

обработки данных измерений;

- при использовании статистического метода усреднения данных измерений первичными измерительными преобразователями средств измерений (ИИС) по времени необходима проверка справедливости эргодической гипотезы.

Выводы. Задача измерения характеристик стационарных процессов обоснована как задача поэтапного применения меры физических величин при формировании данных измерений и последующего использования вероятностной меры для статистического оценивания искомых характеристик.

1. Бендат Дж., Пирсол А. Прикладной анализ случайных данных: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 540 с., ил.
2. Виленкин С. Я. Статистическая обработка результатов исследования случайных функций. - М.: Энергия, 1979. – 320 с.
3. Куликов Е.И. Методы измерения случайных процессов. – М.: Радио и связь, 1986. – 272 с., ил.
4. Российская метрологическая энциклопедия / Ю.В. Тарбеев [и др.]. – С.-Пб.: Метрологическая академия, 2001. – 840 с.
5. Рубичев Н.А. Измерительные информационные системы: учебное пособие. – М.: Дрофа, 2010. – 334 с.

Поступила 19.02.2014г.

УДК 543.51:549.282

П. И. Диденко, г. Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КВАРЦА

Abstract. Identification of structural fragments, which originate during sputtering of quartz, provides information on the nature of reactivity of quartz surface. Role of surface structural fragments, responsible for activity of quartz aerosol particles, is probably played by “dangling-bonds”. Toxicity of quartz aerosols may be caused not only by volume properties but surface ones as well.

Введение

Исследование структурных особенностей кварца приобретает актуальность в связи с экологическими проблемами [1–5]. Действие кварцевых аэрозолей на человека приводит к силикозу. Для кварца в составе золы-выноса при сгорании угля актуальным является модификация

поверхности метанолом. Высокотемпературная обработка сопровождается образованием реактивного кремнезема, который имеет хемосорбционную активность благодаря оборванным ненасыщенным связям» $\equiv\text{Si}-$. Если одновалентные металлы взаимодействуют преимущественно с оболочкой аэрозольных частиц (насыщая связи типа $\equiv\text{Si}-$ и $\equiv\text{Si}-\text{O}$), то другие способны диффундировать в ее объем, растворяясь в междуузельном пространстве. Из-за этого аэрозоли могут стать контейнером для переноса токсичных и радиоактивных веществ. Синергетическое действие на человека (аэрозоли, пыль, выхлопные газы двигателей, продукты сгорания табака, радон и др.) усиливает неблагоприятные эффекты: ускоряется развитие силикоза в человеке; с табачным дымом увеличивается онкогенный эффект влияния радона и его продуктов распада и уменьшается латентный период развития рака легких (у шахтеров, которые курят).

Методика измерений

Измерение проводилось методом масс-спектрометрии вторичных ионов (ионный микрозонд Cameca ims-4f). Для распыления кварца использовались ионы O_2^+ с энергией 10,5 кэВ при токах 1–10 нА. Для компенсации заряда образцы кварца покрывались пленкой металла (в отдельных случаях использовалась электронная пушка).

В данной работе исследованы образцы кварца, отобранные с разных глубин рудного месторождения. Образцы кварца продемонстрировали отличия в масс-спектрах вторичных ионов (ВИ) как объема, так и поверхности. Исследуется природа наблюдаемых эффектов и роль структурных особенностей кварца в процессе образования кварцевых аэрозолей.

Результаты и их обсуждение

Исследование кварца показало, что основными компонентами масс-спектров вторичных положительных ионов, по которым определялся характер распыления кварца, являются ионы Si^+ . Среди кластерных ионов, образующихся при разрушении кремний-кислородного каркаса кварца, идентифицированы ионы Si_nO_m^+ , водородосодержащие комплексы H^+ , OH^+ , SiH^+ , SiOH^+ и др.

