

В.В. РАДЧУК*Інститут телекомунікацій і глобального інформаційного простору НАН України,
м. Київ***ВЛАСТИВОСТІ РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНИХ ПАРАМАГНІТНИХ ЦЕНТРІВ В КВАРЦІ, ПОВ'ЯЗАНИХ З ДОМІШКАМИ АЛЮМІНІЮ, ТА ЗАЛЕЖНІСТЬ КІЛЬКОСТІ ЦІХ ЦЕНТРІВ ВІД ДОЗИ ОПРОМІНЕННЯ**

Досліджено механізм формування та властивості радіаційно-стимульованих парамагнітних центрів в кварці, що пов'язані з домішками алюмінію, який ізоморфно заміщує кремній в структурі кварцу. Показано, що для різних зразків кварцу існує інтервал доз (приблизно до 200 Гр), в якому радіаційний відгук алюмінієвих центрів не залежить від кількості домішкового алюмінію. Проведено теоретичний опис цього ефекту та встановлені умови, за виконанням яких має місце цей ефект. Показано, що описаний ефект має велике значення для ретроспективної дозиметрії місцевості, забрудненої радіонуклідами.

Вступ

Ретроспективна дозиметрія дозволяє визначати дозові навантаження місцевості, технічних об'єктів та людини, які вони отримали в минулому [1-3]. Результати ретроспективної дозиметрії є важливими для мінімізації наслідків антропогенного радіаційного втручання в навколишнє середовище. Потреба в удосконаленні методів ретроспективної дозиметрії обумовлена зростаючою роллю атомної енергетики, все більш широким використанням радіонуклідів в науці і техніці, а також в зв'язку з можливими терористичними актами з використанням радіонуклідів. Гостра потреба в розвитку методів ретроспективної дозиметрії з'явилася після атомного бомбардування Хіросіми та Нагасакі, а також після аварії на ЧАЕС. Аварія на японській атомній електростанції «Фукусіма-1» теж, без сумніву, буде стимулювати застосування та розвиток методів ретроспективної дозиметрії.

Відомо, що найзручнішим і найбільш широко використовуваним матеріалом, за допомогою якого проводять реконструкцію дозових навантажень місцевості, є кварц [3-4]. Цей матеріал можна розглядати як найбільш важливого свідка минулих радіаційних подій. За допомогою кварцу реконструюють дозові навантаження місцевості та технічних об'єктів. Під дією радіаційних випромінювань в матеріалі дозиметра формуються радіаційні дефекти. Кількість цих дефектів залежить від дози опромінення. Визначаючи за допомогою інструментальних методів кількість радіаційних дефектів у матеріалі дозиметра, можна відновити дозу опромінення, яку досліджуваний об'єкт отримав у минулому. Але для отримання достовірних даних ретроспективної дозиметрії необхідно мати детальну інформацію про механізми формування, стабільність та інші властивості радіаційних дефектів у матеріалі дозиметра. Одним з експериментальних методів, за допомогою якого реконструюють дозові навантаження кварцу, є електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) [5].

Не дивлячись на велику кількість досліджень, присвячених ретроспективній дозиметрії та властивостям радіаційних центрів в кварці [6,7], багато важливих питань в цій області знань залишаються не з'ясованими. Це утруднює вирішення прикладних задач, пов'язаних з техногенною безпекою і екологічним моніторингом середовища, а також знижує достовірність результатів ретроспективної дозиметрії. Метою даної роботи є дослідження властивостей радіаційно-стимульованих парамагнітних центрів в кварці, пов'язаних з домішками алюмінію, за допомогою яких визначають дозові навантаження цього матеріалу.

Характеристики кварцу як об'єкту ретроспективної дозиметрії

Кварц є найбільш важливим матеріалом, за допомогою якого виконують реконструкцію дозових навантажень місцевості та технічних об'єктів [1-3]. Відомо, що кварц входить до складу ґрунтів, будівельних конструкцій і різних виробів. При цьому важливо відзначити, що під час виробництва такого важливого будівельного матеріалу, як цегла, кварц піддається

високотемпературній обробці, яка встановлює матеріал цього дозиметра на нульові показання. Цей факт спрощує вирішення проблем ретроспективної дозиметрії.

