

УДК 549:535.2:549.514.51

# Время жизни парамагнитных $E_1$ -центров в кварцах горных пород

МЕДВЕДЕВ Э. М.

Изучение  $E_1$ -центров в природных кварцах позволило подойти к проблеме определения абсолютного возраста [1—4].  $E_1$ -центр представляет собой непримесный дефект структуры кристаллической решетки (предцентр) кварца с локализованным вблизи неспаренным электроном [5—7]. Энергия связи электрона с предцентром меньше энергии разрушения дефектов структуры [4]. Начальная стадия изменения концентрации  $E_1$ -центров при нагревании проб определяется движением электронов в кварце. При фиксированном времени процесса (например, 600 с) нагревание проб до 573 К приводит к увеличению концентрации  $E_1$ -центров — термоактивации, а при нагревании выше этой температуры — к отжигу и потере  $E_1$ -центром парамагнитных свойств.

Для изучения влияния температуры на скорость электронных процессов в природных кварцах отобрана проба однородного по крупности и содержанию элементов кварцевого песчаника с начальной концентрацией  $E_1$ -центров  $\sim 10^{15}$  спин/г. Возраст песчаника по данным свинцово-изотопного анализа составляет  $(650 \pm 50)$  млн лет.

Термостатирование навесок проб проводили в кварцевых тонкостенных ампулах, помещенных в нагреваемое спиралями массивное металлическое тело с отверстиями для проб и термометров. Перед

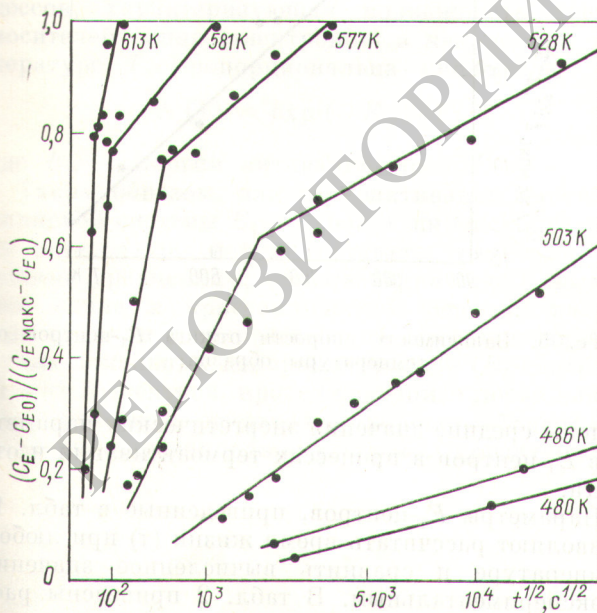


Рис. 1. Изотермы активации  $E_1$ -центров: ● — здесь и на других рисунках эксперимент; цифры у кривых — температура по Кельвину;  $C_E - C_0$ ,  $C_{\max} - C_0$  — здесь и на рис. 2 соответственно прирост и максимальная прирост концентрации при нагревании

ЭПР-анализом пробу охлаждали до комнатной температуры. На рис. 1 представлены графики изотерм активации  $E_1$ -центров. Процесс увеличения концентрации аппроксимирован отрезками прямых в координатах  $(C_E - C_0)/(C_{\max} - C_0) - t^{1/2}$ . Изгибы на прямых термоактивации связаны с двумя типами предцентров, отличающихся энергией связи электронов. Образующиеся  $E_1$ -центры спектроскопически неразличимы.

В целях повышения надежности экстраполяции полученных зависимостей в область обычной температуры залегания горных пород одна серия проб термостатировалась при 423 К в течение  $10^8$  с ( $\sim 3$  года). Результаты этого эксперимента приведены на рис. 2. На рис. 3 показана зависимость обобщенной скорости термоактивации  $E_1$ -центров от температуры образца. Экстраполяция полученной зависимости в область обычной температуры (293 К) позволяет заключить, что процесс термоактивации  $E_1$ -центров в природных условиях должен завершиться за  $2,5 \cdot 10^{15}$  с ( $0,8 \cdot 10^8$  лет).

