\text{м}$ , 3 — НК диаметром 52  $\mu\text{м}$ , 4 — НК диаметром 108  $\mu\text{м}$ , 5 — приповерхностный микрослой каменной соли

суши и процессу накопления  $F$ - и  $M$ -центров в усах раскола  $\text{NaCl}$ . Особый интерес представляет тот факт, что кривые накопления  $F$ - и  $M$ -центров в усе раскола, выколотом из растворного кристалла  $\text{NaCl}$  — каменной соли, совпадают с кинетическими кривыми, полученными для выращенного из раствора НК  $\text{NaCl}$  такого же диаметра. Эти образцы резко отличаются по содержанию в них дислокаций: в усе раскола за счет дислокационных петель, образующихся в процессе раскола, плотность дислокаций настолько велика, что выходы отдельных дислокаций не могут быть выявлены методом избирательного травления; выращенные усы характеризуются гораздо более высоким структурным совершенством [4, 5]. Этот факт убедительно свидетельствует в пользу сделанного нами в работе [12] вывода о том, что дислокации не играют решающей роли в процессе радиационного окрашивания щелочногалогидных кристаллов при комнатной температуре.

Особенно ярко масштабный эффект, характерный для процесса накопления  $F$ -центров в НК, выращенных из раствора, и усах раскола, проявляется в образцах  $\text{KCl}$ . В этих образцах кривая накопления  $F$ -центров имеет резко выраженный линейный участок, наклон которого может быть определен путем обработки экспериментальных результатов по методу наименьших квадратов. При этом получается значение параметра  $A_2$ , характеризующего скорость накопления  $F$ -центров на линейной стадии согласно уравнению Митчелла и др. [13]. Зависимость этого параметра от диаметра усов  $\text{KCl}$  показана на рис. 2. Видно, что с уменьшением геометрических размеров скорость накопления  $F$ -центров на линейной стадии увеличивается. Причем

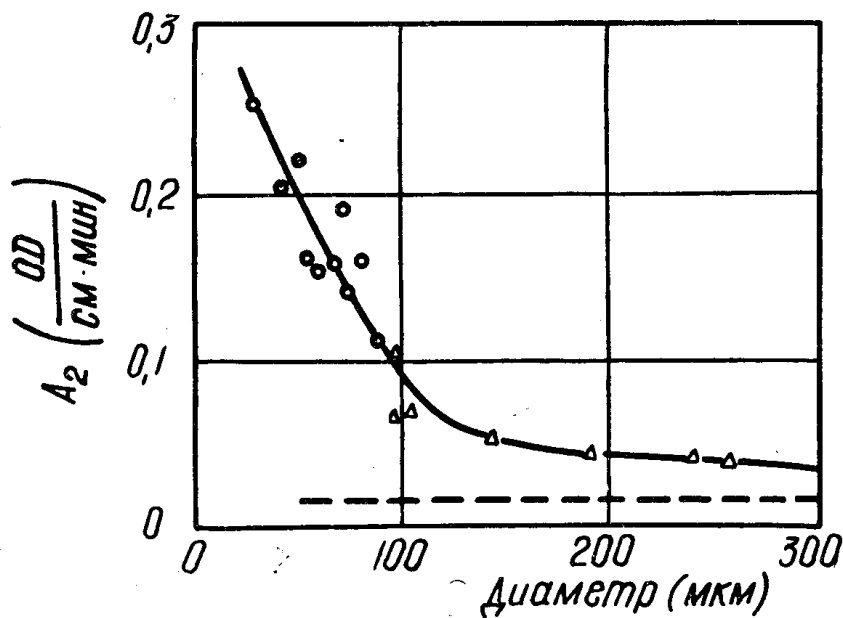


Рис. 2. Зависимость скорости накопления  $F$ -центров на линейной стадии ( $A_2$ ) от диаметра НК  $\text{KCl}$ :  $\circ$  — НК  $\text{KCl}$ , выращенные из раствора,  $\triangle$  — усы раскола  $\text{KCl}$ , — — — уровень значения  $A_2$  для приповерхностного микрослоя монокристалла  $\text{KCl}$

широкий диапазон диаметров исследованных нами образцов (20—260 мкм) позволил получить сравнительно плавный переход от значения  $A_2$ , характерного для наиболее тонкого НК, к значению этого параметра, характерного для массивного кристалла.

