

УДК 537.533.2+539.1.043+548.4

КИСЛОРОДНО-ВАКАНСИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ОБЛУЧЕННЫХ НЕЙТРОНАМИ КРИСТАЛЛАХ ФЕНАКИТА

А. Ф. Зацепин, В. С. Кортов, В. А. Калентьев,
В. И. Ушкова

Установлено, что в кристаллах фенакита Be_2SiO_4 при облучении быстрыми нейтронами дозой свыше $6 \cdot 10^{17}$ н.см⁻² эффективно генерируются агрегатные комплексы, представляющие собой дивакансии кислорода в кремнекислородной решетке Be_2SiO_4 . Указанные дефекты создают центры оптического поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 250$ нм и обуславливают возникновение рентгенолюминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 430$ нм. Присутствие кислородных дивакансий существенно влияет на термическое упорядочение структуры отлученного Be_2SiO_4 , инициируя эффект антиотжига моновакансий кислорода (E' -центры). Температурный интервал процессов отжига поверхностных вакансионных дефектов смещен приблизительно на 100 К в область низких температур по сравнению с аналогичным интервалом для объемных дефектов.

Для широкого класса силикатных материалов достаточно подробно изучены и интерпретированы наиболее простые радиационные дефекты, связанные с одиночными кислородными вакансиями в кремнекислородной составляющей решетки [1, 2]. Более сложные радиационные нарушения либо не зарегистрированы, либо не имеют однозначной физической интерпретации. В этой связи представляет интерес изучение природы радиационных повреждений в кристаллических силикатах сравнительно простого состава.

В данной работе исследовались кристаллы фенакита Be_2SiO_4 , которые по своим радиационным, оптическим, термическим и другим свойствам перспективны для использования в современной технике. Ранее [3-5] методами оптического поглощения (ОП), ЭПР и термостимулированной экзoeлектронной эмиссии (ТСЭЭ) было показано образование в объеме и на поверхности Be_2SiO_4 при облучении быстрыми нейтронами в интервале доз $10^{15} - 10^{17}$ н.см⁻² кислородно-вакансионных дефектов, аналогичных E' -центрам в кварце [1]. Установлено, что электронно-индуцированные объемные E' -центры дают синглетный сигнал ЭПР, имеющий небольшую анизотропию ($g_{\parallel} = 2.0013$, $g_{\perp} = 2.0030$) и в отличие от аналогичных центров в α -кварце характеризуются несколько большей шириной линии парамагнитного поглощения ($\Delta H = 3.5 \cdot 10^{-4}$ Тл). В спектрах ОП Be_2SiO_4 указанный центр проявляется при потоках нейтронов $\Phi_n > 10^{16}$ н.см⁻² в виде наведенной полосы с максимумом при 220 нм, которая по аналогии с кварцем названа C -полосой. Присутствие радиационных парамагнитных E' -центров в тонких приповерхностных слоях кристаллов фенакита обуславливает возникновение «характеристического» пика ТСЭЭ при 693 К [5]. Вопрос об образовании в кристаллах Be_2SiO_4 при повышенных дозах нейтронного облучения сложных агрегатизированных радиационных дефектов остается открытым.

Целью настоящей работы явилось изучение закономерностей генерации, распада и термической трансформации сложных радиационных дефектов кислородно-вакансионного типа в кристаллах фенакита. В задачу исследования входило также выявление особенностей образования и распада поверхностных радиационных дефектов и их роли в формировании эмиссионных свойств Be_2SiO_4 .

1. Методика эксперимента

Исследуемые образцы представляли собой плоские параллельные пластины размером $0.5 \times 10 \times 10$ мм, вырезанные из монокристаллов Be_2SiO_4 перпендикулярно $\langle 0001 \rangle$. Образцы облучали в импульсном реакторе ИБР-30 в интервале нейтронных потоков $6 \cdot 10^{17} - 10^{19}$ н.см² с последующей выдержкой для спада наведенной активности до допустимого уровня.

