

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 553.621:537.1

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИАЦИОННОГО ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
МОДИФИКАЦИЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

© 2010 И.Х. Абдукадырова*

*Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан, Ташкент**Статья поступила 21 сентября 2009 г.*

Проведено сравнительное исследование радиационной модификации свойств стеклообразного и кристаллического диоксида кремния при стимулированной перестройке структуры. Выявлены закономерности нелинейного изменения спектральных параметров деформационных колебаний связей Si—O—Si в функции потока быстрых нейтронов. Сопоставлены радиационная кинетика пикового значения коэффициента отражения и частоты соответствующих мод в модификациях диоксида кремния. Обнаружено появление на графиках дозовой зависимости спектральных параметров особых точек. Предполагается их связь с радиационно-стимулированной перестройкой исходной структуры, сопровождающейся деформацией углов мостиковых связей.

Ключевые слова: диоксид кремния, стеклообразный, кристаллический, модификация, закономерности, спектральные характеристики, быстрые нейтроны.

Стеклообразный и кристаллический диоксид кремния (ДК) играет важную роль в оптической и полупроводниковой промышленности, лазерной и электронной технике, микроэлектронике, что определяет внимание исследователей к проблеме устойчивости их оптических свойств под действием различных внешних факторов [1–8]. Однако мало сообщений посвящено изучению радиационных процессов, влияющих на динамику решетки ДК с использованием методов колебательной спектроскопии. Цель данной работы — сравнительное спектроскопическое исследование структурных перестроек под действием быстрых нейтронов в широком интервале потоков в стеклообразном и кристаллическом ДК и установление закономерностей радиационного модифицирования их деформационных характеристик.

Объектами исследования служили полированные пластины кристаллического и стеклообразного ДК. В качестве метода была выбрана инфракрасная спектроскопия отражения. Спектры отражения снимали до и после радиационной обработки пластин различными потоками Φ быстрых нейтронов (10^{17} — 10^{21} см⁻²). Источником излучения служили каналы атомного реактора ВВР-СМ.

Ранее [5, 6] нами изучалась динамика накопления повреждений в обеих модификациях ДК при нейтронном облучении с использованием комплекса спектроскопических методов (абсорбционных, люминесцентных, инфракрасных и др.). Показана немонотонность данного процесса. В частности, определена закономерность радиационной генерации и накопления ряда точечных дефектов в этих материалах [7, 8]. Так, путем снятия спектров красной фотолюминесценции с облученных кристаллов ДК определена кинетика накопления нановключений, связанных с кластерами дефектов немостиковых атомов кислорода O_1^0 [6, 8], представляющих собой микроскопические аморфизованные области.

* E-mail: izida@inp.uz

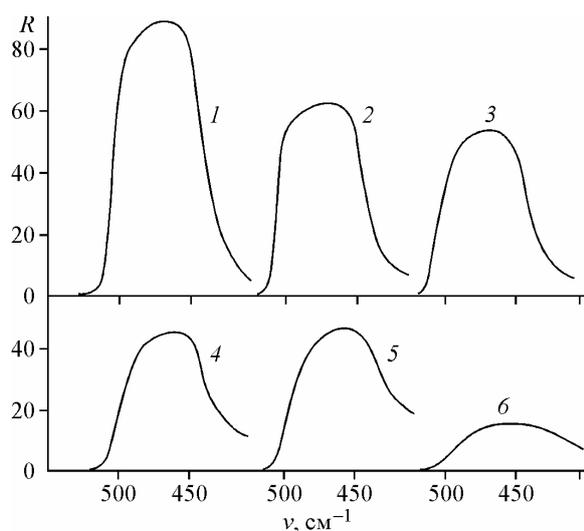


Рис. 1. ИК спектр облученного кристалла в области 400—550 см^{-1} ; кривые 1—6 при $\Phi = 0, 1, 5, 2, 6, 4, 5, 5, 1, 6, 7 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$

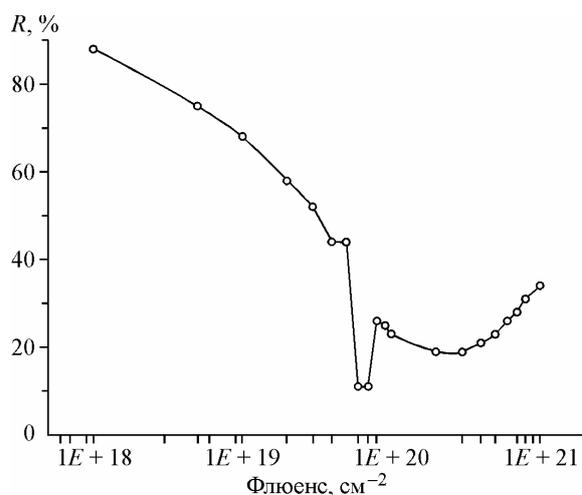


Рис. 2. Особенности зависимости $R(\Phi)$ деформационной моды в кристаллическом ДК

Представляло интерес определить деформацию мостиковых связей Si—O—Si ДК в области деформационных частот ν_2 (ν_d) в результате роста дозы излучения, при которой обрабатывались эти образцы.

