

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЗИТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И НАНООБЪЕКТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КВАРЦА, ОБЛУЧЕННЫХ ПРОТОНАМИ. АТОМ ПОЗИТРОНИЯ В КВАРЦЕ

*В. И. Графутин^a, А. Г. Залуженный^a, С. П. Тимошенко^b, О. М. Бритков^b,
О. В. Илюхина^a, Г. Г. Мяснищева^a, Е. П. Прокопьев^{a*}, Ю. В. Фунтиков^a*

*^a ФГУП ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики им. А. И. Алиханова
117218, Москва, Россия*

*^b Московский институт электронной техники (технический университет)
124498, Москва, Зеленоград, Россия*

Поступила в редакцию 9 января 2007 г.,
после переработки 1 октября 2007 г.

Исследовано влияние облучения протонами и примесей атомов металлов на монокристаллы кварца. Для изучения возникающих дефектов использовались позитронная (угловая корреляция аннигиляционных фотонов), акустическая и спектрофотометрическая диагностики. Показано, что наличие узкой компоненты f в спектре углового распределения аннигиляционных фотонов, обусловленное наличием парапозитрония, определяет высокую чувствительность метода при исследовании особенностей кристаллической структуры кварца. Показано, что дефектность структуры кварца можно характеризовать отношением f/f_0 величин интенсивностей облученных f и «бездефектных» (f_0 кристаллов кварца. При этом любые процессы, приводящие к уменьшению вероятности образования позитрония (захват позитронов дефектами, взаимодействие с примесными ионами и искажениями решетки), будут уменьшать узкую компоненту. Выполнены оценки радиусов и концентраций нанодфектов в кварце, изучена кинетика их отжига до $T = 873$ К.

PACS: 71.60.+z, 61.46.-w, 36.10.Dg

1. ВВЕДЕНИЕ

Основными методами изучения позитронной аннигиляции в веществе являются: а) определение спектров углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) $I(\theta)$; б) изучение спектров временного распределения аннигиляционных фотонов, характеризующихся интенсивностями I_i и временами жизни τ_i ; в) измерение доплеровского уширения аннигиляционной линии, характеризующегося линейным параметром S — отношением интенсивности центральной части аннигиляционного фотопика к площади всего распределения аннигиляционного фотопика.

Исследования этими методами (см., например, [1–7]) полупроводников и ионных кристаллов, про-

веденные за последние годы, выявили ряд новых эффектов в позитронных аннигиляционных спектрах этих веществ: существование нескольких времен жизни позитронов, тонкую структуру кривых углового распределения аннигиляционных фотонов, повышенную вероятность трехквантовой аннигиляции, наличие магнитного тушения некоторых основных характеристик позитронных аннигиляционных спектров (т. е. тушения ортопозитрониевых состояний) и т. д. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в полупроводниках и ионных кристаллах наблюдается широкий спектр позитронных и позитрониевых состояний.

Полученные результаты усиливают интерес к дальнейшим экспериментальным и теоретическим исследованиям позитронных состояний, позитронных процессов и позитронной аннигиляции в кри-

*E-mail: epprokopiev@mail.ru

сталлах с целью систематизации уже накопленного материала, классификации позитронных и позитрониевых состояний, описания их свойств, влияния на них различных внешних факторов (внешнего магнитного поля, температуры, давления и т. д.), а также более четкого выяснения возможных применений позитронного метода. Таким образом, исследование позитронных процессов, позитронных состояний и позитронной аннигиляции в материи имеет непреходящий интерес, связанный с изучением фундаментальных свойств материи и антиматерии, особенностями физики, химии и технологии антивещества и применениями метода позитронной аннигиляции для исследования строения вещества. Данная работа посвящена исследованию позитронных состояний, нанообъектов (примесей, дефектов, интерфейсов, пустот, вакансий и свободных объемов) в монокристаллах кварца, облученных протонами. Особый интерес представляют исследования свойств атома позитрония в кварце и других конденсированных средах с ионным типом химической связи [8–21].

Кристаллический кварц широко используется в современных радиотехнических и оптических устройствах. Радиационное дефектообразование в кварце при облучении γ -квантами, электронами, быстрыми нейтронами, а также при реакторном облучении изучено довольно подробно (см., например, [1, 2, 18]). Исследовались дозовые зависимости оптических, акустических, диэлектрических характеристик; влияние облучения на параметры решетки, предложены схемы дефектообразования в зависимости от типа облучения и особенностей структуры кристалла (концентрации примесей). По результатам этих исследований можно сделать вывод о том, что по мере увеличения энергии частиц и дозы облучения существенно возрастает доля необратимых нарушений, причем изменение кристаллической структуры происходит в сторону повышения симметрии. Так, при облучении быстрыми нейтронами изменение параметров кристаллической решетки соответствует приближению к β -кварцу, а при флюенсе около 10^{20} см⁻² начинается процесс аморфизации. Дозовые зависимости акустического поглощения имеют следующие особенности: при дозах $\leq 10^4$ рад поглощение растет, в интервале доз 10^4 – 10^6 рад убывает, при облучении γ -квантами и электронами дозами выше 10^6 рад акустическое поглощение монотонно растет.

Отмечено, что действие протонного облучения изучено менее подробно [1, 2]. Ряд теоретических работ по исследованию механизмов дефектообразования при протонном облучении приводит к выводу об

идентичности нарушений кристаллической структуры при воздействии быстрых нейтронов и протонов на кварц. Это обуславливает дополнительный интерес к исследованию радиационного дефектообразования при протонном облучении, так как позволяет моделировать радиационные повреждения материалов нейтронными пучками с энергией 14 МэВ, сопутствующими реакциям термоядерного синтеза. При этом поток быстрых нейтронов с энергией 14 МэВ по радиационным нарушениям эквивалентен воздействию протонов с энергией 17 МэВ.

Свойства атома позитрония в кварце изучались в работах [8–17]. Впервые Брандт и др. [8] наблюдали тонкую структуру кривых УРАФ в чистых монокристаллах кварца. Природа центрального пика и боковых пиков связывалась соответственно с позитронием и термализованными позитронами. Далее в работах [9, 10] независимо друг от друга была высказана гипотеза о позитрониевой природе как центрального, так и боковых пиков кривых УРАФ в чистых монокристаллах кварца, наблюдавшихся ранее.

