

УДК 548.5

© 1990

## ДВИЖЕНИЕ ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КРИСТАЛЛЕ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ РАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ

В. С. Кружанов, О. В. Подшивалова

Обсуждается явление самопроизвольной миграции жидких включений в монокристаллах KCl, облученных высокоэнергетичными электронами. Термодинамическая оправданность процесса обусловлена исчезновением радиационных дефектов вследствие перекристаллизации вещества матрицы при движении включения. По кинетике движения вычислено повышение химического потенциала атомов кристалла, обусловленное радиационными дефектами. Сопоставление этой величины с энергией, запасаемой центрами окраски, позволяет сделать вывод о существенном влиянии границы кристалл—раствор на процессе рекомбинации радиационных дефектов в приграничном слое кристалла.

Макроскопическое включение в кристалле может перемещаться как целое вследствие отличия химических потенциалов атомов на его противоположных границах с кристаллом. Такое движение возможно, если есть механизм массопереноса вещества матрицы между соответствующими границами. В случае жидкого включения насыщенного раствора перенос массы происходит путем растворения вещества кристалла на лобовой поверхности, его диффузии через раствор и кристаллизации на тыльной поверхности включения. Вызывающая движение разность химических потенциалов  $\Delta\mu$  может быть обусловлена либо внешним силовым полем, либо градиентом концентрации дефектов в кристалле (например, дислокаций). Такая миграция жидких включений ранее наблюдалась [1, 2]. Нами обнаружен другой тип движения включений [3], реализующийся в случае, когда дефектность в кристалле распределена равномерно. В этом случае сила, способная вызвать движение, в исходном состоянии отсутствует. Если же вследствие флуктуации или кратковременного внешнего воздействия происходит перекристаллизация вещества матрицы с лобовой поверхности на тыльную и при этом дефекты не воспроизводятся (например, радиационные), то возникает неравнозначность лобовой и тыльной поверхностей включения, благодаря которой может происходить его движение.

В данной статье обсуждаются закономерности обусловленного радиационными дефектами движения жидких включений насыщенного водного раствора в монокристалле KCl. Облучение кристаллов с включениями проводилось электронами энергией 10 МэВ при интегральной плотности тока 5 мкА/см<sup>2</sup>. Суммарная доза достигала величины 10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. В результате облучения образцы окрашивались. Для выяснения типа и концентрации центров окраски снимался спектр оптического поглощения облученных кристаллов (рис. 1). Идентификация максимумов поглощения по длинам волн позволяет сделать вывод о том, что основными центрами окраски являются электронные  $F$ -центры и дырочные  $V_3$ -центры, кроме которых присутствуют в сравнительно небольшом количестве  $R_1$ -,  $R_2$ - и  $M$ -центры [4]. С помощью формулы Смакулы [4] по спектрам поглощения можно вычислить концентрации  $F$ - и  $V_3$ -центров, которые оказываются примерно одинаковыми и равными  $n \approx 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

После облучения кристаллы выдерживались в изотермических условиях при комнатной температуре в отсутствие внешних силовых полей.

При этом обнаруживалось самопроизвольное движение включений (рис. 2). Скорости включений (рис. 2) оказываются порядка  $10^{-8}$  см/с. С течением времени скорость включений уменьшается, что, видимо, связано с общим уменьшением числа центров окраски в кристалле в процессе его длительной выдержки после облучения.

О траекториях движения включений можно легко судить по просветленным следам, образующимся позади включений, поскольку там растет кристалл без радиационных дефектов (рис. 3). Хаотический характер миграции обусловлен тем, что из шести поверхностей, ограничивающих включение, только одна является выделенной (тыльная), а из пяти остальных будет растворяться та, на которой имеется более активный источник ступеней растворения. Таким источником является наиболее благоприятно

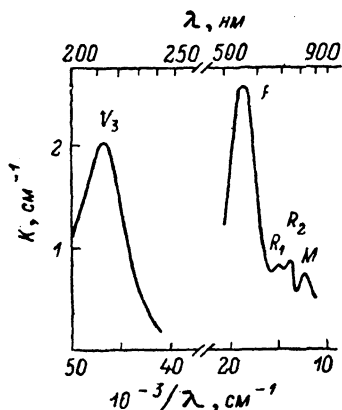


Рис. 1. Спектр оптического поглощения облученных кристаллов.

