

Инфракрасные спектры отражения облученного нейтронами кремнезема

И. Х. Абдукадырова

Исследовано повреждение структуры облученного быстрыми нейтронами в широком диапазоне флюенсов ($10^{17} - 10^{21}$ см⁻²) кремнезема с использованием метода инфракрасной спектроскопии отражения. Определены закономерности нелинейного изменения спектральных характеристик некоторых мод, связанных с колебаниями мостиковых связей. Полученные экспериментальные данные по радиационной кинетике соответствующих параметров этих колебаний сопоставлены с дозовыми зависимостями ряда полос в оптических спектрах в УФ и видимой области, параметров структуры и микро характеристик облученных нейтронами образцов. Установлена корреляция особенностей дозовых зависимостей оптических и структурных характеристик, обсуждается вероятный механизм радиационной перестройки структуры кремнезема.

Введение

Плавленый и кристаллический кремнезем и композитные материалы на его основе находят все большее применение в оптоэлектронике, волоконной оптике, полупроводниковой технике, в МОП-структурах и др., поэтому изучение их свойств продолжает оставаться актуальным [1 – 4]. В работе [1] изучены кривые утечки тока в зависимости от распределения примесей в плавленом кремнеземе. Спектры примесной люминесценции в видимой области, их зависимость от содержания церия, флуктуации микротвердости данного материала приведены в [2, 3]. Влияние структурных дефектов на подвижность носителей в каналах МОП-транзисторов, содержащих кремнезем, рассмотрено авторами [4]. В этих и других работах в большинстве случаев используются слоистые или легированные материалы. Вместе с тем, вопросам повреждения, дефектообразования и изменения оптических спектров облученного нейтронами кремнезема не уделено достаточного внимания. Исходя из этого, в настоящей работе проведено исследование этих вопросов в плавленом и кристаллическом кремнеземе с применением метода ИК-спектроскопии отражения и других структурно-чувствительных методов.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили номинально чистые плоскопараллельные полированные пластинки плавленого кремнезема (ПК) и кристаллического (КК, SiO₂), образцы имели размер 10 × 10 × 1 мм. Облучение серии образцов проводили в вертикальных каналах атомного реактора ВВР-СМИЯФ АН РУз, флюенс быстрых нейтронов (Ф) варьировали в довольно широких пределах от 10¹⁷ до 2 · 10²¹ см⁻². Основным методом изучения повреждения материала, подвергнутого воздействию смещающей радиации, — метод инфракрасной спектроскопии отражения. Наряду с ним использовали такие структурно-чувствительные методы, как люминесцентные- гамма (ГЛ), фотолюминесцентные (ФЛ), рассеяния света и рентгеновских лучей.

Цель работы — исследование особенностей повреждения, дефектообразования и изменения оптических спектров облученного нейтронами в больших пределах доз кремнезема, установление закономерностей радиационного изменения спектральных характеристик нормальных колебаний кремнекислородных связей на основе использования метода ИК-спектроскопии отражения.

Результаты и их обсуждение

Методом ИК-спектроскопии отражения изучена динамика решетки ПК в области высоких и средних частот $\nu = 300 - 1400 \text{ см}^{-1}$. Особое внимание уделено области $300 - 600 \text{ см}^{-1}$, где расположена полоса деформационных колебаний мостиковых Si–O–Si связей. Пиковое значение данной моды $\sim 480 \text{ см}^{-1}$. С целью определения закономерности повреждения структуры в процессе облучения пластин ПК в каналах реактора необходимо было проследить за динамикой модифицирования спектральных характеристик этой полосы. Так, совокупность снятых с серии облученных пластинок спектров отражения позволила определить величину коэффициента отражения R для каждого Φ . Рис. 1а иллюстрирует ход функции $R(\Phi)$. Как видно, обнаружен нелинейный характер изменения данной функции. Более того, на ней имеется экстремальная точка, поскольку около некоторого критического значения $\Phi_a = 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ она проходит через минимум.

