

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

ЩЕРБИНА ОЛЕГ ІВАНОВИЧ

УДК 539.21

РАДІАЦІЙНО І ТЕРМІЧНО СТИМУЛЬОВАНИЙ ПЕРЕРОЗПОДІЛ  
ІОНІВ-КОМПЕНСАТОРІВ У КВАРЦІ

01.04.07 - Фізика твердого тіла

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1997

АВ 38,697

Дисертацією є рукопис  
Робота виконана у Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН  
України

Науковий керівник: докт. фіз.-мат. наук  
Брик Олександр Борисович  
ІГМР НАН України, зав. відділом

Офіційні опоненти: докт. фіз.-мат. наук, професор, член-кореспондент  
НАН України  
Глінчук Майя Давидівна  
ІПМ НАНУ, зав. відділом

докт. фіз.-мат. наук  
Іщенко Станіслав Степанович  
ІФН НАНУ, пров. наук. співробітник

Провідна організація: Інститут фізики НАНУ, відділ фізики магнітних  
явищ, Київ

Захист відбудеться "19" 11 1997 р. о 14<sup>00</sup> годині на  
засіданні спеціалізованої ради Д 01. 88. 03 в Інституті проблем  
матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України (252142 Київ-142,  
вул. Кржижанівського, 3).

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Інституту  
проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України (252142  
Київ-142, вул. Кржижанівського, 3).

Автореферат розісланий "17" 10 1997 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради



Падерно Ю.Б.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00738252 (R)

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

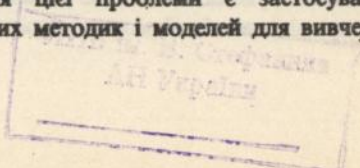
Актуальність теми.

Кварц є унікальним матеріалом для вирішення ряду технічних і наукових завдань, а також для розв'язання мінералогічних і геологічних проблем. Фізичні властивості кварцу в значній мірі обумовлені тим, що його кристалографічна структура має канали, паралельні осі с, вздовж яких при відпаленні чи опроміненні зразка можуть рухатися іони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  (чи іони-компенсатори, як їх називають у літературі). Вони присутні в значних концентраціях практично у всіх зразках природного і синтетичного кварцу.

Метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) виявився ефективним для дослідження перерозподілу іонів-компенсаторів між різними пастками. Вони мають ядерний спіні  $3/2$ , який в кристалах кварцу характерний тільки для них. Це дозволяє, проаналізувавши надтонку структуру спектру ЕПР, встановити наявність іона-компенсатора в його складі, а реєструючи зміни концентрації таких центрів, можна робити висновки про особливості їх перерозподілу у кварці.

В публікаціях різних авторів, присвячених дослідженню кварцу методом ЕПР, головна увага була спрямована на вивчення фізичних властивостей і будови різних парамагнітних дефектів. При цьому вивченню обміну зарядами між різними центрами і зокрема обміну іонами-компенсаторами приділялась менша увага. В той же час такі знання важливі для визначення механізмів і причин зміни багатьох макроскопічних характеристик кварцу і відповідно деградації приладів, що містять кварцеві компоненти. Сюди відносяться зміни характеристик кварцевих резонаторів, кварцевої оптики, волокон оптичних систем зв'язку, компонент електроніки, яка працює в космосі і т.д.

Останнім часом кварц став широко використовуватись у ретроспективній дозиметрії. Її завданням є відновлення дози опромінення технічних об'єктів, людей і тварин, що опинились під дією радіаційного опромінення внаслідок аварій на підприємствах, які використовують такі випромінювання, чи радіоактивні матеріали та інцидентів при їх транспортуванні та захороненні, і, зокрема, ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС. Для відновлення цих доз опромінення використовується кварц, виділений з будівельних конструкцій, деякі види керамік, гідроксилапатит емалі зубів людини та карбонати біологічного походження. Головною проблемою таких досліджень є вивчення механізмів обміну зарядами між дефектами структури в цих матеріалах. Перспективним шляхом вирішення цієї проблеми є застосування розроблених нами експериментальних методик і моделей для вивчення



поведінки різних дефектів у гідроксилапатиті емалі зубів і карбонатах біологічного походження.

#### Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертацію виконано в рамках проекту ДКНТ 2.3/520 "Вплив структури і властивостей тунельних центрів на прояви магнітоелектричних ефектів в парамагнетиках", проекту НАН України Чорнобиль 1.1.2 "Ретроспективна дозиметрія об'єктів навколишнього середовища спектроскопічними методами", проекту НАН України ЕСП-10 "Ретроспективна дозиметрія і реконструкція дози". Проведені в межах дисертації дослідження є частиною планових робіт Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України, в якому було виконано дисертацію.

#### Мета та завдання роботи.

Метою даної роботи проведення експериментів по вивченню перерозподілу іонів-компенсаторів у кварці, який виникає при радіаційному опроміненні та послідуєчому відпаленні зразка, аналіз їх результатів та розробка моделей для описання цих процесів.

В рамках цих досліджень виділимо слідуєчі основні завдання: 1) проведення експериментів по вивченню перерозподілу іонів-компенсаторів при опроміненні та послідуєчому відпаленні; 2) аналіз та узагальнення отриманих результатів; 3) застосування отриманих результатів для удосконалення методик ретроспективної дозиметрії.