расположенная и ориентированная винтовая дислокация, поскольку двумерное зародышеобразование при столь малых недосыщениях практически исключено [5]. Различная активность дислокационных источников объясняет также значительный разброс скоростей включений. В связи с этим нам представляется целесообразным измерять скорости включений, усредненные по достаточно длительному промежутку времени. Такие значения  $v$ , усредненные по движению в течение 25 сут, представлены точками на рис. 4.

Как видно из рис. 3, 4, зависимость скорости от размера имеет немонокотный характер. Для объяснения наблюдаемой немонотонности обсудим кинетику движения жидкого включения в кристалле с радиационными дефектами. Отличие химических потенциалов атомов  $\Delta\mu$  между лобовой и тыльной поверхностями включения вследствие их различной дефектности обеспечивает разницу равновесных концентраций раствора вблизи этих поверхностей  $\Delta c = c\Delta\mu/kT$  ( $c$  — равновесная концентрация раствора,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура).

Величина  $\Delta c$  распределяется на скачки концентрации на лобовой и тыльной поверхностях включения, благодаря которым происходит растворение и кристаллизация, и на перепад концентрации в растворе, вызывающий диффузионный поток. Проводившиеся ранее опыты [6] свидетельствуют о том, что такие же включения в монокристалле КС1 в поле температурного градиента движутся в режиме граничной кинетики, т. е. диффузионный перенос через объем включения не лимитирует процесс его движения. В связи с этим перепад концентрации в растворе составляет незначительную часть от величины  $\Delta c$ . Из-за наличия неистощаемого источника ступеней роста (двугранные углы включения), облегчающего процесс кристаллизации, скачком концентрации на тыльной поверхности можно пренебречь [5, 6]. В отличие от кристаллизации растворение, происходящее благодаря движению ступени, образованной винтовой дислокацией, требует значительного скачка концентрации. Таким образом, с учетом приведенных доводов можно считать весь скачок концентрации  $\Delta c$  сосредоточенным у растворяющейся поверхности включения.

Движение ступени растворения происходит со скоростью [7]

$$v_{ст} = \beta \Delta c (1 - \rho_c / \rho), \quad (1)$$

где  $\beta$  — кинетический коэффициент ступени,  $[\beta] = \text{см/с}$ ;  $\rho_c = a \omega c / kT \Delta c$  — радиус критического зародыша, соответствующего данному недосыщению ( $a$  — поверхностное натяжение ступени или, другими словами, отношение ее линейного натяжения к высоте;  $\omega$  — атомный объем). Эффектив-

ный радиус кривизны ступени  $\rho$  можно считать равным половине длины ступени. Это значит, что в случае малых включений, размер которых

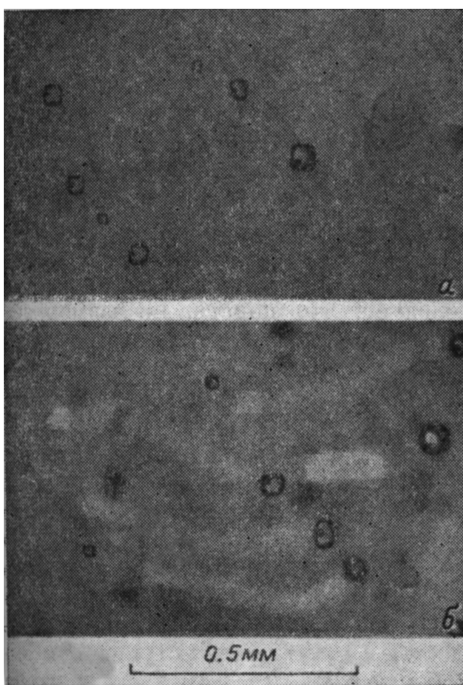


Рис. 2. Перемещение включений в облученном кристалле в изотермических условиях.

