



UDK: 537.226:548.73:539.16:541.1

Фазлиддин Ф. АРЗИКУЛОВ,

Ассистент кафедры биомедицинской инженерии, информатики и биофизики Ташкентского государственного медицинского университета, Ташкент, Узбекистан

E-mail: arzikulovfazliddin1997@gmail.com, Orcid 0009-0004-6901-5291

Асрор А. МУСТАФАКУЛОВ,

Кандидат физико-математических наук, профессор кафедры физики Джизакского политехнического института. Джизак, Узбекистан, Orcid 0000-0002-3251-9742,

E-mail: asrormustafaqulov@gmail.com

TDTibU dotsenti M.Bazarbayev taqrizi asosida

INVESTIGATION OF RADIATION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF PIEZOELECTRIC QUARTZ

Annotation

The nature of the structural phase transition of quartz under neutron irradiation was investigated using X-ray structural analysis. The kinetics of gamma-luminescence (GL) bands in quartz crystals grown on seeds irradiated with neutrons at doses of $5 \cdot 10^{18}$, 10^{19} and $5 \cdot 10^{19}$ n/cm² were also studied after additional neutron irradiation of 1016-8.1020 n/cm² in the temperature range of 77–300 K.

Keywords: Quartz, seed crystal, radiation, neutron, gamma irradiation, spectrum, luminescence, phase nucleus, band, X-ray structural analysis, mixed peaks.

PIEZOELEKTRIK KVARTSNING RADIATSION VA FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARINI TADQIQ QILISH

Annotatsiya

Neytron nurlanishi ta'sirida kvartsning strukturaviy fazaviy o'tish tabiatini rentgenostrukturaviy tahlil usuli yordamida o'rganildi. Shuningdek, $5 \cdot 10^{18}$, 10^{19} va $5 \cdot 10^{19}$ n/sm² dozada neytronlar bilan nurlantirilgan zatrovalarda o'stirilgan kvarts kristallarida gamma-lyuminesensiya (GL) polosalarining kinetikasi ham o'rganildi. Tadqiqotlar 77–300 K harorat oralig'ida 10^{16} – $8 \cdot 10^{20}$ n/sm² diapazondagi qo'shimcha neytron nurlanishidan so'ng olib borildi.

Kalit so'zlar: Kvarts, zatrovka kristalli, radiatsiya, neytron, gamma nurlanishi, spektr, lyuminesensiya, faza yadrosi, polosa, rentgenostrukturaviy tahlil, aralashish piktari.

РАДИАЦИОННЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КВАРЦА

Аннотация

Исследована природа структурного фазового перехода кварца при нейтронном облучении рентгеноструктурным анализом. Также исследована кинетика полос гаммалюминесценции (ГЛ) в кристаллах кварца выращенных на затравках облученных нейтронами дозой $5 \cdot 10^{18}$, 10^{19} и $5 \cdot 10^{19}$ н/см² после дополнительного нейтронного облучения 1016-8.1020 н/см² в области температур 77-300 К.

Ключевые слова: кварц, затравка, радиация, нейтрон, гамма облучения, спектр, люминесценция, зародыш фазы, полоса, рентгеноструктурный анализ, пики смешения.

Введение. Получение материалов с прогнозируемыми свойствами является одной из важнейших задач современной науки и техники. В связи с этим большое внимание уделяется синтезу и росту кристаллических веществ. Искусственный кварц широко применяется в современной оптике, радиотехнике и электронике. Он используется для изготовления призм спектрографов, монохроматоров, линз ультрафиолетовой оптики, а также пьезоэлектрических стабилизаторов частоты, фильтров, резонаторов и элементов ультразвуковых установок. Благодаря своим пьезоэлектрическим свойствам кристаллы кварца способны генерировать высокостабильные колебания в переменном электрическом поле, что делает их важным элементом высокочастотных генераторов и устройств связи [1-2].

Высококачественные кристаллы кварца получают гидротермальным методом в автоклавах. В процессе синтеза исходное кварцевое сырьё растворяется в щелочном растворе, после чего молекулы кремнезёма кристаллизуются на специальных затравках. Рост кристаллов осуществляется при температуре около 400°C и давлении порядка 1000 атмосфер при наличии температурного градиента между нижней и верхней частями автоклава, что обеспечивает конвективный перенос вещества и осаждение кремнезёма на затравочных пластинах [2-3].

