

Цэгэн дефект бүхий усанболорын электрон бүтцийн судалгаа

Н.Төвжаргал^{1,*}, Ж.Даваасамбуу¹, Д.Баатархүү², Н.Цогбадрах¹

¹Монгол Улсын Их Сургууль, Шинжлэх ухааны сургуулийн
физикийн тэнхим, Улаанбаатар хот 210646, Монгол улс

²Монгол Улсын Их Сургуулийн Цөмийн физикийн судалгааны төв, Монгол улс

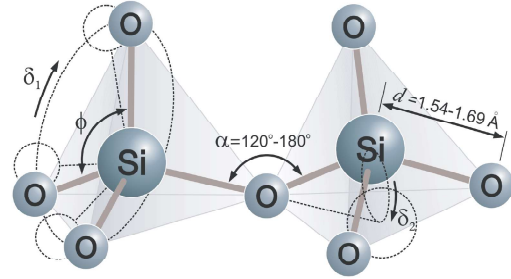
Янз бүрийн үнэт болон хагас үнэт чулууны өнгийг өөрчилж хүссэн өнгө хэлбэрт оруулах асуудал үргэлж судлаачид төдийгүй хэрэглэгчдийн сонирхлыг татаж байдаг. Байгалийн хагас үнэт чулуу болох усанболорыг гамма цацрагаар шарахад цацраг бодисын харилцан үйлчлэлийн дүнд түүнд олон тооны дефект үүссэнээс материалын оптик шинж чанар өөрчлөгдөж өнгөний хувиралд ордог. Энэ өнгөний өөрчлөлтийг атомын төвшинд тайлбарлах нь шинжлэх ухаан болон технологид чухал ач холбогдолтой. Иймд бид энэ ажлаар усанболор (SiO_2)-г гамма цацрагийн үйлчлэлээр үүсэж болох цэгэн дефектүүд болох нейтрал хүчилтөрөгчийн нүх, Френкеллийн хос дефект зэргийг үүсгэж түүний электрон бүтэцэд хэрхэн нөлөөлөхийг *ab-initio* квант механикийн аргаар CRYSTAL14 программ ашиглан судлав.

PACS numbers: 42.70.Ce, 61.80.-x, 61.72.J-, 31.15.A-

I. Удиртгал

Байгалийн үнэт болон хагас үнэт чулуунуудыг гоёл чимэглэл, ахуйн зориулалтаар өргөн хэрэглэдэг. Зарим байгалийн хагас үнэт чулуунуудыг гамма (γ) цацрагаар шарахад тэдгээр нь өнгөний хувиралд ордог[1]. γ цацраг хатуу биетэй харилцан үйлчлэхэд тэнд цацрагийн энергиэс хамааран Комптоны сарнил, фото-цахилгаан эффект, электрон позитроны хос үүсэх гэх мэт үзэгдлүүд явагдах боломжтой. Эдгээр үзэгдлүүдийг дагалдан явагдаж байгаа олон процессуудын дүнд дээжийн өнгө хувирч байгаа болно. Энд үүсэж байгаа өнгөний хувирлын үүсэл шалтгааныг тайлбарлах нь чухал ач холбогдолтой. Ийм өнгөний хувиралд ордог хагас үнэт чулуу болох болор нь байгаль дээр усан болор, утаат болор, сүүн болор гэж нэрлэгдэх хэлбэрүүдээр элбэг тохиолддог. Усанболор (SiO_2) -ын үндсэн бүтэц нь SiO_4 тэтрадр юм [2]. Тэтрадр нь дөрвөн гурвалжин талаас тогтох олон талт бөгөөд тэдгээр нь гурав гурваараа оройгоороо холбогдоно. Энд дөрвөн хүчилтөрөгчийн атом нь нэг нэгээрээ тэтрадрын оройнууд дээр байрлах бөгөөд нэг цахиурын атом тэтрадрын төвд байрлана. SiO_4 тэтрадрийн бүтцийг зураг.1-д үзүүлэв.

Цахиурын атомын электрон бүтэц нь sp^4 орбитал дээр байрлах валентын 4 электронтой бөгөөд 3р орбитал холбоост орсон атомуудаас дөрвөн электроныг хуваалцаж аваад гадаад бүрхүүл нь бүрэн дүүрэх боломжтой болно. Хэрэв нэг цахиурын атомын эргэн тойронд дөрвөн хүчилтөрөгчийн атом байрлаж байвал хүчилтөрөгчийн атом бүр гадаад бүрхүүлийн нэг электроноо цахиурын атомд алдаад хүчилтөрөгчийн гадаад бүрхүүл бүрэн дүүрч



Зураг 1: Цэвэр усанболорын (SiO_2)-ийн гурван хэмжээст бүтэц. Бүтэц нь дараах параметруудээр тодорхойлогдоно. Үүнд Si-O холбоосны урт (d), тэтрадрын өнцөг (ψ), тэтрадруудын дотоод холбоосны өнцөг (α), холбоосны мурийлтын өнцөг (δ_1, δ_2)/[3].