Найпоширенішою ізоморфною домішкою в кварці є іон Al^{3+} , який заміщує іон Si^{4+} в структурі кварцу. При цьому компенсація електричного заряду здійснюється лужними іонами (в основному іонами Li^+) або протонами, які локалізуються біля AlO_4 тетраедру [5]. Під дією гама-квантів в кварці, який має домішкові AlO_4 тетраедри, формуються радіаційно-стимульовані парамагнітні Al-O^- центри, які можуть бути зареєстровані методом ЕПР. Центр Al-O^- є найпоширенішим радіаційним центром в опромінених зразках кварцу. Його утворення можна представити як втрату електрона іоном кисню, сусіднім з іоном Al^{3+} , що замінив іон Si^{4+} у вузлі кристалічної решітки кварцу. При цьому лужний іон-компенсатор дифундує від дефектного вузла і захоплюється на інших дефектах кристала. Втрату електрона іоном O^{2-} можна розглядати як захоплення парамагнітної дірки цим іоном. Відповідно Al-O^- центри і кварці можна розглядати як дірчасті парамагнітні центри O^- .

Спектр ЕПР Al-O^- центру можна описати аксіальним тензором спектроскопічного розщеплення (g -тензором). Паралельна та перпендикулярна компоненти g -тензора алюмінієвого центру дорівнюють $g_{\parallel} = 2.0589 \pm 0.0005$, $g_{\perp} = 1.9987 \pm 0.0005$ [5]. Неспарений електрон алюмінієвого центру взаємодіє з магнітним ядром ^{27}Al , який має поширеність 100 % та ядерний спин $I = 5/2$, що призводить до розщеплення резонансних ліній. На рис. 1 зображено спектр ЕПР алюмінієвих центрів у порошкоподібних зразках кварцу.

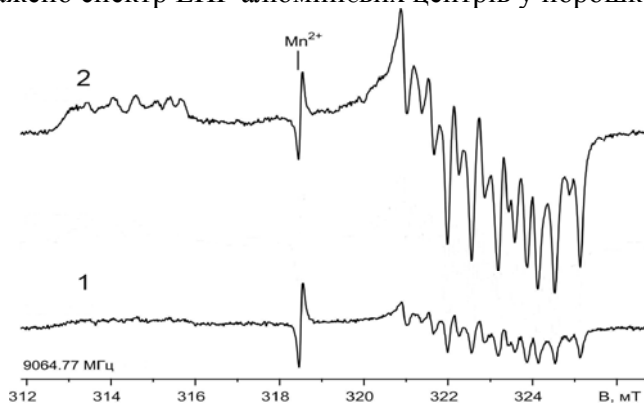


Рис. 1. Вигляд спектрів ЕПР Al-O^- центрів в порошкоподібних зразках кварцу, опромінених гама-променями дозою 0,5 Гр (спектр 1) та 2,0 Гр (спектр 2) відповідно. Символ Mn^{2+} вказує сигнал ЕПР від еталонного зразка ($\text{MgO} : \text{Mn}^{2+}$). Вісь абсцис вказує величину магнітного поля в міліТеслах. Біля цієї осі вказано також частоту мікрохвильового поля (у МегаГерцах) при якій зареєстровано ці спектри.

Компоненти спектра ЕПР алюмінієвого центру в кварці (рис. 1), що знаходяться ліворуч та праворуч від еталонного сигналу, відповідають паралельній та перпендикулярній компонентам g -тензора, а багатокомпонентність спектру обумовлена взаємодією неспареного електрона з магнітним ядром ^{27}Al . Як можна бачити з рис.1., збільшення дози опромінення веде до збільшення інтенсивності сигналу ЕПР, який обумовлений алюмінієвими парамагнітними центрами. Цей факт відкриває можливість для реконструкції дозових навантажень кварцу. Якщо калібровочна крива, тобто залежність інтенсивності сигналу ЕПР від дози опромінення є відомою, то порівнюючи інтенсивність сигналу ЕПР зразка з інтенсивністю сигналу від еталонного зразка, можна визначити дозу опромінення, яку зразок отримав в минулому.

