

УДК 548.0 : 539.1.043

А. П. ШТЫРКОВА, Т. М. ГЛУШКОВА

## ДЕЙСТВИЕ РЕАКТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА

Исследованы температурно-частотные зависимости  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg}\delta$  кварца, подвергнутого реакторному облучению, ( $2 \cdot 10^{18}$  н/см<sup>2</sup>).

Исследовалось влияние реакторного облучения (интегральная доза нейтронов  $2 \cdot 10^{18}$  н/см<sup>2</sup>) на температурные зависимости электрических характеристик естественного кристаллического кварца в направлении его оптической оси. Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) и тангенс угла потерь ( $\operatorname{tg}\delta$ ) кристалла измерялись на частотах 0,5—10 кГц в области температур 20—700°С. Облучение привело к значительному снижению сквозной проводимости образца кварца, к перемещению пиков потерь и начала заметного роста  $\epsilon$ , и к более высоким температурам. Одновременно изучался процесс отжига радиационных дефектов в кристалле. Результаты анализируются с точки зрения образования двух типов нарушений в облученных образцах кварца: центров дымчатой окраски и смещенных атомов кислорода. Отжиг на температуре 560°С устраняет дефекты I типа, а отжиг при 960°С — II типа.

Действие излучений на твердые тела приводит к возникновению дефектов решетки, и вследствие структурных изменений наблюдаются изменения различных физических свойств. Несмотря на то что, вообще говоря, процесс взаимодействия излучений с твердыми телами довольно сложен, воздействие радиации на твердые материалы является незамечным средством создания и исследования дефектной структуры этих веществ с заданным количеством и типом нарушений их решетки. Различие в типах радиационных дефектов обусловлено главным образом количеством энергии, передаваемой твердому телу при его облучении. Из многочисленных литературных данных [1—6] можно заключить, что малые дозы облучения различных видов (нейтроны,  $\gamma$ -кванты, электроны, протоны, рентгеновские лучи) идентичны по характеру своего воздействия на кристаллы. Так, кварц окрашивается в дымчатый цвет и под влиянием  $\gamma$ -облучения, и при действии рентгеновских лучей [1], и при реакторном облучении до доз  $10^{18}$  н/см<sup>2</sup> [5]. Подобными во всех этих случаях являются и изменения электрических свойств кварца [6].

Следует отметить, что при комнатной температуре электрические параметры кварца, облученного малыми дозами, по абсолютной величине меняются весьма слабо [7, 8]. Однако изучение динамики поведения дефектов в результате термического активирования облученных образцов (т. е. температурного хода электрических параметров) может дать гораздо больше сведений о нарушениях, произведенных в кристалле радиацией.

В настоящей работе изучались электрические свойства естественно-го кварца в направлении оптической оси кристалла ( $Z$  — срез). Образцы представляли собой прямоугольные шлифованные пластины толщиной 2 мм. Они были облучены в реакторе<sup>1</sup> потоком нейтронов интегральной дозы  $2 \cdot 10^{18}$  н/см<sup>2</sup>. Исследование электрических свойств кварца проводилось через год после облучения. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и тангенс угла потерь  $\text{tg} \delta$  измерялись мостом переменного тока Р-571 на частотах 0,5—10 кГц в области температур 20—700°С. Обработка образцов, тепловая часть установки и конструкция держателя описаны в [9].

При температурных исследованиях облученных кристаллов уже в ходе измерений происходит частичный отжиг радиационных дефектов. Избежать этого невозможно, и мы попытались построить эксперимент таким образом, чтобы получить сведения как об электрических параметрах образцов после их облучения, так и об отжиге радиационных дефектов в кварце.

Облученный кристалл подвергался серии температурных измерений, включающей пять циклов. Каждый цикл представлял собой постепенный нагрев образца с остановками для измерений его параметров при определенных температурах и заканчивался отжигом кристалла в течение приблизительно четырех часов при максимальной температуре, достигнутой в данном цикле. Ниже приводится краткое описание каждого цикла.

I цикл — температурный ход диэлектрических характеристик облученного кварца, начиная с комнатной температуры, заканчивающийся отжигом образца при  $t=560^\circ\text{C}$ .