На рис. 1 приведена серия ИК спектров отражения в области частот $\nu = 400\text{—}550 \text{ см}^{-1}$. В этой области спектра в облученных кристаллах ДК регистрируется вторая интенсивная полоса (ν_d) у $495(E) \text{ см}^{-1}$, связанная с деформационными колебаниями связей Si—O—Si. Выявлено специфичное изменение спектральных характеристик — коэффициента отражения R и частоты ν_2 данной вырожденной моды (типа E) по мере роста Φ . Из сопоставления приведенной серии спектрограмм (см. рис. 1) следует нелинейное радиационное модифицирование этих характеристик кристалла. Видно, что функция $R(\Phi)$ для пикового значения коэффициента уменьшается, а функция $\nu_2(\Phi)$ смещается в сторону меньших частот, что прослеживается на первом этапе облучения материала. Согласно снятым с образцов дифрактограммам, данный эффект имеет место до того момента, когда поток достигает некоторой критической величины $\Phi_c = 6,7 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$, при которой завершается фазовый переход (ФП) типа $\alpha\text{—}\beta$ и параметры элементарной ячейки принимают значение, равное таковым в β -модификации материала, полученной при нагреве образцов до $T_c = 573 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для определения закономерностей модифицирования спектральных характеристик данной моды при дальнейшем повышении потока нейтронов были сняты спектры кристаллов, подвергнутых обработке на втором высокодозном этапе облучения. Совокупность полученных пиковых значений коэффициентов отражения для набора Φ во всем диапазоне вплоть до предельного (10^{21} см^{-2}) сведена на рис. 2. Результат впервые выявленной динамики параметра отражения $R(\Phi)$ демонстрирует ее немонотонность. Действительно, искомая функция имеет экстремальный ход с наличием двух особых точек, в которых обнаружена релаксация параметра (см. рис. 2). Подобная радиационная кинетика установлена и для второй функции $\nu_2(\Phi)$. Особо надо отметить, что для нее характерно появление отчетливого максимума при Φ_c и наличие большого радиационного эффекта (около $\Delta\nu = 40 \text{ см}^{-1}$), что хорошо видно на рис. 1. Аналогичный радиационный эффект имеется и для первого параметра (см. рис. 1 и 2). Наблюдаемое модифицирование обеих характеристик тем больше, чем выше поток нейтронов. Оно свидетельствует о сильной деформации кристаллической решетки. Уменьшение пикового значения коэффициента моды $\nu_3(R_3)$ и $\nu_2(R_2)$ указывает на разрушение кремне-кислородного каркаса путем разрыва мостиковых связей и образования радикалов [8] (например, O_1^0 — немостикового ато-

Рис. 3. Радиационные кинетики частоты (ν) полосы 480 см^{-1} и коэффициента $R(2)$ в стеклообразном ДК

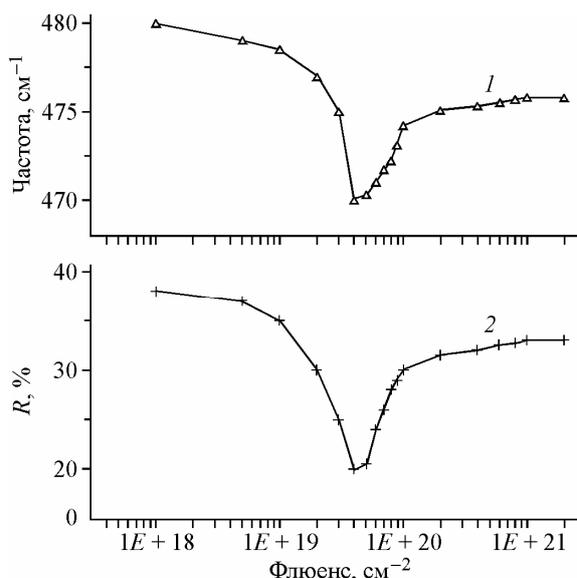
ма кислорода), а сдвиг положения максимума полос в область меньших частот указывает на уменьшение валентных углов SiOSi. Все это указывает на реальность радиационно-стимулированной перестройки структуры ДК на отмеченном этапе действия нейтронов на исходный материал.

Сравнение изменений структурных и спектральных параметров показывает, что выявленные особые точки для первых параметров соответствуют таковым для вторых, поскольку около Φ_c и $\Phi_m = 10^{20}\text{ см}^{-2}$ на дифрактограммах этих образцов наблюдаются два ФП типа α — β и кристалл—метамиктное состояние (К—ММ).