#### Наукова новизна роботи.

До найбільш важливих результатів з точки зору наукової новизни можна віднести слідуєче:

- Автор встановив, що при дозах опромінення до кількох сот Грей, в зразках кварцу, що мають велику концентрацію пасток електронів, дозові залежності  $[AlO_4]^0$  центру є лінійні функції, кут нахилу яких не залежать від концентрації домішок Al.
- Було встановлено, що дозова залежність  $[GeO_4/Li^+]^0$  центру сублінійна в області малих доз. Цей ефект обумовлений рухом іонів-компенсаторів до домішкових  $GeO_4$  тетраєдрів при опроміненні зразка.
- Вивчено особливості кривих ізотермічного відпалення  $[AlO_4]^0$  та  $E_1'$  центру, обумовлені температурно стимульованим перерозподілом іонів-компенсаторів.
- Вперше було вивчено дозові залежності  $E_1'$  центрів (вакансії кисню, що захопили один електрон) в зразках, що містять незаряджені вакансії кисню. Було показано, що в таких зразках можна реконструювати дози опромінення від кількох до кількох сотень Грей.

- Розроблено емпіричні моделі, що описують перелічені вище ефекти. Проаналізовано можливості їх застосування для аналізу радіаційних і температурних властивостей центру  $\text{CO}_2$  в гідроксилapatиті емалі зубів.

#### Практичне значення одержаних результатів.

Розроблені моделі можуть бути корисні для удосконалення методик ретроспективної дозиметрії, вивчення радіаційно і термічно стимульованих процесів перерозподілу зарядів у гідроксилapatиті емалі зубів.

В ході проведених досліджень вивчено процеси перерозподілу іонів-компенсаторів у кварці при опроміненні і відпаленні зразка, та побудовано емпіричні моделі, що їх описують. Отримані результати можуть бути використані для вивчення процесів деградації кварцевих резонаторів, кварцевих оптичних систем, кварцевих волокон для систем оптичного зв'язку під дією радіаційного опромінення і підвищених температур.

Не зважаючи на те, що дослідження проведено на зразках кварцу, ці результати можна застосовувати для дослідження звільнення, руху і захоплення іонів в різних видах матеріалів, обумовлених дією радіаційного опромінення та високих температур.

Одержані результати можуть бути використані Міністерством по надзвичайних ситуаціях України при ліквідації наслідків інцидентів, пов'язаних з аваріями на підприємствах, що використовують радіоактивні матеріали. Розроблені емпіричні моделі та методики визначення їх параметрів готові для використання в відповідних методиках реконструкції дози. Результати цієї роботи було реалізовано шляхом публікації відповідних матеріалів та їх передачі зацікавленим відомствам (зокрема в складі звітної документації по переліченим вище державним проектам).

Особистий вклад автора в отриманні наукових результатів, викладених в дисертації, полягає в наступному:

- проведено експериментальне дослідження особливостей дозових залежностей  $[\text{AlO}_4]^0$ ,  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$  та  $E_1'$  центрів у кварці.
- проведено експериментальне дослідження особливостей кривих ізотермічного відпалення  $[\text{AlO}_4]^0$  та  $E_1'$  центрів, запропоновано методичні прийоми, що дозволяють покращити точність вимірювань кривих ізотермічного відпалення.
- розроблено емпіричні моделі, що описують дозові залежності і криві ізотермічного відпалення та запропонована інтерпретація отриманих результатів.

Положення, що виносяться на захист:

1. Експериментально встановлено і теоретично показано, що при дозах опромінення до кількох сот Грей, в зразках кварцу, що мають велику концентрацію пасток електронів, дозові залежності  $[AlO_4]^0$  центру є лінійні функції, кут нахилу яких не залежать від концентрації домішок Al.
2. Суперлінійність дозової залежності  $[GeO_4/Li^+]^0$  центру у кварці при дозах опромінення до 500 Гр обумовлена рухом іона-компенсатора до домішкового  $GeO_4$  тетраедра.
3. При температурах відпалення, нижчих за 270 °C хід кривих ізотермічного відпалення  $[AlO_4]^0$  центру обумовлений рухом іонів-компенсаторів до парамагнітного  $[AlO_4]^0$  тетраедру. При вищих температурах хід цих кривих обумовлений звільненням іонів-компенсаторів з глибоких пасток.
4. Хід кривих ізотермічного відпалення  $E_1'$  центру при температурах в інтервалі 200 - 270 °C обумовлений втратою іона-компенсатора, що стабілізує вакансію кисню, яка захопила два електрони, та одного з цих електронів.

Ступінь достовірності.

Наукові положення, викладені в дисертації, вивчені автором експериментально, обґрунтовані теоретично, проведено порівняння відповідних теоретичних розрахунків і експериментальних даних. Отримані результати не протирічають інформації, опублікованій у літературі і отриманій іншими методами. Спостерігається добре погодження отриманих експериментальних даних і запропонованих теоретичних моделей. Результати роботи доповідались на ряді міжнародних конференцій і симпозиумів. Наукові положення роботи сформульовані з урахуванням всієї інформації, отриманої автором, і отримали підтримку наукової громадськості.

Апробація результатів дисертації.

Головні результати роботи доповідались на семи конференціях і симпозиумах у тому числі на:

- Міжнародній конференції "Радіоспектроскопічні методи дослідження в фізиці, хімії, біології і медицині", м. Київ, 1993.
- International Workshop "Dose reconstruction", Bad Honef, Germany, 1994.
- International Symposium "Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation", Tallin, 1994.
- XXVIII Congress AMPERE "Magnetic resonance and related phenomena", Kazan, 1994.