II цикл — повторный температурный ход  $\epsilon$  и  $\text{tg} \delta$  со вторым отжигом при той же температуре  $t=560^\circ\text{C}$ .

III цикл — температурный ход электрических параметров кварца от 20 до 690°С после второго отжига с последующим третьим отжигом при  $t=690^\circ\text{C}$ .

IV цикл — температурный ход  $\epsilon$  и  $\text{tg} \delta$  после третьего отжига и последующее выдерживание при температуре  $t=960^\circ\text{C}$ .

V цикл — температурная зависимость диэлектрических свойств кварца после четвертого отжига.

Наряду с облученными образцами в том же температурном режиме был исследован контрольный образец необлученного кварца.

Результаты измерений температурного хода  $\epsilon/\epsilon_0$  ( $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость кварца при комнатной температуре) и  $\text{tg} \delta$  для контрольного образца ( $k$ ) и облученного (I цикл) на разных частотах представлены на рис. 1. Зависимость от температуры диэлектрической проницаемости и характер кривых потерь необлученного естественного кварца говорят о наличии в нем большой сквозной проводимости, маскирующей релаксационные пики потерь на больших частотах (рис. 1, а, б). Положение и величина максимумов  $\text{tg} \delta$ , равно как и характер измене-

<sup>1</sup> Авторы приносят благодарность А. В. Куреннову за содействие в облучении образцов.

ния с температурой его диэлектрической проницаемости, находятся в хорошем соответствии с имеющимися литературными данными [10].

После облучения в реакторе кварц приобрел дымчатую окраску и существенно изменил свои электрические параметры. Характер температурного хода диэлектрической проницаемости (рис. 1, а) остался прежним, но начало роста  $\epsilon$  на всех частотах сдвинулось в сторону более высоких температур приблизительно на  $150^\circ$ . Из рис. 1, б видно, что сквозная проводимость значительно уменьшилась. Это позволило четко наблюдать релаксационные максимумы на всех частотах. Положение максимумов сдвинулось по температурам в ту же сторону и примерно на ту же величину, что и для  $\epsilon$ .

На рис. 2 приведены температурные зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg} \delta$  для разных