Данная работа посвящена выращиванию и исследованию кристаллов кварца на облучённых затравках с целью получения материалов с заданными структурными и радиационно-оптическими характеристиками. Известно, что кварц является полиморфным материалом и при нагревании выше 573°C переходит из α -фазы в β -фазу. Однако исследования показывают, что подобный структурный α - β -переход может происходить и под воздействием нейтронного облучения. Несмотря на значительное количество работ, посвящённых этой проблеме, механизм фазового перехода при нейтронном облучении до сих пор остаётся дискуссионным. В одних исследованиях предполагается, что переход связан с

коррелированными смещениями атомов в кристаллической решётке, в других - с образованием так называемых «пиков смещения».

Ранее нами методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что в искусственных кристаллах α -кварца, облучённых нейтронами с дозами 10^{18} , $5 \cdot 10^{18}$ и 10^{19} н/см², объёмная доля β -фазы составляет соответственно 25, 40 и 58%. Показано, что структурный α - β -переход в высокочистых синтетических кристаллах кварца может происходить уже при интегральном потоке нейтронов порядка 10^{18} н/см², а доля β -фазы увеличивается по мере накопления радиационной дозы до стадии аморфизации кристалла. При этом зависимость объёмной доли β -фазы от интегрального потока нейтронов носит сложный нелинейный характер[4].

Методика эксперимента. Кристаллы кварца выращены в Российском научно-исследовательском институте минерального сырья (РНИИСИМС, г. Александров) в стальных автоклавах под давлением 100 МПа в 3 % растворе NaOH методом “температурного градиента” при 340 ± 10 0 С. Проведено рентгеноструктурные исследования искусственных кристаллов кварца облученных нейтронами до определенной дозы и кристаллов, выращенных на затравках предварительно облученных интегральным потоком нейтронов $5 \cdot 10^{18}$, 1019 и $5 \cdot 10^{19}$ н/см². Рентгенограммы образцов снимались на дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием Си-Ка излучения ($\lambda = 0,1542$ нм). Порошковый образец насыпался в стандартную кювету глубиной 0,5 мм.

Спектры ГЛ снимались при температурах 77 и 300 К на монохроматоре SPM, свечение регистрировалось с помощью фотоумножителя ФЭУ – 39. ГЛ возбуждалась лучами Со60 мощностью 1700 Р/с (в институте Ядерной физики АНРуз). Свечение фиксировалось с помощью фотоумножителя ФЭУ -39. Спектры ТЛ в различных температурах пиков ТВ снимались с помощью спектрофлуориметра MPF -2A в области 200-700 нм [5].

Результаты рентгеноструктурного анализа. В таблице 1.1. приведены результаты измерений для двух отражений кристаллов кварца облученных нейтронами и выращенных на нейтронно-облученных затравках. После I измерения, образцы облученные нейтронами, измерялись вторично(II) через 120 суток с полным соблюдением условий эксперимента. Из таблицы видно, что интенсивность и угловое положение дифракционных отражений меняется. Из них структурный рефлекс (101) принадлежит одновременно к α - и β - фазе кварца. Расчетная интенсивность пика (101) для α - и β - фазы почти одинаковая, поэтому интенсивности остальных дифракционных отражений можно привязать к нему. По мере увеличения дозы облучения угловое положение пика (101) смещается в сторону меньшего угла рассеяния. Аналогичное смещение углового положения отражения (101) в том же направлении было наблюдаемо в экспериментах исследования α - β -перехода кварца при нагреве [4-5]. Но величина смещения при облучении составляла 2/3 часть температурного смещения.

Интенсивность дифракционного отражения (111), принадлежащего только к α -фазе кварца, уменьшается с увеличением интегрального потока нейтронов, за исключением образца облученного дозой 1019 н/см². Для (111) также наблюдается при облучении нейтронами смещение местоположения в направлении, что и для (101).

Обсуждение результатов. Эти результаты показывают, что в кристаллах кварца наблюдаемый α - β -переход при нейтронном облучении имеет аналогичный структурный характер, что и переход при нагреве. Однако переход при нейтронном облучении не завершается полностью. Об этом свидетельствуют недостаточное смещение дифракционных отражений в сторону меньшего угла рассеяния, малое изменение параметров элементарной ячейки и рентгеновской плотности (таблица 1.2) и неполное исчезновение структурного рефлекса (111).

