

УДК 538.955

©1995

## О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТУННЕЛЬНЫХ Al-O<sup>-</sup> ЦЕНТРОВ В КВАРЦЕ ПО ДАННЫМ ЭПР

*А.Б.Брик, В.Я.Дегода, Ю.А.Маразуев,  
М.И.Самойлович, О.И.Шербина*

Институт геохимии, минералогии и рудообразования АН Украины  
Поступило в Редакцию 7 апреля 1994 г.

Методом ЭПР изучены механизмы и кинетика образования Al-O<sup>-</sup> центров в кварце, которые создаются облучением кристаллов гамма-квантами. Показано, что в образцах, облученных при  $T = 77$  К, ион-компенсатор электрического заряда находится вблизи примесного AlO<sub>4</sub> тетраэдра. Последнее препятствует туннельному движению парамагнитной дырки в пределах этого тетраэдра. Однако при повышении температуры образца до  $T = 300$  К ион-компенсатор отходит от AlO<sub>4</sub> тетраэдра и на Al-O<sup>-</sup> центрах становится возможным наблюдение эффектов, связанных с туннелированием дырки.

Экспериментально изучена кинетика процессов накопления Al-O<sup>-</sup> центров в образцах, облученных при  $T = 300$  К. Установлено, что определяющую роль в этих процессах играет соотношение количества примесных AlO<sub>4</sub> тетраэдров и электронных ловушек, которые являются местами швартования ионов-компенсаторов.

Интерес к алюминиевым Al-O<sup>-</sup> центрам в кварце связан с тем, что на этих центрах обнаружен ряд аномальных эффектов, связанных с процессами туннелирования заряда в пределах примесного AlO<sub>4</sub> тетраэдра. Среди этих эффектов отметим явление стационарного охлаждения Al-O<sup>-</sup> центров ниже температуры решетки с помощью переменных электрических полей [1], эффект увеличения скорости спинрешеточной релаксации электрическим полем [2] и другие [3,4].

Перечисленные эффекты существенно зависят от процессов туннелирования, которые в свою очередь определяются структурой ближнего окружения центров, а также от концентрации центров. Известно, что парамагнитные Al-O<sup>-</sup> центры в кварце образуются под действием радиационного облучения [5-7]. Структура этих центров, а также механизм их образования рассматривались во многих работах [6-10]. Вместе с тем механизм формирования Al-O<sup>-</sup> центров, факторы, определяющие концентрацию центров при облучении кристаллов, а также особенности структуры этих центров при различных режимах облучения во многом остаются невыясненными.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований кварца и их интерпретация, позволившие сделать выводы об особенностях процессов формирования и накопления Al-O<sup>-</sup> центров в кварце.

## 1. Методика и результаты эксперимента

Измерения выполнены на ЭПР спектрометре трехсантиметрового диапазона ERS-231. Исследовались в основном порошкообразные образцы как природного, так и синтетического кварца, в которых сигналы ЭПР регистрировались при  $T = 77$  К. Для продуцирования парамагнитных  $Al-O^-$  центров образцы облучались  $\gamma$ -квантами на кобальтовой пушке (изотоп  $Co-60$ , энергия кванта  $1.25$  MeV, мощность дозы  $D' = 0.1$  Gy/s или рентгеновскими лучами (медный антикатод, напряжение  $35$  kV, мощность дозы  $5$  Gy/s). Среди порошкообразных образцов был изучен образец синтетического кварца (образец 1) и два образца природного кварца из так называемых морионов [5,6] (образцы 2 и 3).

В исходном образце 1 сигналы ЭПР отсутствовали, в исходных же образцах 2 и 3 (поскольку они в природных условиях получили некоторую дозу облучения) наблюдались достаточно интенсивные сигналы ЭПР от  $Al-O^-$  центров. В лабораторных условиях образец 1 облучался как в исходном состоянии (обозначим такой образец 1(2)), так и после предварительного отжига на воздухе при  $T = 1000$  °C в течение часа (образец 1(1)). Образцы 2 и 3 в лабораторных условиях облучались после аналогичного отжига. Отжиг, как известно [5,6], переводит все  $Al-O^-$  центры в непарамагнитное состояние, так что в образцах 2, 3 перед облучением сигналы ЭПР также отсутствовали.