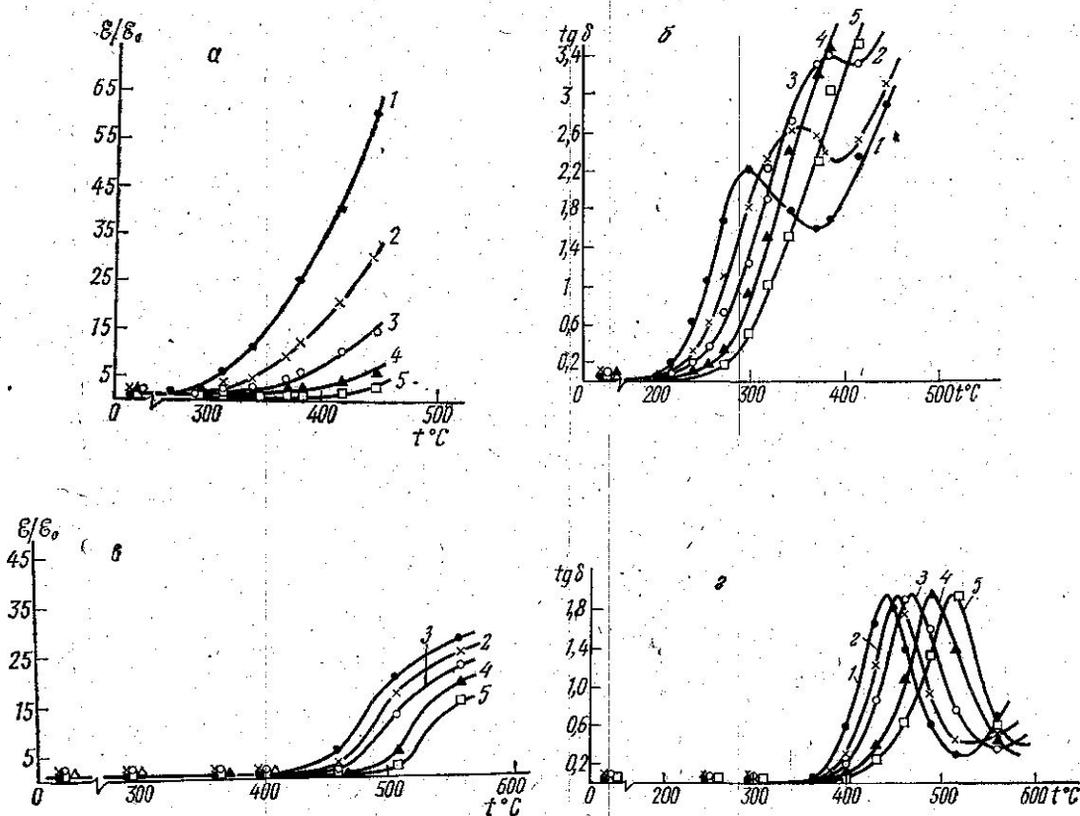


Рис. 1. Температурный ход относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon/\epsilon_0$  и тангенса угла потерь  $\text{tg} \delta$  необлученного контрольного образца (а —  $\epsilon/\epsilon_0$ , б —  $\text{tg} \delta$ ) и I цикла облученного кристалла (в —  $\epsilon/\epsilon_0$ , г —  $\text{tg} \delta$ ) на частотах: 1 — 0,5; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 5; 5 — 10 кГц

циклов измерений на частоте 500 Гц и температурный ход этих параметров для контрольного образца на той же частоте (кривые ж). Как уже отмечалось, облучение в реакторе привело к уменьшению диэлектрической проницаемости кварца (кривая 1 рис. 2, а), снижению его сквозной проводимости и сдвигу максимума  $\text{tg} \delta$  от 300 до 440  $^\circ\text{C}$  (кривая 1 рис. 2, б).

Повторные измерения (цикл II) показали, что дефекты, созданные облучением, сумели частично отжечься при I цикле, так как максимум

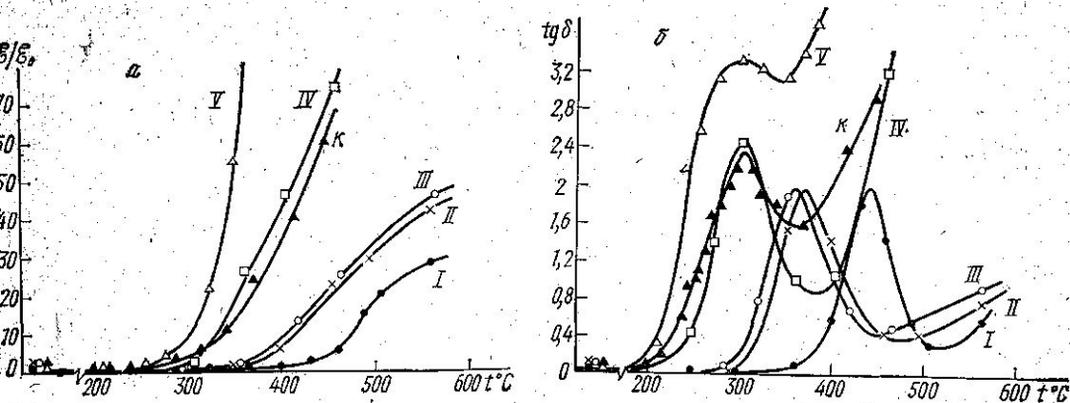


Рис. 2. Температурные зависимости  $\epsilon/\epsilon_0$  (а) и  $\text{tg}\delta$  (б) облученного кварца, полученные на частоте 0,5 кГц. Номера у кривых соответствуют циклам измерения к — контрольный необлученный образец

потерь сдвинулся в сторону меньших температур (от 440 к 370° С). Также и диэлектрическая проницаемость начала возрастать при меньших температурах.

Третий цикл почти повторил второй; это говорит о том, что уже первичный отжиг при 560° С устранил полностью какой-то определенный тип дефектов облучения. Но поскольку кривые II и III еще далеки от контрольной кривой, можно утверждать, что и после отжига при  $t=560^\circ\text{C}$  в кварце еще сохранились какие-то радиационные нарушения.

