

ВГ/82
3265



**ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
И СТРУКТУРА ДЕФЕКТОВ
В СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ
СИСТЕМАХ**

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки
Научно-исследовательский институт физики твердого тела

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И СТРУКТУРА ДЕФЕКТОВ
В СТЕКЛОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМАХ

Сборник научных трудов

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1982

32482
3265

УДК 539.213:537

Электронные процессы и структура дефектов в стеклообразующих системах: Сборник научных трудов. - Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1982. - 156 с.

Сборник посвящен систематическим исследованиям по физике точечных дефектов и электронных процессов в широкощелевых оксидных стеклах. Представлены результаты изучения геометрической и энергетической структуры примесных и собственных дефектов, а также процессов их образования и разрушения. Рассмотрены свойства элементарных электронных возбуждений и процессы их взаимодействия с дефектами и ионами. В исследованиях в основном использован чистый или легированный стеклообразный кремнезем.

Сборник предназначен для научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, интересующихся вопросами физики некристаллических твердых тел.

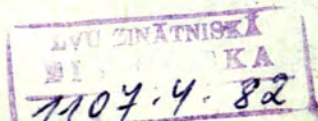
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Ю.Закис (отв.ред.), А.Силинь, Л.Скуя,
Я.Клява, А.Шендрик

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П.Стучки

Э 20403-085у 40.82.1704060000
М 812(II)-82

© Латвийский
государственный
университет
им. П.Стучки, 1982



СТРУКТУРА И МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОСТЕЙШИХ
СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В СТЕКЛООБРАЗНОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

А.Р.Силинь

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

На основе изучения изменений оптических, парамагнитных, тепловых и других свойств стеклообразного кремнезема, вызванных простейшими собственными дефектами, рассмотрена структура как элементарных дефектов (трехкоординированный атом кремния и немостиновый атом кислорода) так и наименьших их агрегатов (пероксидный радикал, кислородная вакансия и пероксидный мостик). Показано, что учет взаимных превращений указанных дефектов позволяет объяснить ряд необычных экспериментальных результатов.

В в е д е н и е

Стеклообразный кремнезем имеет широкое практическое применение благодаря его прекрасной физико-химической стабильности, что способствовало накоплению большого количества экспериментальных результатов, стимулирующих теоретическое изучение свойств этого материала [1-3]. Имеющиеся сведения часто используются при объяснении и прогнозировании свойств также других неупорядоченных широкощелевых диэлектриков, в которых имеется ближний порядок тетраэдрической симметрии (напр., GeO_2 , BeF_2 и др.). Одним из основных полученных результатов указанных исследований является доказательство того, что свойства стеклообразного кремнезема могут быть разделены на стабильные и зависящие от чистоты и совершенства материала. Стабильные свойства, обусловленные непрерывной сеткой стекла, назовем фундаментальными свойствами, которые можно использовать как теоретические пределы, указывающие области применения материала, а свойства, зависящие от чистоты и совершенства материала - наведенными свойствами.

Во многих областях применения (микроэлектроника, оптические волноводы и др.) необходимо свести до минимума степень наведенных свойств (величина пространственного заряда на границе $\text{SiO}_2\text{-Si}$, ослабление света в волноводах и т.п.). Если свойства обусловленные примесными дефектами в стеклообразном кремнеземе изучены довольно хорошо и разработаны эффективные технологические приемы, позволяющие существенно уменьшить концентрацию примесей (менее 10^{-4} мас.%), то роль собственных дефектов в определении свойств еще не всегда понятна и не имеется достаточно разработанных способов регулировки концентрации и состояния этих дефектов, тогда как в стеклообразном кремнеземе особочистых марок собственные дефекты являются основными определителями наведенных свойств материала.

Стеклообразный кремнезем в основном используется как оптический материал с широкой областью прозрачности (в чистых образцах в области от 0,3 до 8,0 эВ наблюдается поглощение менее $0,1 \text{ см}^{-1}$), следовательно, первостепенной задачей является выяснение связи дополнительного наведенного поглощения в этой области с дефектами. Обычно дополнительное поглощение наводится радиацией [4]. В опубликованной нашей работе [5] рассмотрена возможность стабилизации элементарных собственных радиационных дефектов в стеклообразном кремнеземе и приведены спектроскопические характеристики этих дефектов.