Закономерности дефектообразования и термической трансформации объемных радиационных дефектов исследовали методами ЭПР, оптической и люминесцентной спектроскопии. Специфику радиационных эффектов в поверхностных слоях Be_2SiO_4 изучали методом ТСЭЭ. Измерение ТСЭЭ проводили в режиме линейного нагрева со скоростью 10 град/мин в вакууме 10^{-4} Па. Ступенчатый отжиг нейтронно-облученных образцов проводили в течение 20 мин на воздухе в температурной области 700—1350 К. Перед каждым измерением ТСЭЭ образцы дополнительно возбуждали рентгеновским излучением дозой $\sim 2.6 \cdot 10^6$ Кл.кг⁻¹ для создания активных центров.

2. Экспериментальные результаты

В спектрах ОП (рис. 1) образцов, облученных нейтронами потоком свыше $6 \cdot 10^{17}$ н.см⁻² наряду с С-полосой, проявляющейся при меньших потоках и характеризующей образование в Be_2SiO_4 одиночных кислородных вакансий, возникает дополнительная полоса наведенного оптического поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 250$ нм, соответствующая B_2 -полосе в α -кварце и кварцевом стекле [6]. В фенаките эту полосу мы в дальнейшем будем

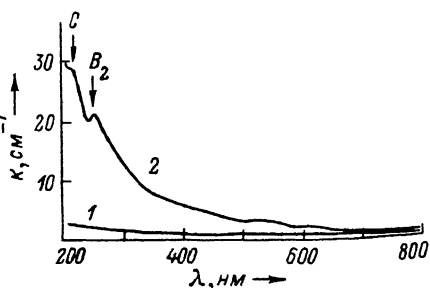


Рис. 1. Спектры ОП фенакита при 300 К.

1 — до облучения нейтронами; 2 — после облучения нейтронами ($\Phi_n = 6.6 \cdot 10^{18}$ н.см⁻²).

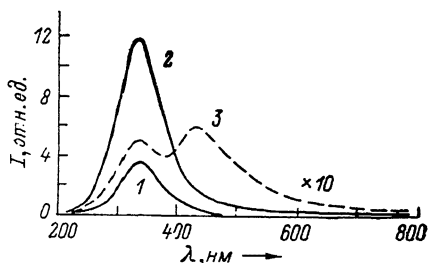


Рис. 2. Спектры РЛ фенакита при 77 К.

1 — до облучения, 2 — облучение нейтронами ($\Phi_n = 1.2 \cdot 10^{15}$ н.см⁻²), 3 — облучение нейтронами ($\Phi_n = 8.5 \cdot 10^{18}$ н.см⁻²).

также называть B_2 -полосой. Спектр рентгенолюминесценции исходных образцов фенакита представляет собой пик с максимумом $\lambda = 330$ нм, интенсивность которого заметно возрастает при малых дозах нейтронного облучения (рис. 2). При достаточно больших потоках быстрых нейтронов ($\Phi_n > 10^{18}$ н.см⁻²) наряду с полосой свечения $\lambda = 330$ нм возникает полоса при $\lambda = 430$ нм. Кинетика накопления B_2 -полосы коррелирует с изменением интенсивности РЛ при $\lambda = 430$ нм.

Для получения дополнительных сведений о природе B_2 -полосы и РЛ облученного фенакита исследовалась кинетика термического разрушения объемных радиационно-индуцированных дефектов, регистрируемых методами ЭПР и оптической спектроскопии. Концентрация радиационных E' -центров в фенаките была определена методом количественной ЭПР спектроскопии (в качестве эталона использовали сигнал от Cu^{2+} в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с известной концентрацией спинов). Исходя из идентичности природы оптических С- и парамагнитных E' -центров по формуле Смакулы была оценена сила осциллятора центра, поглощающего при $\lambda = 220$ нм, которая оказалась равной $f \approx 0.01$, что характерно для электрических ди-

полных переходов. Найденное значение f позволило количественно определить изменение концентрации оптических C -центров в Be_2SiO_4 после отжига при различных температурах. Подобная процедура определения концентрации поглощающих центров не применима к центрам, вызывающим возникновение B_2 -полосы в спектре ОП фенакита, так как генерация указанных центров не сопровождается появлением сигнала ЭПР. Поэтому изменение их концентрации при термическом отжиге определено в относительных единицах. На рис. 3 приведены зависимости изменения концентрации C - и B_2 -центров и парамагнитных E' -центров в условиях из-

