

Квазидинамический структурный беспорядок, индуцированный быстрыми нейтронами в кристаллах $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

© И.А. Вайнштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортон

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: wia@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 30 мая 2000 г.)

Исследованы спектры УФ-поглощения кристаллов берилла, облученных потоками быстрых нейтронов $10^{14} - 10^{19} \text{ cm}^{-2}$. Установлено, что с ростом флюенса частиц для примесной абсорбционной полосы с переносом заряда наблюдается характерное веерообразное уширение длинноволнового края. Экспериментальные данные интерпретированы в рамках обобщенного правила Урбаха в приближении наведенного квазидинамического беспорядка. Оценка эффективного сечения процесса радиационного разупорядочения решетки в исследуемых кристаллах дает значение ($\sigma = 2.58 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$), близкое к значениям сечений нейтронной аморфизации в других кристаллических силикатах.

Интенсивные исследования радиационной стойкости твердых тел, практическое использование потоков быстрых нейтронов ядерного реактора для модификации физических свойств материалов определяют актуальность изучения закономерностей индуцированного дефектообразования. Создаваемый при нейтронном облучении структурный беспорядок и природа образующихся нарушений кристаллической решетки во многом схожи с атомным разупорядочением за счет термических и деформационных воздействий [1–3]. К настоящему времени радиационные эффекты достаточно подробно исследованы в полупроводниках, щелочно-галогидных кристаллах и простых широкощелевых оксидах [1,4]. Вместе с тем поведение в радиационных полях оксидных диэлектриков сложного состава остается малоизученным. Наличие в этих объектах нескольких типов анионных и катионных подрешеток, связанная с ними возможность возникновения многообразия и комплексных дефектов приводят к появлению сложного спектра энергетических возбуждений в электронной и колебательной подсистемах кристалла. В этой ситуации анализ отклика на облучение для отдельных типов нарушений представляется затруднительным, что требует применения специальных подходов с использованием обобщенных микроскопических параметров, характеризующих структурный беспорядок системы в целом.

В качестве подхода для анализа радиационно-индуцированного беспорядка в поликомпонентных оксидных кристаллах может быть рассмотрена интерпретация спектрально-температурного поведения оптических спектров неупорядоченных материалов на основе принципа эквивалентности статического и динамического слагаемых общего атомного беспорядка [5,6]. Указанное приближение позволяет выявить роль эффектов атомного разупорядочения в спектральных и температурных характеристиках объекта как на качественном, так и на количественном уровне [7].

В настоящей работе для изучения процессов радиационного разупорядочения выбран монокристалл берил-

ла, который является тройным оксидом бериллия-алюминия-кремния и представляет практический интерес как перспективная матрица для создания квантовых усилителей в микроволновом диапазоне. Кристалл берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ относится к группе кольцевых силикатов. Его кристаллическая структура состоит из полых каналов, выстроенных из расположенных друг под другом и несколько развернутых друг относительно друга колец шести SiO_4 -тетраэдров. Каналы связаны в объемную решетку катионами Al^{3+} и Be^{2+} в шести- и в четырехкоординированном окружении кислорода соответственно. Основная микропримесь — атомы хрома и железа в различных зарядовых состояниях и атомных позициях, которые в то же время могут служить своеобразным зондом при изучении процессов радиационной модификации свойств оксида. Целью работы явилось исследование поведения оптических спектров монокристаллов берилла в УФ-диапазоне при облучении потоками быстрых нейтронов.

1. Объекты и методика исследований

Исследуемые образцы были вырезаны в направлении, параллельном $\mathbf{z}([11\bar{2}0])$ из номинально чистого монокристалла берилла, выращенного раствор-расплавным методом. В окончательном виде объекты исследований представляли собой визуально прозрачные, плоскопараллельные пластины $5 \times 5 \text{ mm}$, толщиной 0.7 mm с полированными поверхностями оптического качества.