а — 1 сут, б — 25 сут после облучения.

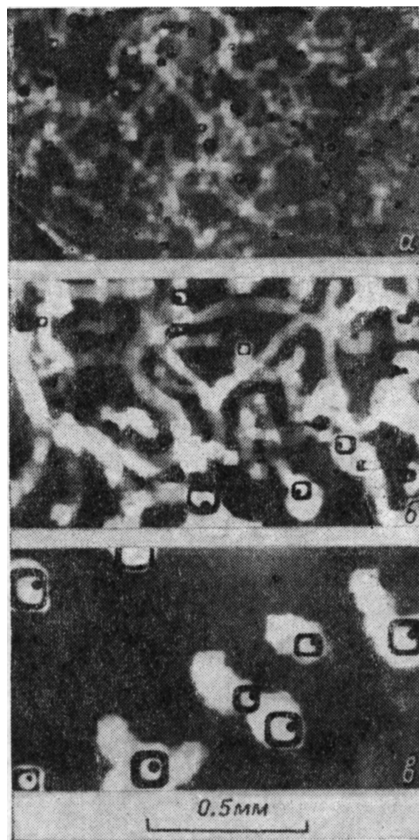


Рис. 3. Следы миграции включений в трех областях кристалла, содержащих включения различных размеров.

Время после облучения 1 мес.

сравним с расстоянием между дислокациями, величина  $\rho$  определяется расстоянием от выхода винтовой дислокации, образующей ступень, до контура грани включения. В том наиболее благоприятном случае, когда дислокация пересекает поверхность включения в ее центре,  $\rho = X/4$  [5, 6] ( $X$  — размер включения, форма которого близка к кубической). С увеличением размера включений, когда их поверхности пересекаются многими дислокациями, величина  $\rho$  уже определяется расстоянием между винтовыми дислокациями противоположного знака, на которых начинается и заканчивается ступень растворения. Если среднее расстояние между такими дислокациями равно  $l$ , то  $\rho = l/2$  [6].

Для заполнения каждого последующего слоя ступень должна сделать полный оборот вокруг образующей ее дислокации, пройдя при этом в среднем расстояние  $2X$ . Если ступень имеет высоту  $h$ , то нормальная скорость растворения, т. е. скорость движения включения, определяется выражением

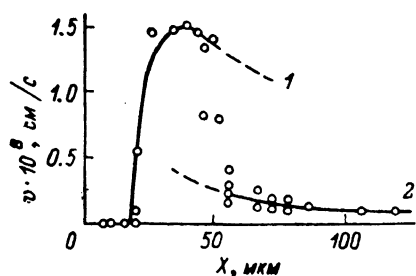


Рис. 4. Зависимость скорости движения включений от их размера.

$$v = v_{ст} \frac{\hbar}{2X} = \frac{\beta \hbar \Delta c}{2X} \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho}\right). \quad (2)$$

Как это было показано ранее [6], подвижными могут быть только включения, размер которых выше порогового  $X^* = 4\rho_c$ . В связи с этим есть возможность экспериментального определения радиуса критического зародыша по размеру  $X^*$ , ниже которого включения неподвижны.

Подставляя в (2) значение  $\rho_c = X^*/4$  и указанные выше величины  $\rho$ , получим выражение для скорости малых включений, когда существенно влияние контура грани

$$v = \frac{\beta \hbar}{2} \Delta c \frac{X - X^*}{X^2}, \quad (3)$$

и для включений большого размера, когда движение ступеней определяется средним расстоянием  $l$  между винтовыми дислокациями противоположного знака

$$v = \frac{\beta \hbar}{2} \Delta c \frac{1 - X^*/2l}{X}. \quad (4)$$

Из результатов опыта (рис. 4) следует, что пороговый размер для движения включений оказывается равным  $X^* \approx 1.8 \cdot 10^{-3}$  см. Поскольку  $X^* = 4a \omega c / kT \Delta c$ , то, подставляя значения констант  $a \approx 20$  эрг/см<sup>2</sup>,  $\omega \approx 6 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup>,  $c \approx 10^{-1}$ ,  $kT \approx 4 \cdot 10^{-14}$  эрг, получим  $\Delta c \approx 7 \cdot 10^{-6}$ .