При распылении кварца наблюдается изменение выхода вторичных ионов Si^+ (рис. 1). Он принимает стабильное значение после определенного времени распыления кварца – $I_{\text{Si(ст)}}$. В начальный момент ионной бомбардировки происходит возрастание выхода вторичных ионов – $I_{\text{Si(марк)}}$, что связано, видимо, с наличием на поверхности кварца дефектного слоя. Масс-спектры вторичных ионов поверхностного слоя кварцев отличаются. Эти отличия наиболее существенны между сливной (обр. № 1–3), сахаровидной (обр. № 5) и мелкозернистой (обр. № 6) разновидностями кварца.

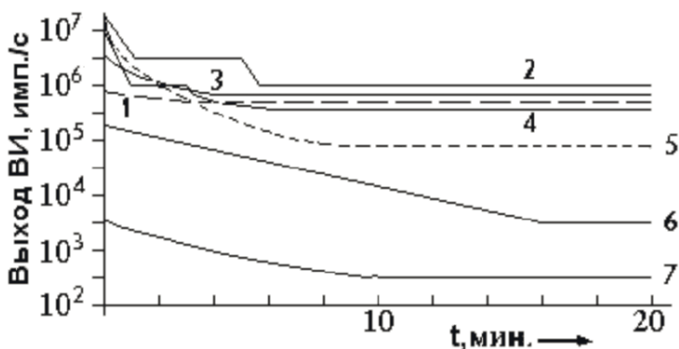


Рис. 1. Выход вторичных ионов (ВИ) Si^+ из кварца:

1 – сливной серый кварц; 2 – сливной белый кварц; 3 – сливной белый, полупрозрачный кварц; 4 – сливной дымчатый кварц; 5 – кварц мелкозернистый, сахаровидный; 6 – кварц мелкозернистый, прозрачный; 7 – сливной прозрачный кварц

Кварцы в структурном плане подразделяются на две группы: I – кварцы № 1–4 и II – кварцы № 5–7.

Выход вторичных ионов Si^+ из образцов кварца I группы изменяется в пределах одного порядка. То же относится и к выходу остальных вторичных ионов. Различия в выходе вторичных ионов между поверхностным слоем (переходная стадия распыления) и объемом (установившийся режим) менее выражены и для вторичных ионов Si^+ также не превышают одного порядка. Таким образом, структура кварца способна быстро релаксировать, залечивая микротрещины и другие дефекты.

Образцы кварца II группы (№ 5–7) отличаются тем, что объемный выход вторичных ионов Si^+ убывает на несколько порядков. Имеет место сильно выраженный перепад выхода вторичных ионов Si^+ (до трех порядков) между поверхностным слоем и объемом кварца. Выход вторичных ионов Si^+ изменяется в пределах нескольких порядков, тогда как выход остальных вторичных ионов изменяется слабее.

Выход вторичных ионов SiO^+ коррелирует с выходом вторичных ионов Si^+ для образцов кварца II группы. Отношение SiO^+/Si^+ монотонно возрастает. Остальные вторичные ионы (например, Si_2^+ или SiO_2^+) не демонстрируют определенной тенденции. Наблюдаемые тенденции в изменении выхода вторичных ионов от кварца к кварцу согласуются с кинетикой изменения выхода вторичных ионов при распылении отдельных образцов кварца. При переходе от поверхностного слоя к объему кристалла для кварцев II группы перепад выхода вторичных ионов Si^+ составляет 1–2 порядка величины, и время переходного процесса здесь, как правило, больше.