Последующее облучение изменяет направление смещения функции, так как появляется стадия возрастания коэффициента отражения с выходом при предельном потоке на уровень насыщения (рис. 1а). Анализ дозовой зависимости спектрального параметра моды, впервые определенной в столь большом интервале Φ , послужил основанием для вывода о наличии при высоких флюенсах явления радиационного отжига, разрушения и разрыва части

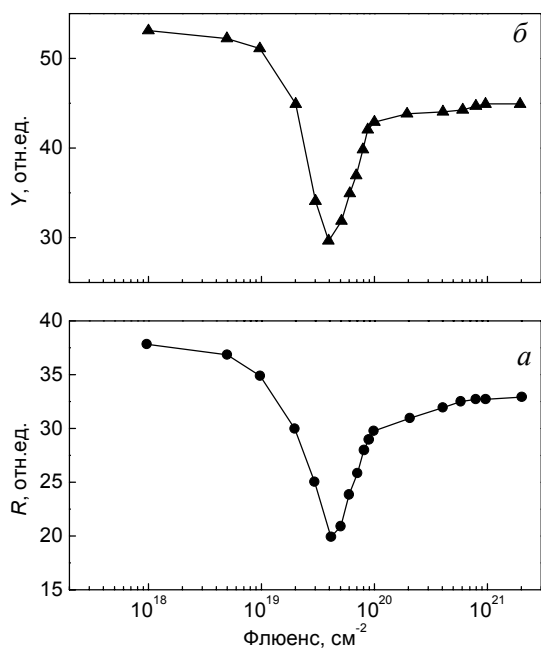


Рис. 1. Дозовая зависимость интенсивности ИК полосы 480 см^{-1} (а) и 1 гало образцов (б).

мостиковых связей, их деформации и изменения валентных углов. По-видимому, на втором этапе реакторной обработки материала намечается модификация структуры и фазовый переход типа плавленый кремнезем – метамиктная фаза (ПК–МФ), в результате частичного восстановления разорванных мостиковых связей и увеличения валентных углов. Полагаем, что такой процесс должен отразиться на параметрах структуры, на кинетике накопления собственных дефектов.

Для уточнения исследовали радиационные кинетики соответствующих параметров ПК (привлекая набор вышеперечисленных методик). Зависимость изменения структуры материала от Φ отчетливо проявляется на дифрактограммах, снятых с набора облученных пластинок. Прослежена динамика параметров первого интенсивного гало при $2\theta = 21 - 22^\circ$ в использованных пределах потоков. Оказалось, что функция $2\theta(\Phi)$ имеет нелинейный ход с появлением некоторой аномалии в средней части Φ . Для наглядности подобный результат в случае использования интенсивности гало Y_{1h} приведен на рис. 1б. Функция $Y_{1h}(\Phi)$ также имеет аномальный ход на соответствующем этапе облучения материала. Действительно, дозовая зависимость искомого параметра гало имеет экстремальный характер — она резко снижается с ростом потока нейтронов и проходит через минимум около $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, в ходе эксперимента обнаружено наличие некоторой пороговой дозы, когда наблюдается скачкообразное изменение параметров гало 1, по-видимому, сопровождающее фазовый переход (ФП) кремнезема в метамиктное состояние. В пользу данного вывода свидетельствует тот факт, что плотность материала вблизи указанной дозы достигает величины ($2,259 \text{ г/см}^3$), характерной для МФ. Сравнительный анализ графиков $R(\Phi)$ и $Y_{1h}(\Phi)$ свидетельствует о корреляции хода графиков $R(\Phi)$ и $Y_{1h}(\Phi)$. Совпадение местоположения экстремальных точек на дозовых зависимостях оптической и рентгенографической характеристик кремнезема указывает на реальность наличия вблизи Φ_a перестройки структуры кремнезема, сопровождающейся значительным изменением данных свойств, деформацией мостиковых связей и валентных углов. В общем случае падение Y_{1h} может быть вызвано снижением степени микронеоднородности, изменением ориентации молекул, дефектообразованием и уплотнением вещества, что происходит наиболее эффективно в интервале $(1 - 4) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ (который следует отнести к предпереходному) и стимулирует ФП. Согласно рентгенограммам, на этой стадии обнаружено резкое уменьшение интенсивности и местоположения гало,

уплотнение самого материала, что свидетельствует о вероятности наличия на данном этапе облучения ФП.

