



ФИЗИКА  
ФИЗИКА  
PHYSICS

DOI 10.51885/1561-4212\_2021\_1\_67  
MFTAA 29.19

**С.А. Пазылбек<sup>1</sup>, А. Луцик<sup>2</sup>, А. Ағабек<sup>1</sup>, Д. Ескермесов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік педагогикалық университеті, Шымкент қ., Қазақстан

<sup>1</sup>E-mail: [pazylbek.sapargali@yandex.kz](mailto:pazylbek.sapargali@yandex.kz)\*

<sup>1</sup>E-mail: [akmarzhan.agabek@bk.ru](mailto:akmarzhan.agabek@bk.ru)

<sup>2</sup>Тарту университеті, Физика институты, Тарту қ., Эстония

<sup>2</sup>E-mail: [luch@fi.tartu.ee](mailto:luch@fi.tartu.ee)

<sup>3</sup>Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен қ., Қазақстан

<sup>3</sup>E-mail: [didar.eskermesov@mail.ru](mailto:didar.eskermesov@mail.ru)

## АУЫР ИОНДАРЫ БАР МЕТАЛЛ ОКСИДТЕРІНДЕ РАДИАЦИЯЛЫҚ АҚАУЛАРДЫҢ ПАЙДА БОЛУЫ

## СОЗДАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ОКСИДАХ МЕТАЛЛОВ С ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ

## RADIATION DEFECTS CREATION IN HEAVY-ION CONTAINING METAL OXIDES

**Аңдатпа.** Сәулеленген кристалдарды ~70 % балқу температурасына дейін қыздыру кезінде радиациялық индукцияланған сіңіруді, шашырауды және люминесценцияны кезең-кезеңімен күйдіру жүргізілді. Аса ауыр иондармен сәулелендірілген  $Gd_2SiO_5$  кристалында теориялық болжамдарға сәйкес дискретті солитондардың (бризерлердің) күйреуі кезінде көптеген иондардың қайта топталуы нәтижесінде пайда болатын термостабелді наноөлшемді үш өлшемді ақаулардың ықтимал эксперименттік көріністері табылды.

**Түйін сөздер:** Френкель ақаулары, дискретті бризер коллапсы,  $Gd_2SiO_5$ , иондық саулелену.

**Аннотация.** Проведен поэтапный отжиг радиационно-индуцированного поглощения, рассеяния и люминесценции при нагреве облученного кристалла до ~70 % температуры плавления. В кристалле  $Gd_2SiO_5$  облученном быстрыми тяжелыми ионами обнаружены возможные экспериментальные проявления термостабильных наноразмерных трехмерных дефектов, создаваемых, согласно теоретическим предсказаниям, перегруппировкой многих ионов-хозяев при коллапсе дискретных солитонов (бризеров).

**Ключевые слова:** пороки Френкеля, дискретный коллапс бризера,  $Gd_2SiO_5$ , ионовое излучения.

**Abstract.** The step-by-step annealing of the radiation-induced absorption, scattering and luminescence has been performed at the heating of irradiated crystals up to ~70 % of a melting point. Possible experimental manifestations of the temperature-stable nanosize 3D defects created, according to theoretical predictions, via rearrangement of many host ions at the collapse of discrete solitons (breathers) are detected in  $Gd_2SiO_5$  crystal irradiated with swift heavy ions.

**Keywords:** Frenkel defects, discrete Breezer collapse,  $Gd_2SiO_5$ , Ionic saulenization.

*Кіріспе.* Кең саңылаулы материалдарды (КСМ,  $E_g = 5 - 15$  эВ) медициналық және өнеркәсіптік мақсаттарда пайдаланылатын жылдам және тиімді сцинтилляциялық детекторлар мен селективті дозиметрлер, сынапсыз люминесцентті лампалар мен дисплейлерге және т.б. арналған спектрлік трансформаторлар ретінде қажетті қасиеттері бар практикалық қолдану үшін елеулі шектеу болып табылады. Болашақта ядролық синтездің энергетикалық реакторларын салуда конструкциялық материалдар мен реакторлық материалдардың радиациялық төзімділігін елеулі арттырмай табысқа қол жеткізуге болмайды.