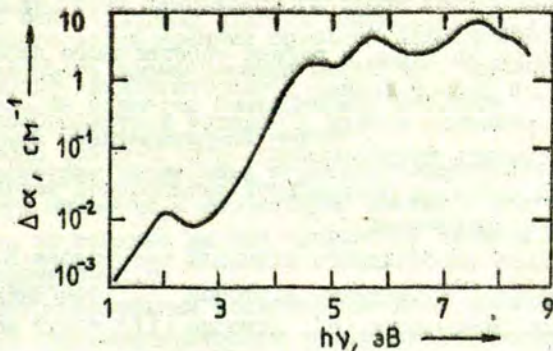
В настоящей работе на основе новых литературных данных и оригинальных результатов, полученных автором, проведен анализ структуры и механизмов образования как элементарных собственных дефектов, так и их наименьших агрегатов в стеклообразном кремнеземе.

Модели простейших собственных дефектов

Нами было показано [5], что в радиационных процессах определяющую роль играют собственные дефекты типа "оборванных связей" стеклообразного кремнезема, т.е. трехкоординированные атомы кремния и немостиковые атомы кислорода. Согласно классификации, приведенной в работе [28], эти локальные состояния структуры стеклообразного кремнезема представляют собой элементарные дефекты идеальной (непрерывной) сетки стекла.

Модели собственных дефектов стеклообразного кремнезема постоянно совершенствуются на базе новых экспериментальных результатов относящихся к изучению свойств, определенных этими локальными состояниями структуры. Подробнее всего изучен спектр наведенного поглощения (рис. I) и установлена природа некоторых полос, обусловленных собственными дефектами [4-6].

Сопоставлением оптических характеристик стеклообразного кремнезема разных марок после различных облучений и

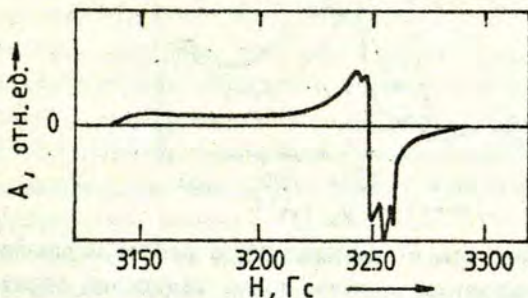


Р и с. I. Характерный наведенный спектр поглощения стеклообразного кремнезема.

обработок установлено, что наведенные полосы поглощения при 2,0 и 4,75 эВ обусловлены нейтральными немостиковыми атомами кислорода с неспаренным электроном на р-орбиталях, энергетические состояния которых расщеплены динамическим эффектом Яна - Теллера [5,9]. Немостиковые атомы кислорода также ответственны за люминесценцию при 1,85 эВ. Что касается наведенного поглощения в вакуум-ультрафиолетовой области спектра стеклообразного кремнезема, то более-менее обоснованная модель выдвинута только для центра, дающего поглощение (или часть поглощения) при 7,6 эВ, этот центр, по мнению авторов [6], - пероксидный радикал. Исходя из корреляций между оптическими и ЭПР-характеристиками по-разному облученного и обработанного стеклообразного кремнезема, установлено, что наведенная полоса поглощения при 5,75 эВ обусловлена нейтральным трехкоординированным атомом кремния с неспаренным электроном на гибридной sp^3 -орбитали (E^1 -центр) [4,7].

Наведенные спектры ЭПР чистого стеклообразного кремнезема изучаются в основном с целью понять природу и структуру собственных дефектов, на которых локализован неспаренный электрон. Для этого в исследованиях последних лет широкое использование нашли образцы обогащенные изотопом. Обогащение стеклообразного кремнезема изотопами ^{29}Si и ^{17}O , имеющими ядерный спин, позволяет изучить распределение электронной плотности на атомы в районе собственного дефекта. Результаты [8] в сопоставлении с теоретическими расчетами [3] позволили уточнить модель E^1 -центра в стеклообразном кремнеземе и сделать предположение, что E^1 -центр образуется при захвате дырки на нейтральной кислородной вакансии стеклообразного кремнезема.