Наряду с этим получены экспериментальные данные радиационного модифицирования межплоскостного расстояния d/n в ПК. Проведена обработка серии дифрактограмм и вычислены значения d/n , представленные на рис.2б. Из рисунка видно немонотонное изменение функции $d/n(\Phi)$ во всем интервале флюенсов. Примечательно то, что эта зависимость отличается усложненным ходом. На первой стадии облучения расстояние между плоскостями растет вплоть до максимума. Затем в окрестности Φ_a появляется аномалия, связанная с обратным ходом функции, на третьей стадии обработки при $\Phi > \Phi_a$ параметр вновь постепенно возрастает. Если исходить из предположения, что первоначальная обработка нейтронами такого неупорядоченного материала, как плавленый кремнезем, способствует его некоторому упорядочению, то на второй стадии может намечаться процесс частичного разупорядочения модифицированного состояния, что и проявляется на зависимости структурного параметра (рис. 2б).

Для уточнения изучен процесс стимулированного образования дефектов и повреждения кремнезема таким чувствительным методом, как люминесценция, и сняты спектры ГЛ и ФЛ с облученных образцов. В частности, определена кинетика гене-

рации и накопления структурных дефектов типа двухкоординированного кремния (Si_2^0), немостикового кислорода (O_1^0) — по оптическим спектрам ГЛ и ФЛ (полосы 465 и 658 нм), пероксидных мостиков ПМ (O – O) — по спектрам КРС (полоса 606 см^{-1}). Оказалось, что число дефектов постепенно растет в пределах $10^{17} - 2 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-2}$, при этом наиболее эффективно происходит дефектообразование до $6 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-2}$, далее скорость снижается. Заметим, что наведенная нейтронами полоса 465 нм отличается от полосы в спектре ФЛ [2] как местоположением, так и природой, ибо в этой работе речь шла о примесном свечении. Полоса 465 нм имеется не только в снятом нами спектре ФЛ, но и ГЛ, следовательно, данное свечение эффективно возбуждается и в рекомбинационном процессе.

В качестве примера на рис.2а приведена кинетика накопления дефектов Si_2^0 , из снятых с набора пластин спектров ГЛ (полоса 465 нм). Параллельное рассмотрение рис.2а и б показывает их симбатность. Такое соответствие выявленных закономерностей радиационного модифицирования рентгенографического и люминесцентного параметров служит основанием для предположения о роли генерированных собственных дефектов в перестройке исходной структуры кремнезема. Допускается, что накопление собственных дефектов, например Si_2^0 , O_1^0 , O – O, вызванное разрывом Si – O – Si связей, смещением атомов O и их коагуляцией, до определенной концентрации приведет к росту напряжения в местах скопления кластеров дефектов и переданной ими сетке стекла дополнительной энергии, тем самым способствуя переходу типа ПК-МФ.

Итак, параметры структуры и спектральные характеристики образованной МФ и ее модификации до 10^{21} см^{-2} несколько отличаются от таковых в исходном материале, о чем свидетельствуют приведенные на рис.1 и 2 соответствующие дозовые зависимости. Действительно, из полученных нами результатов и этих рисунков видно, что вблизи 10^{20} и 10^{21} см^{-2} коэффициент отражения и частота деформационной и валентной мод, интенсивность полосы свечения 465 нм и гало 1, его полуширина, угол 2θ и d/n не идентичны их значениям в необлученном кремнеземе. Этот вывод подтверждается дозовой зависимостью частоты и интенсивности асимметричной валентной моды $\nu_{as} = 1125\text{ см}^{-1}$ (рис.3б). Согласно полученной зависимости $\nu_{as}(\Phi)$, существенное смягчение моды, происходящее около $9 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-2}$, с учетом [5], позволяет допустить уменьшение валентного угла до 138° , что характерно для МФ. Последнее подтверждает завершение на данном