Интересно отметить, что при повторном измерении (II) облученных нейтронами дозой 1017 и $5 \cdot 10^{18}$ н/см² образцов наблюдается трехкратное увеличение интенсивности дифракционного отражения (111), т.е. увеличение α -фазы после I го измерения. Для образца $5 \cdot 10^{19}$ н/см² увеличение интенсивности не фиксировано. Видимо, это связано с сильным колебательным возбуждением структурных единиц кристаллов кварца- тетраэдров в интервале доз 1017- $5 \cdot 10^{18}$ н/см². При этих дозах атомы кремния смещаясь в сторону структурного канала кварца несколько переориентируют кремнекислородные тетраэдры. Но это переориентация тетраэдров обратима, так как энергия, возникающая в результате искажения решетки, еще преодолима атомами кремния в состоянии возбуждения. При дозе облучения $5 \cdot 10^{19}$ н/см² энергия искажения решетки увеличится настолько, что повторная переориентация тетраэдров становится невозможной.

Известно, что неравномерное вхождение примесей по отдельным пирамидам и зонам роста, а также радиационно-наведенные дефекты [6] приводят к изменению параметров кристаллической решетки кварца.

В работах [4-6] были исследованы кристаллы кварца, выращенные на нейтронно- облученных затравках дозой 1018, $5 \cdot 10^{18}$, 1019 и $5 \cdot 10^{19}$ н/см². Было показано, что в кристалле кварца, выращенном на затравке, облученных потоком нейтронов менее 1018 н/см², в нарощем слое существенных изменений не наблюдается. Однако, в кристаллах, выращенных на затравках, облученных дозой более 1018 н/см² наблюдаются трещины и с ростом дозы нейтрона обнаруживается его увеличение. Появление трещин в [5-6] обусловливается несоответствием параметров кристаллической решетки затравки и нарощего на ней слоя кристалла. В результате этого несоответствия между затравкой и нарощим слоем создается напряжение, вызывающее трещиноватость выращенного кристалла. Как показано в [4-6] нейтронно-облученный кристалл состоит из смеси высокотемпературной и низкотемпературной модификаций кварца. Поэтому представлял интерес изучить кристаллы кварца, выращенные на нейтронно- облученной затравке. При этом допускали, что если в нейтронно-облученной затравке имеется зародыши β -фазы, то тогда на нарощем на ней слое кристалла также должна наблюдаться β -фазы кварца.

Для проверки этого предположения изучены структурные изменения искусственных кристаллов кварца выращенных на нейтронно-облученных затравках. Результаты экспериментов приводятся в таблице 1.1 и сравниваются с данными нейтронно-облученного кристалла кварца. Из табл. 1.1 видно, что в кристаллах, выращенных на нейтронно-облученных затравках, с увеличением дозы наблюдается такая же закономерность, что и в кристаллах облученных нейтронами.

Таблица 1.1

Обра зец	Изме рени	1017	$5 \cdot 10^{18}$	1019	$5 \cdot 10^{19}$
-------------	--------------	------	-------------------	------	-------------------

		HKL	J	2θ	J	2θ	J	2θ	J	2θ
Нейтронно-облученные кристаллы	I	101 111	1,00 4,00	26045° 40022°	100 3,12	26042° 40020°	100 6,41	26038° 40015°	100 2,89	26033° 40012°
	II	101 111	100 11,49	26045° 40022°	100 10,33	26040° 40018°	100 2,72	26036° 40012°	100 3,16	26034° 40011°
Кристалл выращенный на нейтронно-облученной затравке	III	101 111	- -	- -	100 4,51	26039° 40017°	100 3,06	26036° 40012°	100 2,36	26034° 40012°

