

Королева Т.С., Бекташов А.С., Кидибаев М.М

Институт физико-технических проблем и материаловедения Национальной академии наук Кыргызской Республики,
720071, Кыргызская Республика, Бишкек. пр.Чуй, 265-а

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДОВ НАТРИЯ

Введение

Кристаллы фторидов лития и фторидов натрия нашли широкое применение в качестве оптических материалов многофункционального назначения. Выращенные в лаборатории кристаллофизики Института физико-технических проблем и материаловедения Национальной академии наук Кыргызской Республики монокристаллы на основе фторидов щелочных металлов завоевали широкую известность у специалистов своим высоким качеством. Они используются не только как самостоятельные объекты исследования, но и как эталонные образцы для сравнения при изучении свойств низкоразмерных материалов. В связи с этим представляет интерес исследование состава синтезированных монокристаллов и месторасположения примесей в них.

Одним из методов исследования внутренней структуры кристаллов является ядерно-физический метод резерфордского обратного рассеяния (РОР), позволяющий определять состав (тип, концентрацию, распределение концентрации атомов с глубиной) и структуру (вхождение атомов в регулярные позиции кристаллической решетки) вещества [1,2,3]. Безусловно, есть и другие возможности для определения состава твердых тел, однако не всегда их результаты являются более точными, а практическая реализация – более простой. Например, для определения глубинного распределения концентрации атомов можно применять радиохимический метод послойного травления, но в отличие от него метод РОР является неразрушающим, менее трудоёмким и более быстрым. Способов определения местоположения примесей в кристаллических структурах, сравнимых по точности и простоте с методом обратного рассеяния, пожалуй, и не существует.

В настоящей работе представлены результаты исследования концентрации и местоположения примесей в кристаллической структуре выращенных кристаллов, проведенного методом резерфордского обратного рассеяния. Анализ экспериментальных результатов был выполнен с использованием специального компьютерного пакета моделирования физических процессов RUMP [4].

1.1.1. Образцы и техника эксперимента

Монокристаллические кристаллы NaF:Me (Me= Cu, Ce, Sc, U) были выращены методом Киропулоса на воздухе из платинового тигля.

Исследование структуры синтезированных образцов осуществлялось методом обратного рассеяния.