Для определения природы пиков в работе [9] были проведены эксперименты по измерению УРАФ в монокристалле кварца в магнитном поле. Интенсивность как центрального ($\theta = 0$), так и боковых пиков ($\theta = 2\pi\hbar g_z/m_0c$, где g_z — проекция вектора обратной решетки на ось z) возрастала в присутствии магнитного поля. Усиление пиков зависит от направления внешнего магнитного поля — поляризационный эффект. Кроме того, были получены данные зависимости скорости счета совпадений двух γ -квантов $N_+(\theta)$ от угла θ для одного направления поля и разностная кривая $p(\theta)$ (поляризационный эффект) кривых $N_+(\theta)$ и $N_-(\theta)$ (противоположное направление поля).

Таким образом, налицо признаки магнитного тушения позитрония, причем, позитрония, ответственного за все пики кривых УРАФ. Поляризационный эффект в данном случае обусловлен зависимостью статистических весов подсостояний 1S_0 и 3S_1 (магнитное квантовое число $m = 0$) позитрония от взаимной ориентации спинов позитронов, образующих позитроний, и магнитного поля. В случае неполяризованных позитронов статистический вес каждого из четырех подсостояний (1S_0 и 3S_1 ($m = 0, \pm 1$)) атома позитрония равен 1/4; в случае же поляризованных позитронов величина статистических весов зависит от взаимной ориентации пучка позитронов и магнитного поля, так как его направление служит осью квантования [11, 12]. Заметим, что позитроны, возникающие при β^+ -распаде (Na^{22} , Cu^{64} , Co^{57} , Co^{58}) частично поляризованы; степень поляризации рав-

на v/c . Кривые $N_+(\theta)$ и $N_-(\theta)$, о которых шла речь выше, соответствуют ориентации поля вдоль (+) и против (-) среднего импульса (и, таким образом, спина) позитронов. Расчетная зависимость высоты центрального и бокового пиков УРАФ для кварца от напряженности и направления магнитного поля соответствует экспериментам, если принять скорость двухквантовой аннигиляции позитрона, входящего в состав ортопозитрония, на валентных электронах кварца при квазисвободных столкновениях, равной $1.13 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$. Такого типа процесс аннигиляции в литературе обычно называют процессом срывной (pick-off) аннигиляции. При понижении температуры от 300 К до 77 К центральный и боковой пики сужаются, соответствуя по ширине квазитермализованному позитронию. По температурным измерениям [13] узкая компонента (центральный пик УРАФ) имеет форму, близкую к гауссовой; по полуширине узкая компонента отвечает термализованному парапозитронию с эффективной массой $(2.7 \pm 0.4)m_0$.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И ДАННЫЕ

В данном исследовании спектры УРАФ снимались на установке с длиннощелевой геометрией и разрешением 0.4 мрад, подробно описанной в [5]; использовался источник позитронов на основе изотопа Na^{22} активностью 0.1 Ки. Метод УРАФ основан на изучении особенностей процесса аннигиляции позитронов при облучении исследуемого образца потоком позитронов от внешнего источника. Здесь определяется отклонение угла разлета θ аннигиляционных фотонов от 180° , обусловленное наличием импульса пары электрон–позитрон в момент аннигиляции. Так как в момент аннигиляции позитрон практически термализован, то импульс пары электрон–позитрон определяется импульсом электрона, а его составляющая, перпендикулярная линии разлета фотонов, связана с углом θ соотношением

$$p_z = m_0 c \theta. \quad (1)$$

Вид зависимости скорости счета двойных совпадений аннигиляционных фотонов $N(\theta)$ (спектр УРАФ) полностью задается плотностью импульсного распределения электронов в исследуемой среде $\rho(\mathbf{p})$, и при длиннощелевой геометрии эксперимента выполняется соотношение

$$N(\theta) = A \iint \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y, \quad (2)$$

где A — нормировочная постоянная.

Таким образом, появление любых неоднородностей в матрице кристалла (примеси, дефекты и т. д.) приводит к изменению спектров УРАФ.

При интерпретации экспериментов основывались на двух основных механизмах аннигиляции медленных позитронов в кристаллах кварца. Первый механизм основан на квазисвободных соударениях с электронами кристалла, когда значениям энергии валентных электронов в химических соединениях соответствует полная ширина кривых УРАФ на полувысоте ≈ 10 мрад — широкая компонента. Второй механизм обусловлен тем, что особенностью взаимодействия позитрона с электронным облаком является образование связанного состояния (e^-e^+) — водородоподобного состояния атома позитрония. При аннигиляции термализованного атома парапозитрония в спектре УРАФ появляется узкая компонента (с шириной около 1 мрад), обусловленная аннигиляцией позитрона с собственным электроном. Pick-off-аннигиляция термализованного атома ортопозитрония в спектре УРАФ приводит к наблюдению широкой компоненты, обусловленной аннигиляцией позитрона, входящего в состав позитрония, на валентных электронах кварца при квазисвободных столкновениях. Взаимодействие термализованного атома парапозитрония с кристаллической решеткой кварца приводит к появлению узких пиков в спектре УРАФ не только при углах $\theta \approx 0$, но и при углах $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ и т. д., причем расстояние между соседними пиками $\Delta\theta$ определяется значениями вектора обратной решетки (для пластин монокристаллов кварца, расположенных так, что кристаллографическая ось Y параллельна оси z установки, $\Delta\theta = 2\pi/a\sqrt{3} \approx 2.75$ мрад, где a — постоянная решетки α -кварца).

Наличие узкой компоненты f в спектре УРАФ определяет высокую чувствительность метода при исследовании кристаллической структуры кварца. Любые процессы, приводящие к уменьшению вероятности образования позитрония (захват позитрона заряженным дефектом, химические реакции, взаимодействия с посторонними ионами и искажениями решетки кварца), будут уменьшать интенсивность узкой компоненты. Таким образом, дефектность кварца можно характеризовать отношением суммарной площади

$$S_{tot} = \sum_p S_p (p = 1, 2, 3, \dots)$$

под пиками узкой компоненты к общей площади S_{gen} УРАФ [2, 18]:

$$f = S_{tot}/S_{gen}. \quad (3)$$

Пределы чувствительности метода УРАФ определяются, с одной стороны, тем, что при большой концентрации дефектов интенсивность узкой компоненты уменьшается до величины погрешности эксперимента. С другой стороны, если концентрация дефектов мала, то позитроны, имеющие время жизни около 10^{-10} с, в процессе диффузии по кристаллической решетке не достигают дефектных центров, т. е. часть их не будет учтена (параметр f не увеличивается). По оценкам работ [2, 18], для примесных атомов границы чувствительности метода УРАФ составляют $(2 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4})$ ат. %, что в пересчете на концентрацию дает величины $(2 \cdot 10^{17} - 8 \cdot 10^{18})$ см $^{-3}$. Таким образом, наличие узкой компоненты f в спектре УРАФ, обусловленное наличием парапозитрония, определяет высокую чувствительность метода при исследовании особенностей кристаллической структуры кварца. При этом дефектность структуры кварца можно характеризовать отношением f/f_0 величин интенсивностей облученных f и «бездефектных» (необлученных) f_0 кристаллов кварца.