Сілтілі галоидты кристалдардың көпшілігінде Френкель ақауларының (ФА) интерстициал-вакансия жұбын құру энергиясы  $E_{ФА} < E_g$  энергетикалық саңылау енінен аспайтындығы бұрыннан белгілі болды. Сондықтан ФА әмбебап соққы механизмімен қатар (ядролармен ұшатын бөлшектердің серпімді соқтығысуы) автолокализацияланған экситондардың ыдырауында немесе толық релаксацияланған өткізгіш электрондары мен валенттік кемтіктердің толық рекомбинациясында пайда болады [1-4].

Көптеген екілік және күрделі металл оксидтері үшін  $E_{ФА} > E_g$  энергетикалық теңсіздігі, ал жоғарыда аталған ФА құрудың экситонды және электронды-кемтіктік механизмі энергетикалық себептерге байланысты мүмкін емес. Соңғы жылдары Тарту физиктері мұндай оксидтерінде ФА  $E_{ФА}$ -ден асып кетпейтін энергия кезінде бөлінетін релаксацияланбаған электрондар мен кемтіктерді рекомбинациялау кезінде пайда болуы мүмкін деп болжады [5-8]. Радиацияның «орташа» тығыздығы жағдайында мұндай «ыстық» рекомбинациялардың ықтималдығы төмен, бірақ ол, мысалы, аса ауыр жоғары энергиялы иондардың жолдарында пайда болатын электронды қозудың (ЭҚ) өте жоғары тығыздығымен күрт артады.  $^{238}\text{U}$  немесе  $^{197}\text{Au} \sim 2$  ГэВ-иондарының энергиясының 99,9 %-дан астамы электрондық кіші жүйені қоздыру мен ионизациялауға, яғни ЭҚ жұмсалады [9-12].

*Зерттеу үлгісі мен әдістері.*  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  таза кристалдары сцинтилляциялық материалдар институтында (Харьков, Украина) Чохральский әдісімен өсірілді.  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  өсіру үшін бастапқы материалдар ретінде сирек кездесетін жер оксидтері  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , минималды тазалығы 4n стехиометриялық арақатынаста араласқан материалдар пайдаланылды. Диаметрі 50 мм-ге дейін және ұзындығы 150 мм Чохральский әдісі бойынша өсірілді [13].

Кристалдар аса ауыр иондармен сәулелендіру бөлме температурасында (БТ) жазықтыққа (100) перпендикуляр Дармштадттағы UNILAC GSI сызықтық үдеткішінде сәулелендірілді [14]. оптикалық жұтылу спектрлері JASCO V-660 жоғары жұтылу спектрометрмен (қос монохроматормен) 1,5-6,5 эВ аймағында және ВМР-2 вакуумдық монохроматорымен 5,0-7,7 эВ аймағында өлшенді. Фотолюминесценция бойынша негізгі эксперименттер DESY ғылыми орталығындағы (Гамбург, Германия) HASYLAB зертханасының SUPERLUMI станциясындағы СС пайдалану арқылы жүргізілді [15]. Қозу және шағылысу спектрлері кристалға түсетін синхротронды сәулеленудің (4-40 эВ) тең кванттық қарқындылығына нормаланды.

