

УДК 537.533.2: 548.4

## ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА ОКСИДА КРЕМНИЯ

Р.Ф. БАЙБЕКОВ, д. с.-х. н.; С.Л. БЕЛОПУХОВ, д. с.-х. н.; КЛИНОВ Ф. М \*

(Кафедра почвоведения, кафедра физической и коллоидной химии)

**Показана возможность применения метода экзoeлектронной эмиссии, термолюминесценции и ИК-спектроскопии для изучения поверхности почвообразующих кристаллов, степеней окисления атомов и кинетики массопереноса примесных химических элементов из кристалла на его поверхность. В исследованных образцах оксида кремния под действием рентгеновского и  $\gamma$ -излучения наблюдаются электронные процессы (генерация и рекомбинация электронно-дырочных пар, захват носителей на ловушки с образованием центров окраски), а также осуществляется радиационно-стимулированная диффузия примесных ионов щелочных металлов, что приводит к изменению энергетического состояния центров эмиссии и рекомбинации.**

При воздействии на горные породы и минералы градиента температур, разных видов электромагнитных излучений наибольшее влияние испытывает поверхность кристаллов вследствие возникновения периодического сжатия, растяжения и внутреннего трения. Обладая разными коэффициентами объемного и линейного расширения, которые зависят от анизотропии кристаллов, кристаллы деформируются в различной степени. Это приводит к изменению их кристаллической структуры, реакционной способности поверхности за счет изменения потенциала поверхности, массопереноса ионов к поверхности кристалла и возможности замещения их на растворенные в почвенном растворе катионы кальция, магния, натрия, калия, микроэлементов, анионы. Кроме того, электромагнитное излучение изменяет термостабильность парамагнитных центров в кристаллах, например, в оксиде кремния и кварцевых стеклах при поглощении определенной дозы

$\gamma$ -излучения [5-7]. Такое явление возникает и в поверхностных разупорядоченных слоях кристалла. При этом радиационное преобразование электронно-дырочных центров в поверхностных слоях имеет особенности в связи с близостью границы раздела фаз и различиями в химическом составе. Изменение состояния активных центров в приповерхностных слоях кристаллов возможно контролировать методом экзoeлектронной и ИК-спектроскопии, люминесценции.

### Объекты и методы исследования

В настоящей работе изучены процессы термостимулированной экзoeлектронной эмиссии (ТСЭЭ) и люминесценции (ТСЛ) в зависимости от наличия дефектов собственного и примесного происхождения, радиационно-стимулированного массопереноса примесей из кристалла на его поверхность. В качестве объекта исследования использовали образцы X-среза отдель-

\* Уральский государственный политехнический университет имени С.М. Кирова.

ного монокристалла кварца с ярко выраженным секториальным строением. Образцы кварца подвергались воздействию рентгеновского излучения дозами до 26 Кл/г, испытания образцов проводили в соответствии с ранее разработанной методикой [11].

### Результаты и их обсуждение

При исследовании термолюминесценции и экзоэмиссии возбужденных образцов показано различное действие больших и малых доз на состояние центров захвата, локализованных в поверхностных слоях (ТСЭЭ) и объеме кристалла (ТСЛ). На рис. 1 и 2 приведены кривые ТСЭЭ, а на рис. 3 и 4 ТСЛ образцов из секторов роста  $\langle \gamma \rangle$  и  $\langle -x \rangle$ , термообесцвеченных после у-облучения и возбужденных рентгеновским излучением дозами 0,078 и 0,78 Кл/г. При дозе 0,078 Кл/г образцы из разных секторов роста имеют температурный максимум ТСЛ и ТСЭЭ вблизи 593 К. Для образцов сектора  $\langle \gamma \rangle$  светосумма указанных максимумов имеет большую величину вследствие по-