3. МЕТОД АКУСТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Для измерения акустического поглощения Q^{-1} в кварце [2, 18] использовался метод автоматической регистрации времени свободно затухающих колебаний с погрешностью 3–5 %. Образцы имели форму плосковыпуклых линз среза $yx\ell/35^\circ 20'$ со следующими размерами: диаметр пьезоэлемента составлял 30 мм; радиус сферы — 250 мм, максимальная толщина — 3.2 мм. Образцы возбуждались на частоте 2.5 МГц (5-механическая гармоника) в специальном кристаллодержателе с межэлектродным зазором (диаметр электродов составлял 14 мм); образцы закреплялись в трех точках специальным образом.

Такая методика позволила максимально локализовать колебания в центре пьезоэлемента и свести к минимуму потери в креплении, что обеспечило воспроизводимость измерений Q^{-1} в условиях многократного перемонтажа пьезоэлементов при последовательно ступенчатом наборе поглощенной дозы, изохронном отжиге, снятии спектров УРАФ.

Измерения акустического поглощения позволяли регистрировать дефекты кристаллической структуры, на которых происходит рассеяние ультразвуковых фононов, т. е. существует прямая корреляция между концентрацией дефектов и уровнем акустического поглощения [2, 18]. Однако необходимо отметить, что обе методики дают интегральные оценки наличия дефектов разного типа в кристаллах. Кро-

ме того, исследование дозовых зависимостей, критерия f спектров УРАФ и уровня акустического поглощения лишь относительно характеризуют интенсивность радиационного дефектообразования. Количественные оценки абсолютных значений в данном случае возможны лишь при калибровке по результатам прямых измерений и сопоставления с оценками других методик.

С учетом изложенного выше были проведены предварительные измерения на различных образцах для выявления возможностей обеих методик в дифференциации дефектов различного типа. В отобранных образцах оценивалась плотность дислокаций (по ямкам травления) и содержание примесей (данные эмиссионного анализа и плазменной фотометрии). Результаты измерений, представленные в табл. 1, показывают, что f -параметр спектров УРАФ слабо коррелирует с наличием сравнительно крупных дефектов (отдельные дислокации, неструктурные включения и т. п.), в то время как уровень акустического поглощения в ряду исследуемых образцов существенно увеличивается.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. В соответствии с методикой УРАФ объемная концентрация попадающих в кристалл позитронов и образующихся атомов позитрония мала и взаимодействуют они лишь с ближайшим окружением. Поэтому эффект взаимодействия с крупным дефектом (с размерами 10^2 атомов и более) такой же, как и при взаимодействии позитрона с точечным дефектом в гораздо более совершенной кристаллической матрице. В то же время, ультразвуковые фононы рассеиваются и на неоднородностях решетки, соизмеримых с длиной волны, и на гораздо более «легких», вплоть до точечных, вследствие разнообразных механизмов поглощения энергии упругой волны (релаксационное поглощение, термоупругие потери и т. п.).

Таким образом, при интерпретации результатов необходимо учитывать, что высокая чувствительность параметров спектров УРАФ [2, 18] реализуется, в основном, на точечных дефектах нанометровых размеров (см. табл. 1–4) (примесные атомы, радиационные нарушения, непримесные зарядовые дефекты и т. п.), а метод акустического поглощения дает интегральную оценку наличия более широкого круга дефектов. Следует также отметить, что измерения спектров УРАФ различных образцов природного кварца характеризовали эти кристаллы как несовершенные ($f \approx 0.01$). По независимым данным других методик применялись кристаллы высокого качества (низкий уровень акустического поглощения,

Таблица 1. Величины акустического поглощения и параметров УРАФ для образцов кварца с различной концентрацией структурных дефектов

Образцы кварца	Плотность дислокаций, см ⁻²	Параметр f	Акустическое поглощение Q^{-1}	Концентрация примесей, вес. %
Синтетический кварц	1–3	0.0664 ± 0.0061	$1.78 \cdot 10^{-8}$	$\approx 4 \cdot 10^{-4}$
Синтетический кварц	10^1 – 10^2	0.0598 ± 0.0059	$8.33 \cdot 10^{-8}$	$\approx 7.5 \cdot 10^{-4}$
Синтетический кварц (наличие двойников)	10^3 – 10^4	0.0512 ± 0.0064	$\geq 10^{-4}$	$\approx 16 \cdot 10^{-4}$
Синтетический кварц (повышенное содержание неструктурных включений)	10^5 – 10^6	0.0443 ± 0.0057	$\geq 10^{-4}$	$\approx 26 \cdot 10^{-4}$
Природный кварц	$\leq 10^2$	0.01	$\sim 2 \cdot 10^{-7}$	$\approx 17 \cdot 10^{-4}$

небольшое содержание примесей (см. табл. 1)).

Далее, проводились исследования кристаллов синтетического пьезокварца первого сорта с суммарным содержанием примесей около $1 \cdot 10^{-3}$ вес. %. Использовались образцы, вырезанные из одного кристалла: по данным УРАФ были отобраны идентичные заготовки со значением f -параметра 0.052–0.053. Заготовки контролировались на оптическую однородность и идентичность спектров оптического поглощения. Была изготовлена партия линзовых пьезоэлементов (10 шт.) с указанной выше геометрией. Исходный уровень акустического поглощения в них колебался в пределах $Q^{-1} = 2.20 \cdot 10^{-8}$ – $2.45 \cdot 10^{-8}$. Совокупность приведенных характеристик (см. табл. 2) позволяет считать, что была обеспечена хорошая идентичность образцов для исследования.

4. ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

Облучение протонами проводилось на линейном ускорителе в импульсном режиме при следующих параметрах пучка: энергия протонов $E = 24$ МэВ, длительность импульса $\tau = 10$ мкс, плотность потока в импульсе $I \approx 10^{12}$ протонов/см² · имп, частота импульсов $n \approx 22$ имп/мин. Особое внимание уделялось отработке методики определения поглощенной дозы, поскольку линейная передача энергии (и, соответственно, поглощенная доза) резко возрастает к концу пробега протонов.

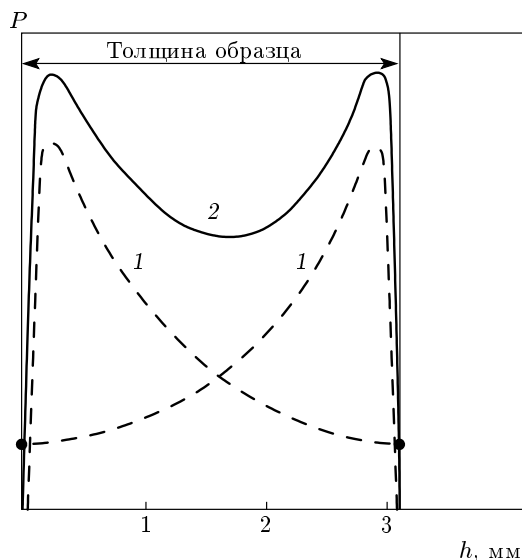


Рис. 1. Распределение поглощенной дозы по толщине образца кварца: кривая 1 — распределение дозы при облучении с одной стороны; 2 — усредненная поглощенная доза после облучения с двух сторон

Для протонов с $E = 24$ МэВ длина пробега в кварце составляет около 3 мм, т. е. в исследуемых образцах они полностью поглощаются, поэтому расчет поглощенной дозы сводится к вычислению полной энергии протонов, попавших в образец. Для уменьшения неравномерности распределения дозы по толщине образца облучение проводили с двух сторон

Таблица 2. Величины акустического поглощения и параметров УРАФ для монокристаллов кварца, облученных протонами с различным флюенсом

№ п/п	Параметр f	Акустическое поглощение $Q^{-1} \cdot 10^8$	Флюенс протонов Φ , см ⁻²	Поглощенная доза P , рад	Параметр f	Акустическое поглощение $Q^{-1} \cdot 10^8$
Исходные данные			После облучения			
1	0.0525 ± 0.0059	2.21	1.40 · 10 ¹³	1.27 · 10 ⁷	0.0521 ± 0.0053	3.82
2	0.0523 ± 0.0051	2.21	6.72 · 10 ¹³	6.12 · 10 ⁷	0.0523 ± 0.0051	3.10
3	0.0522 ± 0.0055	2.23	1.34 · 10 ¹⁴	1.22 · 10 ⁸	0.0480 ± 0.0049	3.21
4	0.0519 ± 0.0050	2.39	3.64 · 10 ¹⁴	3.06 · 10 ⁸	0.0465 ± 0.0050	3.62
5	0.0524 ± 0.0057	2.40	7.60 · 10 ¹⁴	6.88 · 10 ⁸	0.0250 ± 0.0048	5.66
6	0.0529 ± 0.0056	2.44	2.69 · 10 ¹⁵	2.45 · 10 ⁹	0.0245 ± 0.0049	5.71

Таблица 3. Изменение величин акустического поглощения и параметра УРАФ в процессе изохронного отжига монокристалла кварца, облученного протонами с $\Phi = 2.69 \cdot 10^{15}$ см⁻²

Величины	Исходные значения	После облучения	После отжига						
			373 К	473 К	573 К	673 К	773 К	823 К	873 К
$Q^{-1} \cdot 10^{-8}$	2.43	5.71	5.34	5.10	4.20	3.58	3.52	3.49	—
f	0.0529 ± 0.0056	0.0245 ± 0.0049	0.0270 ± 0.0047	—	—	—	—	0.0441 ± 0.0050	0.0489 ± 0.0052

равными потоками. На рис. 1 представлена рассчитанная кривая распределения поглощенной дозы по толщине образца (штриховая линия 1). Усредненная поглощенная доза (сплошная линия 2) в таком случае может быть рассчитана по формуле

$$P[\text{рад}] = 2 \frac{2E\Phi}{100h\rho}, \quad (4)$$

где E — энергия в эрг, $\Phi = 1.4 \cdot 10^{13}$ – $2.7 \cdot 10^{15}$ см⁻², h , ρ — толщина и плотность образцов кварца. Далее снимались спектры УРАФ облученных образцов и уровень акустического поглощения. Результаты исследований, а также рассчитанные величины поглощенных доз представлены в табл. 2. Дозовые зависимости относительного изменения интенсивности узкой компоненты f в спектрах УРАФ и уровня акустического поглощения Q^{-1} приведены на рис. 2.

Общая тенденция наблюдаемого с ростом дозы уменьшения f и увеличения Q^{-1} представляется естественной, поскольку в процессе облучения происходит накопление устойчивых радиационных де-

фектов разного типа. Представляется необычным резкий рост величины Q^{-1} в области малых доз. Аналогичный эффект наблюдали и при воздействии на кварц других видов облучения [2]. Все теоретические модели затухания упругих волн в реальных кристаллах приводят, в конечном итоге, к зависимости величины Q^{-1} от концентрации дефектов кристаллической структуры. В рассматриваемом диапазоне поглощенных доз концентрация радиационных дефектов мала по сравнению с дефектами, определяющими «фоновое» акустическое поглощение в исходном состоянии исследуемых кристаллов.

Концентрацию радиационных дефектов в кварце можно оценить на основе зависимости интенсивности узкой компоненты f от концентрации примесей [14]. Очевидно, что при таком подходе оценки будут занижены, так как из рассмотрения исключаются дефекты, не взаимодействующие с позитронием. Выполненные расчеты для флюенса $\Phi = 10^{14}$ протонов/см² дают величину концентрации около $2 \cdot 10^{17}$ дефектов/см³. Теоретические рас-