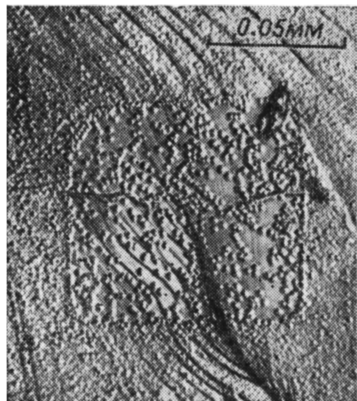


Рис. 5. Травление на дислокации скола кристалла по плоскости, через которую прошло включение.

Используя полученное значение  $\Delta c$  и варьируя величину  $\beta \hbar$ , можно построить зависимость, определяемую уравнением (3), которая бы наилучшим образом соответствовала бы экспериментальным точкам для включений малых размеров. Кривая 1 на рис. 4 получена при  $\beta \hbar \approx 3 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, что для ступеней монокристаллической высоты ( $h \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см) соответствует кинетическому коэффициенту ступени  $\beta \approx 10^3$  см/с.

Кривая 2 на рис. 4, соответствующая уравнению (4) и описывающая кинетику движения более крупных включений, построена при полученных выше значениях  $\Delta c$  и  $\beta \hbar$  подбором величины  $l = 10$  мкм.

Обратим внимание на тот факт, что переход от зависимости (3) к (4) происходит при размерах включений около 50 мкм, что вполне разумно, поскольку при размере  $X$ , существенно превосходящем расстояние между дислокациями  $l$ , контур грани уже не оказывает заметного влияния на кинетику миграции включений.

Использованное значение  $l$  соответствует плотности стопорящих дислокаций  $10^6$  см<sup>-2</sup>. Эту величину следует сравнить с общей плотностью дислокаций в кристалле, определяемой химическим травлением скола кристалла по плоскости, через которую прошло включение (рис. 5). Среднее значение плотности всех дислокаций в кристалле (краевых и винтовых) оказывается равным  $4 \cdot 10^6$  см<sup>-2</sup>. Отсюда следует, что в образовании ступеней растворения участвует примерно четвертая часть всех выходящих на поверхность включения дислокаций.

Обращает на себя внимание отличие в структуре протравленной поверхности кристалла с радиационными дефектами и перекристаллизованного кристалла без дефектов позади двигавшегося включения. Поверхность протравленного облученного кристалла более шероховатая по сравнению с необлученным. Это свидетельствует о том, что не только дислокации, но и радиационные дефекты или их комплексы являются местами

преимуществом травления поверхности кристалла, что ранее наблюдалось на подвергавшихся рентгеновскому облучению кристаллах NaCl [8]. Заметим, что обсуждаемые дефекты, способствуя травлению, не могут внести вклад в процесс растворения при очень малых  $\Delta c$ , поскольку они значительно меньше размера критического зародыша при данном недосыщении.

Полученное значение  $\Delta c \approx 7 \cdot 10^{-6}$  соответствует отличию химических потенциалов атомов облученного и необлученного (перекристаллизованного) кристалла  $\Delta \mu \approx 2.8 \cdot 10^{-18}$  эрг. Полагая, что повышение свободной энергии кристалла вследствие электронного облучения связано в основном с центрами окраски  $F$ -типа [9], можно считать

$$\Delta \mu \approx q n \phi, \quad (5)$$

где  $q$  — запасенная энергия, приходящаяся на один  $F$ -центр. При записи (5) не учитывался вклад энтропийного слагаемого свободной энергии, что вполне оправдано [9]. Подставляя в (5) соответствующие нашим опытам значения величин, получаем  $q \approx 0.1$  эВ. Согласно результатам теоретических и экспериментальных работ, при облучении кристалла KCl в расчете на один  $F$ -центр запасается энергия около 5 эВ [9]. Столь сильное расхождение указанных величин может быть объяснено следующим образом.