Последнее определяется тем, что кристалл около второй критической дозы становится рентгеноаморфным, и все рефлексы от кристаллофазы в нем отсутствуют. Весьма интересен третий этап обработки материала очень высокими потоками (10^{20} — 10^{21} см^{-2}). Действительно, на нем обнаружено изменение направления сдвига функций $\nu_2(\Phi)$ и $R(\Phi)$ на противоположное. Рис. 2 довольно хорошо иллюстрирует это для второй функции $R(\Phi)$. Видно, что наблюдается частичное восстановление значения коэффициента в модифицированной ММ фазе после ее облучения до 10^{21} см^{-2} . Для второй функции эффект особенно велик, что может говорить о радиационном отжиге кристалла.

Представляло интерес проследить за влиянием больших доз нейтронов на ИК спектры отражения второй модификации ДК — стеклообразной (С). В этой модификации первоначальное значение частоты деформационной моды равно $\nu_2 = 480\text{ см}^{-1}$. На графике 1 рис. 3 приведена дозовая зависимость положения этой полосы во всем интервале Φ . По мере роста дозы излучения в ИК спектре после некоторого этапа стабильности параметра намечается смещение максимума полосы в сторону меньших частот (см. рис. 3, 1). Из графика видно, что область наибольшего смягчения моды приходится на интервал $\Phi = (1-4) \times 10^{19}\text{ см}^{-2}$, определяемый, видимо, изменением валентных углов SiOSi и OSiO в процессе облучения образцов. Исходя из имеющихся экспериментальных результатов, можно заключить, что установлена нелинейная закономерность радиационного модифицирования частоты деформационного колебания в стеклообразном ДК в пределах $\Phi = 10^{17}$ — 10^{21} см^{-2} , которая имеет экстремальный ход при некоторой особой точке ($\Phi_a = 4 \times 10^{19}\text{ см}^{-2}$). График 2 на рис. 3 иллюстрирует подобную дозовую зависимость пикового значения коэффициента отражения данного колебания и идентичность положения особой точки на приведенных графиках (см. рис. 3, 1 и 2).

Рентгенофазовый анализ показывает на отмеченном этапе облучения (около Φ_a) значительное изменение структурных параметров образцов (С)—ДК: ширины диффузного кольца (Γ) и его интенсивности, к тому же отмечена некоторая флюктуация межплоскостного расстояния. Например, из дозовой зависимости $\Gamma(\Phi)$ следует, что эта функция немонотонно растет и проходит через максимум при $\Phi_a = 4 \times 10^{19}\text{ см}^{-2}$, после чего снижается. При больших потоках ($\Phi = 10^{20}$ — 10^{21} см^{-2}) значение параметра стабилизируется. Предполагается, что между 10^{19} — 10^{20} см^{-2} имеется пороговая доза, определяющая скачкообразное изменение структурного параметра материала на стадии интенсивного ФП типа С—ММ. Дальнейшее облучение образованной ММ фазы не сказывается на перечисленных параметрах кольца, однако их значение в модифицированных состояниях отличается от исходного стеклообразного ДК. Следовательно, имеется аналогия выявленных особенностей радиационных кинетик спектральных характеристик моды ν_2 и структурных параметров стеклообразного материала, видимо, связанных со стимулированной перестройкой структуры (С)—ДК.



Что касается особенностей рассмотренных радиационных кинетик $v_2(\Phi)$ и $R(\Phi)$ в области больших Φ , когда меняется направление смещения этих функций с их последующей стабилизацией, то они, по всей вероятности, определяются протеканием указанного ФП (С—ММ), радиационным отжигом наведенного эффекта модифицирования спектральных характеристик деформационной моды с последующей модификацией параметров ММ фазы при ее облучении большими дозами. Кроме того, из них следует вывод об отсутствии идентичности ближнего порядка в необлученном и облученном стеклообразном ДК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jong K.H., McKeever S.W. // J. Phys. D. – 1990. – **23**. – P. 237 – 244.
2. Vandyopadhyay P.K., Merkle L.D. // J. Appl. Phys. – 1988. – **63**. – P. 1392 – 1398.
3. Ye Y.H., Badilescu S., Truong V. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – **81**. – P. 616 – 618.
4. Плотниченко В.О., Соколов Е.М., Дианов Е.М. // Неорган. матер. – 2000. – **36**. – С. 464 – 469.
5. Абдукадырова И.Х. // Докл. АН РУз. – 1996. – **11**. – С. 43 – 46.
6. Abdukadyrova I.Kh. // Abstracts of Reports at the third international conference on Modern problems of nuclear physics. – Bukhara, 23—27 august, 1999. – P. 319 – 320.
7. Трухин А.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1991. – **5**. – С. 800 – 805.
8. Пакович А.Б., Стрелецкий А.Н., Скуя Л.Н. и др. // Хим. физика. – 1986. – **5**. – P. 812 – 821.