

## Температурная и частотная зависимости времен спин-решеточной релаксации $E'_1$ -центров в облученном нейтронами кварцевом стекле

© Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, Д.А. Лукоянов, К.П. Чернов

Казанский государственный университет,  
420008 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 27 января 1997 г.)

Сообщаются результаты измерения времен спин-решеточной релаксации  $E'_1$ -центров в кварцевом стекле, возникающих в результате нейтронного облучения образца, на двух частотах 9.25 и 24.0 GHz в широком интервале температур 1.5–300 К. Экспериментальные данные интерпретируются на основе механизмов взаимодействия спинов с двухуровневыми системами с энергиями возбуждения  $\sim 6$ ,  $\sim 26$  и  $\sim 420$  cm<sup>-1</sup>. Небольшая модификация существующей теории позволила объяснить ряд особенностей наблюдаемых температурной и частотной зависимостей скорости релаксации. Результаты исследования сопоставляются с имеющимися в литературе данными по спин-решеточной релаксации центров облучения в кристаллическом и стеклообразном кварце.

Интерес к исследованиям кварца обусловлен широким распространением его в природе, многообразием форм существования (различные природные минералы, несколько кристаллических модификаций, стекло, плавленый кварц), важными техническими приложениями. В кварце возможно наличие примесных парамагнитных ионов, точечных дефектных центров, возникающих в результате облучения быстрыми нейтронами и гамма-излучением, междоузельных примесных атомов водорода. Исследование спектров ЭПР этих центров, времен их спин-решеточной релаксации позволяет получить некоторые сведения о структуре и особенностях спектра возбуждений в кристаллическом и аморфном кварце.

В результате изучения времен спин-решеточной релаксации  $E'_1$ -центров в кварце [1–6] выявились существенные отличия их температурной зависимости от характерной для ионов с эффективным спином  $S = 1/2$  зависимости вида  $T_1^{-1} = AT + BT^9$  [7]. Достаточно хорошо эта зависимость была описана на основе предположения о наличии в системе выделенных по частоте локализованных колебаний, сильно связанных со спинами [3,4]. В широком интервале температур 1.25–250 К результаты измерений скорости релаксации были описаны формулой

$$T_1^{-1} = AT + B \operatorname{cosech}^2 \frac{\Delta_1}{2T} + C \operatorname{cosech}^2 \frac{\Delta_2}{2T}. \quad (1)$$

Интересно отметить, что эта формула оказалась одинаково пригодной как для кристаллов, так и для кварцевого стекла.

В дальнейшем модели локальных дефектов, ответственных за спин-решеточную релаксацию, детализировались и уточнялись. В частности, Мэрфи [8] предложил модели туннелирующего осциллятора и иона, движущегося в прямоугольной яме, которые были использованы для объяснения температурной зависимости спин-решеточной релаксации атомарного водорода в плавленом кварце [9]. Первая из этих моделей имеет много общего с концепцией двухуровневых систем, широко

используемой сейчас в физике аморфных веществ. Применительно к электронной спин-решеточной релаксации эта концепция впервые была развита Курцем и Стэптоном [10]. Вклад в скорость релаксации двухуровневой системы (туннелирующего осциллятора) с энергией возбуждения  $\Delta$  имеет вид

$$T_1^{-1} = B \operatorname{cosech} \frac{\Delta}{T} + \dots \quad (2)$$

При температурах  $T \ll \Delta$  это выражение, как и соответствующий вклад из (1), может быть представлено в виде экспоненциальной функции  $B \exp(-\Delta/T)$ .