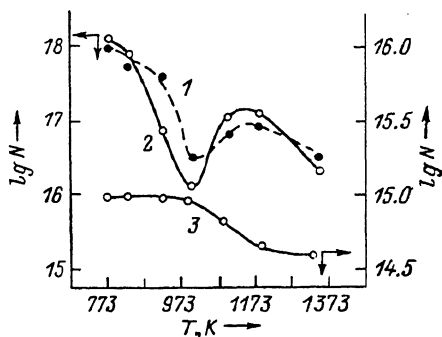


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации парамагнитных E' -центров (1), оптических C -центров (2) и B_2 -центров (3) в фенаките, облученном быстрыми нейтронами $\Phi_n = 7.5 \cdot 10^{17}$ н. см $^{-2}$.

хронного отжига. Как видно из рисунка, в интервале температур 770—1000 К наблюдается уменьшение концентрации E' -центров и оптических C -центров от 10^{18} до 10^{16} см $^{-3}$, соответствующее термическому отжигу одиночных кислородных вакансий в фенаките. При этом концентрация B_2 -центров остается постоянной. В области 1000—1200 К регистрируется резкий спад концентрации B_2 -центров, одновременно наблюдается эффект антиотжига E' - и C -центров, проявляющийся в росте их концентрации.

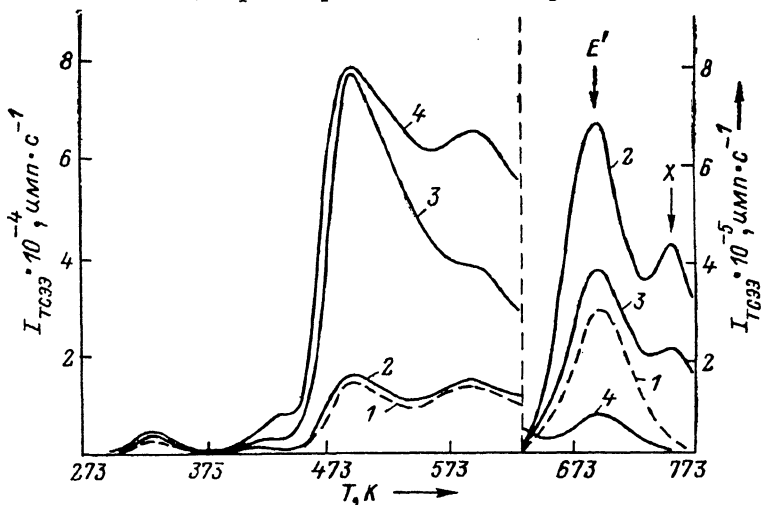


Рис. 4. Кривые ТСЭЭ нейтронно-облученного фенакита ($\Phi_n = 7.5 \cdot 10^{17}$ н. см $^{-2}$) при термическом отжиге и последующем возбуждении рентгеновским излучением.

1 — 300, 2 — 280, 3 — 973, 4 — 1073 К.

Дальнейшее повышение температуры ступенчатого отжига вновь приводит к уменьшению количества C - и E' -центров. Следует подчеркнуть, что такое поведение объемных центров при отжиге свойственно только для тех образцов фенакита, которые облучены нейтронными потоками $\Phi_n \geq 6 \cdot 10^{17}$, т. е. в интервале доз интенсивного образования радиационных повреждений, в частности создания B_2 -центров.

Особенности термического отжига кислородно-вакансионных дефектов в приповерхностных слоях фенакита иллюстрируют результаты измерения ТСЭЭ. На рис. 4 представлены кривые ТСЭЭ нейтронно-облученного фенакита при нескольких последовательных температурах ступенчатого от-

жига, а на рис. 5 — изменение экзосуммы радиационно-индуцированных пиков ТСЭЭ при их изохронном отжиге. Изменение интенсивности пика ТСЭЭ при 693 К, обусловленного распадом парамагнитных E' -центров в приповерхностных слоях кристалла, аналогично изменению концентрации объемных оптических C - и парамагнитных E' -центров: в области температур 750—870 К наблюдается спад интенсивности эмиссии, затем ее рост в области 870—970 К, а при дальнейшем повышении температуры отжига вновь регистрируется уменьшение эмиссионной активности в пике

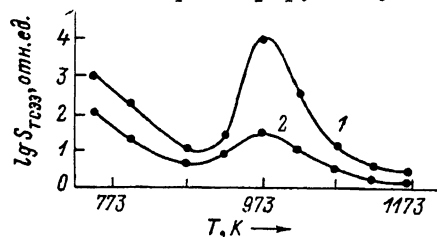


Рис. 5. Температурная зависимость логарифма экзосуммы при изохронном отжиге нейтронно-облученного монокристалла фенакита.