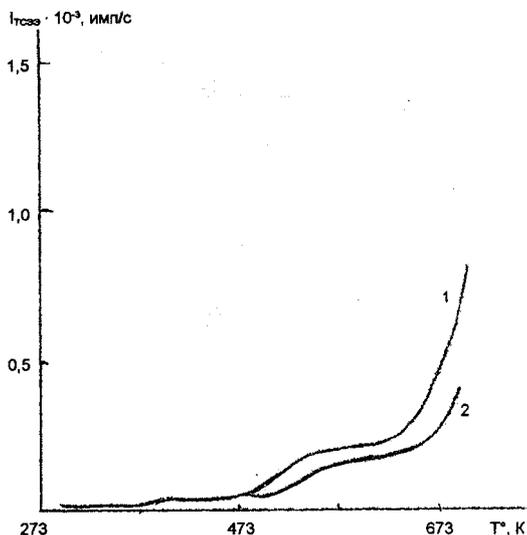


Рис. 1. Зависимость ТСЭЭ X-среза кварца после рентгеновского облучения при дозе 0,078 Кл/г; 1 — сектор роста  $\langle \gamma \rangle$ , 2 — сектор роста  $\langle -x \rangle$

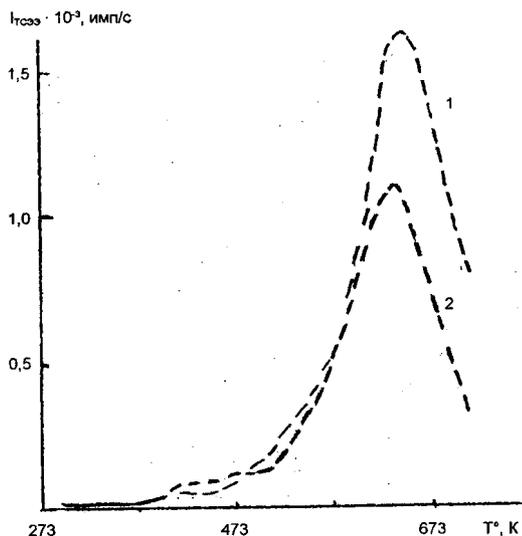


Рис. 2. Зависимость ТСЭЭ X-среза кварца после рентгеновского облучения при дозе 0,78 Кл/г; 1 — сектор роста  $\langle \gamma \rangle$ , 2 — сектор роста  $\langle -x \rangle$

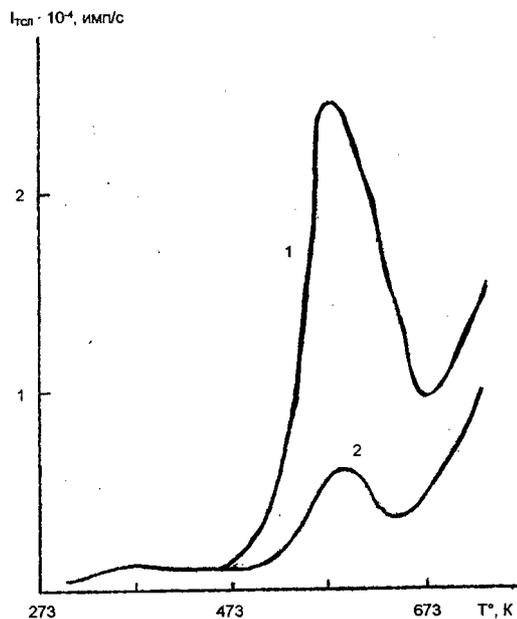


Рис. 3. Зависимость ТСЛ X-среза кварца после рентгеновского облучения при дозе 0,078 Кл/г; 1 — сектор роста  $\langle \gamma \rangle$ , 2 — сектор роста  $\langle -x \rangle$ .

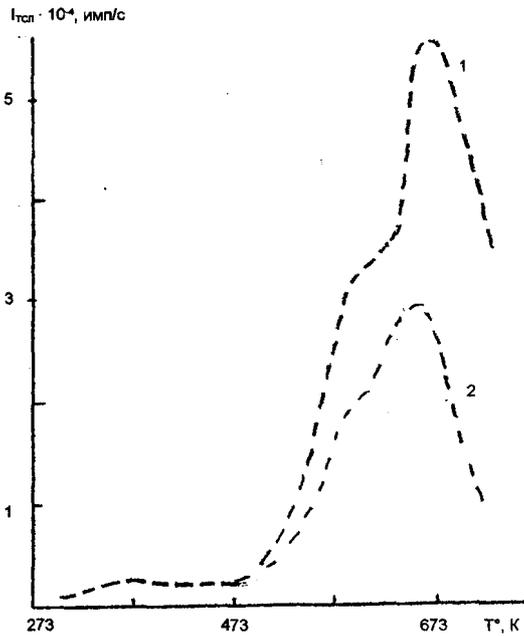


Рис. 4. Зависимость ТСЛ X-среза кварца после рентгеновского облучения при дозе 0,78 Кл/г; 1 — сектор роста  $\langle \Gamma \rangle$ , 2 — сектор роста  $\langle -x \rangle$ .