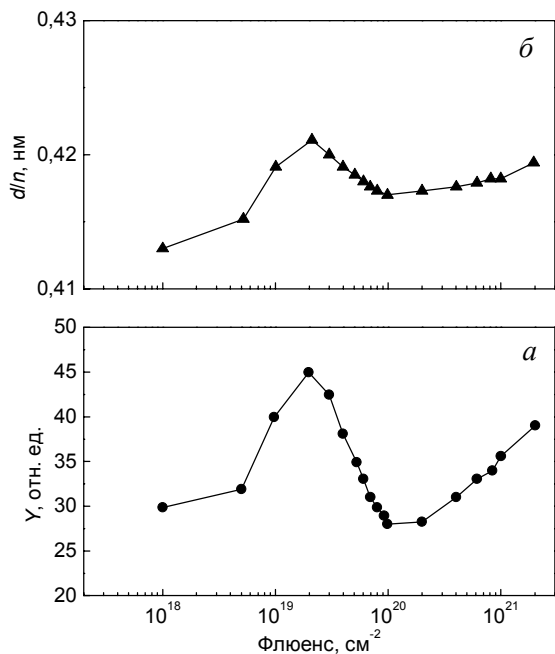


Рис. 2. Зависимости $Y(\Phi)$ полосы 465 нм (а) и $d/n(\Phi)$ (б) в плавленом кремнеземе.

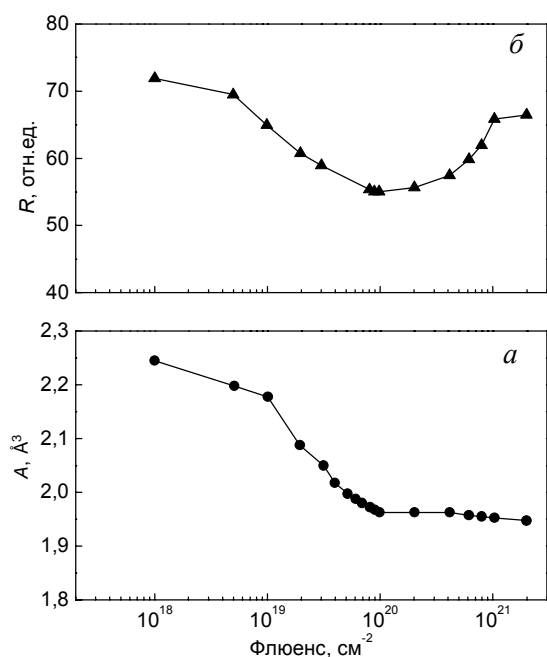


Рис. 3. Особенности радиационных кинетик поляризуемости (а) и R ИК-полосы 1125 cm^{-1} (б).

этапе действия быстрых нейтронов перехода типа ПК – МФ.

Наряду с этим рис.3а иллюстрирует особенность радиационного измерения другого микропараметра кремнезема — ионной поляризуемости (A), вычисленной по формулам Клаузиуса – Моссооти и Лоренца – Лорентца, исходя из данных электрооптических свойств (показателя преломления, проницаемости) облученного материала. Видно, что около 10^{19} cm^{-2} резко меняется угол наклона кривой $A(\Phi)$, который сопровождается релаксацией микропараметра, скорость которой сохраняется до Φ_a . Затем она уменьшается (рис.3а) вплоть до стабилизации параметра при больших Φ . Следовательно, максимальный радиационный эффект, обусловленный релаксацией микропараметра A , приходится на стадию предперехода и перехода ПК-МФ. К тому же, его численная величина в МФ и ее модификации до 10^{21} cm^{-2} отличается от его значения в необлученном кремнеземе. Все это вместе с выше рассмотренным изменением других параметров указывает на некоторое отличие ближнего порядка в исходном и модифицированном состоянии кремнезема. Параллельное рассмотрение зависимостей $R(\Phi)$ и $A(\Phi)$ (рис.3) показывает, что исследуемый ФП сопровождается не только деформацией и разрывом части мостиковых связей, а также их растяжением и сжатием, то есть смещением атомов Si и O в каркасе кремнезема, превалированием при ФП процесса