Облучение проводилось, как правило, при комнатной температуре. Однако в некоторых случаях облучение монокристаллических образцов синтетического кварца было проведено при  $T = 77$  К. При этом сигналы ЭПР регистрировались при  $T = 4.2$  К как без предварительного отогрева образца до комнатной температуры, так и после такого

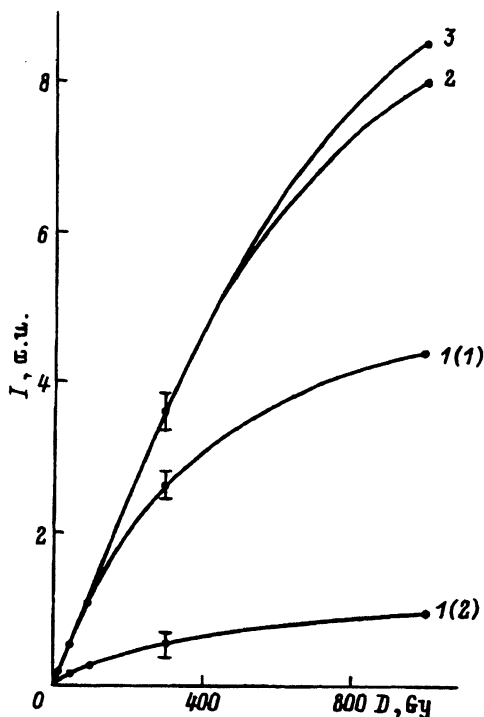


Рис. 1. Дозовые зависимости  $Al-O^-$  центров в кварце.

Цифры около кривых указывают номер соответствующего образца,  $I$  — интенсивность сигнала ЭПР в относительных единицах,  $D$  — экспозиционная доза в Gy.

отогрева. В обоих последних случаях при регистрации ЭПР к образцам прикладывалось электрическое поле  $E = 50 \text{ kV/cm}$  по методике, описанной в работах [6,11]. Известно [6], что при этих условиях эксперимента на  $\text{Al-O}^-$  центрах наблюдается ряд электрополевых эффектов, в частности эффект изменения интенсивностей сигналов ЭПР электрическим полем [11,12] за счет перераспределения этих центров по различным структурным позициям под действием поля  $E$ .

Однако в наших экспериментах в образцах, облученных при  $T = 77 \text{ K}$ , описанный в [11,12] эффект влияния поля  $E$  на интенсивности сигналов ЭПР отсутствовал. Вместе с тем после отогрева образцов до комнатной температуры при последующей регистрации сигналов ЭПР при  $T = 4.2 \text{ K}$  эффект влияния поля  $E$  на интенсивности сигналов ЭПР был аналогичен описанному в работах [11,12].

Зависимости интенсивности сигналов ЭПР  $\text{Al-O}^-$  центров порошкообразных образцов от дозы облучения на кобальтовой пушке представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, для образца 1 отжиг существенно изменяет характер дозовой зависимости. После отжига облучение намного эффективнее продуцирует  $\text{Al-O}^-$  центры в этом образце. Для образцов 1(1), 2 и 3 (рис. 1) в области малых доз дозовые зависимости совпадают, несмотря на различие сигналов ЭПР при больших дозах, и интенсивности сигналов ЭПР линейно растут с дозой. Значения доз, при которых имеет место отклонение от линейной зависимости, для образцов 1(1) и 2, 3 существенно отличаются.

Облучение образцов рентгеновскими лучами дозой  $2 \cdot 10^3 \text{ Gy}$  показало, что при больших дозах облучения интенсивности сигналов ЭПР в образцах 2 и 3 отличаются примерно в 1.5 раза, а в образцах 1(1) и 1(2) примерно в 3.5 раза.