$\Phi_n = 7.5 \cdot 10^{17}$ н·см⁻². 1 — 693, 2 — 753 К.

693 К. Отличие поведения радиационно-индуцированных приповерхностных E' -центров от объемных заключается лишь в наличии температурного сдвига процесса антиотжига ~ 100 К в низкотемпературную область, что следует приписать понижению активационных барьеров процесса диффузионного отжига в более разупорядоченной приповерхностной области кристалла. Кроме того, в результате отжига при $T > 700$ К возникает новый эмиссионно-активный центр, дающий пик ТСЭЭ при 753 К. Интенсивность термоиндуцированного пика изменяется при ступенчатом отжиге симбатно интенсивности пика ТСЭЭ при 693 К.

3. Обсуждение результатов

Совокупность описанных экспериментальных результатов можно объяснить, полагая, что при использованных нами потоках нейтронов ($\Phi_n \gg 6 \cdot 10^{17}$ н·см⁻²) в кремнекислородной составляющей кристаллической решетки фенакита наряду с уже описанными одиночными кислородными вакансиями (C -полоса, E' -центр) образуются дивакансии кислорода, дающие полосу оптического поглощения $\lambda_{\max} = 250$ нм и обуславливающие возникновение РЛ с $\lambda = 430$ нм. Аналогами таких дефектов являются недавно обнаруженные [6, 7] в объеме и на поверхности стеклообразного кварца двухкоординированные атомы кремния Si_2^0 (силиленовый центр

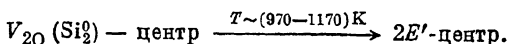
$\langle Si \rangle$). Si_2^0 -центры в кварцевом стекле дают полосы люминесценции при $\lambda = 280$ нм и $\lambda = 480$ нм, соответствующие их синглетному возбужденному состоянию, и полосу ОП с максимумом (240—250) нм.

В кристаллической матрице Be_2SiO_4 присутствие центров типа Si_2^0 следует интерпретировать как дивакансии кислорода. Такие центры образуются преимущественно в результате смещения атомов кислорода из регулярных позиций в анионной подрешетке [3] в отличие от неупорядоченных структур, где более вероятным является разрыв Si—O-связи и образование трех- или двухкоординированных атомов кремния [8]. В пользу такой трактовки свидетельствуют результаты изучения рентгено-электронных Si 2*p*-спектров нейтронно-облученных кристаллов α - SiO_2 и Be_2SiO_4 [9]. В этих спектрах наряду с Si 2*p*-линией необлученных кристаллов и компонентой, связанной с изменением координационного окружения атомов кремния при образовании моновакансии кислорода в кремнекислородном тетраэдре, возникает низкоэнергетический максимум ($E_{св} = 99.5$ эВ), обусловленный ассоциированными дефектами подобного типа с большим числом кислородных вакансий.

Значение энергии активации отжига E' -предцентров ($E_{акт} = 51$ ккал/моль) [10], определенное на основании данных по кинетике отжига [10], близко к энергии активации диффузии кислорода в кристаллическом

(55 ккал/моль) и стеклообразным (56 ккал/моль) SiO_2 [11]. Этот факт позволяет считать наиболее вероятным механизмом отжига простых кислородно-вакансионных дефектов термодиффузию смещенного при нейтронном облучении кислорода с последующей его рекомбинацией с кислородными вакансиями.

Создание в Be_2SiO_4 при облучении большими потоками нейтронов ($\Phi_n \geq 6 \cdot 10^{17}$ и.см $^{-2}$) дивакансий кислорода определяет возможность двух конкурирующих механизмов отжига радиационных нарушений кристаллической решетки. С одной стороны, в результате распада сложных вакансионных дефектов происходит дополнительная генерация E' -центров по схеме



С другой стороны, диффузионная рекомбинация ионов кислорода и кислородных вакансий приводит к уменьшению концентрации указанных дефектов. Результатом является наблюдаемый эффект антиотжига на кривых отжига E' -центров (рис. 3).