Хотя модель пероксидного радикала определена в основном из спектра ЭПР частично изотопом ^{17}O обогащенного стеклообразного кремнезема [6], авторам [II] такие же исследования центра немостиковых атомов кислорода не позволили найти правильную модель центра. Это связано частично



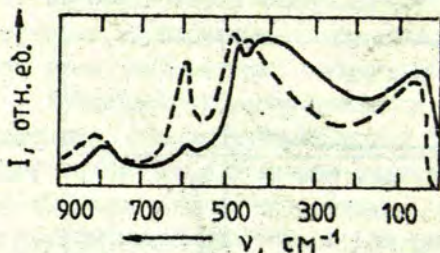
Р и с. 2. Сигналы ЭПР от собственных дефектов.

с тем, что спектры ЭПР пероксидного радикала и немостикового атома кислорода существенно перекрываются (рис.2). Главное же заключается в зависимости вида спектра ЭПР немостикового атома кислорода от температуры, так как от температуры меняются его динамические характеристики. Требуется дополнительное ЭПР- и оптическое изучение немостиковых атомов кислорода для полного определения их энергодинамических характеристик.

Дефекты типа немостикового атома кислорода и трехкоординированного атома кремния согласно классификации [28] следует называть элементарными дефектами. Однако пероксидный радикал не является элементарным дефектом и это не единственный неэлементарный дефект.

Рассмотрим наименьшие агрегаты элементарных дефектов - кислородную вакансию и пероксидный мостик и постараемся определить их влияние на ряд наведенных свойств стеклообразного кремнезема.

Экспериментальные исследования последних лет [11-14] добавочной низкотемпературной теплоемкости показали, что полученные результаты объяснимы Андерсоновской моделью [15] туннельных возбуждений с широким спектром энергий и времен релаксаций. Из-за того, что эти возбуждения слабо взаимо-



Р и с. 3. Спектры комбинационного рассеяния света.
 — до облучения; --- после облучения образца
 дозой $2 \cdot 10^{20}$ нейтр./см².

действуют с фоновыми состояниями стеклообразного кремнезема и сами не проявляются как фоновые состояния, можно заключить, что туннельные возбуждения локализованы на дефектах, о природе которых пока можно только делать предположения, хотя концентрация таких дефектов должна быть существенной [15]. Кроме того, мы можем указать, что ими не являются элементарные дефекты сетки стекла, поскольку их концентрация может быть увеличена на несколько порядков ионизирующим облучением образца [5], тогда как добавочная низкотемпературная теплоемкость практически не изменяется.

Другим, до сих пор до конца не выясненным, наведенным свойством стеклообразного кремнезема является полоса при 606 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния света. То, что она обусловлена собственными дефектами, было доказано в работе [16] вследствие существенного увеличения ее интенсивности после нейтронного облучения образца (рис.3). Экспериментальными исследованиями в работе [17] установлено, что полоса при 655 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния света необлученного стеклообразного кремнезема обусловлена собственными дефектами, концентрация которых порядка 10^{20} см^{-3} . Была также изучена зависимость величины указанной полосы от температуры, при которой удается достичь термодинамического

равновесия в образце и сохранить это состояние образца после резкого охлаждения до комнатной температуры (интервал температур исследованных образцов 1100-1700 К).