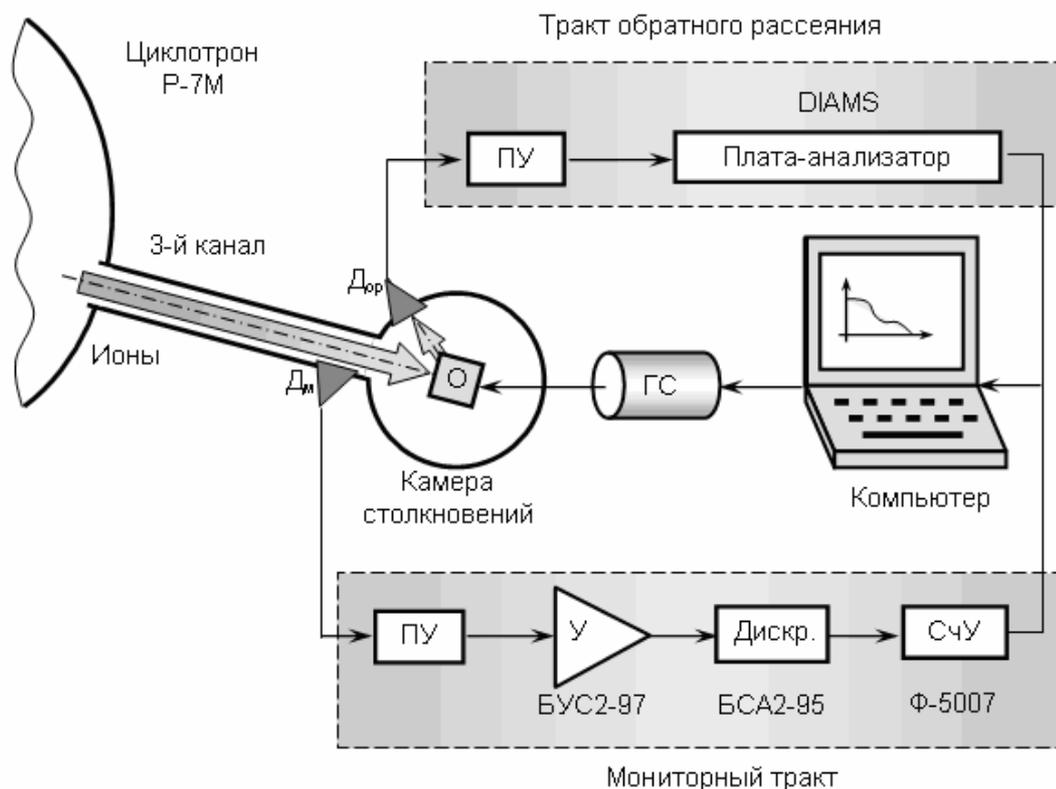


Рис. 1. Блок-схема измерительного комплекса УГТУ–УПИ для метода РОР: О – образец; Д_{ор} – детектор тракта обратного рассеяния; Д_м – детектор мониторингового тракта; ПУ – предварительные усилители; У – усилитель; Дискр. – дискриминатор; СчУ – счётное устройство; ГС – гониометрическая система

Проведение спектрометрии обратного рассеяния, в том числе в сочетании с каналированием, возможно при наличии соответствующего оборудования. Измерительный комплекс Уральского государственного технического университета – УПИ (рис. 1–3) для проведения экспериментов по обратному рассеянию построен на базе циклотрона Р-7М. Вывод пучка частиц в камеру столкновений организован через 3-й канал (через поворотный магнит). Циклотрон Р-7М способен ускорять водород ($^1\text{H}^+$) до энергии 0,6–1,6 и 4,8–15 МэВ, дейтерий ($^2\text{D}^+$) до 1,0–3,3 и 9,5–13,5 МэВ, гелий ($^3\text{He}^{2+}$) до 1,6–5,0 и 14,2–35 МэВ, гелий ($^4\text{He}^{2+}$) до 2,1–6,6 и 18,4–27 МэВ, а также ионы В, С, N, О, Ne, Ar, Kr и других химических элементов до 0,1–1,7 МэВ/нуклон при токе пучка до 30 мкА. Обычно при измерении спектров РОР используют ионы $^4\text{He}^+$ с энергией 3,0 МэВ. Вакуум в канале и камере столкновений порядка 10^{-3} Па (10^{-5} мм. рт. ст.).

Часть спектров РОР была измерена на экспериментальном комплексе Научно-исследовательского института ядерной физики Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (А.Н.Черепановым).



Рис. 2. Циклотрон Р-7М: основной зал.

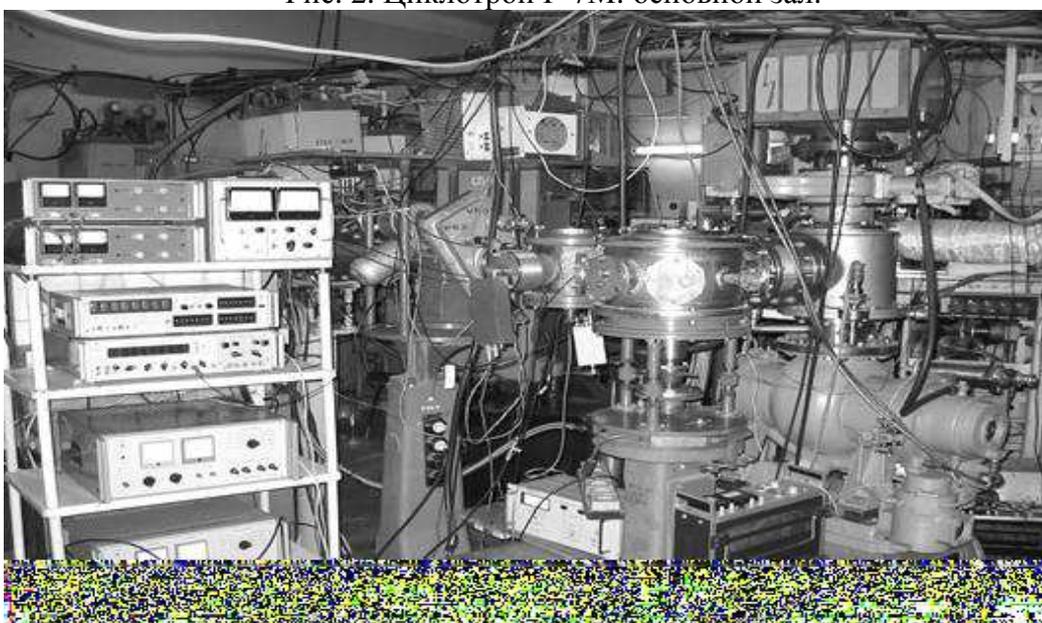


Рис. 3. Циклотрон Р-7М: камера рассеяния.