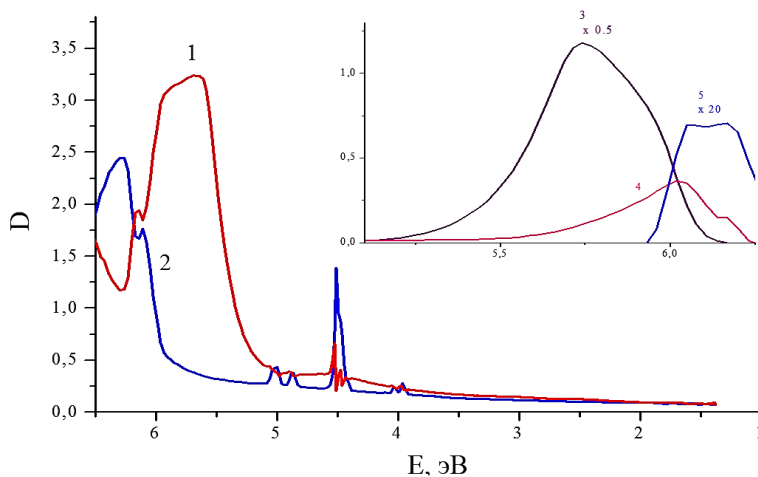
*Зерттеу нәтижелері мен талқылау.* Жоғарыда аса жоғары энергиялы иондардың,  $\text{LET} > 20$  кэВ/нм тректерінде ЭҚ аса жоғары тығыздығы кезінде «ыстық» e-h рекомбинациясының ықтималдылық шамасы күрт өсетіні атап өтілді. Аса тығыз сәулелену жағдайында ақаудың пайда болуының басқа да неғұрлым күрделі тетіктері қарастырылады. Д. Вайсбурд кең саңылаулы материалдардың сынғыш бұзылуы қуатты электрондық шоқпен сәулелендірілген кристалда жергілікті фазалық ауысуды тудыратын жоғары дыбысты соққы толқындар әсерінен болады деп ұсынды [11-17]. Бұл процесс қазір радиациялық зақымдану механизмдерінің үшінші тобы ретінде қарастырылады (соққы механизмімен және әртүрлі ЭҚ құрылымдық ақауларына ыдыраумен бірге), ол материалдарды

ауыр жоғары энергиялы иондармен сәулелендіру кезінде одан да айқын көрінеді.

Теориялық болжамдарға сәйкес, жүйенің тербеліс ангармонизміне бейім акустикалық фонндардың (яғни жоғары дыбысты тербелістер) шекті энергиясынан едәуір жоғары амплитудасы мен жиілігі бар арнайы типтегі өзіндік локализацияланған модтар – дискретті бризер немесе дискретті солитондар деп аталады [5-8]. Металдар мен қорытпалар үшін ангармонизм мен жоғары амплитудалы тербелісі бар кристалдық тордың арнайы нүктелерінде дискретті бризерлердің коллапсы қарастырылған, бұл кристалдық тордың жүздеген матрицалық атомдардан тұратын аймағын жергілікті қайта құруға әкеледі. Осындай кооперативті процестің нәтижесінде материал көлемінде үш өлшемді 3D ақаулар пайда болады, олар дислокация қозғалысы үшін стоппер ретінде қызмет етеді, осылайша материалдардың жарылуына және соңында механикалық бұзылуына әкеледі.

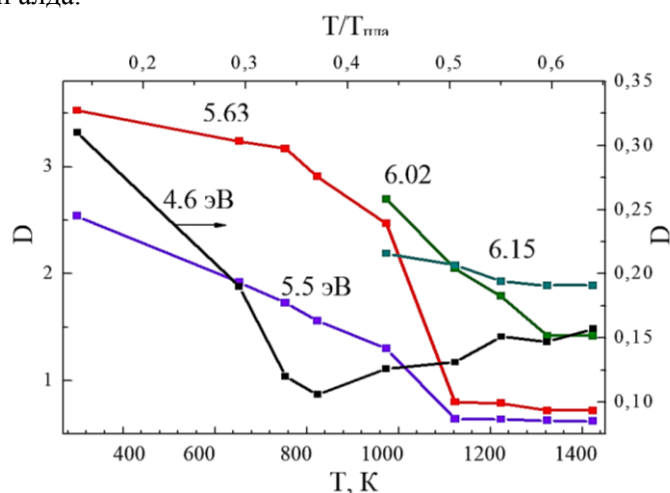
Біз кең саңылаулы материалдың бірі ретінде жоғары қуатты ауыр иондармен сәулелендірілген  $Gd_2SiO_5$  күрделі металл оксидінде 3D ақауларының пайда болуының алғашқы тәжірибелік көріністерін іздедік ( $\sim 2$  GeV,  $^{238}U$ ,  $^{197}Au$ ,  $\sim 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>).  $Gd_2SiO_5$  монокристалының жылтыратылған пластиналары үшін иондық сәулеленуден туындаған оптикалық жұтылу спектрлері, сондай-ақ алдын ала сәулелендірілген үлгіні әртүрлі температураға дейін, әсіресе құрғақ атмосферада сатылы қыздыру кезіндегі жұтылу спектрлері зерттелді.