- 4-th International Symposium on ESR Dosimetry and Application, Munich, Germany, 1994.
- II міжнародній конференції "Реальна структура та властивості ацентричних кристалів", Росія, Александров, 1995.
- Third European Meeting Spectroscopic Method in Mineralogy, Kiev, 1996.
- Міжнародному мінералогічному семінарі "Структура и еволюция минерального мира". Сиктивкар. 1997.

#### Публікації.

Головні результати роботи сформульовані у двадцяти двох роботах, посилки на які поміщені в кінці автореферату.

#### Структура та об'єм роботи.

Дисертація складається із введення, чотирьох глав, описання основних результатів, та висновків, загального списку літератури, що включає 89 найменування. Список літератури і додатки розміщені в кінці. Дисертація містить 126 сторінок, включаючи 20 рисунків, що займають 15 сторінок, і 7 таблиць загальним обсягом 2 сторінки.

#### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовані актуальність теми дисертації, сформульована мета роботи та завдання, які потрібно вирішити для її досягнення, наукова новизна і практична цінність отриманих результатів, приведені основні положення, що виносяться на захист, коротко викладено зміст дисертації по главам.

В першій главі приведено фізичні властивості кварцу, що визначають характер протікання процесів перерозподілу іонів-компенсаторів у кварці. Тут приводяться загальні відомості про кварц, описується його кристалічна структура, аналізуються результати теоретичних розрахунків властивостей дефектів кристалічної структури кварцу, особливості фазового  $\alpha \rightarrow \beta$  переходу в кварці, описуються основні парамагнітні центри в кварці.

В другій главі вивчаються особливості взаємодії кварцу з різними видами випромінень. В ній приводиться загальна характеристика взаємодії заряджених частинок, нейтронів та гамма-випромінення з речовиною та аналізуються процеси, що протікають у кварці при лабораторному опроміненні.

Тут приведено розраховані автором залежності перетину захоплення фотоэффекту і ефекту Комптона від енергії фотона, питомих втрат енергії високоенергетичного електрона на іонізацію і випромінення та його довжини пробігу у кварці від його кінетичної енергії, і проаналізовано отримані результати. Зокрема відзначається, що довжина пробігу електрона становить 4 мкм для енергії електрона 20 кеВ

і 4 см для енергії 20 МеВ. На проміжку траєкторії, рівному середній відстані між атомами кисню і кремнію у кварці, високоенергетичний електрон втрачає досить енергії, щоб створити електронно-діркову пару.

В третій главі описано дослідження дозових залежностей парамагнітних центрів у кварці. Найбільш поширеним у кварці є  $[\text{AlO}_4]^\circ$  центр. Його концентрація сягає найбільших значень, він зустрічається як у природних так і в синтетичних зразках. В області малих доз його інтенсивність визначається особливостями процесів захоплення електронів і дірок цим центром та іншими пастками. На рис. 1 представлено дозові залежності відпалених синтетичного (1(1)), та природних зразків (2 і 3) та вихідного синтетичного зразка. Загальна похибка вимірювань в цьому експерименті, та наступних, якщо не зазначено іншого, рівна 15%. Опромінення проводилось на кобальтовій гарматі (ізотоп  $\text{Co}^{60}$ , енергія кванту 1.25 МеВ, потужність дози 0.1 Гр/с).

На рис. 2 зображено процеси генерації та захоплення електронів і дірок, що генеруються радіаційним опроміненням. Цифрами позначено: 1 - процес генерації електронів і дірок пороміненням, 2 - захоплення дірок парамагнітним алюмінієвим центром, 3 - захоплення електронів непарамагнітним алюмінієвим центром, 4 - захоплення електронів пасткою. На початку опромінення концентрація  $[\text{AlO}_4]^\circ$  центрів набагато менша за концентрацію центрів у непарамагнітному стані. В відпалених зразках домінують процеси захоплення дірок непарамагнітним алюмінієвим центром і електронів електронною пасткою. В межах такого наближення концентрація  $[\text{AlO}_4]^\circ$  центрів виявляється рівною концентрації дірок, генерованих опроміненням і не залежить від концентрації домішок Al. Це справедливо для зразків 1(1), 2, 3 на рис. 1 при дозах опромінення до 150 Гр. В невідпалених зразках електрони в основному захоплюються  $[\text{AlO}_4]^\circ$  центром, що приводить до зменшення кількості  $[\text{AlO}_4]^\circ$  центрів. При більших дозах опромінення зростає вклад повторних захоплень електрона і іона-компенсатора  $[\text{AlO}_4]^\circ$  центром. При цьому зростання швидкості руху іонів-компенсаторів з ростом потужності дози опромінення обумовлює залежність дозових кривих  $[\text{AlO}_4]^\circ$  центру від потужності дози опромінення.

Встановлено, що вигляд дозових залежностей  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^\circ$  і  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^\circ$  центрів визначається рухом іонів-компенсаторів до домішкових  $\text{GeO}_4$  і  $\text{TiO}_4$  тетраедрів. Сумарна концентрація домішок Ge і Ti менша за концентрацію іонів-компенсаторів щонайменше на два порядки. Тому можна припустити, що в перші хвилини опромінення звільняється досить багато іонів-компенсаторів, щоб перевести всі домішки Ge і Ti в парамагнітний стан  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^\circ$  і  $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^\circ$  відповідно.