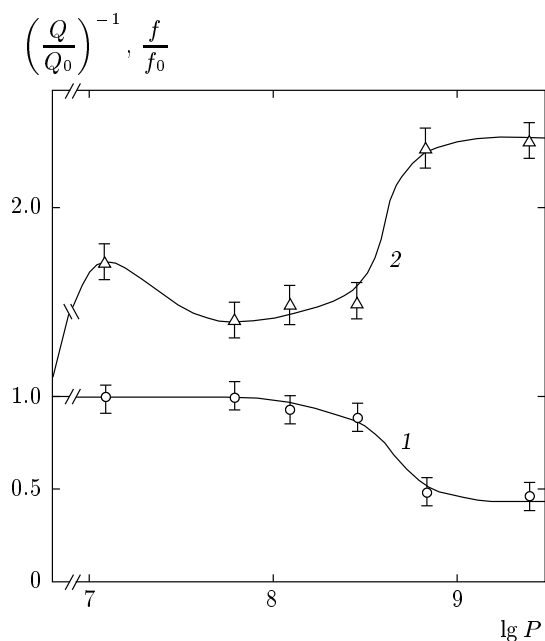


Рис. 2. Дозовые зависимости относительного изменения параметров: 1 — интенсивности f узкой компоненты УРАФ, 2 — акустического поглощения Q^{-1} (Q_0^{-1} — акустического поглощения до облучения)

четыре концентрации дефектов Френкеля, образующихся при облучении [2, 18], дают величину $3 \cdot 10^{15}$ дефектов/см³ для того же флюенса. Большое расхождение оценок можно объяснить тем, что при облучении протонами, помимо пар Френкеля, возникают и другие виды дефектов (при каскадных процессах с большой энергией вблизи смещенных атомов).

5. ИЗМЕРЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ОБРАЗЦОВ КВАРЦА

Параллельно с исследованием акустического поглощения и спектров УРАФ проводились также измерения оптических спектров поглощения образцов до и после облучения. В этих спектрах (наиболее типичные приведены на рис. 3) можно выделить следующие особенности. ИК-спектры исследуемых образцов содержат только полосы поглощения при $\nu = 3220$ и $\nu = 3310$ см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями кристаллической решетки кварца и их обертоном [2, 18]. Сопоставление спектров, полученных при температурах 300 К и 78 К, не выявило новых деталей, «разрешенных» при более низких температурах. В ИК-спектрах облученных образцов даже при максимальном флюенсе ($\Phi = 2.7 \cdot 10^{15}$ см⁻²) каких-либо изменений не появляется.

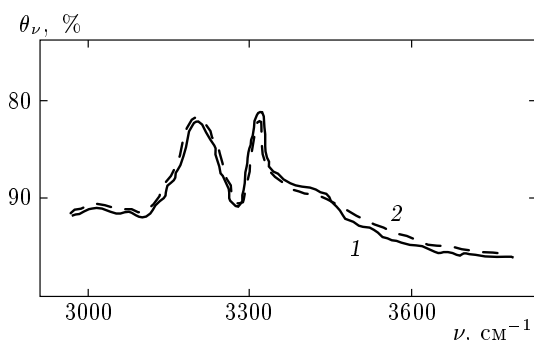


Рис. 3. Спектры оптического поглощения кристалла синтетического кварца в ИК-диапазоне при $T = 78$ К: кривая 1 — исходные образцы; 2 — облученные протонами с максимальным флюенсом; ν — волновое число

В ИК-спектрах поглощения (диапазон 3000–3800 см⁻¹) кристаллического кварца проявляются валентные колебания ОН-групп, присутствующих в кристалле в качестве примесных дефектов. Сдвиг частот этих колебаний (положение полос поглощения в спектре) является мерой энергии водородных связей в дефектах такого типа. В сочетании с площадью полосы этот параметр спектра позволяет судить о положении ОН-групп и характере водородных связей, а значит, и о структурных особенностях кристалла. По существующим представлениям, примесь водорода в кварце имеет кислотное происхождение [2], а кристаллы искусственного кварца синтезируются обычно в щелочных системах, и поэтому беднее ОН-дефектами, чем природные кристаллы.

ИК-спектры исследованных образцов (рис. 3а) подтверждают высказанное соображение. В спектрах отсутствуют колебания, модифицированные соседством с примесными ионами Na, K, Li, Al, Fe (обычно это полосы 3370, 3400, 3440, 3490, 3520 см⁻¹), хотя эти примеси по данным химического анализа присутствуют в кристалле. Концентрацию примесного водорода, сравнимую с концентрацией водорода у природного кварца, удается получить в синтетических кристаллах, выращенных из пересыщенного гидротермального раствора. Поэтому при дальнейших исследованиях целесообразно использовать именно такие кристаллы синтетического кварца. Высокая информативность оптических спектров в этом случае обеспечивает успешную интерпретацию радиационного дефектообразования по данным спектров УРАФ и измерений акустического поглощения.

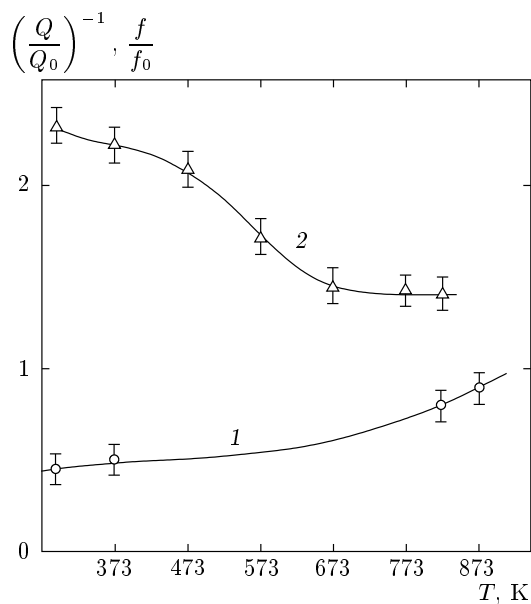


Рис. 4. Зависимости относительного изменения параметров от температуры отжига T : 1 — интенсивность f узкой компоненты УРАФ, 2 — акустическое поглощение Q^{-1}

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже приведены результаты наших экспериментов по исследованию аннигиляции позитронов в монокристаллических образцах кварца: в образце с минимальным содержанием примесей, в образце с максимально большим количеством примесей металлов (рис. 4–6) и в этих же образцах монокристаллического кварца, облученных протонами с флюенсом $\Phi = 10^{-14} \text{ см}^{-2}$ и энергией 24 МэВ при различных температурах (рис. 7–9). Также приведены результаты исследования оптических и акустических характеристик и параметров углового распределения аннигиляционных фотонов облученных протонами монокристаллов кварца с целью определения их дефектной структуры.