Дозові залежності для алюмінієвих центрів в кварці

Нами досліджена залежність кількості радіаційно-стимульованих парамагнітних Al-O^- центрів в кварці від дози опромінення зразків. Експериментальні дослідження виконано на порошкоподібних зразках кварцу трьох типів, які позначені цифрами 1–3. Зразок 1 відповідає природному димчастому кварцу, зразок 2 – кварцу, який був виділений з цегли, а зразок 3 – синтетичному кварцу, отриманому за допомогою гідротермального синтезу. Концентрація алюмінію в зразку 3 дорівнювала приблизно 10^{17} см^{-3} . Співвідношення концентрацій алюмінію в зразках 1, 2 і 3 було приблизно 10:5:1. Перед опромінюванням всі зразки були піддані відпалюванню протягом 1 год. за температури 700°C . Відпалювання застосували для переведення всіх дефектів структури в непарамагнітний стан. Опромінення зразків проводили за допомогою рентгенівської трубки РУП-120 (напруга антикатада 100 кВ, струм 2 мА). Час опромінення обирали у межах від 5 до 120 хв. Максимальна доза опромінення складала приблизно $5 \cdot 10^3$ Гр.

У відпалених, але не опромінених зразках кварцу сигнали ЕПР відсутні. Проте після опромінювання в усіх зразках можна зареєструвати сигнали ЕПР, обумовлені алюмінієвими Al-O^- центрами. Залежності інтенсивності сигналів ЕПР від часу опромінювання для зразків 1–3 наведено на рис. 2.

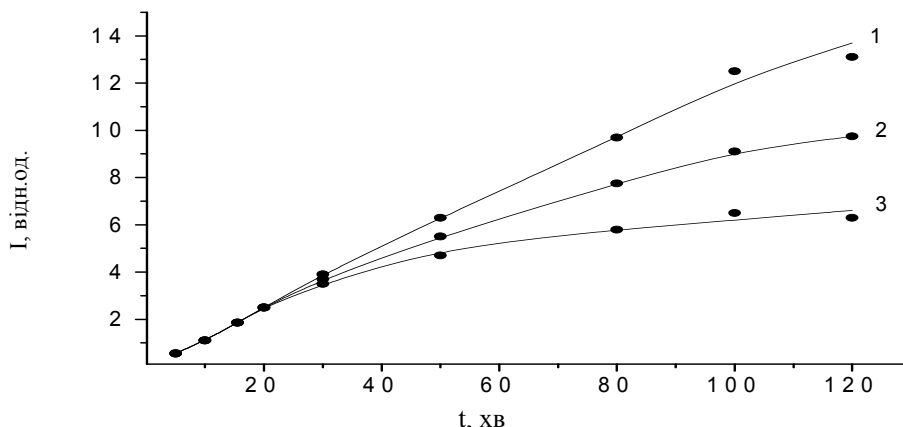
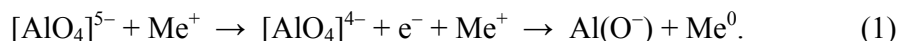


Рис. 2. Дозові залежності для Al-O^- центрів у кварці: I – інтенсивність сигналу ЕПР у довільних одиницях, t — час опромінювання в хвиликах. Криві 1–3 стосуються зразків кварцу, позначених цими ж цифрами

Як видно з рис. 2, за тривалого часу опромінювання ($t > 30$ хв.) залежності інтенсивності сигналів ЕПР від часу опромінювання для різних зразків істотно не однакові. Ця відмінність інтенсивності сигналів ЕПР в зразках 1–3 обумовлена різною концентрацією домішкових алюмінієвих тетраедрів, які під дією опромінювання переходять у парамагнітний стан. За великих доз опромінювання залежності, представлені на рис. 2, досягають максимального значення, при цьому відношення інтенсивності сигналів ЕПР у різних зразках приблизно пропорційні вмістові в них домішкового алюмінію. Згідно рис. 2, на початковій ділянці дозової залежності ($t < 20$ хв, доза приблизно 200 Грей) радіаційний відгук кварцу, пов'язаний з домішковим алюмінієм, не залежить від кількості домішкового алюмінію, а визначається тільки дозою опромінювання. Таким чином, для досліджених зразків кварцу є область універсального (не залежного від особливостей структури, складу і кількості домішок) радіаційного відгуку. Наявність області з універсальним радіаційним відгуком відкриває нові можливості для підвищення ефективності методів ретроспективної дозиметрії, а також є важливою для багатьох інших застосувань методу ЕПР.