Кристаллы были облучены на воздухе быстрыми нейтронами в реакторе ИБР-30. Температура образцов в процессе облучения не превышала 50°C . Время воздействия подбиралось таким образом, чтобы интегральный поток Φ частиц изменялся в диапазоне $10^{14} - 10^{19} \text{ cm}^{-2}$. Облучение быстрыми нейтронами исключало трансмутационные эффекты, а плавное изменение флюенса позволяло дозированно создавать радиационные повреждения в кристаллической решетке.

Измерения УФ-спектров поглощения кристаллов проводились на спектрофотометре "Specord M40" при комнатной температуре.

2. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены измеренные зависимости коэффициента поглощения α от энергии фотонов $h\nu$ для исходного монокристалла берилла и для облученных образцов. Соответствующие интегральные потоки Φ указаны на рисунке. Видно, что кривые для всех образцов хорошо аппроксимируются линейными характеристиками (сплошные прямые) в полулогарифмических координатах. При увеличении флюенсов в диапазоне значений $\Phi < 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ наблюдается параллельное смеще-

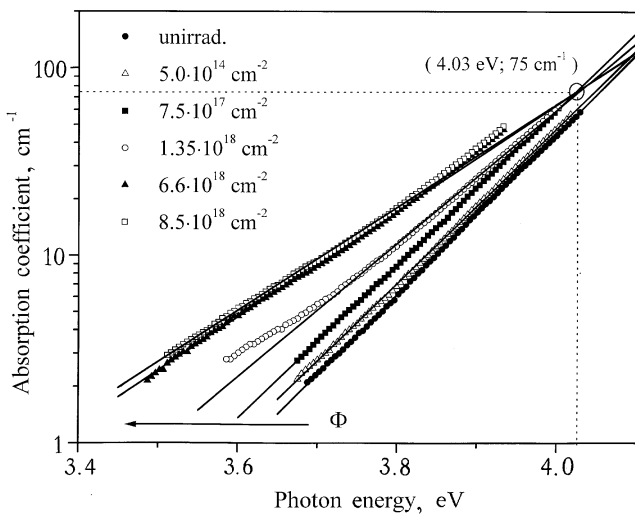


Рис. 1. Спектры оптического поглощения кристаллов берилла, облученных быстрыми нейтронами. Возле соответствующих символов указаны значения флюенса Φ .

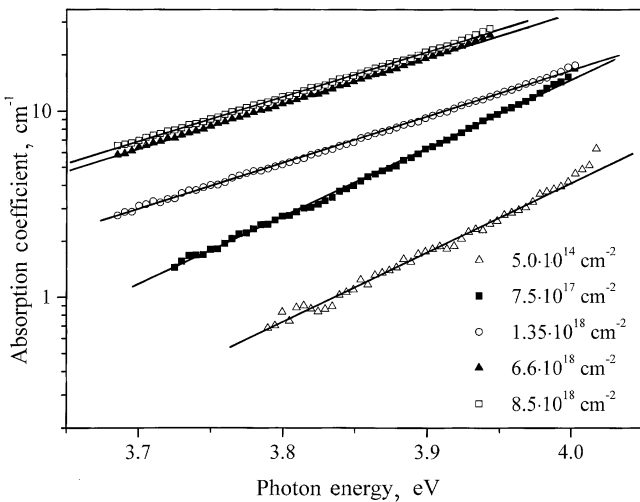


Рис. 2. Спектры наведенного оптического поглощения. Возле соответствующих символов указаны значения флюенса Φ .