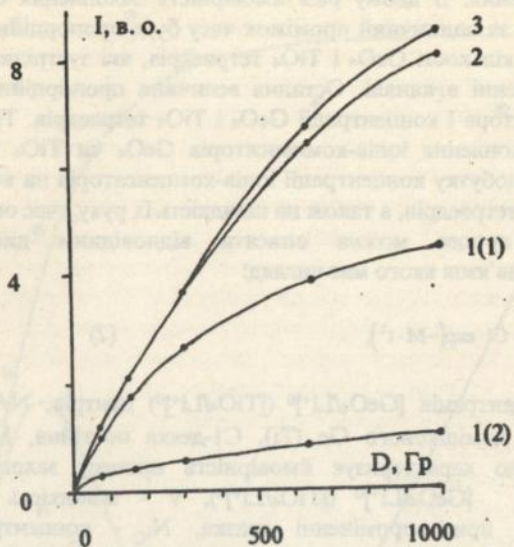


Рис. 1. Залежність інтенсивності  $[AlO_4]^0$  центру I від дози опромінення D.

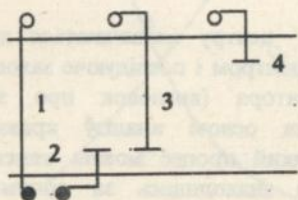


Рис. 2. Генерація радіаційним опроміненням і процеси захоплення електронів і дірок у кварці.

Звідси слідує, що час руху іонів-компенсаторів можна вважати рівним часу опромінення. В цьому разі ймовірність захоплення одного іона-компенсатора за одиничний проміжок часу буде пропорційна швидкості його руху та кількості  $\text{GeO}_4$  і  $\text{TiO}_4$  тетраедрів, які зустрілися йому при його переміщенні в каналі. Остання величина пропорційна часу руху іона-компенсатора і концентрації  $\text{GeO}_4$  і  $\text{TiO}_4$  тетраедрів. Таким чином, швидкість захоплення іонів-компенсаторів  $\text{GeO}_4$  чи  $\text{TiO}_4$  тетраедрами пропорційна добутку концентрації іонів-компенсаторів на концентрацію  $\text{GeO}_4$  чи  $\text{TiO}_4$  тетраедрів, а також на швидкість їх руху і час опромінення.

Такий процес можна описати відповідним диференціальним рівнянням, розв'язок якого має вигляд:

$$N_3 = N_3^0 - C1 \cdot \exp(-M \cdot t^2) \quad (2)$$

де  $N_3$  - концентрація  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$  ( $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ ) центрів,  $N_3^0$  - загальна концентрація домішкового Ge (Ti), C1-деяка постійна,  $M=s \cdot v \cdot N_1$ , s - коефіцієнт, що характеризує ймовірність процесу захоплення іона-компенсатора  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$  ( $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ ), v - швидкість руху іона-компенсатора при опроміненні зразка,  $N_1$  - концентрація іонів-компенсаторів, яка є сталою величиною в силу припущень. Дозову залежність інтенсивності  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$  центру від дози опромінення представлено на рис. 3. Її було отримано при опроміненні природного зразку кварцу на рентгенівському джерелі. Трикутниками позначено результати експерименту, неперервна лінія (крива 1) - результат розрахунків. Отримані крива добре погоджуються з результатами експерименту.

Дозові залежності  $E_1'$  центру визначаються двома процесами: захопленням електрона  $E_1^0$  центром і послідовне захоплення ще одного електрона і іона-компенсатора (висновок про захоплення іона-компенсатора зроблено на основі аналізу кривих ізотермічного відпалення  $E_1'$  центру). Такий процес можна описати інтегральним рівнянням, рішення якого знаходились за допомогою спеціально розробленої числової методики. Хід дозових залежностей в відпаленому природному зразку представлено на рис. 3. Загальна похибка вимірювань в цьому експерименті була рівна 25%. Зразок було опромінено на рентгенівському джерелі. Точки відповідають експериментальним даним, неперервні криві - результатам теоретичних розрахунків. На малюнку представлено інтенсивність  $E_1'$  центру після опромінення (зразок було витримано на протязі 30 діб після опромінення при кімнатній температурі), та після послідовного відпалення зразка при 300 °C на