Следующий цикл (IV), закончившийся отжигом при температуре 690° С, почти полностью вернул кристалл в исходное состояние; об этом

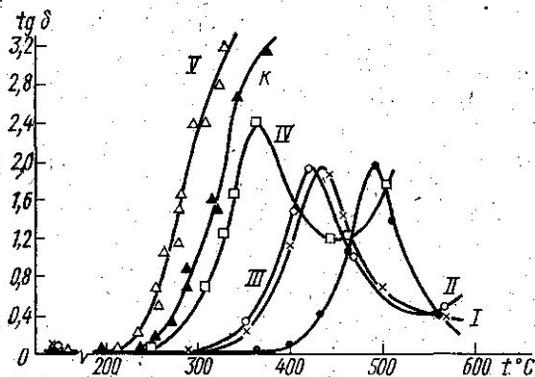


Рис. 3. Температурный ход  $\text{tg}\delta$  облученного образца на частоте 5 кГц. Обозначения те же, что на рис. 2

свидетельствует совпадение кривых IV и к для  $\text{tg}\delta$  и для  $\epsilon$ .

После выдерживания кристалла при температуре 960° С максимум диэлектрических потерь остался там же (кривая V), что и в необлученном образце, но стал менее заметен на фоне сильно возросшей сквозной проводимости. Темп роста диэлектрической проницаемости также увеличился по сравнению с контрольным образцом.

С изменением частоты электрического поля (см. рис. 1) кривые  $\text{tg}\delta(t)$  и  $\epsilon/\epsilon_0(t)$  в каждом цикле смещаются в соответствии с общепринятыми представлениями о релаксационных процессах в диэлектриках. В соотношении же графиков разных циклов наблюдаются некоторые

различия с изменением частоты. Рассмотрим, например, рис. 3, графики которого получены при измерении  $\text{tg}\delta$  на частоте 5 кГц. По-прежнему при более высоких температурах проявляется максимум  $\text{tg}\delta$  для I цикла. Также близки между собой кривые  $\text{tg}\delta(t)$  во II и III циклах. В том же положении по отношению к другим графикам находятся кривые V цикла. Кривая же IV, которая на низких частотах почти совпадала с контрольной (к), теперь отличается от нее. Она имеет четкий релаксационный максимум, не замаскированный потерями сквозной проводимости, весьма существенными на этой частоте в контрольном образце.

Переходим к обсуждению результатов. При облучении в реакторе кристаллы подвергаются действию как нейтронного, так и сопутствующего  $\gamma$ -излучения. При малых дозах нейтронов нарушения решетки носят в основном ионизационный характер. Вместе с тем может иметь место и смещение атомов кристаллической решетки.

В результате радиационного воздействия на кварц  $\gamma$ -облучения и малых доз нейтронного в кристалле создаются центры дымчатой окраски [4, 5]. Эти центры образуются из-за ухода электронов из дефектных тетраэдров, в которых ионы  $\text{Si}^{4+}$  замещены ионами  $\text{Al}^{3+}$ . При этом освобождаются примесные щелочные ионы, компенсировавшие ранее недостаток положительного заряда в этих тетраэдрах, т. е. под действием облучения в кварце происходит распад примесного комплекса  $\text{Na}^+\text{Al}^{3+}\text{P}$  (в обозначениях Стивелса [11]). Все это приводит к увеличению числа электрически активных частиц в образце, что, в свою очередь, может вызвать изменение электрических характеристик кристалла. Известно, что дефекты подобного рода (дырочные Al-центры) отжигаются при температурах 450—500°С. Центры дымчатой окраски не являются единственным видом нарушений структуры кварца при нейтронном облучении потоками до  $10^{18}$  н/см<sup>2</sup>. Кроме них возникают дефекты типа смещенных из положений равновесия атомов кислорода, скапливающихся в структурных каналах решетки кварца и не устраняющихся отжигом при 450°С [6].