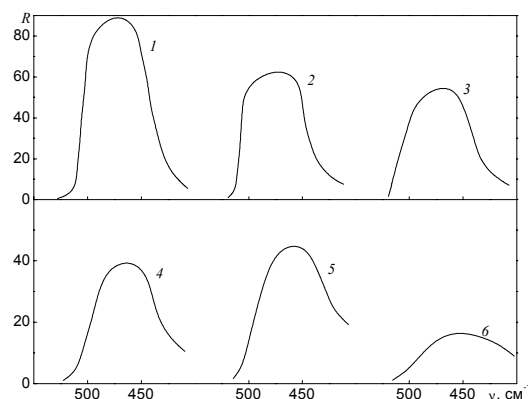


Рис. 4. ИК спектр облученного кристалла в области $400 - 550 \text{ cm}^{-1}$ при: 1 – $\Phi = 0$, 2 – $1,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, 3 – $2,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, 4 – $4,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, 5 – $5,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, 6 – $6,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$.

ионных смещений в его атомной подсистеме по сравнению с электронной.

Проведена обработка имеющегося набора радиационных кинетик оптических и структурных характеристик плавленого кремнезема. Так, в случае использования характеристик гало установлен степенной закон изменения его приведенной интенсивности в функции от приведенного флюенса быстрых нейтронов с показателем степени $\eta = 0,94$. Оказалось что, он близок к индексу радиуса корреляции в задаче сфер [6]. Исходя из этого, предложена кластерная концепция механизма рассматриваемого в данной работе фазового перехода в радиационно-обработанном нейтронами плавленом кремнеземе.

По ИК-спектрам (полосы с частотами $\nu_3 = 1180(\text{E}) \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_2 = 495(\text{E}) \text{ cm}^{-1}$) определена динамика решетки в области интенсивного ФП облученных образцов КК. На рис.4 приведена серия ИК-спектров отражения в области частот $\nu = 400 - 550 \text{ cm}^{-1}$. В этой области спектра в облученных кристаллах КК регистрируется вторая интенсивная полоса у $495(\text{E}) \text{ cm}^{-1}$, 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 (рис. 4) 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

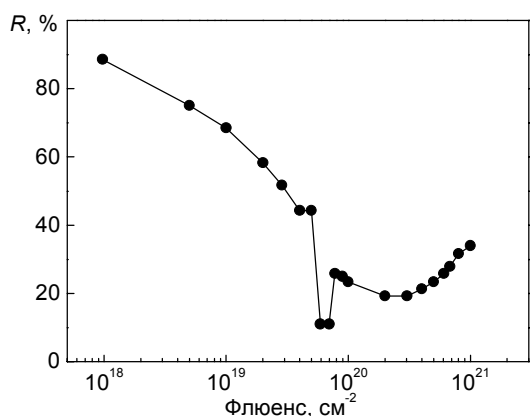


Рис. 5. Особенности зависимости $R(\Phi)$ деформационной моды в кристаллическом кремнеземе.

дифрактограммам, данный эффект имеет место до того момента, когда поток достигает некоторой критической величины $\Phi_c = 6,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, при которой завершается ФП типа $\alpha - \beta$ и параметры элементарной ячейки принимают значения, соответствующие для β -модификации материала, полученной при нагреве образцов до $T_c = 573^\circ\text{C}$ (например, при Φ_c параметр $c = 5,445 \text{ \AA}$).