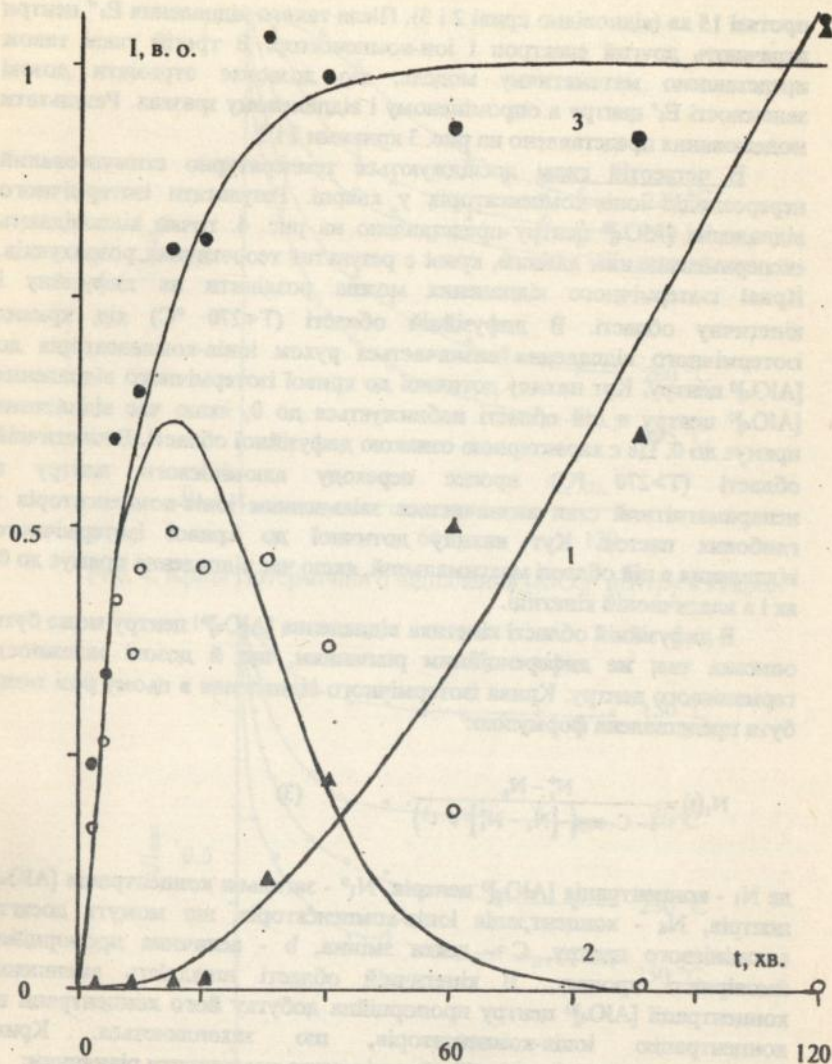


Рис. 3. Залежність інтенсивності сигналу ЕПР I від  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]$  центру (1), та  $E_1'$  центру після опромінення (2) та послідуочого відпалення (3) від часу опромінення  $t$ .

протязі 15 хв (відповідно криві 2 і 3). Після такого відпалення  $E_1''$  центри втрачають другий електрон і іон-компенсатор. В третій главі також представлено математичну модель, що дозволяє отримати дозові залежності  $E_1'$  центру в опромінену і відпалену зразках. Результати моделювання представлено на рис. 3 кривими 2 і 3.

В четвертій главі досліджуються температурно стимульований перерозподіл іонів-компенсаторів у кварці. Результати ізотермічного відпалення  $[AlO_4]^0$  центру представлено на рис. 4. точки відповідають експериментальним даним, криві є результат теоретичних розрахунків. Криві ізотермічного відпалення можна розділити на дифузійну і кінетичну області. В дифузійній області ( $T < 270$  °C) хід кривих ізотермічного відпалення визначається рухом іонів-компенсаторів до  $[AlO_4]^0$  центру. Кут нахилу дотичної до кривої ізотермічного відпалення  $[AlO_4]^0$  центру в цій області наближується до 0, якщо час відпалення прямує до 0. Це є характерною ознакою дифузійної області. В кінетичній області ( $T > 270$  °C) процес переходу алюмінієвого центру в непарамагнітний стан визначається звільненням іонів-компенсаторів з глибоких пасток. Кут нахилу дотичної до кривої ізотермічного відпалення в цій області максимальний, якщо час відпалення прямує до 0, як і в класичній кінетиці.

В дифузійній області кінетика відпалення  $[AlO_4]^0$  центру може бути описана тим же диференціальним рівнянням, що й дозові залежності германієвого центру. Крива ізотермічного відпалення в цьому разі може бути представлена формулою:

$$N_1(t) = \frac{N_1^0 - N_6}{1 - C \cdot \exp\left(-[N_6 - N_1^0] \cdot b \cdot t^2\right)}, \quad (3)$$

де  $N_1$  - концентрація  $[AlO_4]^0$  центрів,  $N_1^0$  - загальна концентрація  $[AlO_4]^0$  центрів,  $N_6$  - концентрація іонів-компенсаторів, що можуть досягти алюмінієвого центру,  $C$  - деяка змінна,  $b$  - величина пропорційна ймовірності процесу. В кінетичній області швидкість зменшення концентрації  $[AlO_4]^0$  центру пропорційна добутку його концентрації на концентрацію іонів-компенсаторів, що захоплюються. Криву ізотермічного відпалення в цій області можна представити рівнянням:

$$N_1(t) = \frac{N_1^0 - N_6}{1 - C \cdot \exp\left(-[N_1^0 - N_6] \cdot \gamma \cdot t\right)}. \quad (4)$$

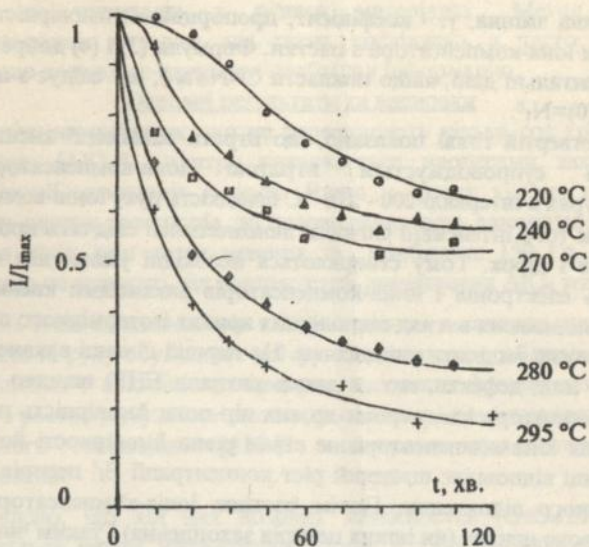


Рис. 4. Криві ізотермічного відпалення  $[AlO_4]^{0-}$  центру в кварці.