## 2. Обсуждение результатов эксперимента и расчет количества парамагнитных центров

Известно [6-8], что  $\text{Al-O}^-$  центры в кварце образуются при изоморфном замещении  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ , при этом роль зарядового компенсатора, как правило, играют щелочные ионы  $\text{Me}^+$ , локализованные вблизи примесного  $\text{AlO}_4$  тетраэдра. При облучении кристаллов в конечном счете один из ионов  $\text{O}^{2-}$  примесного  $\text{AlO}_4$  тетраэдра переходит в состояние  $\text{O}^-$ , при этом парамагнитная дырка (спин  $S = 1/2$ ) может локализоваться на одном из двух ионов кислорода (назовем их 1 и 2) искаженного  $\text{AlO}_4$  тетраэдра [6]. Ион  $\text{Al}^{3+}$  и ион  $\text{O}^-$ , на котором локализована дырка, образуют электрический диполь  $d = 10D$  [6,12]. Дырка может совершать туннельное движение между позициями ионов кислорода 1 и 2, что соответствует реориентации электрического диполя от  $d_1$  к  $d_2$ . Факт реориентации диполя подтверждается, в частности, из экспериментов по изменению интенсивностей сигналов ЭПР от дырок, локализованных в позициях 1 и 2, при наложении на кристалл постоянного электрического поля  $E$  [11,12]. Эти эксперименты удобно интерпретировать (рис. 2) как изменение населенностей дырок, локализованных в потенциальных ямах 1 и 2 при искажении двухъямного потенциала на величину  $U = (d_1 - d_2)E$  электрическим полем.

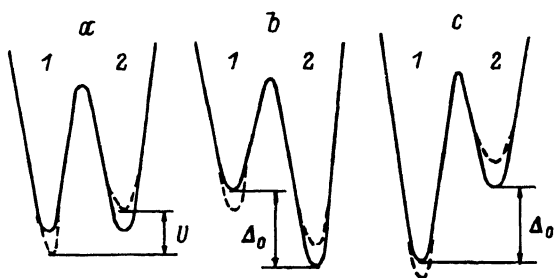


Рис. 2. Двухъямные потенциалы, в которых движется парамагнитная дырка при отсутствии (а) и наличии (b, c) иона-компенсатора вблизи  $\text{AlO}_4$  тетраэдра.

Цифры 1 и 2 нумеруют ионы кислорода, на которых локализована дырка. Пунктирные линии указывают искажения двухъямного потенциала, вызванные внешним электрическим полем.  $\Delta_0$  — искажение двухъямного потенциала, вызванное ионом-компенсатором, смещенным к иону 1 либо к иону 2.

Отсутствие изменения интенсивностей сигналов ЭПР полем  $E$  в образцах, облученных при  $T = 77$  К, непосредственно указывает на то, что двухъямный потенциал в этих образцах заранее искажен ионом-компенсатором на величину  $\Delta_0$  (рис. 2), намного превышающую  $U$ . При наших условиях эксперимента  $U \approx 10^{11}$  Hz [6]. Отсюда следует, что для алюминиевых центров облученных при  $T = 77$  К,  $\Delta_0 \gg 10^{11}$  Hz. Отметим, что факт близости иона-компенсатора к  $\text{AlO}_4$  тетраэдру в рассматриваемых образцах подтверждается также сверхтонкой структурой сигналов ЭПР, обусловленной взаимодействием дырки с магнитным моментом ядра иона-компенсатора [13].

Тот экспериментальный факт, что после отогрева образца до  $T = 300$  К имеет место аналогичное описанному в [11,12] изменение интенсивностей сигналов ЭПР полем  $E$ , указывает на то, что ион-компенсатор отходит при  $T = 300$  К от  $\text{AlO}_4$  тетраэдра. Последнее подтверждается также исчезновением сверхтонкой структуры сигналов ЭПР.

При облучении кристаллов, очевидно, имеет место процесс как образования, так и распада  $\text{Al-O}^-$  центров. При этом стабилизация парамагнитных центров происходит после швартования ионов-компенсаторов около ловушек, захватывающих электрон. Кинетика образования и накопления  $\text{Al-O}^-$  центров при облучении кристалла зависит от многих факторов, среди которых отметим мощность дозы облучения, энергию кванта, температуру облучения кристалла, состав дефектов и примесей и т. д. Вместе с тем представленные на рис. 1 экспериментальные зависимости удастся понять и проинтерпретировать в рамках рассмотренной далее простейшей двухцентровой модели.