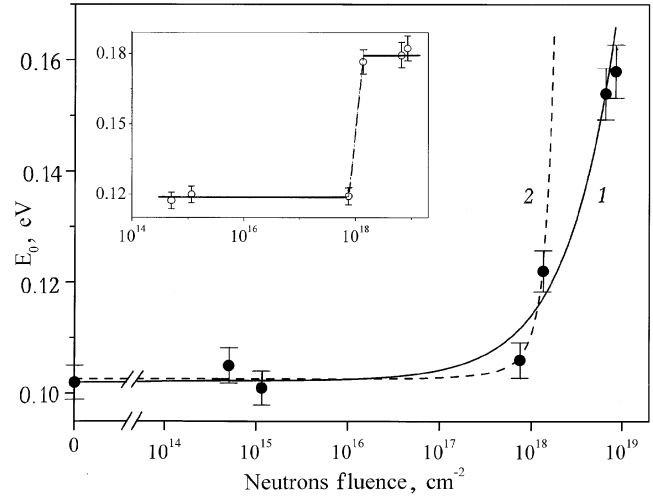


Рис. 3. Зависимость параметра беспорядка E_0 от флюенса нейтронов. 1 и темные кружки — эксперимент, 2 — аппроксимация по выражению (3). На врезке показана зависимость от Φ параметра E_0 для наведенного поглощения. Оси на врезке соответствуют осям на основном рисунке.

ние прямых, описывающих спектральные зависимости, в область более низких энергий. С ростом флюенса при значениях $\Phi > 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ данные прямые продолжают смещаться в низкоэнергетическом направлении, но становятся при этом более пологими. Можно отметить, что экстраполяция в высокоэнергетическую часть спектра приводит к пересечению прямых в одной точке. Область сходимости на рис. 1 обозначена окружностью.

На рис. 2 представлены спектры наведенного поглощения, полученные вычитанием спектра исходного кристалла из спектра образца, облученного соответствующим флюенсом нейтронов. Хорошо видно, что наблюдаемые зависимости также аппроксимируются прямыми в полулогарифмических координатах. При этом для $\Phi = 10^{14} - 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ данные прямые имеют один наклон, который в области $\Phi \approx 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ заметно уменьшается, оставаясь постоянным при дальнейшем росте флюенса.

На рис. 3 представлена зависимость обратного логарифмического наклона $E_0 = \partial h / \partial \alpha$ от флюенса нейтронов Φ . Экспериментальная точка, размещенная на оси ординат, соответствует величине наклона в исходном необлученном образце. Видно, что в диапазоне $\Phi < 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ параметр E_0 для основных спектров поглощения (рис. 1) остается постоянным в пределах ошибки 3% (темные кружки). Однако с дальнейшим увеличением интегрального потока частиц наблюдается рост наклона от 0.102 ± 0.003 до $0.158 \pm 0.005 \text{ eV}$. Кривая 1 на рис. 3, проведенная через экспериментальные точки, наглядно демонстрирует описанное поведение. На врезке рис. 3 показаны значения E_0 для наведенного поглощения (светлые кружки). Можно четко отметить две области постоянных значений наклона: $E_0 = 0.120 \pm 0.004 \text{ eV}$ при $\Phi = 10^{14} - 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ и $E_0 = 180 \pm 0.005 \text{ eV}$ при $\Phi > 10^{18} \text{ cm}^{-2}$.

В общем случае значения параметра E_0 характеризуют ширину соответствующей оптической полосы и одновременно отражают степень общего структурного беспорядка, присутствующего в системе и влияющего на электронно-оптические переходы [5]. Проанализируем полученные результаты с точки зрения увеличения атомного беспорядка в кристалле, подвергнутом нейтронному воздействию.