Не противоречит предположению о решающей роли в спин-решеточной релаксации в кварце локализованных колебаний или двухуровневых систем и наблюдавшаяся авторами работы [6] степенная зависимость ( $T_1^{-1} \sim T^3$ ) скорости релаксации в области температур 0.2–4.2 К в образцах с высокой дозой облучения (свыше  $10^{17}$  neutron/cm<sup>2</sup>), хотя сами авторы склонны считать более вероятной причиной особенностей релаксации влияние обменных взаимодействий парамагнитных центров. В последнем случае, однако, следовало бы ожидать регулярного возрастания скорости релаксации с ростом концентрации спинов. Фактически же скорость монотонно возрастает с ростом дозы облучения, а при очень больших дозах облучения ( $\sim 10^{20}$  neutron/cm<sup>2</sup>) концентрация спинов уже начинает падать. Степенная зависимость скорости релаксации в некотором интервале температур может быть получена с учетом "размывания", распределения частоты локального колебания, причем показатель степени определяется функцией распределения частоты (ср. [1] и [10]). Снова отметим, что и в экспериментах авторов [6] релаксация в стекле и кристаллах кварца подчинялась одинаковому температурному закону.

Помимо температурной зависимости исследовалась также и зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $E'_1$ -центров в кварце от частоты резонансного поля (или величины постоянного магнитного поля) [2,5,11]. Измерения на двух частотах в кристаллах при гели-

евых температурах (1.7–4.2 К) [2,5] показали возрастание времени релаксации с ростом частоты, что также противоречит предсказаниям теорий Валлера и Кронига–Ван Флека [7]. Авторы [2,5] предположили, что такая зависимость релаксации связана с кроссрелаксационными эффектами. Эксперименты в кварцевом стекле при комнатной температуре показали [11], что скорость релаксации практически не меняется при низких частотах до  $\sim 9$  GHz и начинает заметно уменьшаться при дальнейшем росте частоты.

Сходство поведения релаксации в кристаллическом и аморфном кварце делает интересным дальнейшее исследование этого явления. Уточнение механизмов релаксации в кварце может помочь в объяснении нестандартных закономерностей спин-решеточной релаксации в других монокристаллах (ср. [12]) и стеклах. В настоящей работе мы сообщаем результаты измерения скорости релаксации дефектных парамагнитных центров в кварцевом стекле на двух частотах в широком интервале температур и проводим их обсуждение.

## 1. Экспериментальные данные

Исследовались образцы кварца, подвергшиеся нейтронному облучению дозой  $10^{20}$  neutron/cm<sup>2</sup>. Наблюдающийся интенсивный спектр ЭПР обусловлен детально исследованным ранее  $E'_1$ -центром (слабо анизотропный спектр с  $g$ -факторами  $g_1 = 2.0003$ ,  $g_2 = 2.0006$ ,  $g_3 = 2.0018$  [13]). Характерный спектр ЭПР и рентгеноструктурный анализ свидетельствуют о том, что мы имеем дело со стеклообразным состоянием кварца. Концентрация парамагнитных центров, измеренная методом ЭПР путем сравнения с эталонным образцом, составляла  $\sim 4 \cdot 10^{18}$  spin/cm<sup>3</sup>.

Измерения спин-решеточной релаксации были выполнены методом импульсного насыщения на частотах  $\sim 9.25$  GHz ( $X$ -диапазон) и  $\sim 24.0$  GHz ( $K$ -диапазон) в широком интервале температур 1.5–300 К. В  $X$ -диапазоне измерения выполнялись как на самодельном релаксометре, так и на малосерийном автоматизированном релаксометре ИРЭС-1003; в  $K$ -диапазоне — на самодельном приборе. Измерения  $T_1$  проводились в магнитном поле, при котором амплитуда сигнала ЭПР была максимальной, что соответствовало компонентам 1,2  $g$ -фактора. Для того чтобы избежать влияния процесса спектральной диффузии внутри линии ЭПР, применялся насыщающий СВЧ-импульс большой длительности ( $\sim 2$  ms). Кинетика восстановления намагниченности после насыщающего импульса имела одноэкспоненциальный характер, и время  $T_1$  определялось по формуле

$$A(t) = A_0 \left[ 1 - \exp(-t/T_1) \right].$$

Точность измерения  $T_1$  была не хуже 20%. Результаты измерений  $T_1$  на обеих частотах приведены на рисунке.