В качестве источника ионов использовался электростатический генератор ЭГ-8. Электронные спектрометрические тракты комплекса НИИЯФ МГУ подобны аналогичным системам комплекса УГТУ–УПИ.

1.1.2. Результаты и обсуждение

Некоторые спектры РОР, измеренные для фторида натрия, приведены на рис. 4–7 [5–10]. Измерение представленных спектров было проведено на ускорителе *Ван-де-Граафа* ЭГ-5 (НИИЯФ МГУ) с использованием ионов Ne^+ с энергией 1,3 МэВ и током пучка ~ 200 нА. Сплошной линией на графиках (рис. 4–7) обозначены результаты моделирования спектров РОР в программе RUMP. Пики от ядерных реакций наблюдались в области 0,8–0,9 и $\sim 1,0$ МэВ. Они не являлись предметом специального исследования и исключались при анализе спектров РОР.

По спектрам РОР образцов при произвольной ориентации относительно пучка ионов были определены концентрации примесей. Количество урана, вошедшего из шихты в

кристаллы NaF:0,1 мол.%U и NaF:0,01 мол.%U при их выращивании, составило соответственно 0,012 и 0,005 мол.%. Таким образом, увеличение количества урана в шихте в 10 раз отражается лишь 2,5-кратным увеличением содержания урана в выращенных кристаллах, что говорит о насыщении матрицы NaF атомами U.

Определить концентрацию прочих легирующих добавок достоверно не удалось, однако показано, что концентрация активаторных добавок Cu, Ce и Sc в кристаллах NaF:0,3 мол.%Cu, NaF:0,1 мол.%Ce и NaF:0,5 мол.%Sc не превышала 0,005 мол.%, т. е. в десятки раз меньше, чем было заложено в шихту. Эти сведения были проверены другими методами: рентгенофлуоресцентным анализом (*А. А. Пулиным*), методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (*А. А. Пупышевым*), подтвердившими указанную оценку концентрации примесей Cu, Ce и Sc.

Полученные данные о вхождении примесей в кристаллы при их выращивании согласуются со следующими представлениями. Известно, что удельная концентрация вакансий в кристалле экспоненциально возрастает с увеличением температуры и достигает при температуре плавления $T_{пл}$ значения порядка 10^{-3} – 10^{-4} [11, 12]. Образование вакансий является следствием разрыва кристаллических связей между регулярными узлами кристаллической решетки. В том случае, если примесь входит в регулярные позиции решетки, она образует вместе с материнскими ионами сложный кластер. Этот кластер находится в узле решетки и не разрывает существующие связи, а лишь модифицирует их. В том случае, если ион примеси не может образовать подобный кластер, он нарушает близлежащие связи, а потому концентрация таких ионов не может превысить указанную выше величину 10^{-3} – 10^{-4} , поскольку такая концентрация соответствует расплавленному состоянию вещества кристалла, и такой кристалл не сможет сформироваться при выращивании из расплава. Эти доводы подтверждаются анализом спектров РОР при каналировании ионов He^+ вдоль оси $\langle 100 \rangle$. Так, для кристаллов NaF:0,1 мол.%U и NaF:0,01 мол.%U было обнаружено уменьшение интенсивности выхода обратного рассеяния в позициях, соответствующих равномерно распределённой по глубине примеси урана, что подтверждает данные работы [5] о вхождении ионов урана в регулярные позиции кристаллической структуры NaF. Для прочих примесей каналирование не наблюдалось.

По спектрам РОР при каналировании ионов He^+ вдоль оси $\langle 100 \rangle$ была проведена оценка качества кристаллической структуры (матрицы) кристаллов.