На основе проведенного нами изучения равновесных концентраций собственных дефектов в области высоких температур (1000-2000 К), проявляющихся в охлажденном кремнеземе как фиктивные температуры, высказано предложение, что за комбинационное рассеивание света при 606 см^{-1} могут быть ответственны пероксидные мостики $-\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}-$ [18]. Наше предложение обосновано тем, что наблюдается хорошая корреляция между температурной зависимостью концентраций пероксидных мостиков [18] и интенсивностью полосы при 606 см^{-1} в спектре комбинационного рассеивания света [17]. Как концентрация, так и интенсивность экспоненциально спадают с ростом обратной температуры (энергия активации - 0,4 эВ). Установленный предел изменения концентрации пероксидных мостиков ($2 \times 10^{19} - 2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) [18] также совпадает с оцененной из интенсивности 606 см^{-1} полосы концентрацией соответствующих собственных дефектов ($\approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$) [17]. Так как эта концентрация совпадает с оцененной в работе [14] концентрацией туннельных состояний ($2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), ответственных за добавочную низкотемпературную теплоемкость, то можно предположить, что пероксидные мостики могут, по крайней мере частично, служить дефектами с локализованными туннельными возбуждениями, обуславливающими добавочную низкотемпературную теплоемкость.

Учитывая динамическую модель для центра немостикового атома кислорода [9] и помня, что пероксидный мостик состоит из двух немостиковых атомов кислорода, находим возможность существования нескольких энергетических минимумов в центре пероксидного мостика. Остается только предположить, что в центре пероксидного мостика оба атома кислорода слегка отклонены от осей симметрии третьего порядка соответствующих тетраэдров (причиной отклонения может быть эффект Яна - Теллера наподобие, как в центре немостикового атома кислорода).

Тогда во взаимном расположении атомов кислорода в пероксидном мостике может существовать также несколько метастабильных энергетических минимумов с целым спектром разниц энергий между ними, зависящих от конкретных расположений атомов в тетраэдрах, которые образуют пероксидный мостик. Выдвинутая модель объясняет новейшие экспериментальные результаты по изучению добавочной низкотемпературной теплоемкости стеклообразного кремнезема, т.е. локальный характер туннельных возбуждений, широкий энергетический диапазон энергий возбуждений (до 1 эВ [13]) и слабое взаимодействие этих возбуждений с фононами. Вероятно, что вклад в добавочную низкотемпературную теплоемкость могут вносить также кислородные вакансии.

Механизмы образования, разрушения и преобразования собственных дефектов

Экспериментальные результаты по изучению процессов образования [6], оптических характеристик [9] и по участию в электронных процессах [5] центров немостиковых атомов кислорода в стеклообразном кремнеземе показывают, что эти центры в основном образуются в атомных процессах, расположены в изолированных позициях и в электронных процессах участвуют как центры рекомбинации. Вторая половина разорванной связи Si-O, нейтральный трехкоординированный атом кремния, напротив, весьма эффективно образуется при облучении стеклообразного кремнезема ионизирующим излучением и также поддается оптическому высвечиванию [5]. Несимметричность участия компонент разорванной связи Si-O в электронных процессах была уже отмечена [5]. Однако убедительного объяснения этому не было найдено. Такое противоречие может быть разрешено, принимая во внимание факты [8], указывающие, что E'-центры в стеклообразном кремнеземе в основном образуются при захвате дырки в кислородной вакансии (гамма-облучение). Если учесть, что в стеклообразном кремнеземе возможно существование боль-

ших концентраций нейтральных кислородных вакансий ($\approx 10^{21}$ см⁻³ [18]), то они могут активно участвовать в электронных процессах как центры захвата с образованием E'-центров [3]. Продолжает оставаться неясным вопрос о месте локализации компенсирующих электронов, когда на кислородных вакансиях локализируются дырки, образующие E'-центры. В данном случае уместно вспомнить о возможности локализации пар электронов в тех областях стекла, где существуют туннельные состояния [20], которыми, как указывалось выше, в стеклообразном кремнеземе могут быть пероксидные мостики. Такой центр не будет давать сигнала ЭПР, а его оптические свойства пока не идентифицированы.

Идентифицирован центр - пероксидный радикал, который, по мнению авторов [6], вероятнее всего образуется при локализации дырки на пероксидном мостике с последующим разрывом одной связи Si-O. Дырочная природа этого центра не достаточно обоснована, поскольку сам центр пероксидного радикала имеет неспаренный электрон в нейтральном состоянии, а дырка, если она захватывается, то должна быть локализована на соседнем трехкоординированном атоме кремния, связь Si-O с которым оборвана. Тем не менее имеется альтернатива, что указанная связь может быть оборвана и в чисто фотохимическом процессе или при локализации на ней экситона без изменения зарядового состояния.