Необходимо подчеркнуть, что изменение выхода вторичных ионов,

особенно Si^+ , является значимым для кремний-кислородных матриц. При исследовании тонкопленочных систем на кремнии: SiO_2/Si и SiO_x/Si ($0 < x < 2$) вариации выхода данного вторичного иона не превышают одного порядка для матрицы SiO_x . При этом может изменяться как структура, так и состав образцов [6]. При переходе к кремнию (при распылении образцов ионами инертного газа) выход вторичных ионов уменьшается более чем на два порядка по сравнению с сигналом из аморфной пленки SiO_2 на кремнии. Аналогично этому ведут себя образцы кварца I группы. Образцы кварца, входящие во II группу, обладающие выраженной мелкозернистостью, имеют иную внутреннюю структуру. Поверхностная область рассмотренных образцов кварца насыщена множеством дефектов, оборванных связей (как насыщенных одновалентными примесями, так и болтающихся – “dangling-bonds”) [7]. Эта область отличается повышенным выходом вторичных ионов, особенно кластерных (Si_nO_m^+ , где $n, m = 0, 1, 2, 3, \dots$), что для образцов кварца I группы согласуется с результатами на пленках SiO_2 . Выход вторичных ионов Si^+ и отношение SiO^+/Si^+ возрастает с ростом исходной разупорядоченности матрицы SiO_2 . В то же время при ионной бомбардировке происходит квазихимическая реакция типа



В результате матрица фрагментируется, образуя в приповерхностном слое кварца группы атомов (квазимолекулы Si_nO_m), связанных как между собой, так и с остальной матрицей относительно малым количеством мостиковых связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. Как показывают расчеты, в установившемся режиме концентрация вакансий, а значит и степень фрагментации максимальны вблизи поверхности. Но сам характер трансформации поверхности кварца под ионной бомбардировкой чувствителен к исходной структуре матрицы. Ионно-стимулированная фрагментация усиливается в кварце с микрокристаллической структурой за счет ослабленных связей и в результате релаксации микронапряжений. Эта стадия процесса определяет долю тех или иных кластеров или атомарных частиц в потоке распыленного вещества, т.е. величину отношения $\text{Si}_n\text{O}_m^+/\text{Si}^+$. По мере накопления вакансий возрастает доля фрагментов, связанных с матрицей все меньшим количеством связей. Сам вторичный ион образуется в так называемом “bond-breaking”-процессе, происходящем по схеме:



где символом $\{\dots\}_P$ обозначен предшественник вторичных ионов Si_nO_m^+ , соединенный через мостиковую кислородную связь с матрицей, обозначенной как $\{\dots\}_M$. При разрыве ионно-ковалентной связи $\equiv\text{Si}-\text{O}$ электрон локализуется на электроотрицательном атоме кислорода. Поэтому

он в меньшей степени принимает участие в последующей нейтрализации отлетающей частицы Si_nO_m^+ , и выход вторичных ионов возрастает. Согласно этой модели основным предшественником вторичных ионов Si_nO_m^+ является фрагмент $\{\text{Si}_n\text{O}_{m+1}\}_p$. Для вторичных ионов Si^+ это мостиковая конфигурация типа $\text{Si}-\text{O}-$, а для вторичных ионов $\text{SiO}^+ - \text{O}-\text{Si}-\text{O}$. Как показано в [8], именно степень локализации электрона на атоме кислорода (или эффективный заряд на нем) коррелирует с величиной выхода вторичных ионов Si^+ . Согласно квантово-химическим расчетам величина этого заряда убывает с уменьшением угла связи $-\text{O}-$ между соседними кислородными тетраэдрами [9]. Таким образом, низкий выход вторичных ионов Si^+ обычно характерен для более компактной плотноупакованной матрицы SiO_2 . Это объясняет резкий переход от поверхностного слоя к объему кристалла вследствие сильной разупорядоченности структуры поверхности. Однако, для образцов кварца II группы имеет место низкий выход вторичных ионов Si^+ (а также SiO^+) в сочетании с относительно высоким выходом большинства кластерных ионов. В табл. 1 приведены соотношения выходов вторичных ионов кварцев № 4 и № 7 как представителей этих групп.

Таблица 1

Отношения выходов вторичных ионов кварцев № 4 (группа I) и № 7 (группа II)

Вторичные ионы	Si^+	Si_2^+	Si_3^+	SiO^+	SiO_2^+	SiH^+	SiOH^+
Отношения выходов	1200	0,21	0,25	147	0,047	0,225	0,51

Можно указать причины поведения кварца:

1. Выраженная исходная фрагментация структуры, когда динамическое равновесие сдвинуто в сторону преимущественного распыления в виде кластеров, а не в виде атомарных частиц.