тогтвортой бүтэц үүсэх боломжтой. Үүний үр дүнд $\text{Si}^{+4}\text{O}_2^{-2}$ силикатын кристалл бүтэц бүрэлддэг. Хүчилтөрөгчийн хувьд гадаад бүрхүүлд үлдсэн нэг электрон нь өөр цахиурын атомуудтай холбогдон бусад тэтрадруудыг үүсгэнэ. Тэтрадрууд нь хоорондоо хүчилтөрөгчийн атомуудаар холбогдоно. Хэрэв тэтрадрууд хоорондоо холбогдоогүй тус тусдаа оршин байвал энэ төрлийн материалыг незосиликате гэдэг. Хэрэв хоёр тэтрадр хоорондоо шууд холбогдсон байвал сорасиликате материал гэнэ. Хэрэв бүх тэтрадрууд буцаад бие биетэйгээ битүү цагираг үүсгэн холбогдсон байвал циклосиликате материал болно. SiO_2 -ийн холбоос бол комплекс шинж чанартай. Si-O холбоосийн энерги (4.5эВ) Si-Si холбоосийн энерги (2.3эВ) -тэй харьцуулахад маш их ба иймээс Si-O холбоос нь 50:50 хувийн ионы ба ковалент хосолсон шинжтэй[4]. Ихэнх тохиолдолд SiO_4 тэтрадр бол маш хатуу бат бөх бүтэц байдаг. Усанболорыг γ -цацрагаар шарахад түүний өнгө

*Electronic address: tuvjargal@num.edu.mn

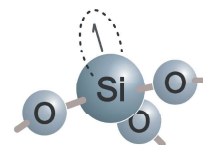
өөрчлөгдөн утаат болор болдог нь цацраг бодисын харилцан үйлчлэлийн дүнд кристаллд олон янзын урвал процессууд явагдсаны дүнд үүсэх эффектүүдтэй холбоотой. Эдгээр эффектүүдийн нэг нь цэгэн дефект юм [5]. Цэгэн дефектүүд нь үүсгэж байгаа шалтгаанаасаа хамаараад олон янз байх боломжтой. Цэгэн дефектүүд нь эгэл торд атомын шилжилт үүсэх, атомуудын холбоос тасрах болон гаднын өөр хольцын атомууд орж ирснээс шалтгаалан атомын бүтцэд гажилт үүсгэдэг [6]. Цэгэн дефектүүдийг тэдгээрийн электроны конфигурацид нь үндэслэн хослоогүй электронуудаас тогтож байвал *парасоронзон* дефект, бусад тохиолдлуудыг нь *диасоронзон* дефект гэж ангилдаг.

II. Усан болорын хувийн дефектүүд

Усанболорт үүсэж байгаа дефектүүд нь түүний бүтэц, цахилгаан болон оптик шинж чанаруудад илэрхий өөрчлөлтүүдийг үзүүлдэг. Үйлдвэрлэлийн процесс, цацрагийн үйлчлэл, механик хүчлэг, температур болон даралтын өөрчлөлт, хольц зэргээс шалтгаалан маш олон янзын дефект үүсэх боломжтой. Гэвч нийтлэг тохиолдолд дефект нь цэгэн, шугаман болон хавтгай дефект байдаг[7]. Цэгэн дефектүүдийг хувийн (intrinsic) болон гадны (extrinsic) гэж ангилдаг. Хувийн цэгэн дефект нь зөвхөн өөрийн үндсэн атомуудын оролцоотойгоор үүсдэг өөрөөр хэлбэл нүх үүсэх (үндсэн атом сугарч нүх үүсэх, Schotky defect эсвэл Frenkel хос үүсэх) болон өөрийн завсар суух (өөрийн нэмэлт атом завсрын байрлалд суух) зэрэг болно. Гадны цэгэн дефект нь тухайн кристаллын үндсэн атомуудаас өөр атом гаднаас хольц хэлбэрээр суухад үүсэх болно. Цэвэр усанболорын хувьд хүчилтөрөгч болон цахиурын нүх үүсэх, тэдгээрийн атомууд өөрийн завсар суух болон Si-Si ба O-O холбоос тасрах зэрэг дефект үүсэх боломжтой. Si-O холбоосийн энерги их (4.5eV) тул химийн өгөршил болон зэврэлтэд тэсвэртэй байдаг[8]. Түүнчлэн хатуу (Mohs' hardness 7), хэврэг болон маш өндөр хайлах температуртай (1710°C) байдаг[9]. Энергийн хориотой бүсийн өргөн 9eV орчин байдаг тул оптик шинж чанарын хувьд тунгалаг, цахилгаан дамжуулалт муу байдаг[10]. Ерөнхийдөө, Si-Si ба O-O холбоо нь цахилгаан саармаг боловч холбоос тасрах үед эерэг цэнэг баригч нүхнүүд үүсэх болно. Эдгээр харьцангуй чөлөөтэй цэнэгүүд нь диасоронзон болон парасоронзон дефектүүдийг үүсгэнэ. Бүх тогтвортой парасоронзон дефектүүд нь оптик шингээлтийн бүсэд нөлөөлөх учраас тэдгээр хагас дүүрсэн энергитэй төлөвүүд валентын бүсийг шилжүүлэх болон электроныг дамжуулалтын бүсэд шилжүүлэх зэрэг аль аль нь боломжтой.