Екі тізбектелген қыздырудың арасында өтетін оптикалық жұтылу спектрлері, сондай-ақ белгіленген спектрлік аймақта өлшенетін оптикалық жұтылудың тәуелділігі 1 және 2-суреттерде келтірілген. Эксперименттік деректерді талдау кезінде кейбір ақаулар (негізінен F-тобынан шыққан Френкельдің қарапайым ақаулары) иондық өткізгіштік әлі әлсіз болған кезде және электронды-кемтіктік процестері маңызды рөл атқарған кезде балқу температурасының жартысынан аспайтын температура аймағында ( $T_{балқу} \sim 2223$  K) жойылады деген қорытындыға келуге болады.



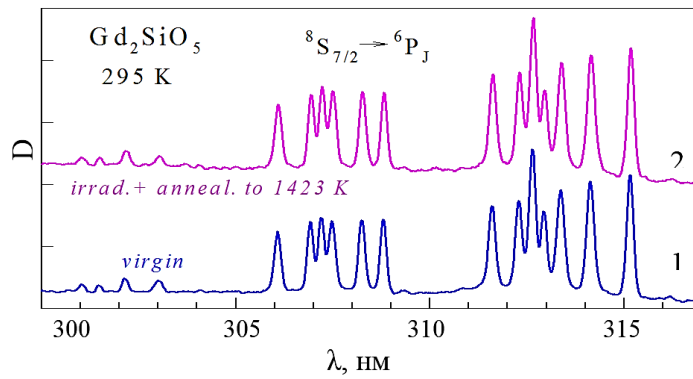
**1-сурет.** Алдын ала сәулеленген  $Gd_2SiO_5$  кристалдың аралық қыздыруына байланысты жұтылған сәулеленудің азаю спектрлері (2,04 ГэВ,  $10^{12}$  Au/cm<sup>2</sup>, 300 K):  
1 – бөлме температурасынан 753 K дейін; 2 – 823→973 K; 3 – 973→1123 K;  
4 – 1223→1323 K ; 5 – 1323→1423 K

Біздің жағдайымызда мүмкін болатын максималды температураға дейін қыздырғаннан кейін радиацияның әсерінен пайда болған қалдық оптикалық жұтылу тіркелетініне күмән жоқ. Қалған жойылмаған үлес әсіресе спектрдің жоғары энергетикалық аймағында үлкен. Егер спектр аймағында 6,4 эВ-қа дейін өлшеулер жарықтың шашырау деңгейі төмен қос монохроматор арқылы жүргізілсе, онда вакуумдық ультракүлгін аймағында біз 7,5 эВ-тан жоғары оптикалық жұтылуды өлшеуге мүмкіндік бермейтін жалғыз монохроматор арқылы ғана жұмыс істеуге мүмкіндік алдық. Сондықтан ауыр алтын иондарымен сәулелендіру кезінде үш өлшемді құрылымдық ақаулардың пайда болуын біз  $Gd_2SiO_5$  қалдық оптикалық жұтылумен байланыстырамыз. Бұл процестерді егжей-тегжейлі және мұқият зерттеу әлі алда.

