

Взаимодействие дислокаций с радиационными дефектами в щелочно-галогидных кристаллах

© В.А. Закревский, А.В. Шульдинер

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.shuldiner@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 1999 г.)

Предложен механизм радиационного упрочнения щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) при комнатной температуре. Показано, что разрушение дислокациями упрочняющих ЩГК дырочных центров окраски является причиной возникновения деформационно-стимулированной люминесценции.

Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами во многом определяет пластичность кристаллов. Удобными объектами для изучения влияния точечных дефектов на пластичность являются радиационно-окрашенные щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК). Радиационное упрочнение ЩГК свидетельствует, что некоторые из центров окраски (электронных и дырочных центров, а также вакансий и междоузельных ионов) являются стопорами для дислокаций. Электронные центры в чистых кристаллах представлены F -центрами и их агрегатами. Среди дырочных центров наиболее изучены автолокализованные дырки (V_k - и V_F -центры) и релаксированные междоузельные атомы галоида (H -центры). Все они имеют конфигурацию молекул X_2^- (X — атом галоида), различным образом локализованных в решетке [1,2].

Вакансии и электронные центры являются относительно слабыми препятствиями для дислокаций и их вклад в радиационное упрочнение незначителен [3]. Дырочные центры и интерстициалы, напротив, существенно осложняют скольжение дислокаций. Показано [4], что H -центры и междоузельные ионы галоида (I -центры) являются основными упрочняющими дефектами в ЩГК при низких температурах. Эти центры становятся подвижными и исчезают во всех номинально чистых кристаллах при температурах ниже температуры жидкого азота. При азотной и более высоких температурах упрочнение связывают с V_k - и V_F -центрами [5], которые становятся неустойчивыми при температурах ниже комнатной. Природа радиационного упрочнения ЩГК при комнатной и повышенной температурах остается неясной. Отмечалось, что оно может быть вызвано устойчивыми при комнатной температуре V_2 - и V_3 -центрами [3], но их структура оставалась до сравнительно недавнего времени неизвестной. Как следствие, неизвестен и микромеханизм преодоления дислокациями данных дефектов.

Взаимодействие дислокаций с центрами окраски сопровождается деформационно-стимулированной люминесценцией (ДСЛ) (см. [6] и цитированную там литературу). Следовательно, регистрация ДСЛ может оказаться удобным методом исследования влияния точечных дефектов на движение дислокаций. Поскольку поведение ЩГК при макродеформации в значительной степени определяется взаимодействием дислокаций между со-

бой [7], то выделить на этом фоне вклад точечных стопоров в процессы деформирования весьма сложно. ДСЛ же представляет собой ничем не замаскированный отклик кристалла на столкновение дислокаций с радиационными точечными дефектами. К сожалению, применение этого метода затруднено отсутствием общепринятой модели ДСЛ. В настоящее время собрано достаточно данных, доказывающих, что ДСЛ возникает вследствие разрушения центров окраски движущимися дислокациями [6]; но природа разрушаемых центров достоверно не установлена. В большинстве работ ДСЛ объясняется ионизацией F -центров дислокациями [6,8], но в последнее время появились данные, указывающие на то, что дислокации разрушают иные центры окраски, в случае KCl — V_2 - и V_3 -центры [9]. Рассмотрение взаимодействия радиационных стопоров с дислокациями на микроуровне может помочь в выяснении как природы ДСЛ, так и механизма радиационного упрочнения. Данная работа является попыткой решения этих задач и имеет конечной целью детализацию механизма преодоления дислокациями точечных дефектов.

1. Методика экспериментов

Объектами исследования были номинально чистые монокристаллы KCl. Из γ -облученных (Co^{60} , поглощенная доза 2 MGy) кристаллов выкальвались образцы размером $5 \times 2 \times 2$ mm³. Концентрация F -центров в облученных образцах достигала $5 \cdot 10^{18}$ cm⁻³. Для контроля за составом и концентрацией электронных центров окраски измерялись спектры поглощения кристаллов. Информацию о дырочных центрах получали путем анализа кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ). ТСЛ регистрировалась при линейном росте температуры со скоростью 0.1 K/s. Регистрация люминесценции производилась в режиме счета импульсов с помощью фотоумножителя ФЭУ-106. При изучении ДСЛ одновременно с интенсивностью люминесценции регистрировалась нагрузка на образце. Скорость деформирования $\dot{\epsilon}$ составляла $5 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹.