Цэгэн дефектүүд

Хувийн цэгэн дефектүүд нь үүсгэж байгаа шалтгаанаасаа хамаараад олон янз байх боломжтой. Цэгэн дефектүүдийн жишээ гэвэл: нүх үүсэх (торын зангилаа цэгт атом алга болох), завсрын (торын зангилаа биш завсарт атом байрлах) болон валентын ($Si - O$ холбоос эвдрэх) дефектүүд болно. Усанболорт үүсэх цэгэн дефектүүд нь дараах хэлбэрүүдтэй байна. Үүнд: нейтрал хүчилтөрөгчийн нүх [11]: $O \equiv Si - Si \equiv O$, перокси гүүрэн: $O \equiv Si - O - O - Si \equiv O$, гүүрэн биш хүчилтөрөгчит: $O \equiv Si - O^\bullet$, гурван координаттай цахиуран: $O \equiv Si^\bullet$ (ихэвчлэн E' төв гэж нэрлэдэг.), хоёрлосон координаттай цахиуран: $O = Si^{\bullet\bullet}$. Эдгээр дефектүүд нь электрон эсвэл нүхийг барих зарим энергийн төлөвүүдийг үүсгэдгийг тэмдэглэх хэрэгтэй. Энд $\bullet$ -ээр холбоос нь эвдэрсэн хослоогүй электроныг дүрслэв. Цэгэн дефектийн үндсэн болон өдөөгдсөн электроны төлөвүүд нь усанболорын хаалттай бүсийн энергиэс бага энергийн завсартай байна. Иймээс $O \equiv Si - O^\bullet$ болон $O \equiv Si^\bullet$ дефектүүдийг валентын болон дамжуулалтын бүсийн хооронд байрлах төлөвүүдтэй холбоотой үүсдэг тул эвдэрсэн холбоосон төлөв гэж нэрлэдэг. Цахилгаан соронзон долгионы үйлчлэлээр үүсэж байгаа электроны төлөвийн шилжилттэй холбоотой дефектүүд тухайн материалын шингээлтийн болон цацаргалтын бүсийн энергийн завсарыг өөрчлөгдөх бөгөөд энэ нь тухайн материалын тунгалаг чанар өөрчлөгдөх шалтгаан болдог. Энд SiO₂-ийн парасоронзон дефектийн нэг болох E' -төвийг электроны парасоронзон резонансын (ЭПР) спектрометр ашиглан тэртээ 50 гаран жилийн өмнө хэмжсэн байдаг[12]. ЭПР спектрээр хэт нарийн бүтцийн судалгаанаас E' -төв гэдэг нь голд нь цахиурын атом байрласан тэтраэдрийн оройнууд дээр суусан хүчилтөрөгчийн атомуудын гурав нь Si -тэй холбоостой нэг нь тасарсан хослоогүй электроноос бүрдэг болохыг мэдэх билээ [13]. E' -төв дефектийн ерөнхий хэлбэрийг зураг.2-т үзүүлэв. Энэ дефектийг $\equiv Si^\bullet$ гэж тэмдэглэдэг бөгөөд энд параллель шугамууд нь цахиуртай холбогдсон хүчилтөрөгчийн 3 холбоосыг илэрхийлж байгаа бол цэг нь хослоогүй электроныг илэрхийлнэ. ЭПР судалгаанаас



Зураг 2: E' -төв дефектийн загвар .