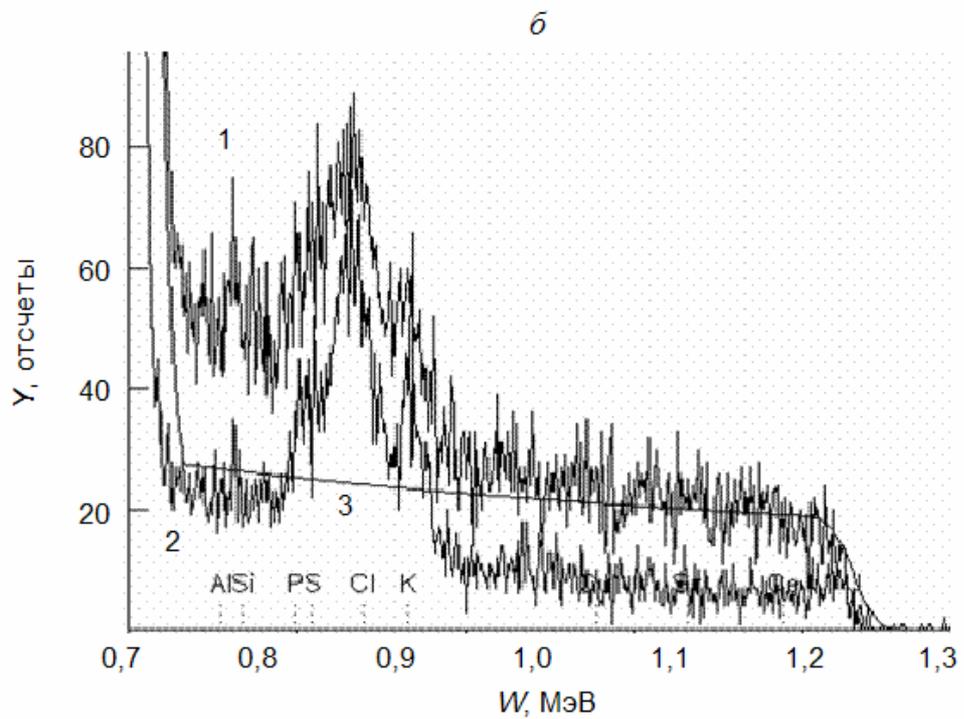
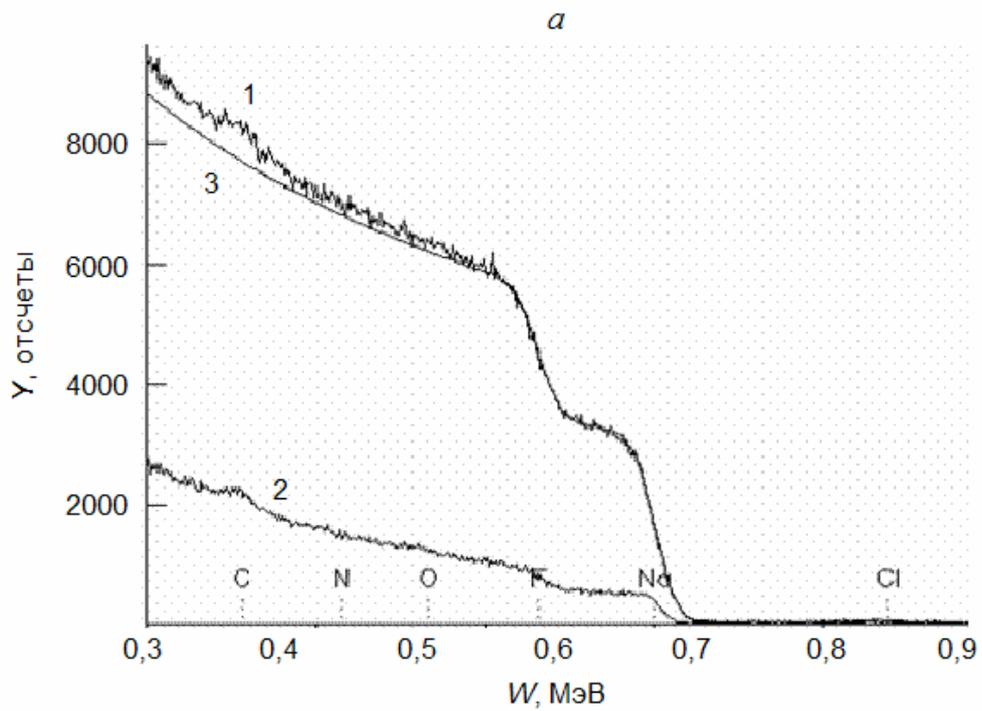


Рис. 4. Экспериментальные (1, 2) и расчетные (3) спектры РОР кристалла NaF:0,01 мол.%U при произвольной ориентации (1, 3) и ориентации каналирования ионов вдоль оси $\langle 001 \rangle$ (2); рисунки (а) и (б) отличаются масштабом горизонтальной оси