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 сплошной линией показана кривая ТСЛ подвергнутого высокодозному облучению (2 МГу) образца КСl. Первые два пика на этой кривой обусловлены гибелью дырочных V_Z - и V_2 -центров [2,10,11] (пики 380 и 450 К соответственно). Образующиеся при распаде этих центров подвижные H - и V_F -центры рекомбинируют с локализованными электронными центрами, в том числе с F -центрами, вызывая свечение [1,2]. Третий, наиболее интенсивный пик свечения при 515 К связывается с термоионизацией центров F -типа [1,2]. При невысоких дозах облучения этот пик не регистрируется, что вызвано отсутствием в слабооблученных кристаллах дырочных центров, отличных от V_Z - и V_2 -центров. Наблюдение максимума свечения при 515 К указывает на образование при больших поглощенных дозах γ -излучения дырочных центров, стабильных при $T > 500$ К. При этом их концентрация может существенно превышать суммарную концентрацию V_Z - и V_2 -центров. Это обстоятельство позволяет после проведения отжига облученных кристаллов при $T < 500$ К получить образцы, полностью "очищенные" от V_Z - и V_2 -центров, но содержащие достаточно высокую концентрацию дырочных центров иного строения и соответствующую ей высокую концентрацию электронных центров. В этом и состоит причина использования в данной работе сильно облученных кристаллов, поскольку сравнение данных, полученных в опытах с образцами как содержащими, так и не содержащими V_Z - и V_2 -центры, позволяет судить о роли данных центров в возникновении ДСЛ.

Кривая ТСЛ отжигавшегося при 445 К в течение получаса образца показана на рис. 1 штриховой линией. Пики 380 и 450 К исчезли и стал виден пик 470 К, связанный с V_3 -центрами [1,11]. Пик 515 К практически не изменился. Измерения спектра поглощения показали,

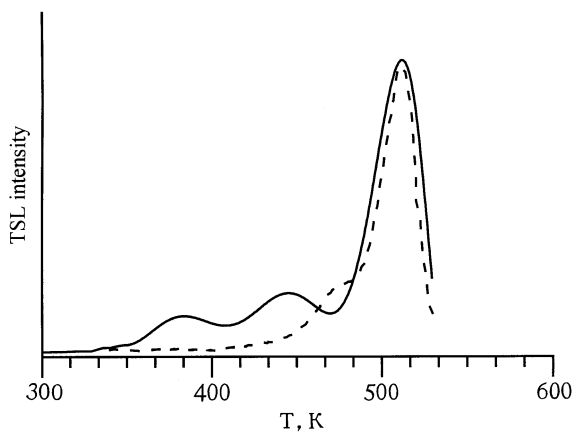


Рис. 1. Кривые ТСЛ γ -облученного (2 МГу) кристалла КСl (сплошная линия) и такого же кристалла после предварительного 30-минутного отжига при 445 К и последующего охлаждения до 300 К (штриховая линия).

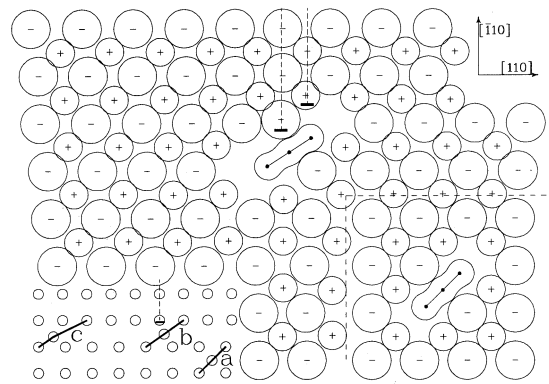


Рис. 2. Плоскость (001) кристалла КСl, перпендикулярная краевой дислокации с вектором Бюргерса вдоль [110] и содержащая X_3^- -центры.

что число F -центров снизилось при отжиге не более чем на 10%.

При деформации не подвергавшихся отжигу образцов наблюдалась ДСЛ, закономерности которой были подобны описанным в литературе [12], а интенсивность ДСЛ составляла примерно 8000 counts/s.

Деформация отожженных образцов также сопровождалась ДСЛ, но ее интенсивность составляла только 500 counts/s, т.е. была более чем на порядок меньше той, которая регистрировалась до разрушения V_Z - и V_2 -центров.