При исследовании НК NaCl и KCl, выращенных из газовой фазы, нами было обнаружено существенное отличие радиационных свойств этих образцов и НК, выращенных из раствора. Это отличие состоит в следующем:

1) чувствительность к субтрактивному окрашиванию образцов, полученных из газовой фазы, гораздо меньше, чем у образцов того же диаметра, но выращенных из растворов. При изодозном облучении в растворных НК создается почти в 4—5 раз больше  $F$ -центров, чем в НК из газовой фазы,

2) для образцов, полученных из газовой фазы, в отличие от растворных НК, отсутствует зависимость скорости накопления  $F$ -центров на линейной стадии от геометрических размеров образца (рис. 3).

В работе [4] методами избирательного травления и дифракционной микрорентгенографии показано, что НК NaCl, выращенные из газовой фазы, являются высоко совершенными — бездислокационными

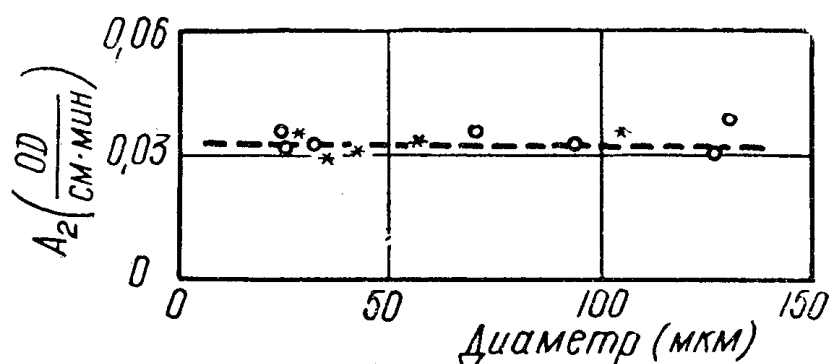


Рис. 3. Зависимость скорости накопления  $F$ -центров на линейной стадии ( $A_2$ ) от диаметра НК KCl, выращенных из газовой фазы (звездочкой обозначены образцы, подвергнутые пластической деформации)

ми — вплоть до сечений  $30 \times 100$  мкм<sup>2</sup>. Аналогичный результат получен нами и для образцов KCl. Однако отсутствие в НК, полученных из газовой фазы, дислокаций не является причиной отмеченного выше отличия радиационных свойств этих образцов и растворных усов. Действительно, искусственное создание в бездислокационных образцах из газовой фазы дислокаций путем их пластической деформации не изменяет скорости накопления  $F$ -центров на линейной стадии (рис. 3, звездочками отмечены образцы, подвергнутые пластической деформации).

Описанные выше экспериментальные результаты могут быть объяснены следующим образом. Тот факт, что накопление  $F$ -центров в НК происходит с большей скоростью, чем в массивном кристалле, свидетельствует о том, что в НК имеется дополнительный по сравнению с макрообразцами источник  $F$ -центров, причем вклад этого источника в случае усов раскола и выращенных из раствора НК увеличивается с уменьшением диаметра образца. Ввиду того, что вместе с уменьшением геометрических размеров кристалла увеличивается отношение его поверхности к объему, кажется возможным отождествить дополнительный источник  $F$ -центров в НК с поверхностью кристалла. Действительно, в соответствии с гипотезой Зейтца [14] генерация вакансий в щелочногалогидных кристаллах под действием ионизирующего излучения может происходить путем радиационно стимулированной диффузии вакансий с поверхности кристалла. Ясно, что

роль поверхности как источника вакансий должна возрастать с уменьшением размеров образца. Однако если бы поверхность была ответственна за окрашивание НК в поле излучения, то ее действие должно было бы быть одинаковым в образцах разного происхождения. Выше было показано, что в образцах одинакового диаметра, выращенных из раствора и газовой фазы, при изодозном облучении генерируется различное количество  $F$ -центров. Этот факт, а также отсутствие зависимости скорости накопления  $F$ -центров от диаметра у НК, полученных из газовой фазы, показывают, что поверхность кристалла не может служить эффективным источником радиационных дефектов, по крайней мере, в образцах, линейные размеры которых не меньше 20 мкм.