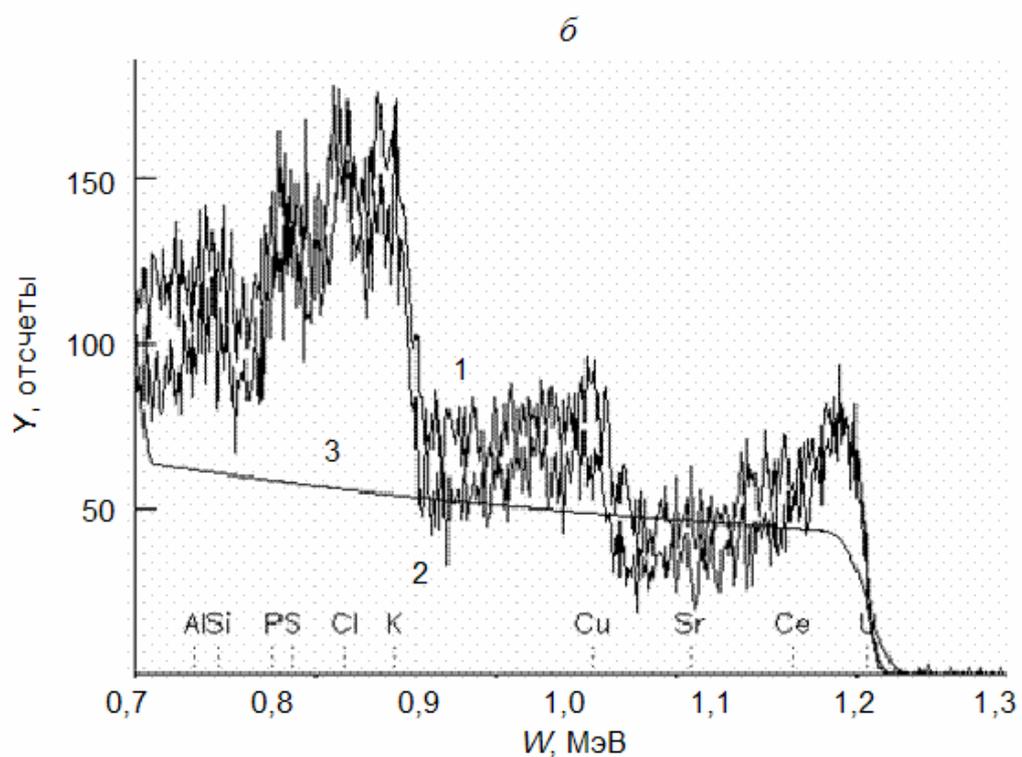
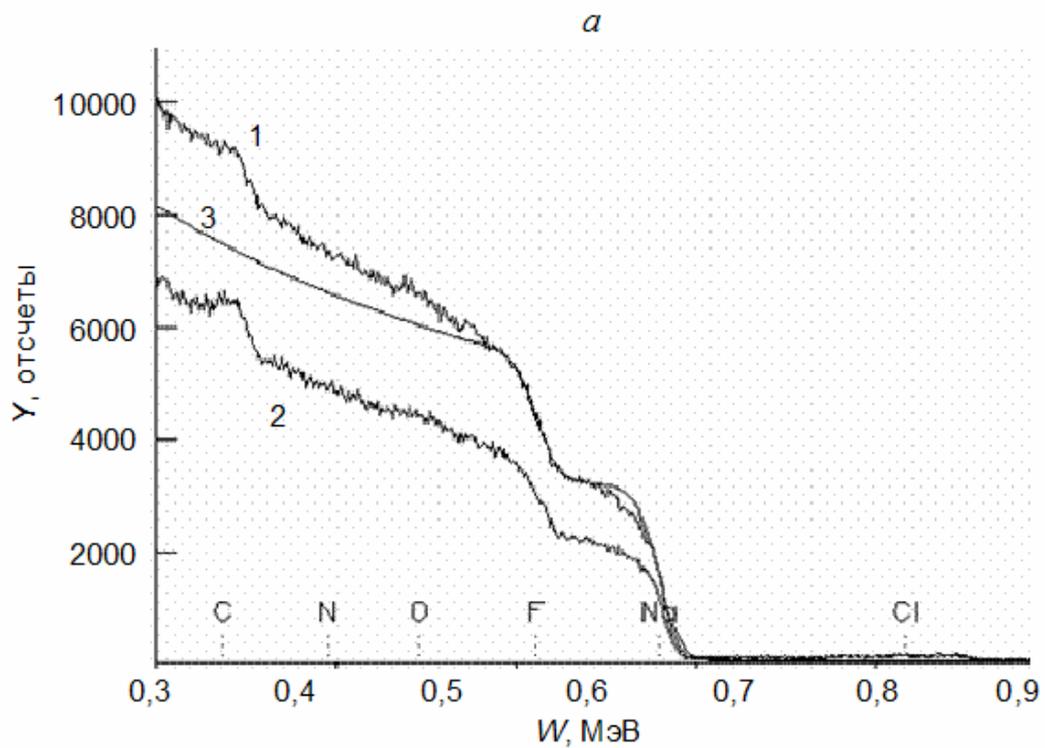