Приведенные данные показывают, что при комнатной температуре ДСЛ кристаллов КСl обусловлена V_Z - и V_2 -центрами, а роль F -центров в этом процессе, вопреки распространенному мнению, вторична. По всей видимости, дислокации разрушают V_Z - и V_2 -центры, в результате чего образуются V_F - и H -центры, рекомбинирующие с центрами F -типа. Чтобы понять, как дислокации могут разрушать дырочные центры, необходимо рассмотреть процесс их взаимодействия на микроуровне.

V_2 -центры представляют собой линейные ориентированные по направлениям $\langle 100 \rangle$ молекулы X_3^- , расположенные в двух анионных и одном катионном узлах решетки; эти же молекулы входят и в состав V_Z -центров [1,2]. В случае КСl речь идет о молекулах Cl_3^- . На рис. 2 показана кристаллическая плоскость (001), содержащая Cl_3^- -центры, ориентированные вдоль направления [010]. В правом нижнем углу изображена модель Cl_3^- -центра в не возмущенной другими дефектами решетке. В центральной части рисунка показано взаимодействие дислокации и центра для одной из возможных взаимных ориентаций. Вектор Бюргерса дислокации направлен вдоль [110], и на молекулу действует растягивающее напряжение. Чтобы нагляднее проиллюстрировать взаимодействие дислокации с Cl_3^- -центрами, на врезке в левом углу рис. 2 показана предельно упрощенная схема той же плоскости с дефектами (без соблюдения соотношения между кристаллохимическим радиусом Cl^- , длиной молекулы Cl_3^- и постоянной решетки и без катионной подрешетки). Буквой a на врезке обо-

значен Cl_3^- -центр вдали от дислокации, а буквой b — центр при непосредственном взаимодействии с дислокацией (как и на самом рисунке). Видно, что упругое взаимодействие с дислокацией приводит к растяжению молекулы (непосредственно на рис. 2 молекула показана растянутой на 10%). Поскольку удлинение связи в молекуле требует дополнительных напряжений, ясно, что Cl_3^- -центры оказывают сопротивление движению дислокаций. Из рисунка можно понять, что дальнейшее движение дислокации в той же плоскости скольжения (т.е. контактное преодоление стопора) невозможно без разрыва молекулы Cl_3^- . Если бы в результате такого движения внутримолекулярная связь сохранилась, то молекула приняла бы конфигурацию, обозначенную на врезке буквой c . Такая конфигурация, скорее всего, будет неустойчивой, в частности потому, что она требует удлинения связи примерно наполовину (из сделанных далее оценок ясно, что при комнатной температуре связь становится неустойчивой при значительно меньших деформациях). Определить, насколько вероятен разрыв (или значительное растяжение) молекулы дислокацией можно следующим образом.

Атомы в трехгалогидном ионе Cl_3^- объединены ковалентными связями [13]. Для таких связей зависимость потенциала межатомного взаимодействия U от межатомного расстояния r хорошо описывается универсальной функцией $U(r) = U_0 E(A)$, где U_0 — энергия диссоциации молекулы, E — функция Ридберга: $E(A) = -(I + A) \exp(-A)$, $A = (r - r_0)/l$, r_0 — равновесная длина связи, $l = (U_0/k_0)^{1/2}$, k_0 — силовая постоянная [14].

Чтобы найти U_0 , обратимся к данным, полученным при изучении ТСЛ. Пик ТСЛ 450 К обусловлен, как уже говорилось, диссоциацией Cl_3^- -центров на H - и V_F -центры. Энергия активации свечения для этого пика (равная 1.25 эВ [1,11]) определяется энергией диссоциации молекулы Cl_3^- U_0 и энергией, необходимой для удаления хотя бы одного из возникших при распаде центров в соседнюю ячейку (чтобы предотвратить восстановление связи). Энергия активации перемещения H -центров составляет сотые доли электрон-вольта [2], поэтому можно принять $U_0 = 1.25$ эВ.

Оценку r_0 произведем исходя из следующих соображений. Известно [2], что положение максимума полосы поглощения Cl_3^- -центров совпадает с соответствующим значением для молекул Cl_3^- в растворе, следовательно, кристаллическая матрица лишь незначительно деформирует молекулу Cl_3^- . По данным [13], r_0 молекул X_3^- примерно на 10% превышает длину связи R в соответствующих молекулах X_2^0 . Для Cl_2 $R = 2.01 \cdot 10^{-8}$ см, следовательно, $r_0 = 2.21 \cdot 10^{-8}$ см. Наконец, по данным [13], $k_0 = 0.96$ Н/см.