3. Обсуждение

Радиационное воздействие быстрыми нейтронами создает в объеме силикатных матриц с различной упорядоченностью кремнекислородной подрешетки большое разнообразие дефектов. Доминирующими и наиболее изученными среди них являются нарушения кислород-дефицитного типа, регистрируемые как парамагнитные E' -центры [2,8,9]. В спектрах оптического поглощения родственных бериллу кристаллов фенакита Be_2SiO_4 и кварца $\alpha\text{-SiO}_2$ этим центрам отвечают полосы 5.6 и 5.9 eV соответственно [2,8,9]. Наряду с E' -центрами регистрируются комплементарные дырочные O_1^0 -центры, а также моно- и дивакансии кислорода. Последние связаны в кристаллических силикатах с двухкоординированными атомами кремния Si_2^0 (так называемая B_2 -полоса в спектрах оптического поглощения) [8,10,11]. В облученных кристаллах берилла, как показано ранее [2], наведенное поглощение попадает в область интенсивного поглощения, присущего исходной матрице. Появление в берилле парамагнитных E' -центров в результате облучения быстрыми нейтронами фиксируется регистрацией соответствующих сигналов ЭПР и измерениями термостимулированной электронной эмиссии [2].

Для всех исследуемых в настоящей работе образцов наблюдаемые спектры представляют собой длинноволновый край широкой полосы поглощения, которая обусловлена оптическим переходом с переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}_4^{3+}$ (примесное железо в позиции бериллия) [12]. Характерные полосы, связанные с генерацией E' -центров, в настоящем эксперименте полностью маскируются более интенсивной полосой зарядового переноса. Таким образом, можно полагать, что в данном случае трансформация края примесного поглощения отражает эффекты общего разупорядочения, протекающие в объеме кристалла.

Полученные экспоненциальные зависимости (рис. 1) могут быть описаны с помощью правила Урбаха [13,14]. Ранее было показано, что спектрально-температурная зависимость края поглощения может быть представлена экспоненциальной зависимостью общего вида [5,15]

$$\alpha(h\nu, T, X) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g(T)}{E_0(T, X)}\right), \quad (1)$$

где α_0 — константа, $h\nu$ — энергия фотонов, $E_g(T)$ — температурная функция ширины оптической щели (в данном случае наиболее вероятной энергии

электронно-оптического перехода). $E_0(T, X)$ — функция суммарного беспорядка, присутствующего в системе, которая может быть представлена в виде суммы параметров статического и динамического разупорядочений атомов решетки [16,17]

$$E_0(T, X) = K(\langle u^2 \rangle_X + \langle u^2 \rangle_T). \quad (2)$$

Здесь $\langle u^2 \rangle_T$ и $\langle u^2 \rangle_X$ — среднеквадратичные смещения атомов решетки из положения равновесия, связанные с динамическим (тепловые фононы) и статическим ("замороженные" фононы) разупорядочением соответственно. Множитель K имеет смысл константы деформационного потенциала второго порядка. Величина E_0 логарифмического наклона спектральной кривой характеризует усредненную размытость зонных хвостов или селективных полос в электронной плотности состояний, имеющую место вследствие нарушений атомного порядка [5,18,19].

Параметр X в настоящей работе используется для обозначения статического беспорядка. По аналогии с обычной температурой T , используемой для обозначения динамической составляющей беспорядка, он может иметь смысл эффективной температуры, при которой "замораживается" фононный беспорядок и которая, таким образом, может количественно характеризовать статическую разупорядоченность структуры кристалла. Универсальная зависимость (1) позволяет получить "кристаллический" (с веерообразным сдвигом по температуре) и "стеклообразный" (с параллельным сдвигом по температуре) варианты правила Урбаха, пренебрегая соответственно или статическим, или динамическим слагаемым в функции $E_0(T, X)$ общего беспорядка [5,6].

Однако, анализируя выражения (1) и (2), можно сделать еще один важный вывод. Параметры T и X абсолютно равноправны, поэтому наряду с традиционным урбаховским веером по температуре край поглощения при фиксированном параметре T должен проявлять веерообразное поведение, но уже не по температуре T , а по параметру X , связанному с температурой "замораживания". В нашем случае при изменении интегрального потока нейтронов варьируется именно параметр X .