Рис. 5. Экспериментальные (1, 2) и расчетные (3) спектры POP кристалла NaF:0,1 мол.%U при произвольной ориентации (1, 3) и ориентации каналирования ионов вдоль оси $\langle 001 \rangle$ (2); рисунки (а) и (б) отличаются масштабом горизонтальной оси

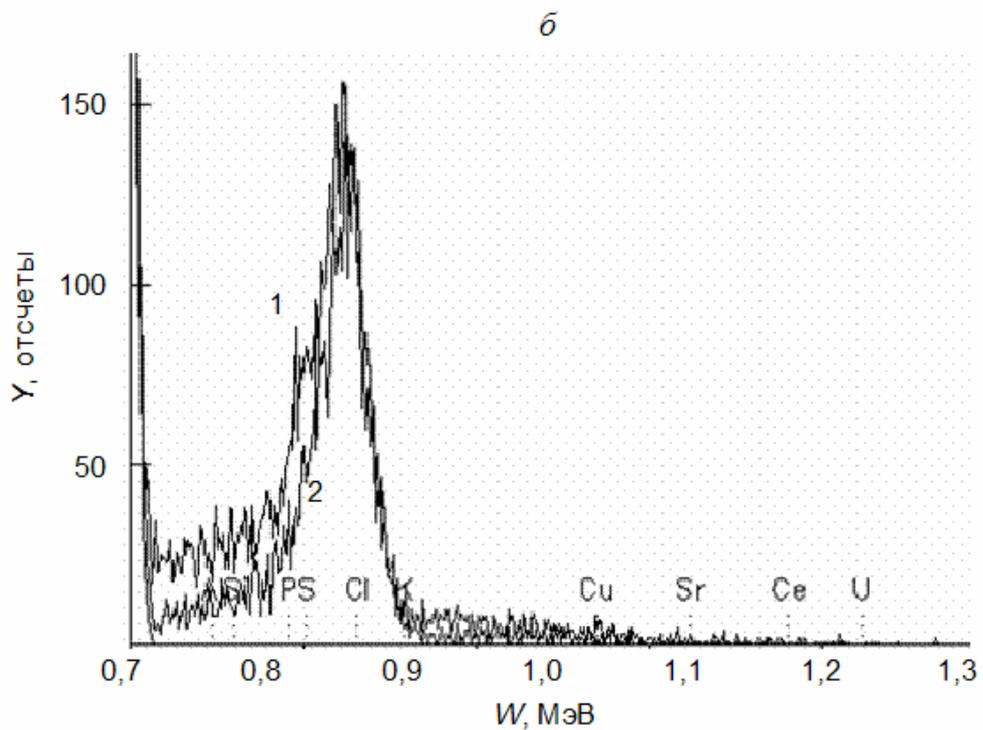
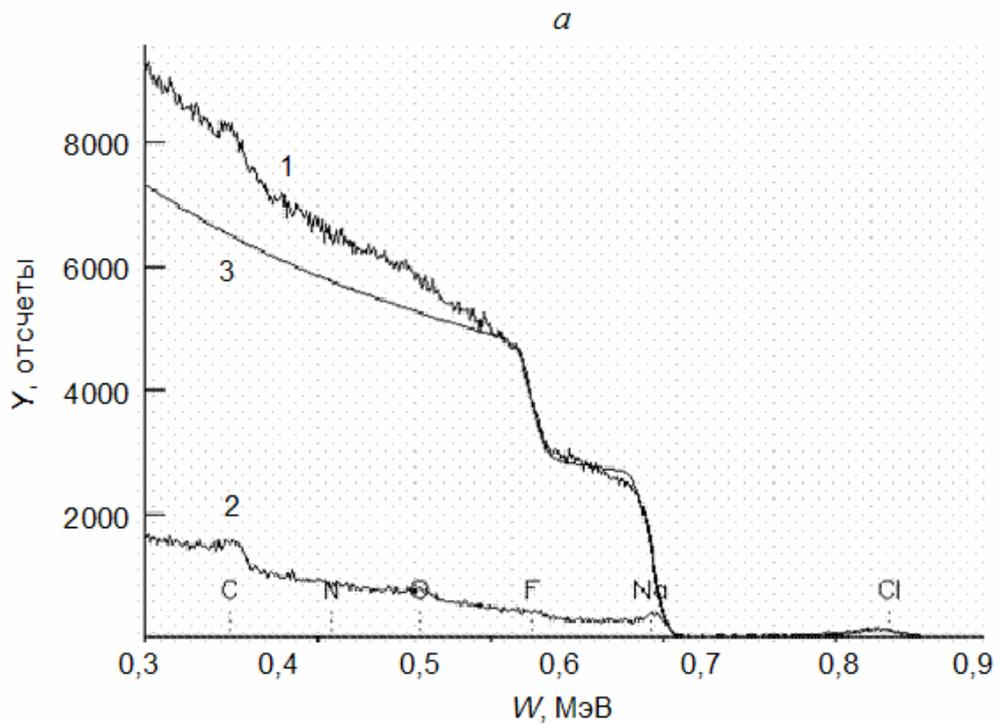