На фотохимические процессы превращения дефектов в стеклообразном кремнеземе указывают результаты таких исследований [21], в которых облучением чистого стеклообразного кремнезема светом ксеноновой лампы (т.е. квантами света с энергией из области прозрачности, поскольку баллон лампы изготовлен из стеклообразного кремнезема) удалось навести полосу поглощения при 4,75 эВ с полушириной, характерной для поглощения центров немостиковых атомов кислорода. Изучение сигнала ЭПР чистого стеклообразного кремнезема, облученного светом ксеноновой лампы, подтвердило суждение, что в образце возникают центры немостиковых атомов кислорода, концентрация которых является доминирующей в отличие от соотношения кон-

центрации при ионизирующем (X-лучи) и смещающем (нейтроны) облучениях образцов, где доминирующую роль играет концентрация E' -центров. Это явление может быть удовлетворительно объяснено только принимая во внимание, что немостиковые атомы кислорода образуются при фотохимическом разрыве связи O-O в пероксидном мостике и последующей ее стабилизации при повороте тетраэдра [9] в процессе релаксации. Такой процесс не приводит к появлению свободных носителей заряда (E' -центры генерируются очень слабо), но созданные центры атомов немостикового кислорода, вероятно, расположены близко, что уменьшает их термическую стабильность и, может быть, слегка изменяет оптические свойства. Детальное изучение оптических параметров рассматриваемых центров еще предстоит провести, поскольку, вероятнее всего, именно они ответственны за выход из строя изготовленных из стеклообразного кремнезема окон лазеров.

Как видно, в образовании элементарных собственных дефектов стеклообразного кремнезема (E' -центр, немостиковый атом кислорода, пероксидный радикал) большую роль играют их агрегаты - пероксидный мостик и кислородная вакансия. Эти дефекты, вероятно, существуют в стеклообразном кремнеземе в довольно больших концентрациях (порядка 10^{20} - 10^{21} см⁻³), величина которых зависит от температуры нагрева образца, от скорости отжига и от состояний внешней среды, с которой достигнуто термодинамическое равновесие при отжиге. Детальное рассмотрение процессов образования указанных дефектов приведено в работе [22]. Отметим только некоторые результаты работы и проанализируем, как авторы объясняют ряд ранее непонятых экспериментальных результатов.

Во-первых, из работы [22] следует, что при термодинамическом равновесии в стеклообразном кремнеземе возникает большая концентрация кислородных вакансий ($1,8 \cdot 10^{21}$ см⁻³), величина которой слабо зависит от температуры и от состояния окружающей среды. А так как концентрация пероксидных мостиков в нейтральном окружении всегда по крайней мере на порядок меньше, то стеклообразный кремнезем в термодинамическом

равновесии становится нестехиометричным, т.е. в нем имеется примерно $1,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ кислородных вакансий некомпенсированных пероксидными мостиками. Этот факт позволяет объяснить появление на поверхности разрушенных в вакууме образцов стеклообразного кремнезема только одного вида из возможных дефектов разрыва связей Si-O разрушением - поверхностные трехкоординированные атомы кремния (E'_5 -центры) [23]. Авторы работы [23] также нашли, что только 4-9% от возможной максимальной концентрации проявляются как поверхностные E'_5 -центры.

Если принять во внимание, что процесс реконструкций осуществляется на поверхности во время ее возникновения, тогда ясно, что только нестехиометричная часть трехкоординированных атомов кремния появится как поверхностные E'_5 -центры. Из найденной в [22] степени нестехиометричности ($1,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) следует, что 1% трехкоординированных атомов кремния (части разорванной связи Si-Si в кислородных вакансиях) могут остаться некомпенсированными на образованной поверхности стеклообразного кремнезема, что находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами работы [23].