Теперь, зная функцию $U(r)$, можно определить силу межатомного взаимодействия $f(r) = -dU(r)/dr$ и далее максимальное значение этой силы f_{\max} . Оказалось, что $f_{\max} = 1.6 \cdot 10^{-9}$ Н, а соответствующее этому значению силы удлинение связи составляет 25%.

Известно, что сила упругого взаимодействия дислокации со стопором не превышает Gb^2 (G — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса) [7]. Эта сила направлена вдоль $\langle 110 \rangle$, а ее составляющая в направлении растяжения молекулы составляет лишь часть этой величины. Для KCl $G = 1.7 \cdot 10^6$ Н/см², $b = 4.44 \cdot 10^{-8}$ см, следовательно, $Gb^2 = 3.4 \cdot 10^{-9}$ Н. Получается, что $f_{\max} \approx Gb^2/2$, откуда становится очевидным, что Cl_3^- -центры являются труднопреодолимыми препятствиями для дислокаций. В то же время следует учитывать, что эти центры могут разрушаться при растягивающей силе P , меньшей f_{\max} , так как разрыв напряженных связей при не очень низких температурах осуществляется по термофлуктуационному механизму.

Скорость, с которой происходят термоактивированные разрывы связей, определяется энергией активации $U_P < U_0$ [15]. В данном случае U_P задается экспериментальными условиями через среднее время t_P , затрачиваемое на термоактивированный разрыв напряженной связи: $t_P = \tau_0 \exp(U_P/kT)$, где τ_0 — период атомных колебаний. Очевидно, что t_P не должно превышать среднего времени, затрачиваемого дислокацией на преодоление одного стопора t_S , в противном случае Cl_3^- -центры будут преодолеваются дислокациями путем двойного поперечного скольжения или по механизму Орована. В ЩГК $t_S \approx d/v$, где d — среднее расстояние между стопорами и v — средняя скорость движения дислокаций. Определить v можно из уравнения пластической деформации $\dot{\epsilon} = b\rho_m v$ (ρ_m — плотность движущихся дислокаций). При концентрации Cl_3^- -центров $\sim 10^{18}$ см⁻³ $d \sim 10^{-6}$ см. Положив $\rho_m \sim 10^8$ см⁻² [7], находим $t_S \sim 10^{-2}$ с. В результате получаем, что при 300 К разрывы связей происходят с достаточной скоростью, если $U_P \leq 0.6$ эВ. Поскольку $U_P = \int_{r_1}^{r_2} [f(r) - P] dr$, где r_1 и r_2 определяются соотношением $f(r_1) = f(r_2) = P$ [15], то можно определить силу, с которой надо растянуть связь, чтобы снизить энергию активации ее разрыва с 1.25 до 0.6 эВ. Она оказывается равной $0.55 \cdot 10^{-9}$ Н. При этом связь удлиняется на 10%.

Таким образом, разрушение Cl_3^- -центров и возникновение ДСЛ возможно при комнатной температуре, если растягивающее молекулу Cl_3^- усилие составляет примерно $Gb^2/6$. Эта величина представляется вполне реальной. В случае, когда молекула Cl_3^- образует с другими дефектами комплексы с пониженной энергией диссоциации (например, V_Z -центры), растягивающая сила может быть меньше.

Интерпретация ДСЛ как результата термоактивированного разрушения X_3^- -центров дислокациями позволяет объяснить не только температурную, но и скоростную зависимость интенсивности ДСЛ. Известно, что интенсивность ДСЛ $\sim \dot{\epsilon}^{-\alpha}$ (постоянная $\alpha < 1$) [6]. Отсюда следует, что при увеличении $\dot{\epsilon}$ число квантов, излученных за время, соответствующее единице деформации, снижается, т.е. снижается вероятность разрушения X_3^- -центров при их взаимодействии с дислокациями. Причиной этого может быть уменьшение t_S при росте $\dot{\epsilon}$.