В нашем эксперименте образцы, имея после облучения радиационные дефекты обоих видов, подверглись ряду последовательных отжигов. Максимум  $\text{tg}\delta$  при 440°С на частоте 500 Гц (см. рис. 2) обусловлен скорее всего центрами дымчатой окраски. Отжит в конце I цикла при  $t=560^\circ\text{C}$  разрушил их, о чем свидетельствует, в частности, обесцвечивание образца. Но при этом возникли дефекты нового типа, например, за счет захвата какими-либо ловушками дырок, освободившихся при распаде дырочных Al-центров. Новыми ловушками для дырок могут служить радиационные дефекты II рода — междуузельные атомы кислорода [4]. Пик диэлектрических потерь при 360—380°С ( $f=500$  Гц) во II и III циклах вызван, по-видимому, релаксацией этих вновь созданных центров.

При отжиге на 690°С распались и новые дефекты, в то время как щелочные ионы, ушедшие из дефектных тетраэдров при облучении, снова заняли свои места, т. е. произошел процесс воссоздания комплексов  $\text{Na}^+\text{Al}^{3+}\text{P}$ , дававших пик потерь в необлученном образце. При этом максимум  $\text{tg}\delta$  возвратился в первоначальное положение по температурам (цикл IV рис. 2 и 3), но сквозная проводимость не восстановилась, так как структурные каналы в кварце скорее всего остались блокированными смещенными кислородами. Как видим, II тип радиационных нарушений либо совсем не отжегся, либо отжегся лишь частично при выдерживании образца на температуре 690°С.

Однако высокотемпературный отжиг при  $960^{\circ}\text{C}$  не только вернул на свои места выбитые облучением атомы кислорода и освободил каналы, но, по всей вероятности, еще и способствовал течению какого-то другого процесса, приведшего к росту сквозной проводимости (см. кривые V). Одним из наиболее вероятных процессов такого рода в кварце может быть проникновение при высоких температурах водорода или комплексов (ОН) в образец из атмосферных паров воды [12].

Предлагаемая схема электрического проведения кварца, подвергнутого реакторному облучению, хорошо иллюстрируется данными по энергии активации ( $U$ ) процесса электропроводности в кварце при различных стадиях облучения и отжига, рассчитанная как из сдвига максимума  $\text{tg}\delta$  с частотой в каждом цикле, так и из наклона кривой электропроводности кристалла  $\text{In}\sigma(1/T)$ . Как видно из таблицы,  $U$  возрастает после облучения, а последовательные отжиги возвращают ее к первоначальному значению.

Энергия активации ( $U$  ккал/моль) процесса электропроводности естественного кварца, облученного в реакторе и отожженного при разных температурах

Циклы	По $\text{tg}\delta$	По $\sigma(t)$
k	—	21
I	54	52
II	36	39
III	36	39
IV	21	23
V	—	23

В дальнейших исследованиях предполагается выяснить вклад в изменение электрических свойств кварца отдельных компонент реакторного облучения: быстрых нейтронов, тепловых нейтронов и сопутствующего  $\gamma$ -излучения.

Авторы выражают благодарность В. Г. Зубову за предложенную тему и М. М. Фирсовой за постоянный интерес к работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kirijama R., Kawai S. «Miner. J.», 1960, 3, 19.
2. Стародубцев С. В., Чубаров Л. Б. «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1967, 3, 1704.
3. Лобанов Е. М., Чубаров Л. Б. и др. «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1970, 6, 1194.
4. Самойлович М. И., Гордиенко А. А., Цинобер Л. И. «Радиохимия», 1970, 12, 124.
5. Зубов В. Г., Осипова Л. П. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. III, физ., астроном.», 1973, 14, № 2, 196.
6. Фотченков А. А., Колодиева С. В. «Кристаллография», 1973, 18, 584.
7. Зубов В. Г., Гришина (Штыркова) А. П. «Кристаллография», 1962, 7, 238.
8. Потахова Г. И. В сб.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Киев, 1967, с. 371.
9. Глушкова Т. М., Фирсова М. М. «Кристаллография», 1967, 12, 1000.
10. Snow E. H., Gibbs P. «J. Appl. Phys.», 1964, 35, 2368.
11. Stevels J. M., Volger J. «Phil. Res. Rep.», 1962, 17, 283.
12. Фразер Д. В кн.: Физическая акустика, т. 5. М., 1973, с. 72.

Поступила в редакцию  
10.6 1975 г.

Кафедра  
общей физики для физиков