Параметры элементарной ячейки и плотность изученных кристаллов кварца

Таблица 1.2

Измерения	Образец	a (нм)	c (нм)	c/a	$\rho_p(103\text{кг/м}^3)$
I	1017	0,491 ₂	0,540 ₂	1,099 ₆	2,67 ₃
	5.1018	0,491 ₅	0,539 ₀	1,099 ₆	2,67 ₆
	1019	0,492 ₁	0,541 ₁	1,099 ₆	2,66 ₁
	5.1019	0,492 ₆	0,541 ₁	1,099 ₆	2,65 ₉
II	1017	0,491 ₄	0,540 ₉	1,100 ₇	2,66 ₇
	5.1018	0,491 ₇	0,539 ₅	1,097 ₂	2,67 ₁
	1019	0,492 ₀	0,539 ₉	1,097 ₃	2,66 ₆
	5.1019	0,492 ₉	0,541 ₆	1,098 ₉	2,64 ₅
III	5.1018	0,491 ₄	0,540 ₀	1,098 ₉	2,67 ₁
	1019	0,491 ₄	0,540 ₂	1,099 ₁	2,67 ₁
	5.1019	0,491 ₅	0,540 ₂	1,097 ₂	2,67 ₀

Результаты исследований гаммалюминесценции кристаллов кварца и обсуждение: В спектре ГЛ кристалла, выращенного на нейтронно – облученной дозой $n/\text{см}^2$ затравке, наблюдается одна полоса свечения с максимумом при 520 нм.(рис.1, а). В кристалла, затравка которого облучена дозой 1019 $n/\text{см}^2$, наблюдается полос максимумом при 540-550 нм (рис.1,б). Возможно, что в коротковолновой части свечения существует менее интенсивная полоса. Термолюминесценция (ТЛ) кристалла кварца, выращенного на облученной дозой $n/\text{см}^2$ затравке, состоит из двух перекрывающихся полос с максимумами 550 и 460 нм (рис.1, в). При этом полоса 550 нм более интенсивна, чем 460 нм.

В [13] сделано предположение, что свечение при 490 нм является собственным и возникает за счет излучательного распада экситонов образованных рекомбинационным путем, подходом автолокализованных дырок к электронным центрам.

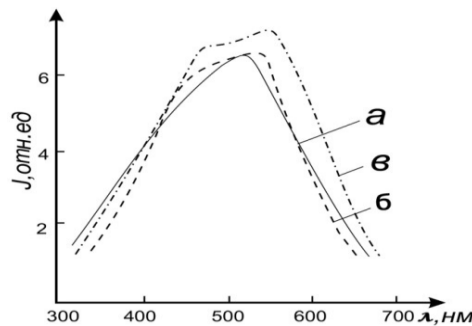


Рис.1. Спектры ГЛ кристалла, выращенного на нейтронно-облученной дозой $5 \cdot 10^{18} n/\text{см}^2$ затравке, наблюдается полоса свечения с максимумом при 520 нм.(рис.1, а), в кристалле, затравка которого облучена дозой 1019 $n/\text{см}^2$, наблюдается полос максимумом при 540-550 нм (рис.1,б), в кристалле выращенного на облученной затравке дозой $5 \cdot 10^{19} n/\text{см}^2$ наблюдаются двух перекрывающихся полос с максимумами 550 и 460 нм (рис.1, в).

Проведенные исследования кинетики полос ГЛ в области 77-300 К в необлученных и облученных дозами нейтронов (рис.1) $5 \cdot 10^{16}$ - $3,5 \cdot 10^{20} n/\text{см}^2$, протонов 10^{14} - $10^{17} p/\text{см}^2$ чистых и примесных (Al, Fe, Co, Ga, Ge) кристаллах, а также в кристаллах, подвергнутых высокотемпературной электрообработке на воздухе показывает, что интенсивность полосы 490 нм зависит от типа дырочных ловушек. Показано, что в области 77-200 К в кристаллах, облученных до $2 \cdot 10^{20} n/\text{см}^2$ наблюдается полоса 490 нм. Ее интенсивность уменьшается с дозой облучения.

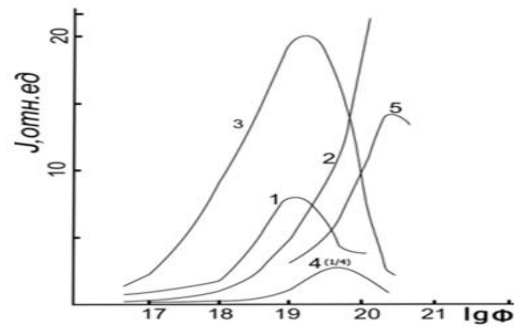


Рис.2. Зависимости интенсивностей полос ФЛ 550 (1), 660 (2), 840 нм (4) и ГЛ 660 (3), 460 нм (5) от флюенса нейтронов.