Во-вторых, столь большие концентрации кислородных вакансий и пероксидных радикалов позволяют объяснить очень высокую эффективность генерации и большую стационарную концентрацию E' -центров в образцах стеклообразного кремнезема, облученных при температуре жидкого гелия мягким рентгеновским излучением, которое способно генерировать только электронные возбуждения в стеклообразном кремнеземе [24]. Свободные электроны и дырки могут локализоваться на существующих дефектах и образовывать центры окраски. Согласно [3,7,8], локализация дырки на кислородной вакансии образует E' -центр, из которого дырка термически может быть освобождена только при температуре выше 500°C . Причина невозможности генерации E' -центров в больших концентрациях при комнатной температуре, вероятно, заключается в отсутствие глубоких ловушек для электронов, и они разрушают почти все E' -центры (наблюдаемая концентрация E' -центров равняется концентрации захваченных

электронов). Если при температуре жидкого гелия пероксидные мостики служат центрами захвата электронов (или электронных пар [20]), то концентрация E' -центров может достичь концентрации пероксидных мостиков (или двойной их концентрации), что близко к экспериментально найденной (10^{20} см⁻³) [24].

В-третьих, из-за того, что концентрация кислородных вакансий практически не зависит от температуры, а концентрация пероксидных мостиков с понижением температуры падает [22], следует, что резкое понижение температуры стеклообразного кремнезема приведет к существенному перевесу концентрации немостиковых атомов кислорода (из-за необходимого спада концентрации пероксидных мостиков) над концентрацией трехкоординированных атомов кремния. Если при равных концентрациях немостиковых атомов кислорода и трехкоординированных атомов кремния между ними может существовать передача заряда (напр., электрон из гибридной sp^3 -орбитали трехкоординированного атома кремния переходит на пустое место в p -орбитали немостикового атома кислорода), после чего эти дефекты становятся ненаблюдаемыми ЭПР- и оптическим методами, то в случае резкого охлаждения нескомпенсированная часть немостиковых атомов кислорода вынуждена оставаться в нейтральном состоянии и давать соответствующие сигналы ЭПР, оптическое поглощение и люминесценцию. Возможно, что именно этим процессом обусловлено появление полосы поглощения при 2,0 эВ (немостиковые атомы кислорода) в оптических волноводах [25]. Перевес концентрации немостиковых атомов кислорода над концентрацией трехкоординированных атомов кремния в стеклообразном кремнеземе должен появиться также при отжиге образцов в окислительной атмосфере. Этим может быть объяснено появление характерных оптических свойств немостиковых атомов кислорода в образцах, отожженных в окислительной атмосфере. Следует, все-таки отметить, что, согласно [22], даже десятикратное превышение концентрации немостиковых атомов кислорода над концентрацией трехкоординированных атомов кремния не приводит к превышению концентрации пероксидных мостиков над концентрацией кислородных вакансий, т.е. образцы все еще имеют дефицит кислорода.

З а к л ю ч е н и е

В настоящей статье качественно рассмотрены модели основных собственных дефектов стеклообразного кремнезема и механизмы их образования, разрушения и превращения. Не рассматривались такие гипотетические дефекты, как трехкоординированный атом кислорода и близкие пары простейших дефектов - трехкоординированный атом кремния и немостиковый атом кислорода в пределах одного тетраэдра [26,27], поскольку в работе [8] экспериментально доказана несостоятельность таких дефектов. Для всех рассмотренных дефектов имеются прямые экспериментальные данные, доказывающие их существование в стеклообразном кремнеземе. Соотношение между концентрациями этих дефектов в необлученном стеклообразном кремнеземе, приведенное в работе [22], позволяет с единой точки зрения понять целый ряд изменений оптических, парамагнитных и тепловых свойств стеклообразного кремнезема при разных воздействиях (облучения, механодеструкция, отжиг в разной атмосфере, резкое охлаждение и т.п.).

В отличие от предыдущих исследований процессов генерации собственных дефектов в стеклообразном кремнеземе [4-10] в настоящей работе установлено, что при генерации элементарных дефектов ионизирующей радиацией определяющую роль играет их возникновение из простейших агрегатов (кислородная вакансия и пероксидный мостик), которые не дают выраженных полос оптического поглощения в области прозрачности и сигналов ЭПР. Но оцененные концентрации агрегатных дефектов очень высоки [22] и даже приводят к осязательным изменениям таких свойств стеклообразного кремнезема, вклад в которые вносит вся сетка стекла (низкотемпературная теплоемкость, комбинационное рассеивание света).