Рассмотрим диэлектрик, зонная структура которого с уровнями энергии дефектов и примесей в запрещенной зоне представлена на рис. 3. Цифрами на этом рисунке обозначены процесс генерации электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне гамма-квантами (1), процесс захвата дырок  $\text{AlO}_4$  тетраэдрами 2, (исходное количество таких тетраэдров обозначим  $N_1^0$ ), процесс рекомбинации

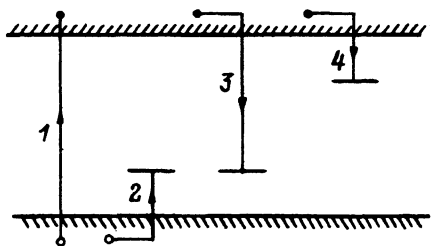


Рис. 3. Схема зонной структуры диэлектрика, а также процессов генерации и захвата электронов и дырок в рамках двухцентровой модели.

электронов на  $Al-O^-$  парамагнитных центрах (3) (количество парамагнитных центров обозначим  $N_1$ ), а также процесс захвата электронов ловушками (4) (исходное количество таких ловушек обозначим  $N_2^0$ , а ловушек захвативших электрон —  $N_2$ ).

Уравнения баланса для  $N_1$ , а также для концентраций электронов  $n$  и дырок  $p$  в зонах в соответствии с рис. 3 запишем в виде [14,15]

$$dN_1/dt = \gamma_2(N_1^0 - N_1)p - \gamma_3N_1n, \quad (1)$$

$$dn/dt = G_1D' - \gamma_3N_1n - \gamma_4(N_2^0 - N_2)n, \quad (2)$$

$$dp/dt = G_1D' - \gamma_2(N_1^0 - N_1)p. \quad (3)$$

Здесь  $D'$  — мощность дозы облучения, а величины  $G_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$  характеризуют сечение захвата соответствующего процесса, причем индексы около этих коэффициентов соответствуют нумерации процессов на рис. 3.

Поскольку строгое аналитическое решение системы уравнений (1–3) затруднительно, рассмотрим несколько частных случаев, которые характеризуют наблюдаемые на опыте ситуации. Будем считать, что  $N_1^0 \gg N_1$ , т.е. лишь незначительная часть центров  $N_1^0$  перешла в парамагнитное состояние. Кроме того, будем считать, что  $\gamma_3N_1 = \gamma_4N_2$ , т.е. что количество ловушек захвативших электроны и дырки (помноженное на соответствующие коэффициенты) примерно одинаково либо что количество исходных ловушек электронов велико по сравнению с теми, которые захватили электроны или дырки, т.е.  $\gamma_4N_2^0 \gg \gamma_4N_2, \gamma_3N_1$ .

При выполнении этих приближений в (2) и (3) от времени зависят только  $n$  и  $p$ . Тогда, решая эти уравнения, получим

$$n(t) = n_0[1 - \exp(-w_n t)], \quad n_0 = \frac{G_1D'}{\gamma_4N_2^0}, \quad w_n = \gamma_4N_2^0,$$

$$p(t) = p_0[1 - \exp(-w_p t)], \quad p_0 = \frac{G_1D'}{\gamma_2N_1^0}, \quad w_p = \gamma_2N_1^0.$$

Подставляя  $n(t)$  и  $p(t)$  в (1), можно найти зависимость  $N_1$  от дозы. Будем считать, что за время порядка  $(w_n)^{-1}$  и  $(w_p)^{-1}$  увеличение  $N_1$  не существенно. Тогда, подставляя в (1) постоянные величины  $n_0$  и  $p_0$ , получим

$$N_1(t) = N_{\max}[1 - \exp(-wt)], \quad (4)$$

где максимальное количество парамагнитных центров  $N_{\max}$  и величина  $w$ , характеризующая вероятность процесса преобразования центров в единицу времени, равны

$$N_{\max} = N_1^0 \frac{\gamma_2 p_0}{\gamma_2 p_0 + \gamma_3 n_0}, \quad w = (\gamma_2 p_0 + \gamma_3 n_0). \quad (5)$$

Напомним, что выражение (4) справедливо лишь в диапазоне доз облучения пока  $N_1 \ll N_1^0$ .