Действительно, на рис. 1 виден характерный урбаховский веер по Φ при комнатной температуре. При небольших флюенсах спектральные характеристики смещаются параллельно, а с дальнейшим ростом они становятся более пологими. При этом координаты фокальной точки $E_f(4.03 \pm 0.05 \text{ eV}, 75 \pm 5 \text{ cm}^{-1})$ довольно хорошо соответствуют параметрам максимума рассматриваемой полосы оптического поглощения $E_m \approx 4.05 \text{ eV}$ [20]. Качественно аналогичные картинки для различных кристаллов с температурными урбаховскими веерами можно найти в известном обзоре [13].

Величину энергии E_g электронного перехода можно также записать как функцию разных типов беспорядка через константу D деформационного потенциала

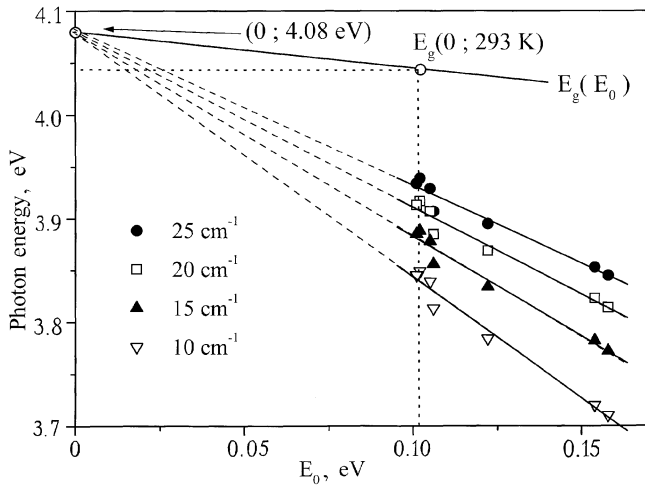


Рис. 4. Линейная связь энергии оптических переходов с параметром беспорядка E_0 для дискретных коэффициентов поглощения. Точки — результаты эксперимента, соответствующие указанным значениям α . Зависимость $E_g(E_0)$ — расчет по выражению (4).

второго порядка

$$E_g(X, T) = E_g(0, 0) - D(\langle u^2 \rangle_X + \langle u^2 \rangle_T), \quad (3)$$

где $E_g(0, 0)$ — величина перехода в отсутствие беспорядка, которая учитывает нулевые тепловые и нулевые "замороженные" колебания. На основе выражения (2) имеем [17,21,22]

$$E_g(X, T) = E_g(0, 0) - \frac{D}{K} E_0(X, T). \quad (4)$$

Подставив выражение (4) в (1), можно определить отношение D/K для каждой прямой на рис. 1. Полученные значения лежат в диапазоне $(0.20-0.50) \pm 0.05$ (см. таблицу).

При данном подходе $E_g(0, 0)$ совпадает с энергией фокальной точки. Экспериментальная зависимость (4) была построена [17] для аморфного гидrogenизированного кремния. В нашем же случае значения E_g для разных образцов неизвестны. Лишь для исходного кристалла можно предположить, что эта величина соответствует максимуму полосы, т.е. $E_g(0, 293 \text{ K}) = 4.05 \text{ eV}$. Однако, поскольку рассматривается край полосы и полагается, что E_g и $h\nu$ линейно связаны в полулогарифмических координатах, можно построить зависимости $h\nu(E_0)$ для разных значений коэффициента поглощения. На рис. 4 приведены такие функции для $\alpha = 10-25 \text{ cm}^{-1}$. Кроме того, принимая усредненное значение $D/K = 0.35$, теперь можно рассчитать функцию $E_g/(E_0)$ (рис. 4).

Из рисунка видно, что расчетная прямая и прямые, аппроксимирующие полученные экспериментальные зависимости, сходятся в точке $(0 \text{ eV}; 4.08 \pm 0.05 \text{ eV})$. Энергии фокальных точек, определенные из рис. 1 и 4, в пределах ошибки совпадают. Таким образом, полученные зависимости $\alpha(h\nu)$ и $h\nu(E_0)$ имеют веерообразный вид, что следует интерпретировать как отражение квазидинамического характера нейтронно-наведенного структурного беспорядка.