Отжиг  $E_1$ -центров при низкой температуре маскируется процессом термоактивации. Поэтому он наблюдался при 500 К и выше. Изменение концентрации  $E_1$ -центров при изотермическом отжиге представлено на рис. 4. Начальные участки отжига хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Затем линии переходят в обычные экспоненциальные зависимости, описывающие отжиг

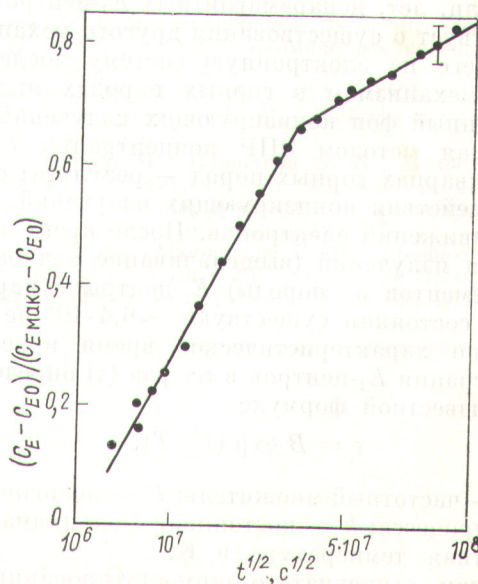
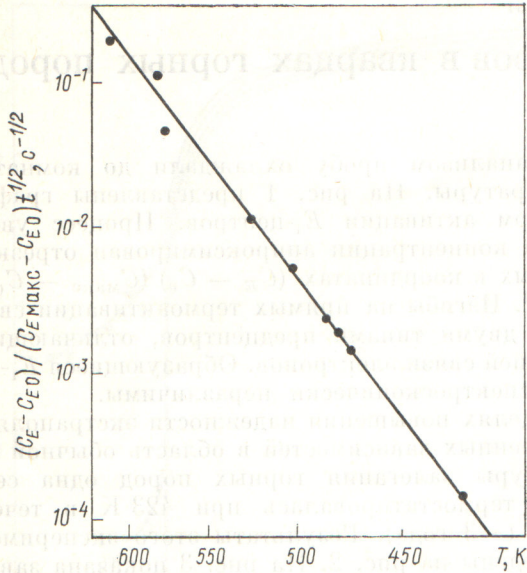


Рис. 2. Изотерма активации  $E_1$ -центров при низкой температуре  $(423 \pm 3)$  К





Р и с. 3. Зависимость скорости термоактивации от абсолютной температуры образца

$E_1$ -предцентров. Зависимость обобщенной скорости отжига от температуры показана на рис. 5. Экстраполируя отжиг  $E_1$ -центров в области обычной температуры залегания пород (293 К), получим, что этот процесс для электронной системы  $E_1$ -центров в природных условиях должен завершиться за  $2 \cdot 10^{16}$  с ( $6,4 \cdot 10^8$  лет).