## 2. Обсуждение результатов

Как видно из рисунка, при температурах выше гелиевых наблюдается заметное уменьшение скорости релаксации с ростом частоты резонанса. Температурная и частотная зависимости скорости релаксации вполне удовлетворительно описываются формулой

$$T_1^{-1} = B_1 \frac{\gamma_1}{\omega_0^2 + \gamma_1^2} \operatorname{sech}^2 \frac{\Delta_1}{2T} + B_2 \frac{\gamma_2}{\omega_0^2 + \gamma_2^2} \operatorname{sech}^2 \frac{\Delta_2}{2T} + B_3 \frac{\gamma_3}{\omega_0^2 + \gamma_3^2} \operatorname{sech}^2 \frac{\Delta_3}{2T}, \quad (3)$$

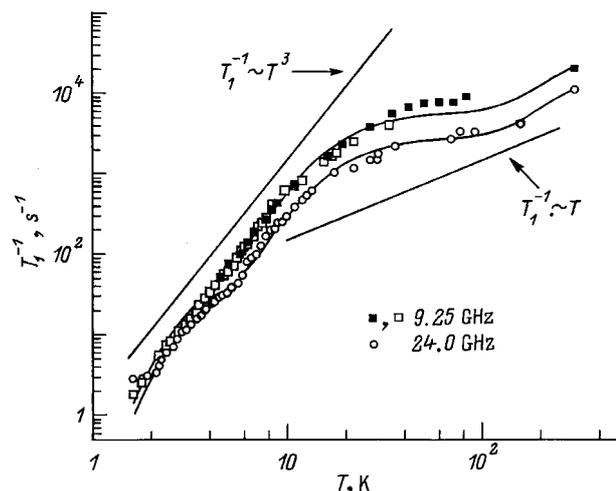
где  $\omega_0$  — резонансная частота, при следующих значениях параметров:

$$B_1 = 2.2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-2}, \quad \gamma_1 = 2.1 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}, \quad \Delta_1 = 9 \text{ К},$$

$$B_2 = 8.9 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-2}, \quad \gamma_2 = 1.2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}, \quad \Delta_2 = 38 \text{ К},$$

$$B_3 = 6.0 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-2}, \quad \gamma_3 = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}, \quad \Delta_3 = 600 \text{ К}. \quad (4)$$

Слагаемые такого вида в скорости релаксации получаются в модели, в которой релаксация определяется модуляцией магнитных взаимодействий спина в результате случайных переходов близлежащей двухуровневой системы между своими двумя состояниями. При этом  $\gamma$  является частотой корреляции случайного процесса; в двухуровневой системе она примерно равна обратному времени жизни возбуждения. В приближении  $\omega_0 \gg \gamma$  формула (3) может быть получена прямым расчетом по теории возмущений с учетом гамильтонианов взаимодействия спина с двухуровневой системой и двухуровневой системы с окружением. Именно это было сделано авторами работы [10], которые рассмотрели взаимодействие двухуровневых систем с акустическими



Спин-решеточная релаксация  $E'_1$ -центров в кварцевом стекле в зависимости от температуры и частоты. Сплошные линии проведены по формуле (3) с параметрами (4). Для наглядности приведены прямые линии, соответствующие скоростям релаксации, пропорциональным  $T^3$  и  $T^1$ .

фононами. В этом случае  $\gamma \sim \coth(\Delta/2T)$ , и выражение (3) сводится к (2). Таким образом, формулу (3) можно считать полуфеноменологическим обобщением формулы (2), позволяющим учесть иные (чем фононные) механизмы случайных переходов и произвольные соотношения между  $\omega_0$  и  $\gamma$ . При высокой концентрации двухуровневых систем с одинаковыми энергиями возбуждения  $\Delta$  должны проявляться процессы переноса энергии между ними, и естественно представить частоту корреляции в виде

$$\gamma = a + b \coth(\Delta/2T), \quad (5)$$

где первое слагаемое практически не зависит от температуры, но существенно определяется дозой облучения образца. Использование формул (3), (5) позволяет описать такие любопытные особенности экспериментальных результатов, как резкое различие в характере частотной зависимости скорости релаксации при низких и высоких температурах и выход температурной зависимости скорости на плато при температурах 40–100 К. Для сравнения заметим, что формулы (1) и (2) приводят соответственно к квадратичной и линейной зависимостям в этой области температур.