Это дает основание полагать, что уменьшение интенсивности полосы 490 нм после нейтронного облучения обусловлено увеличением вероятности захвата нерелаксированных дырок активаторами и нейтронного-наведенными дефектами структуры. Обнаружено, что при температурах выше 200 К в кристаллах, облученных до 10^{17} н/см² появляются полосы 450 и 400 нм, а выше – возникают полосы с максимумами 550 и 660 нм. Интенсивности полос 550 и 660 нм увеличивается вплоть до 10^{19} н/см². Причем интенсивности полосы 660 нм при $> 10^{18}$ н/см² выше чем 550 нм. Дальнейшее повешение дозы приводит к уменьшению их интенсивностей (рис.2). В кристаллах, облученных дозой $2 \cdot 10^{20}$ н/см² полоса 550 нм исчезает и появляется полоса 460 нм, интенсивность которой почти не зависит от температуры. В [7] показано, что полосы 550 и 460 нм соответственно обусловлены β - и метамиктной фазами кварца. Тогда можно, считать, что увеличение интенсивности полосы 550 нм с дозой дополнительного нейтронного облучения обусловлено ростом концентрации β - фазы. Уменьшение ее интенсивности после 10^{19} н/см² свидетельствует о том, что при этом наблюдается взаимодействие между зародышами β - фазы, которое обуславливает уменьшение количества β - фазы и увеличение метамиктной фазы. Уменьшение интенсивности полосы 660 нм с ростом количества метамиктной фазы не согласуется с данными [8], где предполагается, что ее интенсивность характеризует долю аморфной фазы в нейтронно-облученных кристаллах, поскольку нестиковые атомы кислорода стабильно существуют только в стеклообразном состоянии. Это, по-видимому, обусловлено тем, что до дозы 10^{19} н/см² в кристаллах кварца, выращенных на нейтронно-облученных затравках зародыши β - фазы обеспечивают стабилизацию нестиковых атомов кислорода. При $> 10^{19}$ н/см² взаимодействие между зародышами β - фазы приводит к уменьшению числа нестиковых атомов кислорода.

Выводы. На основе экспериментальных данных показано что, все структурные характеристики затравки переходят на выращенный кристалл. Это открывает возможность получить кристаллы кварца с заранее заданными свойствами. Дифракционные параметры облученного нейтронами и выращенного на нейтронно-облученных затравках кварца (н/см²).

На основе результатов исследований ГЛ, перераспределения интенсивностей полос фотолюминесценции при подсветке ($\lambda = 300-340$ нм) без нагрева и с нагревом в интервале температур 300-720 К, зависимости интенсивностей полос люминесценции от флюенса нейтронов сделано предположение, что центрами свечения при 550 и 660 нм являются соответственно пероксидные радикалы и нестиковые атомы кислорода, находящиеся на границах раздела α - и β - фаз кварца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Песков А.В., Алекина Е.В., Тарасова Е.Ю. Типоморфные особенности кварца // Успехи современного естествознания. – 2020. – № 11. – С. 95-100;
2. Кокурин Ю.А., Морозова Е.А., Муратов В.С. Кварц. Анализ Естественных Свойств // Фундаментальные исследования. – 2009. – № 5. – С. 55-56;
3. Кривоконева Г.К., Солнцева Л.П., Пергаменик Б.К., Корневский В.В. Изв.АН СССР, сер неорг. материалы, 10, 1998, 1974.
4. Арзикулов, Ф., Мустафакулов, А. А., & Болтаев, Ш. (2020). Рост Кристаллов Кварца На Нейтронно-Облученных Затравках. In Приоритетные направления развития науки и образования (pp. 139-152).
5. Mustafakulov A., Arzikulov F. The American Journal of Engineering And Technology. September 14. – 2020.
6. Мустафакулов А. А. и др. Структура и свойства кристаллов кварца, выращенных на нейтронно-облученных затравках //Менделеев. – 2020. – №. 2. – С. 4-7.
7. Мустафакулов, А. А., Нуритдинов, И., Самадов, М. Х., Астанов, Б., Тайланов, Н. А., Суярова, М. Х., ... & Наримонов, Б. А. (2018). Исследование аморфизации структуры кристаллов кварца при облучении люминесцентным методом. «Узбекский физический журнал», 20(2), 134-136.
8. Ланда Л.М., Докл.АН СССР, 1986, т.288, № 4.с. 918-921.