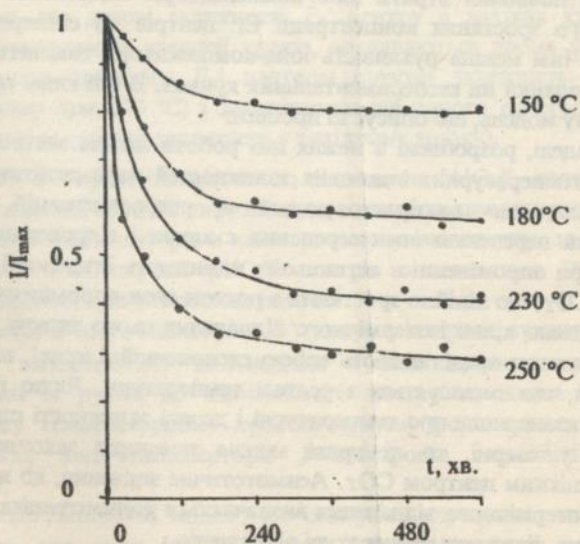


Рис. 5. Криві ізотермічного відпалення  $CO_2$  центру в гідроксилапатиті емалі зубів.

де  $C$  - деяка змінна,  $\gamma$  - коефіцієнт, пропорційний ймовірності процесу звільнення іона-компенсатора з пастки. Формули (3) і (4) добре описують експериментальні дані, якщо покласти  $C = N_s/N_i^0$ , що слідує з початкової умови  $N_i(0) = N_i^0$ .

В четвертій главі показано, що втрата вакансією кисню другого електрона супроводжується втратою іона-компенсатора. При температурах в інтервалі 200 - 270 °С швидкість руху іонів-компенсаторів мала, крім того інтенсивні сигнали люмінесценсії свідчать про наявність електронів і дірок. Тому створюються необхідні умови для повторних захоплень електронів і іонів-компенсаторів вакансіями кисню. В свою чергу це впливає на вигляд відповідних кривих ізотермічного відпалення. На них можна виділити дві ділянки. На першій ділянці вакансії кисню (і ймовірно інші дефекти, що не дають сигнали ЕПР) швидко втрачають іони-компенсатори і електрони до тих пір поки ймовірність повторного захоплення іона-компенсатора не стане рівна ймовірності його втрати. Цій ділянці відповідає швидкий ріст концентрації  $E_1'$  центрів на кривій ізотермічного відпалення. Потім частина іонів-компенсаторів досягає алюмінієвого центру (чи інших центрів захоплення) і таким чином уже не може бути повторно захоплена вакансією кисню. Це приводить до відносно повільної втрати іонів-компенсаторів вакансіями кисню і до повільного зростання концентрації  $E_1'$  центрів на експериментальних кривих. Чим менша рухливість іона-компенсатора тим легше виділити указані ділянки на експериментальних кривих. В цій главі представлено емпіричну модель, що описує ці процеси.

Моделі, розроблені в межах цієї роботи можна застосовувати для аналізу температурних і дозових залежностей парамагнітних центрів в матеріалах, що використовуються в ретроспективній дозиметрії. Найбільш перспективними серед них є кварц і гідроксилпатит емалі зубів. При опроміненні в останньому виникають інтенсивні сигнали від центру  $CO_2$ , що лінійно зростають з ростом дози опромінення. На рис. 5 представлено криві ізотермічного відпалення цього центру. Як видно з малюнка вони представляють собою експоненційні криві, що прямують до рівня, що зменшується з ростом температури. Якщо прийняти до уваги сказане вище про температурні і дозові залежності парамагнітних центрів у кварці, то ці криві можна пояснити захопленням дірки парамагнітним центром  $CO_2$ . Асимптотичне значення, до якого прямує крива ізотермічного відпалення визначається концентрацією пасток, що втрачають дірки при температурі відпалення.

З сказаного вище про дозові залежності і температурні властивості парамагнітних центрів у кварці слідує, що він є зручним модельним

об'єктом для вивчення радіаційно і термічно стимульованого руху іонів, молекул, та радикалів в різних матеріалах. Метод ЕПР є найефективнішим методом для таких досліджень а часто й єдиним методом, що дозволяє отримати необхідну інформацію.