Регистрация эффекта антиотжига на кривых термического распада эмиссионно-активных дефектов (рис. 5) свидетельствует о генерации при облучении нейтронами кислородных дивакансий и в приповерхностных слоях фенакита. Низкотемпературный сдвиг пика на кривой отжига поверхности кислородных вакансий по сравнению с объемными (рис. 3 и 5) определяется, по-видимому, как спецификой диффузионных процессов в разупорядоченных приповерхностных слоях Be_2SiO_4 , так и влиянием термостимулированной миграции одиночных вакансий кислорода для дефектов подобного рода. Указанными факторами может быть объяснено также пониженное значение энергии активации отжига, приповерхностных E' -предцентров ($E_{\text{акт}} = 22$ ккал/моль).

Симбатный характер изменения экзосуммы пиков ТСЭЭ при 693 и 753 К, а также наличие в обоих случаях эффекта антиотжига и близость их температурного положения позволяют предполагать, что возникающий при отжиге новый эмиссионно-активный центр имеет природу, близкую E' -центру, т. е. связан с присутствием одиночных кислородных вакансий, однако имеет отличную от E' -центра микроструктуру. Наиболее вероятно, что в ближайшем окружении указанного центра входят щелочные ионы-компенсаторы M^+ или протоны [12]. Формирование нового термостимулированного центра целесообразно связать с термостимулированной миграцией щелочей [13], которая вызывает перераспределение компенсаторов между имеющимися и генерируемыми в процессе отжига дефектами и стабилизацию части E' -центров примесными ионами-компенсаторами. Указанный процесс приводит к тому, что в фенаките возникает два вида эмиссионно-активных дефектов вакансионного типа, различающихся между собой микроструктурой и энергетическими параметрами.

Л и т е р а т у р а

- [1] Вахидов Ш. А., Гасанов Э. М., Самойлович М. И., Яркуллов У. Радиационные эффекты в кварце. Ташкент: Изд-во ФАН, 1975. 187 с.
- [2] Бреговских С. М., Викторова Ю. Н., Гринштейн Ю. Л., Ланда Л. М. Основы радиационного материаловедения стекла и керамики. М.: Стройиздат, 1971. 256 с.
- [3] Зацепин А. Ф., Кортвов В. С., Пилипенко Г. И., Ушкова В. И. Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедения, 1983, вып. 1 (24), с. 89—91.
- [4] Зацепин А. Ф., Кортвов В. С., Ушкова В. И. ЖТФ, 1981, т. 51, № 10, с. 2105—2108.
- [5] Kortov V. S., Zatsepin A. F., Ushkova V. I. Phys. Chem. Minerals, 1985, N 12, p. 114—121.
- [6] Skuja L. N., Streletsky A. N., Pakovich A. B. Sol. St. Commun., 1984, vol. 50, N 12, p. 1069—1072.

- [7] *Скуя Л. Н., Стрелецкий А. Н.* Изв. АН ЛатвССР, серия физ. и техн. наук, 1985, № 4, с. 47—56.
- [8] *Силинь А. Р., Трухин А. Н.* Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. Рига: Зинатне, 1985. 244 с.
- [9] *Кортов В. С., Шабанова И. Н., Зацепин А. Ф., Ломаева С. Ф., Ушкова В. И., Баянкин В. Я.* Поверхность. Физика, химия, механика, 1983, № 2, с. 110—114.
- [10] *Зацепин А. Ф., Калентьев В. А., Ушкова В. И.* В кн.: V Всесоюзн. совещание по радиац. физике и химии ионных кристаллов: Тезисы докл. Рига, 1983, с. 405—406.
- [11] *Новозатский И. А.* Газы в окисных расплавах. М.: Металлургия, 1975. 213 с.
- [12] *Isoya J., Weil J. A., Halliburton L. E.* J. Chem. Phys., 1981, vol. 74, N 10, p. 5436—5448.
- [13] *Самойлович М. И., Цинкобер Л. И., Хаджи В. Е., Гордиенко Л. А.* Кристаллография, 1972, № 1, с. 184—188.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
29 октября 1987 г.