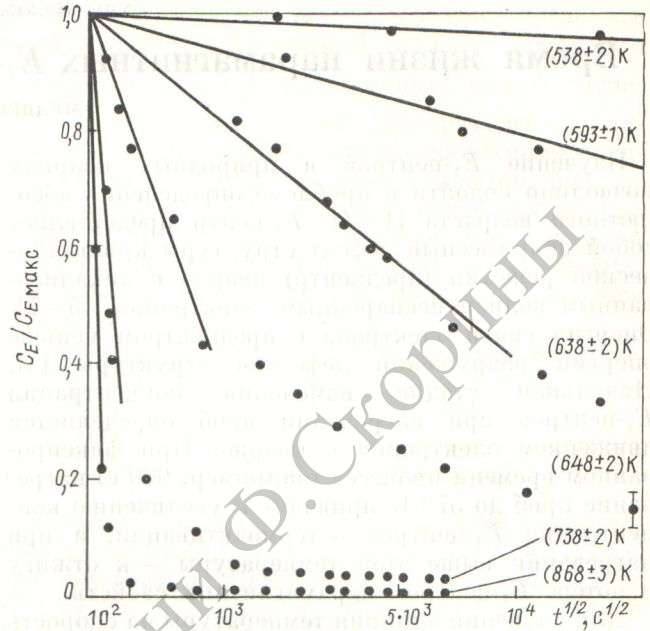
Из сравнения времени термоактивации с временем отжига следует, что в кварцах горных пород, возраст которых превышает  $10^8$  лет, практически все  $E_1$ -центры должны быть активированными в природных условиях и парамагнитными. Обнаружение в кварцах песчаника, возраст которого  $\sim 650$  млн. лет, непарамагнитных  $E_1$ -центров свидетельствует о существовании другого механизма, влияющего на электронную систему последних. Таким механизмом в горных породах является естественный фон ионизирующих излучений. Наблюдаемая методом ЭПР концентрация  $E_1$ -центров в кварцах горных пород — результат совместного действия ионизирующих излучений и тепловых движений электронов. После прекращения действия излучений (выщелачивание радиоактивных элементов из породы)  $E_1$ -центры в парамагнитном состоянии существуют  $\sim 6,4 \cdot 10^8$  лет.

Обычно характеристическое время изменения концентрации  $E_1$ -центров в «е» раз ( $\tau$ ) определяется по известной формуле

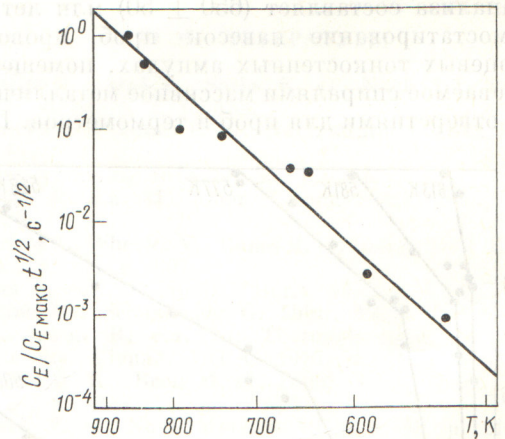
$$\tau = B \exp(E/kT), \quad (1)$$

где  $B$  — частотный множитель;  $E$  — энергия активации процесса;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура в К.

Методом ступенчатого термостатирования проб кварцев по методике, описанной в работе [4], в интервале температуры от 573 до 773 К опре-



Р и с. 4. Изменение относительной концентрации  $E_1$ -центров в кварце при изотермическом отжиге. Прямые линии в начальных участках построены по экспериментальным точкам; цифры у кривых — температура по Кельвину



Р и с. 5. Зависимость скорости отжига  $E_1$ -центров от температуры образца

делены средние значения энергетических параметров  $E_1$ -центров в процессах термоактивации и отжига.

Параметры  $E_1$ -центров, приведенные в табл. 1, позволяют рассчитать время жизни ( $\tau$ ) при любой температуре и сравнить вычисленное значение с экспериментальным. В табл. 2 приведены рассчитанные и экспериментальные значения  $\tau$  для двух значений температуры.

Рассчитанное по формуле (1)  $\tau_A$  при 423 К, равное  $10^5$  с, допускает проверку в длительном эксперименте (см. рис. 2). Измеренное значение



Таблица 1

Средние значения высокотемпературных энергетических параметров  $E_1$ -центров

Параметр	Термоактивация	Отжиг
$E$ , эВ	$0,95 \pm 0,06$	$1,4 \pm 0,1$
$B$ , с	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-9}$

Таблица 2

Рассчитанные и экспериментальные значения  $\tau$

Среднее время жизни	Температура			
	623 К (350° С)		423 К (150° С)	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
$\tau_A$ , с	60	60	$10^5$	$10^7$
$\tau_c$ , с	$10^3$	$10^3$	$10^8$	—

$\tau_A$  отличается от расчетного на два порядка. При экстраполивании времени жизни по формуле (1) в область температуры, близкой к 293 К, возможны еще более существенные расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями.