вышенной концентрации центров захвата.

Изменение формы и сдвиг температурного положения максимумов на кривых ТСЭЭ и ТСЛ (см. рис. 3 и 4) проявляется при дозе 0,78 Кл/г. Это выражается в появлении дополнительных пиков ТСЭЭ (при  $T = 698$  К и  $T = 683$  К) и ТСЛ (при  $T = 698$  К и  $T = 673$  К). Перегиб в области  $T = 593$  К сохраняется, однако наблюдается появление пиков ТСЛ при более высоких температурах (673 и 698 К). Это позволяет характеризовать область доз облучения 0,780 Кл/г как критическую, где начинается значительное изменение термостабильности глубоких центров захвата, которые и определяют процессы ТСЭЭ и ТСЛ. При дозах выше 1,6 Кл/г наблюдается один высокотемпературный пик как в ТСЭЭ, так и в ТСЛ.

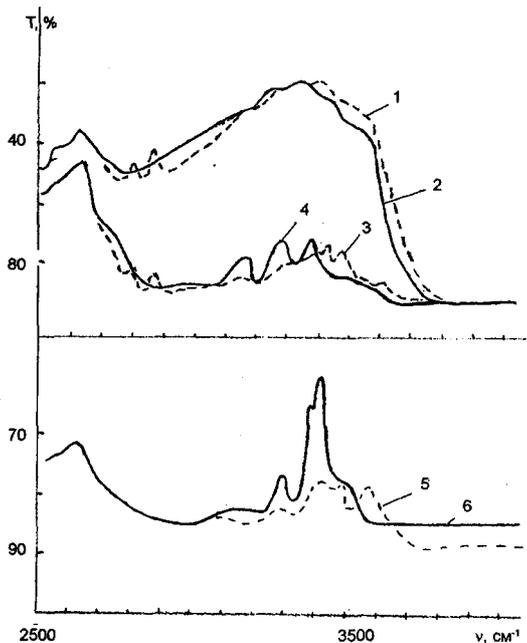
Проведенные испытания показывают, что термическая устойчивость центров экзоэмиссии и люминесценции зависит от степени разупорядоченности кристаллической решетки, концентрации центров дымчатой окраски (центров рекомбинации), а также от конкретных условий возбуждения кристаллов.

При исследовании объемных центров окраски и парамагнитного поглощения в кристаллах кварца ранее было показано, что воздействие ионизирующим излучением приводит к радиационно-стимулированной диффузии примесных ионов щелочных металлов [2, 3, 7-9]. Данное явление играет существенную роль в кинетике радиационного окрашивания кварца и стабилизации электронно-дырочных центров захвата, влияет на экзоэмиссионные параметры кристалла. Ионы щелочных металлов-компенсаторов координируются вблизи ионных комплексов —  $[AlOif^-]$ , теряющих при облучении электрон. Изменение заряда в какой-либо области кристаллической подрешетки способствует миграции подвижных катионов  $Li^+$  и  $Na^+$  вследствие наличия открытой структуры с пустотами, соединенными между собой каналами диаметром около 0,2 нм [2, 4].

Расчетная величина потенциального барьера, преодолеваемого ионами щелочных металлов при диффузии, составляет величину  $E_a \sim 0,05$  эВ [4]. Измерения радиационно-стимулированной проводимости в направлении  $[0001]$  кристаллов кварца при рентгеновском и у-облучении дают значение энергии активации ( $E_a$ ) миграции ионов щелочных металлов порядка 0,14 эВ [9]. Для порошкообразного кристаллического кварца, окрашенного рентгеновским облучением, при  $T = 300-433$  К энергия активации составляет  $E_a \sim 0,042$  эВ. При температурах выше 433 К эта величина возрастает в 2,5 раза и составляет  $E_a \sim 0,11$  эВ, что хорошо кор-

релирует с результатами других исследователей [4, 10]. Следовательно, величина удельной поверхности кварца в незначительной степени влияет на процессы миграции, трансформации ионов щелочных металлов и на перестройку электронно-дырочных центров в объеме кристалла при действии ионизирующего излучения.