2. Ионно-стимулированное обогащение поверхности кремнием. Например, образование структуры, подобной кремниевому монослою, связанному с поверхностью мостиковой кислородной связью, либо образование нановключений кремния в матрице SiO_x у поверхности. Если исходная структура кварца формировалась в условиях повышенного давления, то при ионном распылении локально напряженных областей будет происходить диффузия подвижного и относительно слабосвязанного (по сравнению с кремнием) кислорода в подповерхностную область. Релаксация напряжений будет происходить двумя путями: за счет выпадения частиц кремния на поверхности, что дает значительный выигрыш в объеме; в результате “баллистической” сегрегации кремния в приповерхностной области кварца непосредственно в процессе измерений. При распылении кварца кислородом наиболее эффективно атомные смещения происходят в кислородной подрешетке. Более того, в самом каскаде столкновений преобладают подвижные атомы кислорода. Обогащение поверхности

кремнием *in situ* при распылении должно существенно понизить выход вторичных ионов Si^+ и SiO^+ , одновременно повышая выход вторичных ионов Si_2^+ и Si_3^+ . Появление метастабильных кластеров SiO_4 будет способствовать росту выхода вторичных ионов SiO_2^+ .

3. Как в переходном, так и установившемся режиме распыления кварца масс-спектр вторичных ионов оказывается своеобразным «отпечатком», позволяющим идентифицировать каждый из образцов. Процессы образования как механических, так и радиационно-стимулированных дефектов чувствительны к исходной структуре кварца. Эти результаты согласуются с данными по токсичности аэрозольных кварцевых частиц.

Выводы

Идентификация структурных фрагментов, возникающих при распылении кварца, дает информацию о природе поверхностной реактивности кварцевых аэрозолей. Связь между выбиваемыми осколками и их предшественниками на поверхности кварца позволяет пролить дополнительный свет на эту проблему. Роль поверхностных структурных фрагментов, ответственных за активность аэрозольных кварцевых частиц, по-видимому, играют “болтающиеся” связи. Для кварцевых аэрозолей характерна высокая токсичность, которая может быть обусловлена не только объемными, но и поверхностными свойствами.

1. Richards R. What effects do mineral particles have in the lung? // Mineralogical Magazine. – 2003. – V. 67. – P. 129–139.
2. Brown K.R., Moll W.F., Ampian S.G. et al. The problem with quartz – When it is a Health Hazard, and Why? // Mineralogical Soc. Bull. – 2003. – №138. – P. 3–6.
3. Діденко П.І. Мас-спектрометричне дослідження термічних перетворень хемосорбованих сполук на поверхні високодисперсних оксидів, що моделюють атмосферні аерозолі // Журнал Хроматографічного товариства. – 2010. Т. X. – №1–4. – С. 16–20.
4. Arbes Jr. S.J., Ágústsdtóttir H., Slade G.D. Environmental Tobacco Smoke and Periodontal Disease in the United States // American Journal of Public Health. – 2001. – V. 91. – N2. – P. 253–257.
5. Мельниченко В.М., Ковалевский Л.И., Авдеев О.К. Радон. Опасности проблемы, решения. – Киев: изд-во «Товариство радіаційного захисту України», 2011. – 148 с.
6. Діденко П.І., Ефремов А.А., Романова Г.Ф. Связь выхода вторичных ионов со структурой и электронными свойствами матрицы типа SiO_x // Поверхность. – 1982. – №4. – С. 102–108.
7. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и электронные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . – Рига: изд-во «Зинатне», 1985. – 244 с.
8. Romanova G., Efremov A., Didenko P. Local atomic environment in multicomponent matrices and secondary ion emission // Proc. Int. Conf. SIMS-VI, Chichester: Willey, 1988. P. 335–338.
9. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. – М.: изд-во «Мир», 1983. Т. 1. – 381 с.

Поступила 5.03.2014г.