Рис. 6. Экспериментальные (1, 2) и расчетные (3) спектры РОР кристалла NaF:0,3 мол.%Cu при произвольной ориентации (1, 3) и ориентации каналирования ионов вдоль оси $\langle 001 \rangle$ (2); рисунки (а) и (б) отличаются масштабом горизонтальной оси

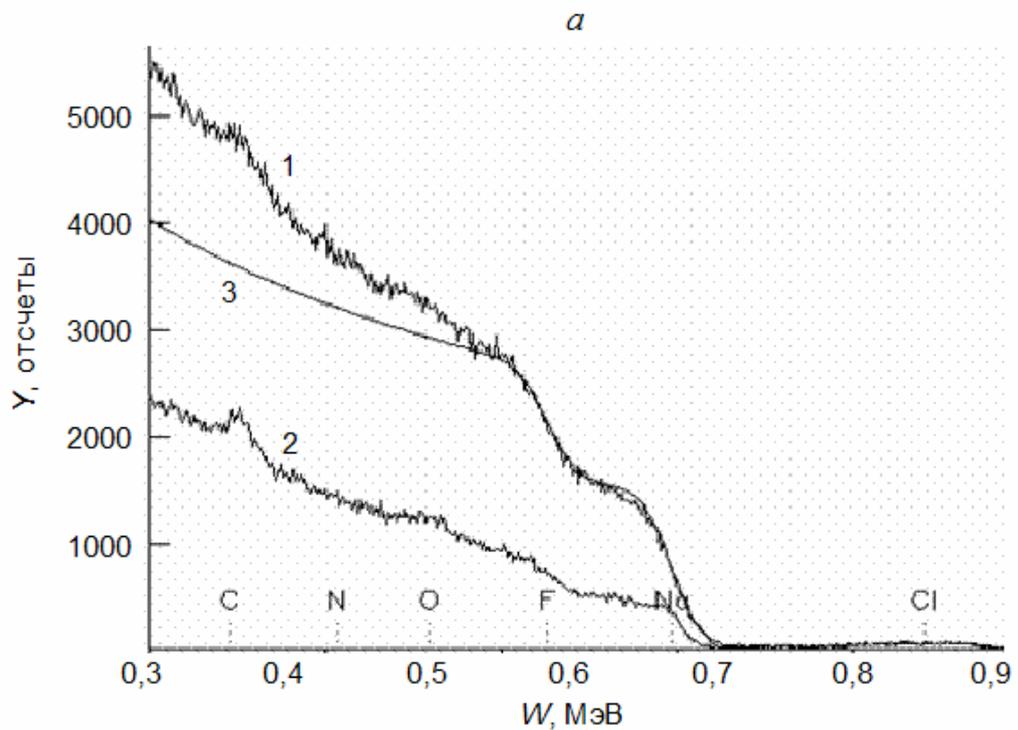


Рис. 7. Экспериментальные (1, 2) и расчетные (3) спектры РОР кристалла NaF:0,1 мол.%Ce при произвольной ориентации (1, 3) и ориентации каналирования ионов вдоль оси $\langle 001 \rangle$ (2); рисунки (а) и (б) отличаются масштабом горизонтальной оси