үзэхэд цацрагийн үйлчлэлд орсон SiO_2 -ийн хувьд E' -төвийн хэд хэдэн ялгаатай хэлбэрүүд үүсдэг[14]. Эдгээр E' -төвүүд нь цацрагийн үйлчлэлийн горим, дулааны боловсруулалт, тухайн материал дэх усны агууламж зэргээс хамаараад өөр өөр байна. Үндсэндээ дөрвөн төрлийн E' -төв байдаг тогтоосон бөгөөд

тэдгээрийг E'_α , E'_β , E'_γ , E'_s гэж тэмдэглэдэг[15]. E'_α хэлбэрийн дефект нь гамма цацрагийн үйлчлэлээр явагдах радиолитик процессийн дүнд $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ холбоос дэх хүчилтөрөгчийн атом өдөөгдөөд тодорхой энергитэй болсноор химийн холбоос тасарсны дүнд үүснэ[16]. Зураг.3-т E'_α дефект үүсэх процессыг үзүүлэв.



Зураг 3: Цэвэр SiO_2 -т E'_α төв үүсэх схем. Сумтай шулуунаар хослоогүй электроны спин ба тасархай шугамаар түүний орбиталийг үзүүлэв.

Зураг.3 -д үзүүлсэн хүчилтөрөгч-хүчилтөрөгч (peroxy $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}$) холбоос харьцангуй тогтвортой төлөв болохыг онолын судалгаагаар үзүүлсэн байдаг[17][18]. Энд $\bullet\text{O}-\text{Si} \equiv$ гэж тэмдэглэгдсэн нь гүүрэн биш хүчилтөрөгчийн нүхэн төв (NBOHC) бөгөөд ЭПР судалгаанаас үзэхэд энэ төрлийн дефект цацрагийн үйлчлэлээр мөн үүсэх боломжтой. Иймээс бид гамма цацрагийн үйлчлэлээр усанболорт үүсэх зарим хувийн цэгэн дефектүүдийг үүсгэж түүний электрон бүтэц, хориотой бүсийн өргөнд хэрхэн нөлөөлөхийг *ab-initio* квант механикийн аргаар CRYSTAL14 програм[19] ашиглан судлах зорилготой.

III. Тооцооны програм болон арга

CRYSTAL код нь электроны долгионы функц, үндсэн төлөвийн энерги, энергийн градиент болон шинж чанарын *ab-initio* квант механикийн тооцооллыг гүйцэтгэдэг бөгөөд Хартре-Фок эсвэл Кохн-Шамийн гамельтониануудыг хэрэглэдэг. Уг программ нь кристаллын бүх симметрийн хувьд квант механикийн тооцоог хийж хувийн утга болон хувийн функцийг олсоноор дараах физик шинж чанаруудыг онолоор тооцоолох боломжийг олгодог. Үүнд материалын электрон бүтэц, дефект, соронзон болон диэлектрик шинж чанар, хэлбэлзэлийн давтамж, фононы дисперс, харимхай, пьезоцахилгаан болон фотоцахилгаан шинж чанар гэх мэт олон шинж чанаруудыг

тооцоолох боломжтой. Ингэхийн тулд тухайн судлах системийн геометр болон симметрийн өгөгдөлүүд мөн түүнд орж байгаа атомуудын базис олонлогууд, тоон тооцооны нарийвчлал зэргийг агуулсан оролтын файлыг бэлдэж өгөх шаардлагатай.

Хатуу биеийн физикийн судалгаанд ихэвчлэн хоёр өөр төрлийн *ab-initio* үелэх гамильтонианы фракцуудыг хэрэглэдэг. Энэ нь Хартре-Фок болон Нягтын функцийн аргууд юм. Нягтын функцийн аргад электрон электроны харилцан үйлчлэлийн хэсэгт корреляцын болон солилцолын энергийг ойролцоолох аргаар тооцож боддог бол Хартре-Фокийн аргад электроны солилцолын энергийг тооцдог боловч корреляцын хэсгийг үл тооцдог. Бид энэ ажлыг нягтын функцийн арга (DFT) ашиглан тооцоолсон бол атомын орбиталаар GTO (Gaussian type functions) авсан ба энэ нь бодит хатуу биеийн сфер гармоникийг Гауссын функцээр үржүүлсэн функц юм. Түүнчлэн гамильтонианаар B3LYP (Becke -ийн гурван-параметрт солилцолын функц[20] болон шугаман биш Lee-Yang-Parr корреляцын функц[21]) -ийг хэрэглэсэн. Тооцооны нарийвчлалыг сайжруулахын тулд $2x2x2$ хэмжээст супер тор дээр тооцоог гүйцэтгэв.