Механізми формування і кінетика накопичення радіаційних центрів

Для успішного застосування ефекту, представленого на рис. 2, необхідно з'ясувати його механізм, а також встановити критерії, за умов виконання яких має місце вказаний універсальний радіаційний відгук. Структуру первинного дефекту (пересцентра), який під дією опромінювання кварцу формує Al-O^- центри, можна пояснити за допомогою схеми: $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Me}^+$. Відповідно до цієї схеми, в структурі кварцу має місце ізоморфне заміщення $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, при цьому іон Me^+ грає роль зарядного компенсатора, який локалізується поблизу домішкового AlO_4 тетраедра. Під дією γ -квантів мають місце такі перетворення:



Завдяки опромінюванню один з іонів кисню домішкового $[\text{AlO}_4]^{5-}$ тетраедра втрачає електрон (захоплює дірку) і переходить у парамагнітний стан $[\text{AlO}_4]^{4-}$, який відповідає парамагнітному центру Al-O^- . Під час формування Al-O^- центрів іон Me^+ дифундує від AlO_4 тетраедра і локалізується біля різних дефектів структури. Електрон, видалений під дією опромінювання від AlO_4 тетраедра, локалізується на яких-небудь електронних пастках, серед яких можуть бути, зокрема, іони Me^+ . Під час нагрівання зразка до високих температур ($T > 400^\circ \text{C}$) має місце зворотний процес. Іон O^- захоплює електрон і переходить в

непарамагнітний стан O^{2-} , іон-компенсатор знову дифундує до AlO_4 тетраедра і, нарешті, відбувається відновлення ситуації, яка існувала до опромінення зразка.

Фізична модель, що пояснює процеси універсального радіаційного відгуку кварцу з алюмінієвим центрами, зображена на рис. 3. На цій моделі, в рамках зонної теорії твердих тіл, зображено валентну, заборонену та вільну зони діелектричного кристала, а також процеси генерації (під впливом опромінення) та рекомбінації (за рахунок теплових коливань решітки) електронів і дірок на пастках, що розташовані в забороненій зоні кварцу. Процес 1 відповідає генерації електронів і дірок у вільній і валентній зонах відповідно, а процеси 2, 3 і 4 пов'язані з рекомбінацією дірок (2) і електронів (3, 4), рис. 3.

У рамках зонної теорії твердих тіл процес накопичення радіаційних центрів $Al-O^-$ можна описати за допомогою системи рівнянь, яка відповідає моделі, представлений на рис. 3. Виходячи з фізичних міркувань, ці рівняння можна записати у вигляді:

$$dp/dt = S_1 \cdot D' - s_2 \cdot (N_1^0 - N_1) \cdot p, \quad (2)$$

$$dn/dt = S_1 \cdot D' - s_3 \cdot N_1 \cdot n - s_4 \cdot (N_2^0 - N_2) \cdot n, \quad (3)$$

$$dN_1/dt = s_2 \cdot (N_1^0 - N_1) \cdot p - s_3 \cdot N_1 \cdot n. \quad (4)$$

Рівняння (2) і (3) описують процеси генерації й рекомбінації дірок (p) і електронів (n) у вільній і валентній зонах кварцу відповідно, а рівняння (4) — залежність кількості $Al-O^-$ центрів від дози опромінювання. У цих рівняннях D' — потужність дози опромінювання, а S_1 — коефіцієнт, що визначає ефективність процесів генерації електронів і дірок під дією опромінення. Величина N_1^0 показує концентрацію передцентрів алюмінієвих центрів (тобто відповідає концентрації домішкового алюмінію), а N_1 — концентрація парамагнітних $Al-O^-$ центрів, утворених у результаті захоплення дірки дефектом N_1^0 . Величини N_2^0 і N_2 показують кількість вихідних пасток електронів і пасток, які захопили електрон. Коефіцієнти s_2 , s_3 , і s_4 в рівняннях (2-4) характеризують ефективність відповідних процесів рекомбінації електронів і дірок, рис. 3.

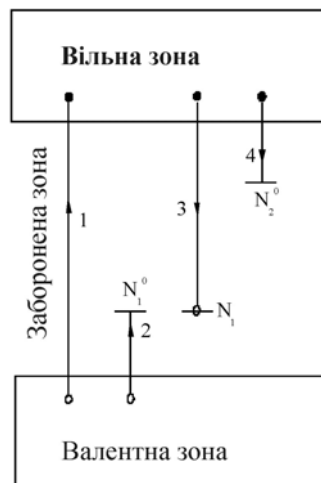


Рис. 3. Модель, що відповідає процесам формування та накопичення радіаційно-стимульованих парамагнітних центрів в кварці

Відзначимо, що процес генерації електронів і дірок у кварці (який відповідає члену $S_1 \cdot D'$) не залежить від кількості домішок і визначається тільки особливостями структури зразка і характеристиками радіаційних полів, що діють на зразок. Проте процеси рекомбінації електронів і дірок істотно залежать від кількості і характеристик дефектів, що формують електронні й діркові пастки.