Учитывалось, что при ориентации образца для осевого каналирования эффект каналирования испытывают только те бомбардирующие ионы, которые проникли вглубь образца. Выход обратного рассеяния от них падает. Количество частиц, рассеянных от поверхности образца, практически не изменяется, поэтому на каналированных спектрах в позициях, соответствующих поверхностным элементам матрицы, должны быть видны

возвышения (брустверы). В реальных образцах глубинное строение может отличаться от идеальной упорядоченной структуры, в связи с чем на каналированных спектрах будут отсутствовать брустверы. У исследуемых кристаллов перед проведением измерений спектров РОР производили скол. На каналированных спектрах всех образцов со свежим сколом наблюдаются брустверы (несмотря на произвольный выбор места скола) и существенное падение выхода обратного рассеяния по всей глубине матрицы кристаллов, что говорит о высоком качестве и регулярности кристаллической структуры образцов по всей глубине.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры Экспериментальной физики Уральского государственного технического университета (Екатеринбург, Россия) проф.Шульгину Б.В., к.ф.-м.н. Иванову В.Ю., к.ф.-м.н. Черепанову А.Н. за помощь в эксперименте и полезные обсуждения.

Литература:

1. Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах (Li,Na)F:U,Me /М. М. Кидибаев. Каракол; Екатеринбург: ИГУ; УГТУ, 1999. 220 с.
2. Обратное рассеяние быстрых ионов: теория, эксперимент, практика /Э. Т. Шипатов. Ростов: Ростовский ун-т, 1988. 160 с.
3. Ионное легирование полупроводников (кремний и германий) / Дж. Мейер, Л. Эрикссон, Дж. Дэвис. Пер. с англ. под ред. канд. физ.-мат. наук В.М. Гусева М.: Мир, 1973. 296 с
4. Обработка и моделирование спектров резерфордовского обратного рассеяния: методические указания / В. Н. Багаев, А. Н. Черепанов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. 32 с.
5. Определение содержания и местоположения примесей урана и церия в кристаллах NaF / В. Н. Багаев, В. С. Куликаускас, А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин, М. М. Кидибаев //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003. №8. С. 49–51.
6. Определение вхождения примесных ионов U и Ce в кристаллы NaF методом резерфордовского обратного рассеяния / В. Н. Багаев, В. С. Куликаускас, Ф. Г. Нешов, Е. Г. Голиков, А. Н. Черепанов, Б. В. Шульгин // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ УГТУ–УПИ, 2002. Вып. 9, ч. 1. С. 52–56.
7. Определение содержания и местоположения примесных ионов в кристаллах NaF /В. Н. Багаев, В. С. Куликаускас, А. Н. Черепанов, Г. С. Денисов, Т. С. Королева, М.М. Кидибаев // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ УГТУ–УПИ, 2002. Вып. 10. С. 32–33.
8. Исследование кристаллов NaF методом резерфордовского обратного рассеяния /А. Н. Черепанов, В. Н. Багаев, В. С. Куликаускас // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2003. Вып. 12. С. 41–45.
9. Определение содержания и местоположения примесных ионов в кристаллах NaF /В. Н. Багаев, В. С. Куликаускас, А. Н. Черепанов, Г. С. Денисов, Т. С. Королева, М. М. Кидибаев // Тезисы докладов XXXII междунар. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (27–29 мая 2002 г.). Москва: МГУ, 2002. С. 140.
10. Determination of contents and position of U and Ce impurity ions in lattice of NaF scintillation single crystals / V. N. Bagaev, V. S. Kulikauskas, A. N. Tcherepanov, D. V. Raikov, G. S. Denisov, T. S. Koroleva, M. M. Kidibaev // III Ural workshop on advantaged scintillation and storage optical materials: Program and abstracts. Ekaterinburg: USTU–UPI, 2002. P. 40–41.
11. Плавление и кристаллическая структура / А. Уббелоде; пер. с англ. С. Н. Горина и А. М. Зацепина; под. ред. А. И. Кутайгородского. М.: Мир, 1969. 420 с.

Расплавленное состояние вещества / *А. Уббелоде*; пер. с англ. *В. А. Польского*; под. ред. *Ю. Н. Тарана*. М.: Мир, 1982. 375 с.