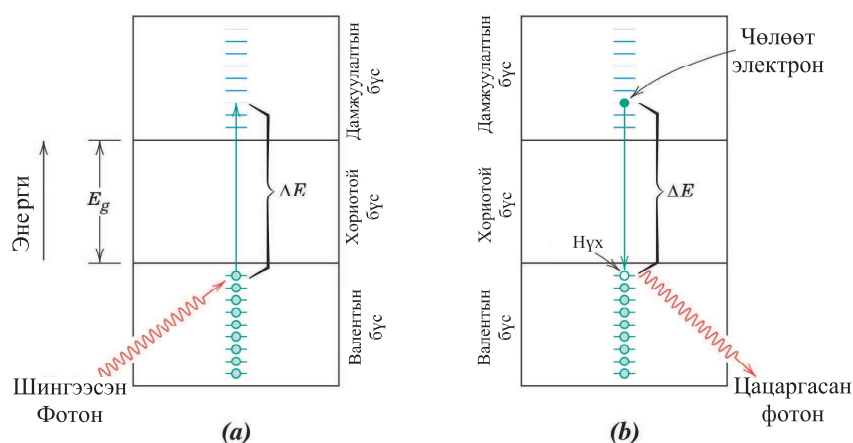
IV. Тооцооны үр дүн

Металл биш материалууд нь түүний электрон бүтцээс хамааран үзэгдэх гэрлийн

мужид ихэвчлэн тунгалаг байдаг. Түүнчлэн, гэрлийн ойлт, шингээлт, хугарал болон нэвтрэлтийг авч үзэх хэрэгтэй. Электроны зоны бүтэц болон төлөвийн нягт нь материалын оптик шинж чанарыг тодорхойлох үндсэн ойлголтууд юм[22].

Материалын электрон бүтцийг судалснаар түүний хаалттай бүсийн өргөн, электрон бүтцэд атомуудын үзүүлж байгаа нөлөө зэргийг тодорхойлох боломжтой. Материалын гэрлийн цацрагийн шингээлтэд электроны туйлшрал болон валентын болон дамжуулалтын бүсийн

хооронд электрон шилжих гэсэн үндсэн хоёр механизм нөлөөлдөг. Үндсэндээ материалын электрон бүтцээс хамаарна. Дүүргэгдсэн валентын бүс дэх электронууд гэрлийн фотоны өдөөлтөөр хориотой бүсийг давж хоосон дамжуулалтын бүсэд шилжихдээ гэрэл шингээдэг бөгөөд энэ процессын загварыг зураг.4-д үзүүлэв. Үүний дүнд дамжуулалтын бүсэд чөлөөт электрон, валентын бүсэд нүх үүсдэг. Өдөөлтийн энерги ΔE нь шингээсэн фотоны давтамжтай $\Delta E = h\nu$ гэсэн хамааралтай.



Зураг 4: (a) Металл биш материалын фотоны шингээлтийн механизм. Энд өдөөгдсөн электрон хориотой бүсийг давахад валентын бүсэд нүх үүснэ. Шингээсэн фотоны энерги ΔE нь хориотой бүсийн энерги E_g -ээс их байх шаардлагатай. (b) Өдөөгдсөн төлөвөөс хориотой бүсийг давж шилжсэн электрон гэрлийн фотон цацаргана.

Электроныг өдөөж байгаа фотоны энерги нь хориотой бүсийн энерги E_g -ээс их байх хэрэгтэй.

$$h\nu > E_g, \quad (1)$$

буюу долгионы уртаар илэрхийлбэл,

$$\frac{hc}{\lambda} > E_g. \quad (2)$$

Үзэгдэх гэрлийн хамгийн бага долгионы урт $\lambda(min)$ нь $0.4\mu\text{м}$, гэрлийн хурд $c = 3 \cdot 10^8 \text{м/с}$, Планкийн тогтмол $h = 4.13 \cdot 10^{-15} \text{эВ}\cdot\text{с}$ болохыг тооцон үзэгдэх гэрлийг шингээж болох хамгийн их хориотой бүс $E_g(max)$ -ийг тооцох боломжтой.

$$E_g(max) = \frac{hc}{\lambda(min)} = 3.1\text{eV} \quad (3)$$

Өөрөөр хэлбэл, металл биш материалын хориотой бүсийн энерги 3.1эВ -аас их бол үзэгдэх гэрэл шингээхгүй гэсэн үг бөгөөд хэрэв ийм материал өндөр цэвэршилтэй байвал өнгөгүй тунгалаг байна. Мөн үзэгдэх гэрлийн хамгийн их долгионы урт $\lambda(max)$ нь $0.7\mu\text{м}$ болохыг тооцон үзэгдэх гэрлийг шингээж болох хамгийн бага хориотой бүс $E_g(min)$ -ийг тооцвол,

$$E_g(min) = \frac{hc}{\lambda(max)} = 1.8\text{eV}. \quad (4)$$

Эндээс үзэхэд, хориотой бүсийн энерги нь 1.8эВ -аас бага байх хагасдамжуулагч материалуудын хувьд валентын бүсээс дамжуулалтын бүсэд электрон шилжихдээ бүх үзэгдэх гэрлийг шингээх бөгөөд эдгээр материалууд нь тунгалаг биш байдаг. Хориотой бүсийн энерги нь 1.8эВ

-аас 3,1эВ -ийн хооронд байх материалуудын хувьд үзэгдэх гэрлийн тодорхой спектрийн мужид гэрлийг шингээх бөгөөд янз бүрийн өнгөтэй байх боломжтой.