Для определения состава примесных ионов в исследованных пластинах монокристаллического кварца использовался искровой масс-спектрометрический метод. Всего было обнаружено 46 элементов [2, 18], среди которых были выявлены основные примеси, присутствующие в концентрациях, превышающих порог чувствительности использованных методик анализа. К числу этих примесей были отнесены 13 элементов (Fe, V, Mn, Cu, Cr, Ni, Co, Al, Mg, Ca, Ti, Na, K). Концентрации этих элементов

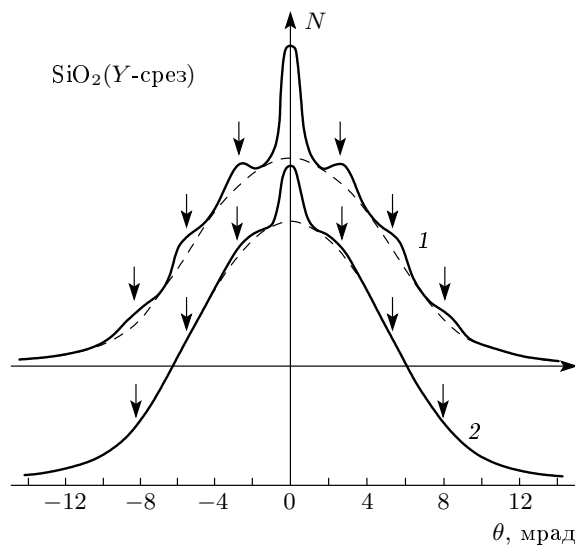


Рис. 5. Спектр углового распределения аннигиляционных фотонов для монокристаллов кварца: 1 — образец чистого кварца с минимальным содержанием примесей, 2 — образец кварца с большим содержанием примесей. Стрелки соответствуют периоду обратной решетки кристалла по оси Y

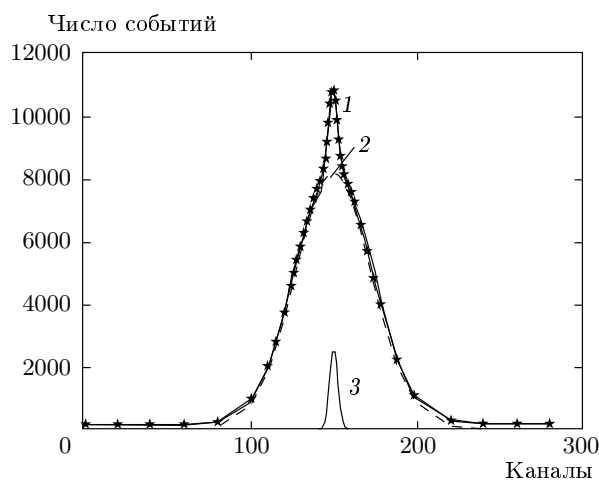


Рис. 6. Угловые распределения аннигиляционных фотонов в монокристаллической кварцевой линзе при $T = 633 \text{ К}$: 1 — кривая УРАФ, построенная по экспериментальным точкам, 2 — гауссова компонента без учета узкой, 3 — узкая гауссова компонента спектра, соответствующая распаду парапозитрония. По оси абсцисс отложены каналы анализатора (ширина канала 0.2 град)

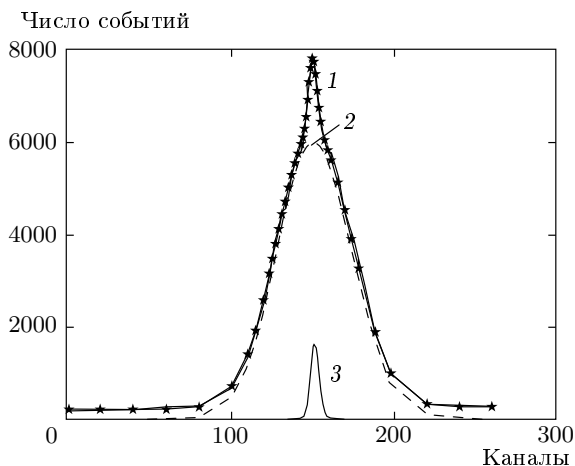


Рис. 7. То же, что и на рис. 7 при $T = 473$ К

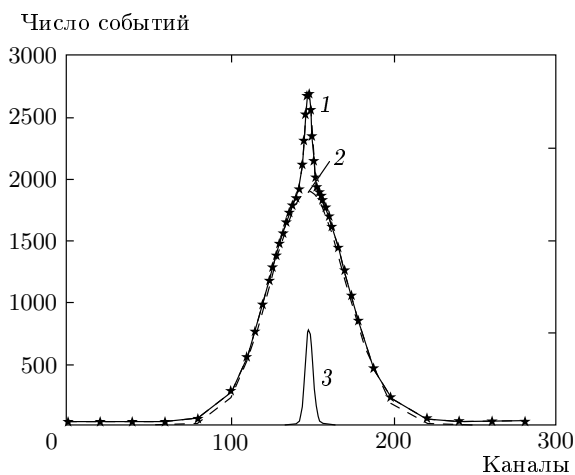


Рис. 8. То же, что и на рис. 7 при $T = 288$ К

определялись методом эмиссионного спектрального анализа с использованием дугового источника возбуждения и пламенно-фотометрическим методом (щелочные ионы). Так как угловое разрешение установок достигало 0.3 мрад и менее при хорошей статистике (10^4 – 10^5 импульсов на точку в максимуме кривой УРАФ), это позволило нам получить детальную структуру корреляционных кривых (см. рис. 4, 5). Видим также, что все спектры УРАФ содержат узкую ($f = S_1/S_{sum}$) и широкую ($I_w = S_2/S_{sum}$) компоненты (см. табл. 4 и рис. 6–8). Как показано ранее [4, 9–15], при взаимодействии позитронов с монокристаллическим кварцем образуется атом позитрония — связанное состояние пары электрон-позитрон в орто- и парасостояниях. Аннигиляция термализованного парапозитрония,

обладающего минимальным импульсом, приводит к увеличению счета двойных совпадений при небольших углах разлета фотонов. При этом в спектрах УРАФ появляется узкая компонента. Таким образом, узкая компонента ($f = S_1/S_{sum}$) обычно обязана своим происхождением медленным атомам парапозитрония, а широкая ($I_w = S_2/S_{sum}$) — аннигиляции свободных позитронов и ортопозитрония на электронах среды. Здесь S_1, S_2 — скорости счета совпадений, соответствующие f и I_w , а S_{sum} — суммарное значение скорости счета, соответствующее площади под кривой УРАФ.

Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены на основании следующих основных механизмов аннигиляции медленных позитронов.