Повышение растворимости облученного кристалла обусловлено радиационными дефектами, находящимися в 2—3 атомных слоях у границы раздела кристалл—раствор. Концентрация центров окраски вблизи поверхности может, вообще говоря, существенно отличаться от их концентрации в объеме кристалла. Такое отличие связано с возмущающим действием раствора на приповерхностный слой кристалла толщиной более 10 нм, в котором повышается вероятность туннельной рекомбинации электронных и дырочных центров между собой, а также с донорами и акцепторами, находящимися в приграничном слое раствора [10]. Рекомбинационные процессы могут сопровождаться световым излучением или безызлучательным переходом запасенной в дефектах энергии в тепло. Заметим, что вследствие высокой теплопроводности кристалла тепловыделение в данном случае не может приводить к заметному изменению температуры вблизи включения. Действительно, скорость распространения теплового фронта порядка  $(\chi/t)^{1/2}$  ( $\chi = 7 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с — температуропроводность кристалла KCl,  $t$  — время), что при любых разумных временах значительно выше скорости движения включения  $v$ .

Таким образом, рекомбинационные процессы вблизи границы кристалл—раствор, видимо, приводят к тому, что при послойном растворении к моменту вскрытия очередной плоскости концентрация дефектов в ней уменьшается почти на два порядка по сравнению с их концентрацией в объеме кристалла.

В пользу предложенного объяснения свидетельствует тот факт, что при длительном хранении образцов вокруг уже неподвижных включений появляются просветленные ореолы (рис. 6). Они образуются благодаря диффузии центров окраски к включению в поле градиента их концентрации, возникающего вследствие рекомбинации в приповерхностном слое кристалла.

Авторы с благодарностью вспоминают Я. Е. Гегузина, принимавшего участие в постановке и обсуждении работы, а также выражают признательность Ю. Р. Дзелме, В. М. Кошкину и О. М. Кричевскому за по-

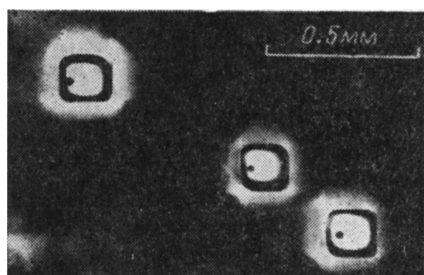


Рис. 6. Просветление кристалла вокруг жидких включений после выдержки при комнатной температуре в течение трех лет.

лезные дискуссии и Ю. В. Владимирову, проводившему облучение образцов.

### Список литературы

- [1] Гегузин Я. Е., Кривоглаз М. А. Движение макроскопических включений. М.: Металлургия, 1971. 344 с.
- [2] Дзюба А. С. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 1. С. 78—82.
- [3] Кружанов В. С., Подшивалова О. В. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 3. С. 144—146.
- [4] Будылин Б. В., Воробьев А. А. Действие излучений на ионные структуры. М.: Госатомиздат, 1962. 168 с.
- [5] Гегузин Я. Е., Кружанов В. С., Старухина Л. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 8. С. 2367—2370.
- [6] Гегузин Я. Е., Кружанов В. С. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1988. Т. 17. С. 130—142.
- [7] Чернов А. А. // Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980. 408 с.
- [8] Колонцева Е. В., Кулявик А. // Кристаллография. 1962. Т. 7. № 3. С. 353—357.
- [9] Воробьев А. А., Завадовская Е. К., Кузьмина А. В. Запасенная энергия в щелочно-галогенных соединениях. Томск, 1969. 324 с.
- [10] Авотиньш Ю. Э., Бугаенко Л. Т., Дзелме Ю. Р., Тиликс Ю. Е. Люминофлуоресценция. Рига: Зинатне, 1984. 224 с.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького  
Харьков

Поступило в Редакцию  
30 мая 1989 г.