Детализируем (4), (5) для двух частных случаев. В первом случае будем считать, что  $\gamma_4N_2^0 \gg \gamma_2N_1^0$ , т.е. процесс захвата электронов

намного эффективнее процесса захвата дырок. Тогда полагая  $\gamma_2 p_0 \gg \gamma_3 n_0$ , из (4), (5) получим

$$N_1(t) = N_1^0 \left[ 1 - \exp \left( -\frac{G_1 D'}{N_1^0} t \right) \right]. \quad (6)$$

В области малых доз, т.е. при  $G_1 D \ll N_1^0$  (где  $D = D't$  есть доза облучения), из (6) получим

$$N_1(D) = G_1 D. \quad (7)$$

Согласно (7), в области малых доз количество парамагнитных центров не зависит от концентрации дефектов и примесей, а определяется лишь количеством дырок, генерированных облучением. Таким образом, дозовые зависимости при выполнении вышеуказанных приближений универсальны и для разных образцов совпадают.

Во втором случае будем считать, что  $\gamma_2 N_1^0 \gg \gamma_4 N_2^0$ . Тогда из (4), (5), считая, что  $\gamma_3 n_0 > \gamma_2 p_0$ , для  $N_1(t)$  получим

$$N_1(t) = N_2^0 \frac{\gamma_4}{\gamma_3} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\gamma_3 G_1 D'}{\gamma_4 N_2^0} t \right) \right]. \quad (8)$$

Итак, максимальное значение  $N_1$  во втором случае определяется количеством ловушек электронов  $N_2^0$  и не зависит от количества примесных алюминиевых тетраэдров  $N_1^0$ . Если  $N_1 = N_2^0 \frac{\gamma_4}{\gamma_3} \ll N_1^0$ , то выражение (8) (в отличие от (6)) справедливо во всем диапазоне доз.

Важно подчеркнуть, что если  $\gamma_3 G_1 D' / \gamma_4 N_2^0 \gg G_1 D' / N_1^0$ , то скорость приближения к максимальному значению функции (8) намного больше, чем функции (6). Поэтому отклонение от линейной зависимости  $N_1 = G_1 D$  для функции (8) (второй случай) будет происходить при значительно меньших дозах, чем функции (6) (первый случай).

Для полноты картины рассмотрим также ход зависимости  $N(t)$  для первого случая в интервалы времени порядка  $(w_p)^{-1}$ . Подставляя выражения для  $p(t)$  в (1), из этого уравнения в первом случае получим

$$N_1(t) = G_1 D' [t - (w_p)^{-1} \exp(-w_p t)]. \quad (9)$$

В отличие от (6) выражение (9) указывает на то, что на самом начальном участке дозовой зависимости функция  $N_1(t)$  все-таки зависит от количества центров  $N_1^0$ . Однако поскольку  $w_p = \gamma_2 N_1^0 \gg G_1 D' / N_1^0$ , то накоплением  $N_1$  центров за интервал времени порядка  $(w_p)^{-1}$  очевидно можно пренебречь.

Проинтерпретируем экспериментальные зависимости, представленные на рис. 1, с учетом полученных выше выражений. Как видно из рис. 1, отжиг образца 1 ведет к существенному увеличению сигналов ЭПР Al-O<sup>-</sup> центров при равных дозах облучения. Последнее с учетом выражений (4)–(9) может быть объяснено увеличением числа электронных ловушек  $N_2^0$  при отжиге образца. При этом отожженный образец будем считать соответствующим первому случаю, а исходный образец — второму случаю.

Тогда даже при равном количестве примесных  $\text{AlO}_4$  тетраэдров  $N_1^0$  увеличение количества электронных ловушек  $N_2^0$  будет соответствовать более эффективному продуцированию облучением  $\text{Al-O}^-$  центров в соответствии с выражениями (4), (6). Таким образом, в исходном образце 1(2) уже в начале дозовых зависимостей наряду с процессом создания  $\text{Al-O}^-$  центров за счет захвата дырок существен также процесс рекомбинации этих центров за счет захвата ими электронов. Последнее приводит к тому (рис. 1), что для образца 1(1) дозовые зависимости начинают отклоняться от линейной зависимости при больших дозах, чем для образца 1(2).

Образование электронных ловушек в процессе отжига может быть связано с микрорастрескиванием кристаллов кварца при его нагреве и охлаждении. Такое микрорастрескивание кварца, как известно [6], особенно характерно при  $\alpha \rightarrow \beta$  фазовом переходе кварца, который имеет место при  $T \approx 850 \text{ K}$ .