Бид энэ ажлаар цэвэр усанболор болон гамма цацрагийн үйлчлэлээр усанболорт үүсэх боломжтой нейтрал хүчилтөрөгчийн нүх (V_O^x), Френкелийн хос дефект зэрэг хувийн цэгэн эффектүүдийг үүсгэж түүний электрон бүтэц, өнгөний өөрчлөлтөд хэрхэн нөлөөлөхийг судалсан.

Ферми төвшний ойролцоох төлөвийн нягт нь материалын физик шинж чанарыг үзүүлэх чухал хэсэг юм. Эндээс хориотой бүсийн энергийг тодорхойлох, цэгэн эффектүүдийн нөлөөгөөр электрон бүтэц хэрхэн өөрчлөгдөж байгааг харуулах боломж олгодог. CRYSTAL кодын хувьд нийт төлөвийн нягт $\rho_{tot}(\epsilon)$ нь атомын $\rho_A(\epsilon)$ болон орбиталийн $\rho_\mu(\epsilon)$ -ийн нягтаар дараах

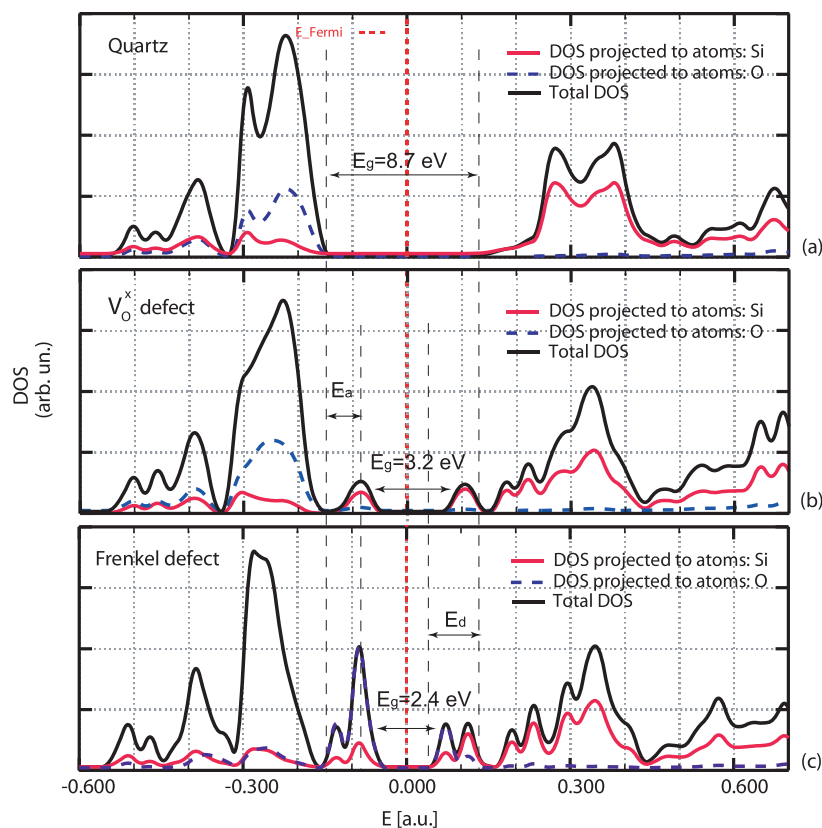
байдалтай илэрхийлэгддэг.

$$\rho_\mu = 2/V_{BZ} \sum_j \sum_\nu \sum_{\underline{g}} \int_{BZ} d\underline{k} S_{\mu\nu}(\underline{k}) a_{\mu j}(\underline{k}) a_{\nu j}(\underline{k}) e^{i\underline{k}\underline{g}} \delta[\epsilon - \epsilon_j(\underline{k})]$$

$$\rho_A(\epsilon) = \sum_{\mu \in A} \rho_\mu(\epsilon)$$

$$\rho_{tot}(\epsilon) = \sum_A \rho_A(\epsilon) \quad (5)$$

Системийн төлөвийн нягт (DOS) нь электрон суух боломжтой төвшин бүрийн энергийн интервал дэх төлөвийн тоог илэрхийлдэг.