Радиационно-стимулированную миграцию ионов-компенсаторов характеризовали по изменению ИК-спектров, облученных у-лучами, образцов кварца (рис. 5). Ионизирующее излучение приводит к перераспределению в спектре интенсивностей полос гидроксильных групп различного типа: снижению максимумов полос поглощения при 3490 и 3530  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к группировкам  $\text{OH}(\text{AZ}/\text{Li})$ , возрастанию по-



**Рис. 5.** ИК-спектры Х-среза кварца при  $T = 300\text{K}$ . 1,2 — отрицательная тригональная призма  $\langle -x \rangle$ ; 3,4 — отрицательный ромбоэдр  $\langle -r \rangle$ ; 5, 6 — пинакоид  $\langle c \rangle$ .

1, 3, 5 — до облучения, 2, 4, 6 — после облучения гамма-излучением дозой 0,26 Кл/г.

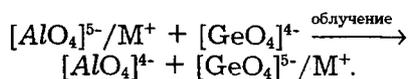
лос 3320 и 3385  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к  $\text{OH}(\text{A1})$ -центрам. Эти закономерности характерны для всех исследованных образцов и особенно проявляются у образцов кварца из пирамиды роста пинакоида  $\langle c \rangle$ . ИК-спектры образцов кварца, вырезанных из пирамиды роста отрицательной тригональной призмы  $\langle -x \rangle$ , имеют в области 3400  $\text{см}^{-1}$  широкую диффузную полосу, связанную с наличием молекулярной воды, а полосы поглощения при  $\nu < 3196 \text{ см}^{-1}$  относятся к обертонам колебаний кристаллической решетки [10].

Экспериментальные данные показывают, что в исследованных образцах оксида кремния под действием рентгеновского и у-излучения наблюдаются электронные процессы (генерация и рекомбинация электронно-дырочных пар, захват носителей на ловушки с образованием центров окраски), а также осуществляется радиационно-стимулированная диффузия примесных ионов щелочных металлов-компенсаторов от AZ-центров, что приводит к изменению энергетического состояния центров эмиссии и рекомбинации. При переходе ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  от дырочных AZ-центров наблюдается увеличение интенсивности ИК-полос поглощения  $\text{OH}(\text{A}^{\wedge})$ -центров, что может быть частично связано и с процессом превращения  $\text{A}^{\wedge}/\text{M}^+$ -центров в  $\text{A1}/\text{H}^+$ -центры [9]. Ранее отмечалось, что при дозах гамма-облучения 0,26 Кл/г количество смещенных атомов водорода в кварце должно быть менее  $10^{12} \text{ см}^{-3}$  [4]. Поскольку энергия  $\text{OH}$ -связи имеет значение около 4,5 эВ [4], то энергия связи ионов щелочных металлов  $\text{M}^+/\text{A1}^{3+}$  имеет величину  $\sim 1,24 \text{ эВ}$  [10]. Следовательно, энергия связи иона водорода с кислородными дефектами при радиационном возбуждении больше, чем ионов щелочных металлов. Таким образом, при радиационном воздействии преимущественно идет рекомбинация непрерывно генерируемых стационарных дырок с электронами, а

радиационно-стимулированный массоперенос ионов водорода в кварце затруднен, и центры дымчатой окраски на алюминиево-кислородных дефектах при комнатной температуре практически не образуются.

Число измененных под облучением ионов  $\text{OH}^-$  в исследуемых образцах по данным ИК-спектроскопии значительно превышает предсказываемую величину  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах обусловлены преимущественно миграцией ионов щелочных металлов, а процесс преобразования  $\text{Al}^+/\text{M}^+$ -центров в  $\text{Al}^-/\text{H}^+$ -центры не является доминирующим при радиационном окрашивании секторов  $\langle -x \rangle$  и  $\langle z \rangle$ .