#### Основні результати та висновки

1. При дозах опромінення, що не перевищують кілька сот грей, дозова залежність  $[AlO_4]^0$  центру визначається процесами захоплення і рекомбінації електронів і дірок. Якщо у зразку кварцу є достатня кількість пасток електронів, то дозова залежність алюмінієвого центру є пряма лінія, при дозах менших за приблизно 150 Гр, і її нахил практично не залежить від концентрації домішкових  $AlO_4$  тетраедрів.
2. Здатність іонів-компенсаторів накопичуватися в каналах кварцу і мала швидкість їх руху обумовлює дві фундаментальні особливості процесу їх звільнення з алюмінієвих центрів: зростання інтенсивності  $[AlO_4]^0$  центру з ростом потужності дози опромінення і домінування процесів повторного захоплення  $[AlO_4]^0$  центрами при великих дозах опромінення.
3. Встановлено, що хід цих дозових залежностей  $[GeO_4/Li^+]^0$  центру визначається рухом іонів-компенсаторів в каналах кварцу під дією опромінення.
4. Показано, що дозові залежності  $E_1'$  центру в зразках кварцу, що містять незаряджені вакансії кисню, визначаються двома процесами: захопленням електрона  $E_1^0$  центром (дозова залежність в зразку, відпаленому при 300 °C) і захопленням ще одного електрона і іона-компенсатора (дозова залежність у вихідному зразку).
5. Показано, що криві ізотермічного відпалення  $[AlO_4]^0$  центру можна розділити на дві області: дифузійну, де швидкість процесу визначається рухом іонів-компенсаторів в каналах кварцу і кінетичну, де швидкість зменшення концентрації  $[AlO_4]^0$  центрів визначається звільненням іонів-компенсаторів з глибоких пасток.
6. Криві ізотермічного відпалення  $E_1'$  центру в інтервалі температур 200 - 270 °C визначаються звільненням з них іонів-компенсаторів і наступним їх рухом до алюмінієвого центру та інших пасток. У вказаному температурному інтервалі суттєву роль грають повторні захоплення іонів-компенсаторів і електронів парамагнітним  $E_1'$  центром.
7. Розроблено емпіричні моделі, що описують перелічені вище ефекти. Показано, що вони також можуть бути застосовані для аналізу термостимульованих процесів в гідроксилпатиті емалі зубів, та інших

матеріалів біологічного походження. Оскільки зарядовий стан домішок і дефектів структури може суттєво впливати на макроскопічні властивості матеріалу, то ці моделі можуть бути використані для аналізу стійкості кварцу та інших матеріалів до впливу високих температур.

#### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В РОБОТАХ:

1. Брик А.Б., В.Я.Дегода, Ю.А.Маразуев, М.И.Самойлович, О.И. Щербина. О механизме образования туннельных парамагнитных Al - O-центров в кварце по данным ЭПР. // ФТТ.-1995.- Т.37, № 1.- С.107-114.
2. Брик О.Б., Дегода В.Я., Маразуев Ю.А., Щербина О.И. Перезарядка і термічне руйнування парамагнітних центрів у кристалах  $\alpha$ -кварцу// УФЖ. - 1995.- Т. 40, № 8.- С. 880-882.
3. Брик О.Б., Дегода В.Я., Маразуев Ю.А., Щербина О.И. Чутливість кристалів  $\alpha$ -кварцу до радіоактивного опромінення за даними ЕПР  $[AlO_4]^\circ$  центрів.// УФЖ.- 1995.- Т. 40, № 8.- С. 876-879.
4. Брик А.Б., Дегода В.Я., Маразуев Ю.А., Радчук В.В., Щербина О.И. О реконструкции дозовых нагрузок кварца с помощью рентгенолюминесценции. // Мин. журнал.-1995.- Т.17, № 3.- С. 31-35.
5. Brik A., Radchuk V., Shcherbina O., Matyash M., Gaver O. Metabolism in Tooth Enamel and Reliability of Retrospective EPR Dosimetry connected with Chernobyl Accident.// Proceedings of the First International Conference "The radiological consequences of the Chernobyl accident".- Minsk.- 1996.- P. 1055-1058.
6. Wieser A., Shcherbina O., at all. International intercomparison of dose measurements using EPR spectrometry of tooth enamel. // Proceedings of the First International Conference "The radiological consequences of the Chernobyl accident".- Minsk.- 1996.- P. 957-963.
7. Brik A., Radchuk V., Scherbina O., Matyash M., and Gaver O. Metamorphic Modifications and EPR Dosimetry in Tooth Enamel. //Appl. Radiat. Isot.- 1996.- Vol. 47, № 11/12.- P. 1317-1319.
8. Брик А.Б., Дегода В.Я., Маразуев Ю.А., Радчук В.В., Садуев Н.Б., Щербина О.И. О дозовых нагрузках кварца из зоны аварии на ЧАЭС. // Тез. докл. международной конф. "Радиоспектроскопические методы исследований в физике, химии, биологии и медицине".- Киев.- 1993.- С.45.
9. Brik A., Scherbina O. Spin Polarization of Tunneling Paramagnetic in Quartz by Means of Electric Field. // Extended abstracts of the XXVII Congress AMPERE "Magnetic resonance and related phenomena". -Kazan. 1994.- V.1.- P.286.