Для определения закономерностей модифицирования спектральных характеристик этой моды при повышении потока нейтронов были сняты спектры кристаллов, подвергнутых обработке на высокодозном этапе облучения. Совокупность полученных пиковых значений коэффициентов отражения для набора Φ во всем диапазоне вплоть до предельного (10^{21} см^{-2}) представлена на рис.5. Зависимость $R(\Phi)$ имеет немонотонный характер. Действительно, искомая функция имеет экстремальный ход с наличием двух особых точек, в которых обнаружена релаксация данного параметра (рис.5). Подобная радиационная кинетика установлена и для второй характеристики — функции $\nu_2(\Phi)$. Особо надо отметить, что для нее характерно появление экстремума при Φ_c и наличие большого радиационного эффекта. Наблюдаемое модифицирование обеих спектральных характеристик для мод ν_3 и ν_2 тем больше, чем выше поток нейтронов. Оно свидетельствует о сильной деформации каркаса. Уменьшение пикового значения коэффициента отражения обеих мод ν_3 (R_3) и ν_2 (R_2) является следствием разрушения кремне-кислородного каркаса путем разрыва мостиковых связей и образования радикалов (например, O_1^{\cdot}), а смещение положения максимума полос в область меньших частот характеризует уменьшение валентных углов $\angle \text{SiOSi}$, что может привести к некоторому сдвигу основной молекулы вещества, что характерно, например, для темпе-

ратурного перехода $\alpha - \beta$ в кремнеземе. Все это указывает на реальность радиационно-стимулированной перестройки структуры КК на отмеченном этапе действия нейтронов на исходный материал.

Если провести параллель между модификацией спектральных характеристик деформационной моды и структурных параметров, то можно сделать вывод, что выявленные особые точки для первых соответствуют подобным для вторых, поскольку около $\Phi_c = 6,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ и $\Phi_m = 10^{20} \text{ см}^{-2}$ на дифрактограммах этих образцов наблюдаются ФП типа α - β и ПК – МФ, материал около второй дозы становится рентгеноаморфным и все рефлексы от кристаллофазы в нем отсутствуют. Весьма интересен третий этап обработки материала большими Φ . Действительно, на нем обнаружено изменение направления смещения функций $\nu(\Phi)$ и $R(\Phi)$ на противоположное (рис. 1, 3, 5), при этом наблюдается частичное восстановление значения исходных параметров. Сравнительный анализ полученных радиационных кинетик спектральных характеристик обеих мод и структурных параметров двух модификаций кремнезема показывает их аналогию и позволяет сделать вывод о связи обнаруженных экстремальных закономерностей с радиационно-стимулированной перестройкой исходной структуры ПК и КК. Что касается особенностей рассмотренных дозовых зависимостей $\nu(\Phi)$ и $R(\Phi)$ в области больших Φ , когда меняется направление смещения этих функций с их последующей стабилизацией, то они определяются протеканием отмеченных ФП, радиационным отжигом наведенного эффекта, с последующей модификацией параметров МФ при ее облучении большими дозами. Кроме того, из них следует вывод об отсутствии идентичности ближнего порядка в необлученном и облученном кремнеземе.

Заключение

Методами инфракрасной спектроскопии отражения, люминесценции и рассеяния рентгеновских лучей исследован процесс радиационного повреждения, дефектообразования и фазового перехода в облученном быстрыми нейтронами в широком диапазоне флюенсов ($\Phi = 10^{17} - 10^{21} \text{ см}^{-2}$) кремнеземе. Определены дозовые зависимости ряда характеристик, обнаружено их нелинейное изменение, наличие экстремальных точек при достижении определенных значений Φ . Выявлена корреляция ряда радиационных кинетик модифицирования оптических и структурных параметров. Установлено некоторое отличие ближнего порядка в исходном и облученном до 10^{21} см^{-2} материале, допускается

возможность наличия радиационного отжига. Проведена обработка полученных зависимостей, предложена концепция возможного механизма фазового перехода в нейтронно-облученном кремнеземе.

Литература

1. Tokuda N., Kavda T., Yamasaki S. J. Appl. Phys. 2003, v. 42, no. 2B, p. 160.
2. Shklyayev A.A., Ichikawa M. Appl. Phys. Let. 2002, v. 80, p. 1432.
3. Ключев В.П. Физика и химия стекла. 2001, т. 27, с. 611.
4. Stesmans A., Afanasiev V.V. Appl. Phys. Let. 2002, v. 80, p. 1957.
5. Шварц К.К., Экманис Ю.А. Диэлектрические материалы: Радиационные процессы и радиационная стойкость. Рига: Зинатне. 1987, 187 с.
6. Эфрос А.А. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982, 175 с.

Абдукадырова Изида Хамидовна — Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физики твердого тела.