Каждое из слагаемых в формуле (3) связано с определенным типом двухуровневых систем и вносит преобладающий вклад в скорость релаксации в некотором интервале температур. При этих температурах частотная зависимость практически отсутствует в области частот  $\omega_0 < \gamma$ , а с увеличением частоты ( $\omega_0 > \gamma$ ) скорость релаксации начинает заметно падать. Как видно, частотная зависимость скорости релаксации позволяет грубо оценить время жизни возбуждения двухуровневой системы, а значит, и величину связи двухуровневой системы с окружающей средой.

В эту схему хорошо вписываются результаты работы [11], упомянутые выше. Тот факт, что при гелиевых температурах мы не наблюдали изменения скорости релаксации при переходе от частоты 9 к 24 GHz, а в работе [5] отмечено существенное изменение скорости релаксации при переходе к частоте 37 GHz, можно объяснить тем, что в нашем случае  $\gamma_1$  несколько больше, чем в [5], ввиду более высокой дозы облучения и большей концентрации дефектов.

В области гелиевых температур наши данные по температурной зависимости скорости релаксации согласуются с результатами работы [6] для образцов, подвергавшихся высоким дозам облучения. При более высоких температурах имеется качественное соответствие с результатами работ [3,4]. Однако измеренные нами абсолютные величины скоростей релаксации намного больше, что, очевидно, связано с намного меньшей концентрацией дефектов в образцах, исследованных в [3,4].

Таким образом, в рамках модели взаимодействия спинов с двухуровневыми системами с определенными энергиями возбуждения удастся качественно описать целый ряд различных особенностей спин-решеточной релаксации дефектных парамагнитных центров в кристаллическом и аморфном кварце.

В заключение выражаем благодарность С.С. Царевскому за проведение рентгеноструктурного анализа образца, В.А. Иваньшину и Л.Л. Седову за помощь в проведении экспериментов.

## Список литературы

- [1] J.G. Castle, D.W. Feldman, P.G. Klemens, R.A. Weeks. *Phys. Rev.* **130**, 2, 577 (1963).
- [2] Я.Л. Шамфаров, Т.А. Смирнова. *ФТТ* **5**, 4, 1046 (1963).
- [3] J.G. Castle, D.W. Feldman. *J. Appl. Phys.* **36**, 1, 124 (1965).
- [4] J.G. Castle, D.W. Feldman. *Phys. Rev.* **137**, 2A, A671 (1965).
- [5] Я.Л. Шамфаров. *ФТТ* **8**, 9, 2605 (1966).
- [6] V.D. Korolev, S.A. Peskovatskii, V.M. Shulga. *Phys. Stat. Sol. (b)* **151**, 1, K45 (1979).
- [7] С.А. Альтшулер, Козырев Б.М. *Электронный парамагнитный резонанс*. М. (1972). 672 с.
- [8] J. Murphy. *Phys. Rev.* **145**, 1, 241 (1966).
- [9] D.W. Feldman, J.G. Castle, G.R. Wagner. *Phys. Rev.* **145**, 1, 237 (1966).
- [10] S.R. Kurtz, H.G. Stapleton. *Phys. Rev.* **B22**, 5, 2195 (1980).
- [11] B.T. Ghim, S.S. Eaton, G.R. Eaton, R.W. Quine, G.A. Rinard, S.J. Pfenninger. *Magn. Res.* **A115**, 230 (1995).
- [12] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин. *ФТТ* **37**, 9, 2684 (1995).
- [13] М.В. Власова, Н.Г. Казакей, А.М. Калинин, А.С. Литовченко. *Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов*. Наук. думка, Киев (1987). 720 с.