Определяющая роль соотношения количества электронных и дырочных ловушек в дозовых зависимостях  $\text{Al-O}^-$  центров в кварце подтверждается также ходом кривых 1(1), 2 и 3 на рис. 1. Несмотря на существенное различие сигналов ЭПР в этих образцах при больших дозах облучения, на начальных участках дозовых зависимостей количество  $\text{Al-O}^-$  центров, продуцируемых облучением, в этих образцах одинаково. Поскольку для образцов 2 и 3 дозовые зависимости близки к линейным до доз порядка  $4 \cdot 10^2 \text{ Gy}$ , то количество электронных ловушек в образцах 2 и 3, очевидно, намного больше, чем в образце 1(1).

Известно [6], что морионы характеризуются наибольшим для кварца количеством разного рода микродефектов. Эти данные соответствуют ходу дозовых зависимостей 2 и 3 для морионов и подтверждают как совпадение дозовых зависимостей для разных кристаллов на начальных участках (несмотря на различие сигналов ЭПР при больших дозах), так и максимальный интервал доз, на котором не проявляются индивидуальные особенности морионов в дозовых зависимостях.

В отличие от рассмотренной модели в кристаллах кварца, очевидно, имеется набор как электронных, так и дырочных ловушек. Кроме того, очевидно, возможны более сложные процессы рекомбинации электронов и дырок, чем представленные на рис. 3, возможны процессы генерации дефектов облучением, а также возможны переходы ионов  $\text{Al}$  из междоузлий в узлы при отжиге и т. д. Вместе с тем рассмотренная нами простейшая модель позволяет объяснить представленные на рис. 1 эксперименты. Таким образом, можно считать, что эта модель отражает основные свойства исследованных нами образцов в исследованном диапазоне доз.

В заключение отметим следующее. Парамагнитные  $\text{Al-O}^-$  центры в кварце, кроме сигналов ЭПР, существенно влияют на его оптические, люминесцентные, а также на акустические характеристики этого важного для науки и техники материала [6,9]. Представленные в данной статье результаты открывают возможности для выяснения механизма изменений вышеуказанных свойств кварца при его радиационном облучении и отжиге, а также для управления свойствами кварца при этих воздействиях.

Описанные исследования проведены в рамках проекта, выполненного при финансовой поддержке ГКНТ Украины.

### Список литературы

- [1] Брик А.Б., Матяш И.В., Безобчук В.К., Лариков А.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. № 5. С. 247-249.
- [2] Брик А.Б., Лариков А.Л., Матяш И.В. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. № 3. С. 179-182.
- [3] Гохман В.Л., Ройцин А.Б., Брик А.Б. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 1. С. 238-244.
- [4] Брик А.Б., Матяш И.В., Садуев Н.Б. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 9. С. 2592-2594.
- [5] Комов И.Л., Самойлович М.И. Природный кварц и его физико-химические свойства. М.: Недра, 1985. 123 с.
- [6] Матяш И.В., Брик А.Б., Заяц А.П., Мзыкин В.В. Радиоспектроскопия кварца. Киев: Наук. думка, 1987.
- [7] Weil J.A. // Phys. Chem. Minerals. 1984. V. 10. N 1. P. 149-165.
- [8] Nuttal R.H.D., Weil J.A. // Can. J. Phys. 1981. N 11. P. 1696-1708.
- [9] Halliburton L.E., Koumvakalis N., Markes M.E., Martin J.I. // J. Appl. Phys. 1981. V. 63. N 5. P. 3565-3574.
- [10] Mondragon M.A., Chen G.Y., Halliburton L.E. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. N 10. P. 4937-4941.
- [11] Брик А.Б., Матяш И.В., Литовченко А.С., Самойлович М.И. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 10. С. 3161-3163.
- [12] Taylor A.L., Farnell C.W. // Can. J. Phys. 1964. V. 12. N 3. P. 595-607.
- [13] Mackey J.H., Boss J.W., Wood D. // J. Phys. Chem. 1980. V. 41. N 7. P. 721-725.
- [14] Фок М.В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1964. 283 с.
- [15] Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966. 323 с.