Изучение преобразования локальных центров по результатам оптических парамагнитных спектров проведено на примере кварца с примесью  $\text{Al}$ ,  $\text{Ge}$  и щелочных металлов [4, 6, 7]. Ионизирующее излучение способствует ионизации комплекса  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  с образованием дырочного парамагнитного дефекта, являющегося центром дымчатой окраски. Различного рода электронные  $\text{Ge}$ -ловушки захватывают «выбитый» электрон, а ионы щелочных металлов диффундируют от  $\text{AZ}$ -центра к электронной ловушке и могут быть представлены следующей реакцией:



После облучения стабилизируются электронные и дырочные центры в зависимости от величины поглощенной дозы и присутствия иона-компенсатора возле соответствующих центров. Перестройка локальных центров может происходить при участии собственных дефектов. Это имеет особое значение для эффекта ТСЭЭ, поскольку в приповерхностных слоях концентрация собственных дефектов выше по сравнению с объемом из-за различия об-

работки поверхности, приводящей к структурным нарушениям. Облучение способствует переносу примесных ионов-компенсаторов от дырочных к электронным центрам, что, вероятно, приводит к их перераспределению между мелкими примесными и глубокими электронными центрами непримесной природы [4]. Аналогичные закономерности выявлены для кварцевых стекол с парамагнитными центрами типа  $E'$  ( $\text{Al}$ ) [5].

## Выводы

Результаты исследований свидетельствуют о том, что процесс радиационно-стимулированного массопереноса примесей в кристаллах оксида кремния определяет энергетическое состояние центров экзоэмиссии. Сложный вид кривых ТСЭЭ  $\alpha$ -кварца показывает, что в зависимости от примесного состава кристалла один тип точечного дефекта (предцентра) может создать в поверхностном слое целый набор центров экзоэмиссии, обладающих различной термостабильностью. Степень искажения кристаллической решетки кварца на миграцию примесей отражается в формировании экзоэмиссионной активности и форме термоспектра экзоэмиссии кварца. Следовательно, разупорядоченность структуры кристаллической решетки является одним из факторов, определяющим соотношение концентраций между глубокими и мелкими экзоэмиссионно-активными центрами, образованными одним типом дефектов. Критические дозы, определенные по дозовым зависимостям для перестройки центров ТСЭЭ в приповерхностных слоях кварца, составляют 0,078 и 0,26 Кл/г в случае  $\gamma$ - и рентгеновского возбуждения соответственно. Обнаруженный эффект радиационной перестройки ближнего окружения экзоэмиссионно-активных дефектов под действием излучения характерен для приповерхностной области, которая оказывает влияние на состав и свойства кремнийсодержащих минералов почвы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Балицкий В.С., Лисицына Е.Е.* Синтетические аналоги и имитация природных драгоценных камней. М., 1961. —
2. *Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф.* Кристаллическая структура минералов. М., 1967. —
3. *Осипова Л.П., Ивашкин Ю.А.* Влияние аморфизации на термоустойчивость радиационных центров окраски в кварце // Изв. вузов. Физика, 1980. №4. С. 109-112. —
4. Особенности радиационно-стимулированной диффузии в процессе окрашивания кварца при различных температурах / Самойлович М.И., Комарова Л.М., Крейскоп В.Н. и др. // Кристаллография, 1980. Т. 25. № 5. С. 1101-1103. —
5. Радиационные эффекты в кварце / Вахидов Ш.А., Гасанов Э.М., Самойлович М.И., Яркулов У. Ташкент. 1975. —
6. *Mackey J.H.* // J.Chem. Phys., 1963. V. 39. № 1. P. 74-83. —
7. *Brower K.L.* // Phys. Rev. B., 1979. V. 20. № 5. P. 1799-1811. —
8. *Markes M.E., Halliburton L.E.* // J. Appl. Phys., 1979. V. 50. № 12. P. 8172-8180. —
9. *Kitt K.B., Martin I.I.* // J. Appl. Phys., 1983. V. 54. № 9. P. 5030-5031. —
10. *Jain H., Nowick A.S.* // J. Appl. Phys., 1982. V. 53. № 1. P. 485-489.

*Рецензент* — д. х. н. Н.М. Пржевальский