Предлагаемый способ квазилинейной экстраполяции основан на наблюдении кинетики термоактивации и отжига  $E_1$ -центров в кварцах для широкого интервала температуры. Скорость процессов, характеризующая подвижность дрейфа носителей спина (электронов) в кварце при температуре  $T$ , пропорциональна множителю

$$A(T) = \exp(-E_d/2kT), \quad (2)$$

где  $E_d$  — энергия активации дрейфа.

Таким образом, для термоактивации и отжига спиновой системы  $E_1$ -центров в широком интервале температуры можно составить уравнения, подобные уравнениям, описывающим дрейф носителей спина в кристаллической решетке кварца при наличии в энергетической структуре диэлектрика локальных донорных уровней ( $E_1$ -центров). Отжиг  $E_1$ -центров, продолжающийся после линейных участков, достаточно хорошо объясняется барьерно-активационной теорией и характеризуется

рекомбинацию точечных дефектов в кварце при температуре  $T$ .

Рассмотренная в статье закономерность получена для проб кварцевого песчаника верхнепротерозойского возраста. Она требует дальнейшего подтверждения на большем числе образцов разного возраста и генезиса.

**Выводы.** В кварцах горных пород под воздействием естественного фона ионизирующих излучений образуются  $E_1$ -центры как в парамагнитном, так и в непарамагнитном состояниях.

Непарамагнитные  $E_1$ -центры переходят в парамагнитное состояние при тепловом воздействии на кварц (термоактивации  $E_1$ -центров).

Скорость термоактивации зависит от абсолютной температуры образца.

Обнаружено два подтипа  $E_1$ -центров, различающихся по скорости термоактивации.

Методом квазилинейной экстраполяции в координатах  $(C_E - C_0)/(C_M - C_0) - t^{1/2}$  найдено, что термоактивация  $E_1$ -центров первого подтипа, определяемая по начальным участкам процесса, должна закончиться полностью при обычной температуре 293 К (20° С) за время  $\sim 0,8 \cdot 10^8$  лет.

Отжиг  $E_1$ -центров первого подтипа в природном залегании (при 293 К) полностью закончится за  $6,4 \cdot 10^8$  лет. Время завершения термоактивации и отжига  $E_1$ -центров второго подтипа примерно на порядок больше, чем первого.

В результате длительного эксперимента ( $\sim 3$  года) установлено, что при температуре 423 К (150° С) метод квазилинейной экстраполяции позволяет оценить время термоактивации более точно, чем обычно применяемая барьерно-активационная теория.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилевич А. М., Павшуков В. В. В кн.: Тезисы докл. на II Всесоюз. радиогеохимическом совещании. Душанбе, 1975, с. 215.
2. Моисеев Б. М., Раков Л. Т. ДАН, 1977, т. 233, № 4.
3. Раков Л. Т., Моисеев Б. М. «Атомная энергия», 1978, т. 44, вып. 2, с. 180.
4. Данилевич А. М., Павшуков В. В., Медведев Э. М. «Атомная энергия», 1977, т. 43, вып. 3, с. 202.
5. Бершов Л. В., Марфунин А. С., Сперанский А. В. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1978, № 11, с. 106.
6. Солнцев В. П., Машковцев Р. И., Щербакова Н. Я. «Структурная химия», 1977, т. 18, № 4, с. 729.
7. Ruffa A. «Phys. Rev. Lett.», 1970, v. 25, N 10, p. 650.

Поступила в Редакцию 26.06.79