1. Квазисвободные соударения с электронами среды (в том числе образование связанных состояний позитрона на атомах и молекулах среды и последующая аннигиляция).

2. Образование связанной системы электрон-позитрон (атом позитрония).

В первом случае обычным значениям энергии валентных электронов в химических соединениях соответствует ширина кривых УРАФ порядка 10–12 эВ, равная удвоенному значению полуширины на полувысоте, если строится только часть УРАФ с положительными значениями θ (широкая компонента). Особый интерес представляет второй случай — аннигиляция позитронов в связанных состояниях e^-e^+ , т. е. через образование атомов позитрония. При отсутствии сильного взаимодействия (или в случае полного его отсутствия) термализованного атома позитрония с окружающей средой его импульс определяется температурой среды. Тогда при аннигиляции парапозитрония в спектре УРАФ появляется узкая компонента шириной порядка 1 мрад, т. е. увеличение $N(\theta)$ при углах θ , близких к нулю.

Отметим, что для анизотропных монокристаллов вид спектров УРАФ (см. рис. 5 (верхняя кривая 1 УРАФ)) зависит от кристаллографической ориентации и отражает периодичность структуры кристалла по данной оси. Это обусловлено тем, что для атома позитрония с волновой функцией в основном состоянии $\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ($\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ — радиусы-векторы соответственно электрона и позитрона) вероятность резко меняется при переходе от одного узла кристаллической решетки к другому, причем в различной мере в зависимости от направления. Заметим, что функция $\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ обладает трансляционной симметрией кристаллической решетки. Поэтому отсюда следует, что кривая УРАФ должна содержать серию боковых пиков. Тогда узкие пики, отвечающие аннигиляции

Таблица 4. Параметры аннигиляции позитронов в кварце при разных температурах

$T, \text{ К}$	$\Gamma_f \pm \Delta\Gamma_f, \text{ мрад}$	f	$\Gamma_w \pm \Delta\Gamma_w, \text{ мрад}$	I_w	$R, \text{ \AA}$
633	1.25–0.05	0.0300–0.0026	10.70–0.05	0.9700–0.0210	13.3
473	1.18–0.04	0.0326–0.0021	11.00–0.04	0.9674–0.0170	14.1
288	1.02–0.05	0.0359–0.0041	10.70–0.09	0.9641–0.0320	16.3

блеховского состояния позитрония, появляются кроме угла $\theta \approx 0$ также и при углах $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$, причем расстояние между пиками $\Delta\theta$ определяется значениями вектора обратной решетки a . Например, для Y -среза монокристаллов кварца высокой чистоты получено значение $\Delta\theta = 2.75$ мрад, соответствующее периодичности вектора $2\pi/(a\sqrt{3})$, что соответствует своеобразному «распуханию» атома позитрония в объеме этого кристалла. В случае природного кварца, содержащего достаточно большие концентрации примесей (рис. 6 (нижняя кривая 2 УРАФ)) и чистого синтетического кварца, облученного протонами (рис. 6–8), побочные пики, как видим, не наблюдаются, т. е. электронно-позитронная плотность позитрония расположена в основном в объеме радиусом порядка постоянной решетки кварца.

Наличие примесных атомов и радиационных нарушений в решетке монокристаллов может влиять на параметры спектров УРАФ, если учесть процессы взаимодействия, искажающие кристаллическую решетку и приводящие к появлению свободных объемов (например, катионных или анионных вакансий и их ассоциаций (например, разупорядоченных областей)). Рассмотрим одну из возможных моделей поведения позитрония. В идеальной решетке в отсутствие примесных частиц (или при их незначительной концентрации) образующийся при торможении позитроний, имеющий аннигиляционную длину пробега $l_a = \sqrt{2D_+\tau_s^0}$, диффундирует по кристаллу, практически не претерпевая взаимодействий, вплоть до собственной аннигиляции. Принимаем коэффициент диффузии позитрония в кристаллическом кварце таким же, как и для свободного позитрона в кварце $D_+ \approx D_{ps} \approx 1 \text{ см}^2/\text{с}$ [19], а время жизни $\tau_s^0 = 1.25 \cdot 10^{-10} \text{ с}$. С этими значениями D_+ и τ_s^0 $l_a \approx 100 \text{ нм}$. В этом случае вклад узкой компоненты максимален. При появлении нарушений кристаллической решетки в виде примесных ионов, структурных дефектов, вакансий и т. п. появляется вероятность захвата позитрония этими дефектами. Определяющей величиной в этом процессе является время диффузии позитрония до сво-

бодных объемов, обусловленное средним расстоянием между ними, и их сечениями захвата позитронов.

Как показали наши эксперименты, при аннигиляции полностью термализованных атомов парапозитрония в монокристаллах кварца в интервале температур 288–633 К ширина узкой компоненты на полувысоте Γ_f составляет всего $\Gamma_f \approx 1.03$ – 1.25 мрад, а для широкой компоненты $\Gamma_w \approx 10$ мрад (см. табл. 4).

Для определения радиусов свободного объема R центров захвата позитрония по ширине Γ_f использовалась формула, полученная в приближении простой модели атома позитрония в сферической яме с бесконечно высоким потенциальным барьером [22–26]

$$R = \frac{16.6}{\Gamma_f}, \quad (5)$$

где R и Γ_f выражаются соответственно в \AA и мрад.

Используя равенство (5), можем определять радиусы свободных объемов в кварце по измерению величин Γ_f узкой компоненты методом УРАФ (табл. 4).

Эти данные позволяют говорить о наличии парапозитрония в монокристаллах кварца. Общий выход позитрония в кварце достигает величины порядка 12 %, а его энергии порядка 0.025–0.06 эВ. Выше уже отмечалось, что взаимодействие делокализованного парапозитрония с кристаллической решеткой кварца приводит к появлению боковых пиков при углах, обратно пропорциональных значению вектора обратной решетки. В то же время эти боковые пики полностью отсутствуют в монокристаллах кварца, содержащих максимально высокие концентрации примесей (см. нижнюю кривую 2 УРАФ на рис. 5 и кривые УРАФ на рис. 6–8). По-видимому это обстоятельство говорит о том, что атом парапозитрония в данном случае локализуется в монокристаллах кварца, содержащих максимально высокие концентрации примесей или радиационных дефектов, в области определенного объема (полости) радиусом порядка постоянной решетки кварца. Среднее

значение радиуса полости (см. табл. 4), моделируемой потенциальной ямой радиусом R с бесконечным высоким потенциальным барьером, в которой происходит аннигиляция позитрония в кварце, оцененное по формуле (5), также приведено в табл. 4. Видим, что радиусы локализации атома парапозитрония зависят от температуры и изменяются в температурном интервале от 288 К до 623 К от значения 13.3 Å при 288 К до значения 16.3 Å при 623 К. Отметим также, что зависимость интенсивности узкой компоненты $f = S_1/S_{sum}$ (табл. 1) довольно слабая, что в общем удовлетворяет теоретической зависимости f , полученной в работах [10, 11].