10. Brik A., Scherbina O., Marazuev Yu., Radchuk V. Experimental investigation of the effects of generation by temperature and destroy by irradiation of paramagnetic centers in minerals. // Abstracts of 4-th International Symposium on ESR Dosimetry and Application. Munich.- 1994. - P. 211.
11. Marazuev Yu., Brik A., Degoda V., Scherbina O. EPR and TSL investigations of radiation defects in quartz at dose reconstruction. // Abstracts of 4-th International Symposium on ESR Dosimetry and Application. Munich.- 1994.- P. 230.
12. Brik A., Radchuk V., Scherbina O. Methamorphic modification and EPR dosimetry in tooth enamel. // Abstracts of 4-th International Symposium on ESR Dosimetry and Application. Munich.- 1994.- P. 199.
13. Brik A., Radchuk V., Degoda V., Marazuev Yu., Shcherbina O. About dose loading of quartz from Chernobyl accident zone. // Abstracts of International Symposium "Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation". - Tallin.- 1994.- P. 24.
14. Брик А.Б., О.И.Щербина, Ю.А.Маразюев. Радиационные и магнитоэлектрические характеристики алюминиевых центров в кварце. // Тез. докл. II международной конф. "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов".- Александров.- 1995. - С.71-73.
15. Брик А.Б., Радчук В.В., Матяш М.И., Щербина О.И., Гавер О.М. Структура и радиационные характеристики биоминералов, используемых в ретроспективной ЕПР дозиметрии. // Расширенные тезисы докладов II Международного семинара "Минералогия и жизнь: Биоминеральные взаимодействия".- Сыктывкар. -1996.- С. 36-37.
16. Brik A., Shcherbina O. EPR investigation of tunnel magnetoelectric effects in paramagnets. //Third European Meeting "Spectroscopic Methods in Mineralogy".- Kiev.- 1996. - P. 18.
17. Matyash M., Brik A., Shcherbina O., Voloskyi V. The studying of characteristics of radiation centers in calcite biominerals by means of EPR method. //Third European Meeting "Spectroscopic Methods in Mineralogy".- Kiev. -1996.- P. 28.
18. Scherbina O., Brik A. Thermally stimulated moving of ion-compensator in irradiated quartz. //Third European Meeting "Spectroscopic Methods in Mineralogy".- Kiev.- 1996.- P. 35.
19. Брик А.Б., Щербина О.И. Минералы биологического происхождения: характеристики карбонатных групп и механизмы их изменения при нагревании образцов. // Материалы к Международному минералогическому семинару "Структура и эволюция минерального мира".- Сыктывкар.- 1997. -С. 14-16.

20. Щербина О.И. О роли ионов-компенсаторов в образовании парамагнитных германиевого и титанового центров в кварце. // Материалы к Международному минералогическому семинару "Структура и эволюция минерального мира". -Сыктывкар. -1997.-С.95-96.
21. Щербина О.И. О механизме изотермического распада  $E_1'$  центра в кварце. // Материалы к Международному минералогическому семинару "Структура и эволюция минерального мира". -Сыктывкар. -1997.-С. 96.

#### АНОТАЦІЯ

Щербина О.І. Радіаційно і термічно стимульований перерозподіл іонів-компенсаторів у кварці.-Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук по спеціальності 01.04.07 - фізика твердого тіла.- Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича, Київ, 1997.

Захищається 21 наукова робота, яка містить результати експериментальних і теоретичних досліджень перерозподілу іонів-компенсаторів між дефектами кристалічної структури кварцу. Вивчено особливості дозових залежностей і кривих ізотермічного відпалення алюмінієвого, германієвого і  $E_1'$  центрів у кварці, обумовлені перерозподілом іонів-компенсаторів. Побудовано емпіричні моделі, що описують вказані особливості, розроблено методики визначення їх параметрів по експериментальним даним. Результати досліджень можуть бути використані для удосконалення методик ретроспективної дозиметрії, аналізу процесів деградації промислових виробів з кварцу під дією опромінення і високих температур, для дослідження матеріалів, що використовуються в ретроспективній дозиметрії.

Ключові слова: кварц, іони-компенсатори, дозові залежності, криві ізотермічного відпалення, емпіричні моделі.

#### АННОТАЦИЯ

Щербина О.И. Радиационно и термически стимулированное перераспределение ионов-компенсаторов в кварце.- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела.- Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, Киев, 1997.

Защищается 21 научная работа, которая содержат результаты экспериментальных и теоретических исследований перераспределения ионов-компенсаторов между дефектами кристаллической структуры кварца. Исследованы особенности дозовых зависимостей и температурных свойств алюминиевого, германиевого, титанового и  $E_1'$  центров в кварце, обусловленные перераспределением ионов-компенсаторов. Построены эмпирические модели, описывающие указанные особенности, определены методики определения их параметров по экспериментальным данным. Результаты исследований могут быть использованы для усовершенствования методик ретроспективной дозиметрии, анализа процессов деградации промышленных изделий из кварца под действием облучения и высоких температур, для исследования других материалов, используемых в ретроспективной дозиметрии.

Ключевые слова: кварц, ионы-компенсаторы, дозовые зависимости, кривые изотермического отжига, эмпирические модели.

#### SUMMARY

Shcherbina O.I. Radiation and thermally stimulated redistribution of ion-compensators in quartz.-Manuskript.

The physics and mathematics candidate of sciences thesis on speciality 01. 04. 07 - Solid State Physics, I. Frantsevich Institute for Material Sciences, National Academy of Sciences, Ukraine, Kiev, 1997.

21 papers are defended, which contain a experimental and theoretical investigation of the ion-compensators' redistribution between lattice defects of quartz. Special features of dose curves and isothermal anneal curves of the aluminium, titanium, germanium and  $E_1'$  centres in quartz are investigated. We have develop empirical models, which describe these special features, and techniques for determination of the models' parameters, which correspond to experimental data. Results of this thesis may be used for improving of the retrospective dosimetry techniques, analysis of radiation and high temperature degradation of a quartz industrial products, investigation other materials, used for retrospective dosimetry.

Key words: quartz, ion-compensators, dose curves, isothermal anneal curves, empirical models.







434654

AB 38.691

ИЗДАНИЕ ПЕРВОЕ «КНИ» 1987. 30М. 173 — 190.