В свою очередь дозовая зависимость $E_0(\Phi)$ (рис. 3) имеет функциональный вид, схожий с типичным видом температурной зависимости полуширины оптической полосы в кристаллах, см. например [23]. При малых флюенсах, т.е. низких температурах фононного "замораживания", наклон меняется очень слабо. При $\Phi > 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (высокая температура "замораживания") рассматриваемый параметр заметно возрастает. В первом приближении наблюдаемая связь параметра E_0 со степенью структурного беспорядка позволяет представить динамику процесса разупорядочения в следующем виде:

$$E_0(\Phi) = E_0(0) + C \exp(\sigma \Phi). \quad (5)$$

Здесь $E_0(0)$ — наклон спектральной кривой в исходном необлученном образце, σ — эффективное сечение процесса разупорядочения структуры, C — константа, численно характеризующая приращения E_0 в области флюенсов $\Phi \sigma \ll 1$.

Аппроксимация экспериментальных данных выражением (5) приведена на рис. 3 (кривая 2). При этом получены значения $\sigma = 2.58 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ и $C = 6 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$. Величина сечения разупорядочения близка к аналогичным величинам, характеризующим процессы аморфизации кристаллической структуры ортосиликата Be_2SiO_4 ($\sigma = 1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$) и простого оксида $\alpha\text{-SiO}_2$ ($\sigma = 3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$), где нейтронное облучение также интенсивно генерирует анионно-вакансионные дефекты [24]. Вместе с тем из рис. 3 видно, что при больших флюенсах $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ расчетная зависимость (кривая 2) начинает заметно отклоняться от экспериментальной (кривая 1). По-видимому, в этой области значений Φ сечение процесса само является функцией флюенса нейтронов, уменьшаясь при его увеличении. Хотя точный вид зависимости $\sigma(\Phi)$ неизвестен, изменение сечения при больших Φ свидетельствует о существенной трансформации структуры и свойств кристалла, что в свою очередь сказывается и на эффективности радиационных процессов.

Неэлементарная зависимость сечения σ от флюенса Φ очень хорошо согласуется с дозовым поведением параметра E_0 для наведенного поглощения. На врез-

Зависимость D/K от флюенса нейтронов

$\Phi(\text{cm}^{-1})$	0	$5 \cdot 10^{14}$	$1.15 \cdot 10^{15}$	$7.5 \cdot 10^{17}$	$1.35 \cdot 10^{18}$	$6.6 \cdot 10^{18}$	$8.8 \cdot 10^{18}$
D/K:	0.25	0.31	0.33	0.52	0.43	0.35	0.35.

ке рис. 3 четко видна двухстадийность процесса разупорядочения в рассматриваемом диапазоне флюенсов. Область $\Phi < 10^{18} \text{ см}^{-2}$ может соответствовать процессам первичного дефектообразования под воздействием нейтрального облучения. В частности, в этом диапазоне преобладает радиационная генерация E' -центров [2]. При $\Phi > 10^{18} \text{ см}^{-2}$ начинаются интенсивное образование других дефектов (например, дивакансий кислорода, кислородных дырочных центров, дефектных комплексов) и процессы радиационного отжига. При этом возрастает общая разупорядоченность в атомной решетке, что проявляется в резком скачке параметра беспорядка E_0 для наведенного поглощения (врезка на рис. 3). Кроме того, при данных значениях флюенса нейтронов наблюдается рост параметра наклона основных спектральных зависимостей (рис. 3), кривые 1 и 2 на рис. 3 заметно расходятся и процесс эффективного разупорядочения уже не может быть описан в приближении постоянного сечения.