Можно сделать следующие выводы. При облучении ЦГК в них возникают дырочные центры окраски, образованные молекулярными ионами X_2^- (H^- , V_k^- и V_F^- -центры) и X_3^- (V_2^- и V_Z^- -центры). Входящие в такие дефекты атомы заметно смещаются относительно их равновесного положения в регулярной решетке. При образовании V_k^- -центра расстояние между двумя атомами галоида уменьшается на 40% [2] и чуть больше — при возникновении V_2^- -центра. Изменение межатомных расстояний в совокупности с изменением зарядового состояния атомов в дефекте приводит к искажению решетки вокруг центров окраски, что несомненно затрудняет скольжение дислокаций. Однако при рассмотрении мезанизмов радиационного упрочнения ЦГК необходимо учитывать, как показано выше, не только искажения решетки, но и возникновение в дефектах химических связей, не характерных для регулярной решетки. Контактное преодоление дырочных центров невозможно без разрыва внутримолекулярных связей (в случае X_3^-) или без переориентации центров (в случае X_2^-), что требует дополнительных напряжений. При комнатной температуре в ЦГК преобладают X_3^- -центры. В кристаллах КСl (как, видимо, и в других хлоридах) внутримолекулярная связь в Cl_3^- -центрах настолько сильна, что для ее разрыва требуются усилия, сопоставимые с максимальными достижимыми локальными напряжениями. Можно сказать, что именно возникновение ковалентной связи между атомами галоида является основной причиной упрочнения ЦГК вследствие облучения при комнатной температуре умеренными дозами (когда еще нет более крупных дефектов).

При разрыве Cl_3^- -центров возникают пары подвижных H^- и V_F^- -центров. Поскольку эти центры покидают место взаимодействия дислокации со стопором, в этой области восстанавливается регулярная решетка. Рекомбинация подвижных центров с электронными центрами окраски сопровождается излучением света, которое регистрируется как ДСЛ.

Можно отметить, что причины возникновения ДСЛ не могут быть сведены только к диссоциации дырочных центров под нагрузкой. Дислокации могут не только разрушать центры, но и перемещать их на небольшие расстояния. Примером такого перемещения может служить отмечавшаяся выше переориентация X_2^- -центров. Кроме того, F^- -центры, расположенные в плоскостях скольжения дислокаций, перемещаются в результате деформационного сдвига на одно межатомное расстояние. Для некоторых близких пар электронных и дырочных центров такое смещение может оказаться достаточным для рекомбинации. Именно деформационный сдвиг F^- -центров может служить причиной низкоинтенсивной ДСЛ, наблюдающейся после отжига X_3^- -центров.

Основные выводы работы можно свести к следующему. Упрочняющими точечными радиационными дефектами в кристаллах КСl при комнатной температуре являются Cl_3^- -центры. Взаимодействие данных центров

с подвижными дислокациями приводит к их распаду. ДСЛ в этой области температур является следствием разрушения дислокациями дырочных V_2^- и V_Z^- -центров.

Список литературы

- [1] И.А. Кудрявцева, Е.А. Васильченко, А.Ч. Лущик, Ч.Б. Лущик. ФТТ **41**, 3, 433 (1999).
- [2] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). 264 с.
- [3] А.В. Гектин. ФТТ **27**, 11, 3254 (1985).
- [4] К. Tanimura, Т. Hagihara, М. Fujiwara, Т. Okada. J. Appl. Phys. **49**, 11, 5452 (1978).
- [5] J.S. Nadeau. J. Appl. Phys. **37**, 4, 1602 (1966).
- [6] M.I. Molotskii, S.Z. Shmurak. Phys. Lett. **A166**, 3–4, 286 (1992).
- [7] Б.И. Смирнов. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Наука, Л. (1981). 236 с.
- [8] С.Т. Butler. Phys. Rev. **141**, 2, 750 (1966).
- [9] A.V. Shuldiner, V.A. Zakrevskii. Radiation Protection Dosimetry **65**, 1–4, 113 (1996).
- [10] Р.И. Гиндина, Л.А. Плоом, А.А. Маароос, Ю.В. Пыллусаар. ЖПС **27**, 3, 520 (1977).
- [11] А.А. Нагорный. Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. **6**, 38 (1979).
- [12] Т. Hagihara, Y. Hayashiuchi, Y. Kojima et al. Phys. Lett. **A137**, 4–5, 213 (1989).
- [13] Г. Пиментел, Р. Спратли. Как квантовая механика объясняет химическую связь. Мир, М. (1973) 331 с.
- [14] J.R.V. Smith, H. Schlosser, W. Leaf et al. Phys. Rev. **A39**, 514 (1989).
- [15] Э.Е. Томашевский. ФТТ **12**, 11, 3202 (1970).