По нашему мнению, количественное различие в кинетике накопления  $F$ -центров в НК и макрообразцах обусловлено, тем, что в НК имеются избыточные вакансии, образующиеся в результате выхода дислокаций из кристалла. Известно, что в кристаллах со структурой типа NaCl дислокации с вектором Бюргерса, направленным по  $[100]$ , неустойчивы [15]. Кроме того, в НК, преимущественное направление роста которых  $[100]$ , осевые дислокации смешанного характера ( $b = \frac{a}{2}[110]$ ) образуют устойчивую конфигурацию, если краевые компоненты имеют противоположный, а винтовые — одинаковый знак. В процессе роста НК в нем могут образовываться дислокации неустойчивой конфигурации, которые будут обнаруживать тенденцию к взаимной аннигиляции и выходу из кристалла. При этом в кристалле образуется избыток вакансий. Понятно, что вероятность выхода дислокаций из НК должна возрастать с уменьшением его диаметра, т. е. с увеличением отношения поверхности образца к объему. Следовательно, и степень пересыщения НК вакансиями должна возрастать с уменьшением его поперечных размеров, что и объясняет проявление масштабного эффекта в процессе накопления  $F$ -центров в выращенных из раствора НК NaCl и KCl. Отсутствие этого эффекта в образцах, полученных из газовой фазы, по-видимому, связано с тем, что рост усов происходит при высоких температурах, при которых возможен отжиг тех дефектов, которые оставляют после себя уходящие из кристалла дислокации. В случае усов раскола пересыщение кристалла вакансиями происходит за счет ухода части дислокационных петель, образующихся при расколе. Избыточные вакансии в усах находятся, по-видимому, в больших связках, разбиение которых требует больших энергетических затрат, поэтому эти вакансии дают вклад в более позднюю стадию окрашивания этих образцов.

Обнаруженная нами высокая скорость накопления  $M$ -центров в образцах NaCl (рис. 2) является следствием необратимости процесса коагуляции  $F$ -центров в кристалле NaCl при комнатной температуре [16], а также того, что  $F$ -центры, ответственные за образование  $M$ -центров, генерируются попарно. Это следует из теоретических расчетов, произведенных Д. И. Вайсбурдом. В работе [16] нами показано, что за попарное создание  $F$ -центров могут быть ответственны комплексы типа ион кальция + две катионные и одна анионная вакансии. Тот факт, что накопление  $M$ -центров в выращенных из раствора НК NaCl, усах раскола и массивном кристалле NaCl происходит с примерно одинаковой скоростью, говорит о том, что содержание Ca в этих образцах одинаково. В образцах НК NaCl, выращенных из газовой фазы,  $M$ -полоса не обнаруживается при облучении в течение 10—12 часов. По-видимому, ввиду более равновесных условий роста этих кристаллов вхождение примеси затруднено, что и приводит к более высокой степени их чистоты.

Таким образом, наши исследования показывают, что масштабный эффект, характерный для ряда физических свойств НК, присущ и процессу их радиационного окрашивания, однако этот эффект проявляется лишь в процессе накопления  $F$ -центров и только в образцах, выращенных из раствора и выколотых из массивных кристаллов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Gyulai, E. Hartmann, B. Jeszenszky, Phys. Stat. Solidi, **1**, 726, 1961.
2. S. S. Brenner, «Growth and Perfection of Crystals», N. J., стр. 157. 1958.
3. K.—J. Kamiyoshi, T. Jamakami, J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1347, 1960.
4. И. Н. Зимкин, Э. М. Надгорный, Б. И. Смирнов. ФТТ, **5**, 1963. 170.
5. W. W. Webb, J. Appl. Phys., **31**, 194, 1960.
6. С. У. Гольденберг, А. И. Бычкова, ФТТ, **9**, 675, 1967.
7. Ю. Д. Тропин, Э. К. Якубайлик, Изв. Сиб. отд. АН СССР, серия техн. наук, **10**, 1963, 139.
8. S. Amelinckx, Physica **24**, 390, 1958.
9. С. У. Гольденберг, А. Ф. Чураков, ФТТ, **8**, 131, 1966.
10. С. У. Гольденберг, С. М. Минаев. Изв. вузов, Приборостроение, **11**, № 1, 95, 1968.
12. С. У. Гольденберг, И. Я. Мелик-Гайказян, ФТТ, **6**, 3484, 1964.
13. P. V. Mitchell, D. A. Wiegand and R. Smoluchowski, Phys. Rev., **121**, 484, 1961.
14. F. Zeitz, Revs. Mod. Phys., **18**, 384, 1946.
15. S. Amelinckx, «Growth and Perfection of Crystals», N. J. стр. 139. 1958.
16. С. У. Гольденберг, И. Я. Мелик-Гайказян (в печати).