Таким образом, считая, что параметр E_0 отражает общий беспорядок в решетке сложного оксида, можно заключить, что величина флюенса нейтронов соответствует вполне определенной равновесной температуре структурного разупорядочения. Другими словами, модификация оптических спектров, имеющая место в исследуемых объектах под действием нейтронов, успешно анализируется в рамках обобщенного правила Урбаха с учетом принципа эквивалентности статического и динамического беспорядков. При данном подходе наблюдаемые эффекты радиационного повреждения структуры и изменения свойства кристаллов берилла следует рассматривать как результат формирования индуцированного квазидинамического беспорядка. Наряду с этим факт близости эффективных сечений для процесса разупорядочения берилла и сечений аморфизации в кварце и фенаките свидетельствует о важной роли в радиационных процессах именно кремнекислородной подрешетки кристаллов и, следовательно, о схожести механизмов дефектообразования в структуре простых и сложных оксидов, относящихся к классу силикатов.

Список литературы

- [1] К.К. Шварц, Ю.А. Экманис. Диэлектрические материалы: радиационные процессы и радиационная стойкость. Зинатне, Рига (1989). 188 с.
- [2] А.Ф. Зацепин, В.И. Ушкова, В.А. Калентьев. Поверхность **6**, 100 (1990).
- [3] С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко, С.Г. Теплоухов, Б.Н. Гошицкий. ФТТ **40**, 9, 1584 (1998).
- [4] В.С. Вавилов, Н.П. Кекелидзе, Л.С. Смирнов. Действие излучений на полупроводники. Наука, М. (1988). 190 с.
- [5] И.А. Вайнштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов. Физика и химия стекла **25**, 1, 70 (1999).
- [6] И.А. Вайнштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, Ю.В. Щапова. ФТТ **42**, 2, 224 (2000).
- [7] I.A. Weinstein, A.F. Zatsepin, Yu.V. Schapova. Physica **B263-264**, 1-4, 167 (1999).
- [8] J.A. Weil. Phys. Chem. Minerals **10**, 149 (1984).
- [9] С.М. Бреховских, В.А. Тюльнин. Радиационные центры в неорганических стеклах. Энергоатомиздат, М. (1988). 199 с.
- [10] L. Skuja. J. Non-Cryst. Solids **239**, 16 (1998).
- [11] А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, В.А. Калентьев, В.И. Ушкова. ФТТ **30**, 5, 1305 (1988).
- [12] А.Н. Платонов, М.Н. Таран, В.С. Балицкий. Природа окраски самоцветов. Недра, М. (1984). 196 с.
- [13] M.V. Kurik. Phys. Stat. Sol. (a) **8**, 9 (1971).
- [14] Б.Л. Гельмонт, В.И. Перель, И.Н. Ясиевич. ФТТ **25**, 3, 727 (1983).
- [15] G.D. Cody. J. Non-Cryst. Solids **141**, 3 (1992).
- [16] J. Tauc. Mater. Res. Bull. **5**, 721 (1970).
- [17] G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein. Phys. Rev. Lett. **47**, 20, 1480 (1981).
- [18] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). 652 с.
- [19] Ш. Абе, Ю. Тойозава. В кн.: Аморфные полупроводники и приборы на их основе / Под ред. Й. Хамакавы. Металлургия, М. (1986). 376 с.
- [20] А.Н. Платонов, М.Н. Таран, Э.В. Польшин, О.Е. Минько. Изв. АН СССР. Сер. геол. **10**, 54 (1979).
- [21] G.D. Cody. In: Hydrogenated Amorphous Silicon Part B. / Ed. by J. Pankove. Academic Press Inc., N. Y. (1984). P. 11.
- [22] Л. Лей. В кн.: Физика гидрогенизированного аморфного кремния. Выпуск 2. Электронные и колебательные свойства / Под ред. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски. Мир, М. (1988). 448 с.
- [23] И.А. Вайнштейн, В.С. Кортов. ФТТ **42**, 7, 1223 (2000).
- [24] А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, В.И. Ушкова, В.А. Калентьев. Поверхность **4**, 43 (1992).