Рассмотрение кинетической схемы аннигиляционных распадов и превращения парапозитрония в области захвата дефектного кварца дает возможность получить связь между константой захвата k_{tr} и интенсивностью узкой компоненты f :

$$k_{tr} \approx f\lambda_{tr}. \quad (6)$$

Здесь $\lambda_{tr} \approx 10^{10} \text{ с}^{-1}$ — скорость аннигиляционного распада парапозитрония в области захвата.

Величина k_{tr} , в свою очередь, может быть записана в виде двух адекватных выражений:

$$k_{tr} = \sigma_+ v \bar{N}_d, \quad k_{tr} = 4\pi D_+ \bar{R}_d \bar{N}_d. \quad (7)$$

Здесь σ_+ — среднее значение сечения захвата парапозитрония дефектами объемных состояний; v — скорость термализованных состояний парапозитрония; \bar{R}_d — среднее значение радиуса центра захвата; \bar{N}_d — средняя концентрация дефектных областей кристалла, чувствительных к термализованным объемным состояниям парапозитрония; D_+ — коэффициент диффузии объемных состояний парапозитрония. Таким образом, из приведенных выражений можно определить величины k_{tr} , \bar{N}_d и \bar{R}_d , если известны такие параметры, как λ , f , D_+ , $\bar{\sigma}_+$ и v . Средняя тепловая скорость парапозитрония при температуре T оценивалась по формуле $v = (8k_0T/\pi m^*)^{1/2} \approx 10^7 \text{ см/с}$, где k_0 — постоянная Больцмана, $m^* \approx 2m_0$ — эффективная масса парапозитрония, $m_0 = 9.1 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ — масса свободного позитрона. Отсюда из данных табл. 4 при $R \approx 15 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ имеем $I_f \approx 0.03$, $\bar{N}_d = k_{tr}/\sigma_+$, $v = I_f \lambda_{tr}/\pi R^2 \approx 4.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Согласно этим данным можно полагать, что эффективными свободными центрами (областями захвата позитрония) являются скорее всего вакансии или дивакансии, возникающие в результате упругих напряжений, обусловленных примесями внедрения и радиационных нарушений в объеме кристалла кварца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, А. Д. Цыганов, А. З. Варисов, Е. П. Прокопьев, ЖЭТФ **58**, 1904 (1970).
2. В. П. Комлев, Б. Ю. Мильштейн, Ю. В. Обухов, А. Г. Смагин, Ю. В. Фунтиков, Препринт ИТЭФ, 168-19, ЦНИИатоминформ, Москва (1989).
3. В. И. Гольданский, *Физическая химия позитрона и позитрония*, Наука, Москва (1968).
4. К. П. Арефьев, С. А. Воробьев, Е. П. Прокопьев, *Позитроника в радиационном материаловедении ионных структур и полупроводников*, Энергоатомиздат, Москва (1983).
5. Е. П. Прокопьев, С. П. Тимошенко, В. И. Графутин, Г. Г. Мясичева, Ю. В. Фунтиков, *Позитроника ионных кристаллов, полупроводников и металлов*, Ред.-изд. отдел МИЭТ (ТУ) Москва (1999).
6. С. А. Гаврилов, В. И. Графутин, О. В. Илюхина, Г. Г. Мясичева, Е. П. Прокопьев, С. П. Тимошенко, Ю. В. Фунтиков, Письма в ЖЭТФ **81**, 680 (2005).
7. В. И. Графутин, Е. П. Прокопьев, УФН **172**, 67 (2002).
8. W. Brandt, G. Coussot, and R. Paulin, Phys. Rev. Lett. **23**, 522 (1969).
9. A. Greenberger, A. T. Mills, A. Thompson, and S. Berko, Phys. Lett. **32A**, 72 (1970).
10. A. T. Stewart, C. H. Hodges, B. T. A. McKee, and W. Triftshauser, Bull. Amer. Phys. Soc. **15**, 811 (1970).
11. L. A. Page and M. Heinberg, Phys. Rev. **106**, 1220 (1957).
12. A. Bisi, G. Gamborini, and L. Zappa, Phys. Lett. **35A**, 193 (1971).
13. C. Hodges, B. McKee, and F. Triftshauser, Canad. J. Phys. **50**, 103 (1970).
14. H. Ikari and K. Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn. **46**, 92 (1979).
15. H. Ikari, J. Phys. Soc. Jpn. **46**, 97 (1979).
16. Е. П. Прокопьев, Деп. в ЦНИИ «Электроника» Р-3634, МРС ВИМИ «Техника, технология, экономика», № 9, Сер. «О» (1983).
17. В. И. Гольданский, Е. П. Прокопьев, Письма в ЖЭТФ **4**, 422 (1966).
18. В. П. Комлев, В. З. Красильщик, В. Н. Крейскоп и др., ФТТ **28**, 945 (1986).

19. А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*, Физматлит, Москва (2005), с. 270.
20. П. У. Арифов, Н. Ю. Арутюнов, Е. П. Прокопьев и др., *Квантовые свойства атомов и ионов и позитронная диагностика*, ФАН, Ташкент (1975).
21. К. П. Арефьев, П. У. Арифов, Е. П. Прокопьев и др., *Позитронсодержащие системы и позитронная диагностика*, ФАН, Ташкент (1978); ФТТ **14**, 2924 (1972).
22. Y. C. Jean, *Microchem. J.* **42**, 72 (1990).
23. B. Roger and Gregory, *J. Appl. Phys.* **70**, 4665 (1991).
24. S. J. Tao, *J. Phys. Chem.* **56**, 5499 (1972).
25. M. Eldrup, D. Lightbody, and J. N. Sherwood, *Chem. Phys.* **63**, 51 (1981).
26. В. П. Шантарович, Ю. П. Ямпольский, И. Б. Кевдина, *Химия высоких энергий* **28**, 55 (1994).