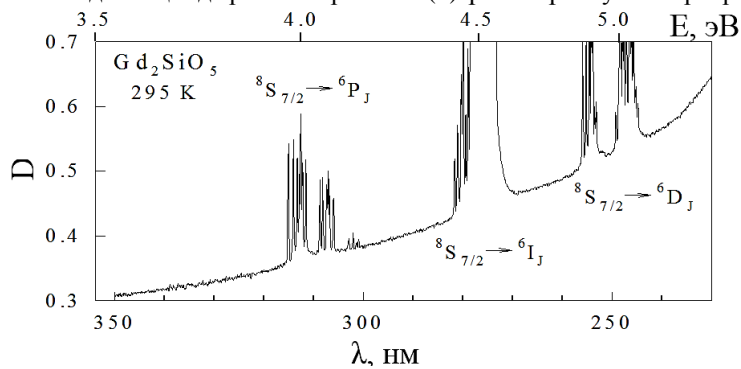


**2-сурет.** Көрсетіліп бекітілген спектрдің аймағындағы оптикалық жұтылу шамасының аралық қыздыру температурасынан тәуелділігі

Металдар мен қорытпаларға арналған нәтижелерге сәйкес [8] бризерлердің коллапсы кезінде пайда болған 3D ақаулары жоғары жылу тұрақтылығына ие, олар балқыту алдындағы температураға дейін толығымен жойылмайды және жарықтың шашырауын күрт арттырады. 3, 4-суреттерде «таза»  $Gd_2SiO_5$  монокристалы және Дармштаттағы ауыр иондар үдеткішінде ( $2,04 \text{ ГэВ}$ ,  $10^{12} \text{ Au/cm}^2$ ) бөлме температурасында алдын ала сәулеленген үлгі үшін оптикалық жұтылу спектрі (дәлірек айтқанда, экстинкция, жарықтың шашырау процесін қоса алғанда) салыстырылады. Спектрлер JASCO V-660 спектрофотометрінде  $0,1 \text{ нм}$  ажыратымдылығымен және  $0,025 \text{ нм}$  қадамымен бөлме температурасында қос монохроматорды пайдалана отырып өлшенген. Сәулелендірілген  $5 \times 5 \times 0,4 \text{ мм}^3$  өлшемді үлгі қосымша  $1423 \text{ К}$  температураға дейін қыздырылды, ол цилиндрлік иондық тректердің шеткері аймағында пайда болатын Френкельдің қарапайым ақауларының жойылуын қамтамасыз етеді, ал болжамды 3D ақаулары сақталуы керек болатын.  $300\text{-}313 \text{ нм}$  (3-сурет) кезінде жұтылудың әлсіз сызықтары  $Gd^{3+}$  ионындағы  $^8S_{7/2}$  негізгі күйінен  $^6P_7$  қозған күйге  $f-f$  ауысуларына сәйкес келеді.



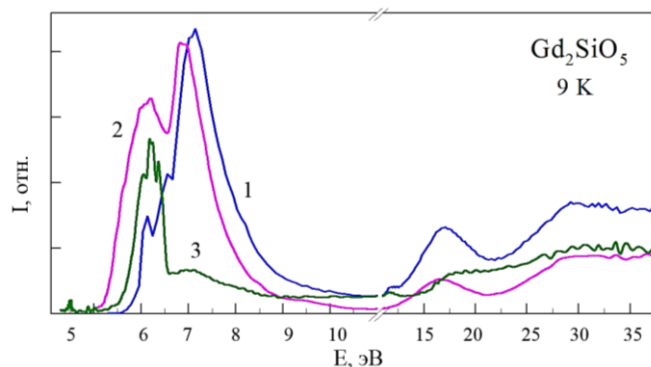
**3-сурет.** 295 К-де өлшенген сәулеленбеген  $Gd_2SiO_5$  (1) және  $^{197}Au$  ( $2,04 \text{ ГэВ}$ ,  $10^{12} \text{ Au/cm}^2$ , 300 К) иондармен алдын ала сәулелендіріліп 1423 К дейін қыздырылған кристалл (2) үшін жұтылу спектрлері