Для знаходження $N_1(t)$, тобто залежності кількості $Al-O^-$ центрів від часу (дозы) опромінення зробимо низку припущень. Вважатимемо, що

$$N_1^0 \gg N_1, \quad (5)$$

$$N_2^0 \gg N_2, \quad (6)$$

$$s_4 \cdot N_2^0 \gg s_3 \cdot N_1 \quad (7)$$

Умови (5) і (6) означають, що лише невелика кількість передцентрів N_1^0 перейшла в парамагнітний стан N_1 і що кількість електронних пасток, які захопили електрон N_2 , набагато менше загальної кількості електронних пасток N_2^0 . Умова (7) означає, що процес захоплення

електронів пастками N_2^0 набагато ефективніший, ніж пастками, сформованими Al-O^- центрами, рис. 3.

Якщо умови (5 – 7) виконано, то залежності концентрації дірок і електронів від часу (дозы) опромінення визначатимуться формулами:

$$p(t) = p_0 [1 - \exp(-W_p \cdot t)], \quad p_0 = S_1 \cdot D' / s_2 \cdot N_1^0, \quad W_p = s_2 \cdot N_1^0 \quad (8)$$

$$n(t) = n_0 [1 - \exp(-W_n \cdot t)], \quad n_0 = S_1 \cdot D' / s_4 \cdot N_2^0, \quad W_n = s_4 \cdot N_2^0. \quad (9)$$

Вважатимемо, що за час порядку $(W_p)^{-1}$ і $(W_n)^{-1}$ продукується невелика кількість центрів N_1 (у порівнянні з кількістю центрів, створених за увесь час опромінювання t). Тоді для залежності $N_1(t)$ можна отримати:

$$N_1(t) = N_{\max} [1 - \exp(-W \cdot t)]. \quad (10)$$

У цьому виразі максимально можлива кількість Al-O^- центрів ($N_{\max}$) і швидкість продукування Al-O^- центрів (W) відповідають формулам

$$N_{\max} = N_1^0 \cdot (1 + s_3 N_1^0 / s_4 N_2^0)^{-1}, \quad (11)$$

$$W = S_1 D' \cdot (1 + s_3 N_1^0 / s_4 N_2^0) \cdot (N_1^0)^{-1}. \quad (12)$$

На початковій ділянці дозової залежності, тобто якщо $W t \ll 1$, формула (10) приймає вигляд

$$N_1(t) = S_1 D. \quad (13)$$

У формулі (13) величина D дорівнює $D' \cdot t$, тобто відповідає дозі опромінювання. Оскільки коефіцієнт S_1 не залежить від концентрації домішок, то в рамках зроблених наближень, згідно з формулою (13), кількість радіаційно-індукованих центрів у зразку визначається тільки дозою опромінення і не залежить від кількості ні електронних, ані діркових пасток.

Стосовно кварцу з домішками алюмінію формула (13) означає, що за виконання вказаних вище умов кількість радіаційно-індукованих алюмінієвих центрів Al-O^- визначається дозою опромінювання і не залежить від концентрації домішкового алюмінію, а також від концентрації інших електронно-діркових пасток. Відповідно, можна сказати, що радіаційний відгук кварцу (за отримання описаних умов) є універсальним, тобто для різних зразків з різною концентрацією домішкового алюмінію дозові залежності для алюмінієвих центрів співпадають.

Наведені вище розрахунки відповідають експериментальним даним, представленим на рис. 2. Оскільки кількість домішкового алюмінію в досліджених зразках не однакова, то інтенсивності сигналів ЕПР, обумовлених алюмінієвими центрами, за великих доз опромінювання в зразках 1–3 різні. Разом з тим, на початковій ділянці дозової залежності (до доз, приблизно рівних $2 \cdot 10^2$ Гр) радіаційний відгук для різних зразків є однаковим.

На підставі даних експерименту (рис. 2) і проведених розрахунків, можна зробити такі висновки: 1 — основні пастки дірок у всіх досліджених зразках кварцу пов'язані з домішками алюмінію, 2 — рекомбінація електронів, створених опромінюванням у вільній зоні кварцу, не пов'язана з алюмінієвими центрами, а зумовлена пастками іншого типу. Умови, що наведені вище, виконуються для більшості зразків природного і синтетичного кварцу, оскільки ізоморфізм $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ присутній достатньою мірою в переважній більшості зразків. Навіть у зразках оптичного кварцу (у процесі синтезу якого застосовують спеціальні заходи для зменшення кількості домішкового алюмінію, який під дією опромінювання надає кварцу димчасте забарвлення) не вдається повністю виключити наявність домішкового алюмінію, який опиняється в кварці як неконтрольована домішка.