Зураг 5: Усанболор (SiO_2)-ын төлөвийн нягтын зураг. Энд: (a) Цэвэр усанболор, (b) Нейтрал хүчилтөрөгчийн нүхэн дефекттэй усанболор, (c) Френкелийн хос дефекттэй усанболор, E_g хориотой бүсийн энерги, E_a акцептор төлөвийн энерги, E_d донор төлөвийн энерги.

Системийн төлөвийн нягтын зургийг тооцоолох болон электрон бүтцийг харах байгуулснаар хориотой бүсийн өргөнийг

боломжтой. Бид энд цэвэр усанболор, Френкелийн дефект болон хүчилтөрөгчийн нейтрал нүх бүхий усанболорын төлөвийн нягтыг тооцоолсон үр дүнг зураг.5-т үзүүлэв. Эндээс бид гамма цацрагийн үйлчлэлээр усанболорт үүсэх зарим хувийн пэгэн дефектийн нөлөөгөөр түүний электрон бүтэц, хориотой бүсийн өргөн хэрхэн өөрчлөгдөхийг харах боломжтой. Зураг.5(a)-аас цэвэр усанболорын хориотой бүсийн өргөнийг 8.7эВ болохыг үзүүлэв, энэ нь бусад судалгааны үр дүнтэй сайн тохирч байна. Иймээс цэвэр кристалл усанболор нь тусгаарлагч шинж чанартай, тунгалаг өнгөтэй байдаг.

Зураг.5(b)-д нейтрал хүчилтөрөгчийн нүхэн(V_O^x) дефект бүхий усанболорын төлөвийн нягтыг үзүүлэв. SiO_4 тетраэдрин хувьд төвд нь Si^{+4} катион болон оройнууд дээр нь O^{-2} анион суусан байдаг. Эндээс нэг O-ийн атом сугараад анионы нейтрал нүх үүсэхэд катион Si^{+3} болно. Энд цахиурын 3s төлөв дээрх нэг электрон суларч үлдэх бөгөөд дамжуулалтын бүсийн орчим донор төлөв үүсгэн сууна. Цахиурын 3s төлөвт нэг электроны дутагдалтай болж валентын бүсийн орчим акцептор төлөв үүсэх болно. Түүнчлэн энд акцептор төлөвийн энерги $E_a = 1.36эВ$, донор төлөвийн энерги $E_d = 1.63эВ$ байна. Энд гэрлийн үйлчлэлээр валентын бүсээс акцептор төлөв рүү, донор төлөвөөс дамжуулалтын төлөв рүү электрон шилжиж гэрлийг шингээнэ. Мөн энэ эффектийн нөлөөгөөр усанболорын хориотой энергийн бүсийн өргөн 3.2эВ болж нарийсаж байна.

Зураг.5(c)-д Френкелийн хос дефект бүхий усанболорын төлөвийн нягтыг үзүүлэв. Френкелийн дефект нь нейтрал хүчилтөрөгчийн нүх болон цацрагийн үйлчлэлээр сугарсан холбоост ороогүй завсар суусан хүчилтөрөгчийн атомаас тогтоно. Энд нейтрал хүчилтөрөгчийн нүх үүсэх болон электрон бүтцэт орох өөрчлөлт нь зураг.5(b)-тэй адил байна. Харин холбоост ороогүй завсар суусан хүчилтөрөгчийн атомын хувьд 2p орбиталь нэмээд 2 электрон суух боломжтой тул валентын бүсийн орой орчим акцептор төлөв үүснэ. Френкелийн хос үүсэх дефектийн нөлөөгөөр усанболорын хориотой энергийн бүсийн өргөн 2.4эВ болж нарийсан

хагасдамжуулагч шинж чанартай болж өөрчлөгдөж байна. Түүнчлэн энд акцептор төлөвийн энерги $E_a = 1.36эВ$, донор төлөвийн энерги $E_d = 2.17эВ$ байна. Энд гэрлийн үйлчлэлээр валентын бүсээс акцептор төлөв рүү, донор төлөвөөс дамжуулалтын төлөв рүү электрон шилжиж гэрлийг шингээнэ. Эдгээр дефектийн тохиолдлуудад үзэгдэх гэрлийн мужид гэрлийг бүрэн шингээх нөхцөл бүрдэж байгаа тул тунгалаг биш хар өнгөтэй болж харагдаж байгаа болно.