**4-сурет.** 295 К-де өлшенген  $^{197}Au$  ( $2,04 \text{ ГэВ}$ ,  $10^{12} \text{ Au/cm}^2$ , 300 К) иондармен алдын ала сәулелендіріліп 1423 К дейін қыздырылған  $Gd_2SiO_5$  кристалының жұтылу спектрлері

Сәулелендірілген үлгідегі 3D ақауларының болуы осы спектрлік аймақта іргелі жұтылудан алыс, шашыраңқы жарықтың фонын аздап арттырады. Алайда,  $8s_{7/2}$  қысқа толқындық аймақта жағдай күрт өзгереді  $Gd^{3+}$  ионындағы  $8S_{7/2} \rightarrow 6I_j$  мен  $8S_{7/2} \rightarrow 6D_j$  ауысулар (4-сурет) – қос монохроматор арқылы өлшегеннің өзінде шашыраңқы жарықтың күрт өсуі, біздің ойымызша, көлемді құрылымдық бұзылулардың жарықтың шашырау орталықтары болып табылатын 3D ақауларының болуын көрсетеді.

Іргелі жұтылудың шетіне жақын ( $E_g \approx 8,2 \text{ эВ}$ ) радиациялық ақаулардың жұтылуы болуын (5-сурет) келесі түрде түсіндіруге болады, яғни 4,95 эВ  $Gd^{3+}$ -иондарының типтік жарқырауы тиімділігінің күрт өсуі сәулеленбеген  $Gd_2SiO_5$  үлгісімен салыстырғанда үлкен энергияға қарай  $\sim 1 \text{ эВ}$ -қа жылжиды, бұған ұқсас өсу  $\sim 6 \text{ эВ}$  кезінде орын алады. Қоздырғыш фотондардың энергиясы ақаулар арқылы жұтылып  $Gd^{3+}$  ионына беріледі.



**5-сурет.**  $Gd_2SiO_5$  кристалын 9К кезінде 3,95 (1 мен 2) және 2,6 эВ (3) жарқырауы үшін қоздыру спектрі: сәулелендірілмеген (1 мен 3) және Дармштатта алтын ионымен сәулелендірілген (2,04 ГэВ,  $10^{12}$  Аи/см<sup>2</sup>, 300 К). 2 қисығы 1,5 есеге үлкейтілген

*Қорытынды.* Кең саңылаулы материалдарда ФА құрылу механизмі ретінде  $E_{ФА} > E_g$  бар релаксацияланбаған тасымалдаушылардың «ыстық» рекомбинациясын қарастыру айтылғаннан кейін, мұндай ақау түзілу механизмінің мүмкін әлсірету/басу әдісі туралы идея да айтылды. [163, 164] еңбектерінде еркін атомдар үшін Франк-Герц эффектiсiнiң [26, 27] қатты денедегі аналогы болатын ЭҚ көбею механизмдерінің бірін пайдалану есебінен ыстық  $e-h$  рекомбинациясы нәтижесінде ФА құрылуын «люминесценттік қорғаныс» деп атау ұсынылды.  $E_g$ -ден едәуір жоғары энергиясы бар қоздырғыш фотондар тудыратын ыстық өткізгіш электрондар өзінің артық энергиясының бір бөлігін люминесцентті қоспалар орталықтарын тікелей қоздыруға жұмсай алады, олардың негізгі және қозған деңгейлерінің бірі энергиялық саңылаудың ішінде болады.

Мұндай процесс пен өткізгіштік «суыған» электрондардың кемтікпен рекомбинациясынан кейін бөлініп шығатын энергия ФА жұбын құруға жетпейді. Осылайша,  $E_{ФА} > E_g$  бар материалдың радиациялық тұрақтылығы энергияны диссипациялаудың сәуле шығарусыз каналы (құрылымдық ақауларды құру) мен қозған қоспалық ион негізгі күйге өтіп, қоспалық люминесценцияға тән квантын шығарған кезде пайда болатын сәуле шығару каналымен бәсекелестігі есебінен көтерілуі мүмкін.