Висновки

Описані вище результати мають велике значення для ретроспективної ЕПР дозиметрії, оскільки дозволяють користуватися універсальною калібрувальною кривою, що істотно

спрощує процедуру реконструкції доз і робить цю процедуру більш експресною та достовірною. Відзначимо, що описані закономірності можуть мати місце не тільки для кварцу, але й для інших матеріалів, зокрема для емалі зубів, яку широко використовують у ретроспективній ЕПР дозиметрії людини.

Незалежність інтенсивності радіаційно-індукованих сигналів ЕПР від кількості домішок, що формують ці сигнали, має велике значення не тільки для ретроспективної дозиметрії, але й для багатьох інших застосувань методу ЕПР. У мінералогії, фізиці, хімії, біології та інших галузях знань за інтенсивністю радіаційно-стимульованих сигналів ЕПР часто судять про кількість домішок, що містяться в досліджуваних об'єктах. Представлені вище результати показують, що такі ЕПР вимірювання можуть призводити до істотних помилок, оскільки інтенсивності сигналів ЕПР можуть, по-перше, не залежати від концентрації досліджуваних домішок, а, по-друге, істотно залежати від співвідношення концентрацій різного роду електронно-діркових пасток.

1. Ikeya M. New application of electron spin resonance. Dating, Dosimetry and Microscopy. — Singapore: World Scientific, 1993. — 500 p.
2. Брик А. Б., Радчук В. В. Инструментальная ретроспективная дозиметрия // Природа. — 1994. — № 2. — С. 3–7.
3. Retrospective dosimetry and dose reconstruction. Experimental collaboration project No 10 / Eds. I. Bailiff, V. Stepanenko. — Brussels: Europ. Commiss., 1996. — 115 p.
4. Брик А. Б., Дегода В. Я., Маразуев Ю. А., Радчук В. В. Реконструкция доз радиоактивного облучения кристаллов кварца из Чернобыльской зоны // Журн. прикладной спектроскопии. — 1996. — Т.63, № 1. — С. 158–160.
5. Матяш И. В., Брик А. Б., Заяц А. П., Мазыкин В. В. Радиоспектроскопия кварца. — К.: Наук. думка, 1987. — 167 с.
6. Радчук В.В. Аномальный радиационный відгук алюмінієвих центрів у кварці // Доповіді НАН України. — 2009. — № 3. — С. 99–104.
7. Брик А. Б., Дегода В. Я., Маразуев Ю. А., Щербина О.И. О механизме образования туннельных центров в кварце по данным ЭПР // Физика твердого тела. — 1996. — Т.38, № 1. — С. 107–114.

В.В. Радчук

СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В КВАРЦЕ, СВЯЗАННЫХ С ПРИМЕСЯМИ АЛЮМИНИЯ, И ЗАВИСИМОСТЬ КОЛИЧЕСТВА ЭТИХ ЦЕНТРОВ ОТ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ

Исследованы механизм формирования и свойства радиационно-стимулированных парамагнитных центров в кварце, связанные с примесями алюминия, которые изоморфно замещают ионы кремния в структуре кварца. Показано, что для разных образцов кварца существует интервал доз (примерно до 200 Гр), в котором радиационный отклик алюминиевых центров в кварце не зависит от количества примесного алюминия. Проведено теоретическое описание этого эффекта и определены условия, необходимые для его реализации. Показано, что описанный эффект имеет большое значение для ретроспективной дозиметрии местности, загрязненной радионуклидами.

V.V. Radchuk

PROPERTIES OF RADIATION INDUCED PARAMAGNETIC CENTERS IN QUARTZ AND DEPENDENCES THE QUANTITY OF THE CENTERS VERSUS THE EXPOSURE DOSE

The formation mechanism and properties of the radiation-induced paramagnetic centers in quartz, which related to aluminum impurities, are studied. It is shown that different samples of the quartz have the dose interval (approximately to 200 Gy) where the dose response does not depend on the quantity of the aluminum impurities. The theoretical describing of the affect has performed and necessary conditions for the affect have determined. It is shown that the effect has great importance for retrospective dosimetry of the territories polluted by radionuclides.