V. Дүгнэлт

Байгалийн хагас үнэт чулуу болох усанболорыг гамма цацрагаар шарсны үр дүнд түүнд олон тооны дефект үүссэнээс материалын өнгө өөрчлөгддөг. Иймд бид энэ ажлаар усанболор (SiO_2)-т гамма цацрагийн үйлчлэлээр үүсэж болох хувийн пэгэн эффектууд болох нейтрал хүчилтөрөгчийн нүх, Френкелийн хос дефект зэргийг үүсгэж түүний электрон бүтэц, хориотой бүсийн өргөн зэрэг хэрхэн нөлөөлөхийг судлав. Тооцооны үр дүнгээс үзэхэд бидний авч үзсэн пэгэн эффектуудийн нөлөөгөөр хориотой бүсийн завсарт донор болон акцептор төвшин үүссэнээр усанболорын электрон бүтэц өөрчлөгдөж, хориотой энергийн бүсийн өргөн нарийсан хагасдамжуулагч шинж чанартай болж өөрчлөгдөж байгааг үзүүлэв. Мөн пэгэн дефектийн үүсгэж байгаа донор болон акцептор төлөвийн энергийн төвшиний нөлөөгөөр гэрлийг шингээж тунгалаг биш өнгөтэй болж байна. Цаашид гамма цацрагийн үйлчлэлээр үүсэж болох хувийн болон гаднын пэгэн эффектууд усанболорын оптик шинж чанарт хэрхэн нөлөөлөхийг нарийвчлан судлах болно.

Талархал

Энэхүү ажлыг гүйцэтгэхэд дэмжлэг үзүүлж суурь судалгааны SST_018/2015 төслийг санхүүжүүлсэн ШУТС болон БСШУС яаманд талархал илэрхийлье.

- [1] Baatarkhuu.D, Tuvjargal.N, Ochirkhuyag.T, Davaasambuu.J, Shilagardi.G., "The optical absorption and EPR study of Gamma irradiated and heat-treated natural quartz" Mong.J. Phys., Issue 2,(2016), 436.
- [2] Mozzi R. L. and Warren B. E., "The Structure of Vitreous Silica" J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 164.
- [3] Henderson G. S. and Baker D. R. (eds.), "Synchrotron Radiation: Earth, Environmental and Material Sciences Applications," Short Course Series

30, Mineralogical Association of Canada. (2002)159-178.

- [4] Edwards A. H., Fowler W. B. and Robertson J., "Structure and imperfections in amorphous and crystalline silicon dioxide" R. Devine A. B., Duraud J.-P. and Dooryhée E. (eds.), John Wiley and Sons Ltd., (2000), p.253
- [5] Ed. Catlow R., "Defects and disorder in crystalline and amorphous solids" Kluwer Academic Publishers (1994)

- [6] Kittel C., "Introduction to Solid State Physics" John Wiley and Sons (1971).
- [7] Stevens-Kalceff M. A. and Philips M. R., "Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of quartz" Phys. Rev. B 52 (1995) 3122.
- [8] Lamkin M. , Riley F. and Fordham R., "Oxygen Mobility in Silicon Dioxide and Silicate Glasses" A Review, J. Eur. Ceram. Soc. 10 (1992) 347.
- [9] Lide D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th edition, CRC Press, (2004).
- [10] Fan X. D. , Peng J. L. and Bursill L. A., "Joint Density of States of Wide-Band-Gap Materials by Electron Energy Loss Spectroscopy" J. Non-Cryst. Solids 24 (1977) 155.
- [11] Elliott S.R., "Physics of amorphous materials" Longman, London, 2 Ed. (1990).
- [12] Weeks R. A., "Paramagnetic Resonance of Lattice Defects in Irradiated Quartz" J. Appl. Phys. 27 (1956) 1376.
- [13] Н.Төвжаргал, Д.Баатархүү, Т.Очирхуяг, Ж.Даваасамбуу, Г.Шилагарди, "Гамма цацрагийн үйлчлэлээр Усанболорт үүсэх парасоронзон дефектийн судалгаа" МУИС-ийн эрдэм шинжилгээний бичиг 449, ФНЗНК сэтгүүл (22) х11, 2016
- [14] Griscom D. L., "Glass Science and Technology" Academic, London, Vol. 4B (1990a) 151.
- [15] Skuja L., "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide" J. NonCryst. Solids 239 (1998) 16.
- [16] Uchino T. , Takahashi M. and Yoko T., "Structure and Generation Mechanism of the PeroxyRadical Defect in Amorphous Silica," Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 4560.
- [17] Griscom D. L., "E' center in glassy SiO₂: Microwave saturation properties and confirmation of the primary ²⁹Si hyperfine structure" Phys. Rev. B 20 (1979a) 1823
- [18] Griscom D. L., "The electronic structure of SiO₂: A review of recent spectroscopic and theoretical advances" Modern Phys. Lett. B 12 (1998) 541.
- [19] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, M. Causa and Y. Noel, CRYSTAL14 User's Manual, University of Torino, Torino, (2014)
- [20] A. D. Becke ., J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
- [21] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr ., Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [22] William D. Callister, David G.Rethwisch., "Materials Science and Engineering: An Introduction" John Wiley and Sons, Inc., (2014).