Алайда «люминесцентной қорғау» іске асыру үшін бірқатар шектеулер болады. Біріншіден, мұндай процестер  $E_{ФА}$  мәні  $E_g$ -ден айтарлықтай аспаса ғана мүмкін болады,  $E_g$  ретті шамадан тыс энергиясы бар ыстық өткізгіштік электрон бәсекелес Оже процестерге қатысады. Екіншіден, эффектiнiң айтарлықтай мәні үшін жоғары легирленген материалдарды пайдалану қажет. Қоспалық иондардың концентрациясының жоғарылауы кезінде екі кеңістікке жақын қоспалық иондардың, сондай-ақ неғұрлым күрделі қоспалық орталықтардың жұптасқан орталықтарын қалыптастыру мүмкіндігін ескеру қажет.

Айта кету керек, жұптасқан қоспалар орталықтары, әсіресе (таза статистикалық қарастырудан едәуір үлкен ықтималдылықпен) коваленттіліктің жоғары үлесі бар материалдарда тиімді пайда болады. Олар ыстық (релаксацияланбаған) валентті кемтіктер үшін тиімді қармауыш бола алады, осылайша «ыстық» электронды-кемтіктік рекомбинациясының есебінен иондық тректердің шетінде Френкель ақауларының пайда болуына ықпал етеді.

1. Ch. Lushchik and A. Lushchik, Decay of Electronic Excitations with Defect Formation in Solids (Nauka, Moscow, 1989).
2. K.S. Song and R.T. Williams, Self-Trapped Excitons, second ed. (Springer, Berlin, 1996).
3. Ch. Lushchik and B. Lushchik, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 56, 201 (1992).
4. A. Lushchik, I. Kudryavtseva, Ch. Lushchik, E. Vasil'chenko, M. Kirm, and I. Martinson, Phys. Rev. B 52, 10069 (1995).
5. A.J. Sievers and S. Takedo, Phys. Rev. Lett. 61, 970 (1988).
6. M. Haas, V. Hizhnyakov, A. Shelkan, M. Klopov, and A.J. Sievers, Phys. Rev. B 84, 144303 (2011).
7. H. Guo, M. Zhang, J. Han, H. Zhang, and N. Song, Physica B 407, 2262 (2012).
8. V.E. Zakharov and E.A. Kuznetsov, Phys. Usp. 55(6), 535 (2012) [Usp. Fiz. Nauk 55, 569 (2012)].
9. M. Toulemonde, S. Bouffard, and F. Studer, Nucl. Instrum. Methods B 91, 108 (1994).
10. K. Schwartz, A. E. Volkov, M. V. Sorokin, R. Neumann, and C. Trautmann, Phys. Rev. 82, 144116 (2010).
11. V.A. Skuratov, S.J. Zinkle, A.E. Efimov, and K. Havancsak, Nucl. Instrum. Methods B 203, 136 (2003).
12. A. Lushchik, T. Kaärner, Ch. Lushchik, K. Schwartz, F. Savikhin, E. Shablonin, A. Shugai, and E. Vasil'chenko, Nucl. Instrum. Methods B 286, 200 (2012).
13. V. Bondar, B. Grinyov, K. Katrunov, L. Lisetski, L. Nagornayaa, V. Ryzhikov, V. Spasov, N. Starzhinskiy, and G. Tamulaitis, Nucl. Instrum. Methods A 537, 215 (2005).
14. K. Schwartz, G. Wirth, C. Trautmann, and T. Steckenreiter, Phys. Rev. B 56, 10711 (1997).
15. G. Zimmerer, Radiat. Meas. 42, 859 (2007). [26] B. Henderson and E. Wertz, Defects in the A
16. D.I. Vaisburd and I. N. Balychev, Sov. Phys. JETP 15, 380 (1972).
17. D.I. Vaisburd, B.N. Semin, E.G. Tavanov, S.M. Matlis, I.N. Balychev, and G.I. Gering, Solid State High Energy Electronics (Nauka, Novosibirsk, 1982).
18. D.I. Vaisburd and K. E. Evdokimov, Phys. Status Solidi C 2, 216 (2005).