Таким образом, наш подход к рассмотрению собственных дефектов стеклообразного кремнезема, в котором основную роль играют процессы превращения между существующими собственными дефектами, позволяет качественно объяснить ряд ранее обна-

руженных необычных экспериментальных результатов [II-14,17, 23-25], для которых полные объяснения авторами не были даны. Кроме того, теперь вытекают новые вопросы требующие проведения экспериментов по проверке и уточнению концепций выдвинутого подхода.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Pantelides S.T., Fischer B., Pollak R.A., Di Stefano T.H. The Electronic Structure of SiO_2 , GeO_2 and Intermediate $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ Compositions: Experiment and Theory. - Solid State Comm., 1977, vol.21, N 11, p.1003-1006.
2. Bell R.I., Dean P. The Structure of Vitreous Silica: Validity of the Random Network Theory. - Philos.Mag., 1972, vol.25, N 6, p.1381-1398.
3. Yip K.L., Fowler W.B. Electronic Structure of E' Centers in SiO_2 . - Phys.Rev.B: Solid State, 1975, vol.11, N 6, p.2327-2338.
4. Nelson C.M., Weeks R.A. Trapped Electrons in Irradiated Quartz and Silica. I. Optical Absorption. II. Electron Spin Resonance. - J.Amer.Ceram.Sol., 1960, vol.43, p.395-404.
5. Силинь А.Р., Скуя Л.Н. Простейшие собственные радиационные дефекты в стеклообразном кремнеземе. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1980, с.56-69.
6. Friebele E.J., Griscom D.L., Stapelbrock M., Weeks R.A. Fundamental Defect Centers in Glass: the Peroxy Radical in Irradiated, High-Purity Fused Silica. - Phys.Rev.Lett., 1979, vol.42, N 20, p.1346-1349.
7. Friebele E.J., Griscom D.L. Radiation Effects in Glass. - In: Treatise on Materials Science and Technology. Ed. by M.Tomozawa and R.H.Doremus, Academic Press, New York, 1979, vol.17, Glass II, p.257-351.
8. Griscom D.L. E' Center in Glassy SiO_2 : ^{17}O , ^1H , and "Very weak" ^{29}Si Superhyperfine Structure. - Phys.Rev.B: Solid State, 1980, vol.22, N 9, p.4192-4202.
9. Silin A.R., Skuja L.N., Trukhin A.N. Intrinsic Defects Generation Mechanisms in Fused Silica. - J.Non.Cryst. Solids, 1980, vol.38 and 39, p.193-200.

10. Stapelbrock M., Griscom D.L., Friebele E.J., Sigel G.H. Oxygen-Associated Trapped-Hole Centers in High-Purity Fused Silica. - *J.Non-Cryst.Solids*, 1979, vol.32, p.313-326.
11. Laponen M.T. Time Dependent Specific Heat of Glasses. - *Bull.Amer.Phys.Soc.*, 1981, vol.26, N 3, p.217.
12. Meissner M., Spitzmann K. Experimental Evidence on Time-Dependent Specific Heat in Vitreous Silica. - *Phys.Rev.Lett.*, 1981, vol.43, N 4, p.265-268.
13. Zimmermann I., Weber G. Thermal Relaxation of Low-Energy Excitation in Vitreous Silica. - *Phys.Rev.Lett.*, 1981, vol.46, N 10, p.661-664.
14. Smith T.L., Anthony P.I., Anderson A.C. Effect of Neutron Irradiation on the Density of Low-Energy Excitations in Vitreous Silica. - *Phys.Rev.B: Solid State*, 1978, vol.17, N 12, p.4997-5008.
15. Андерсон Ф. Локальные моменты и локальные состояния. - *Успехи физ.наук*, 1979, т.127, № I, с.19-39.
16. Bates I.B., Hedricks R.W., Shaffer L.B. Neutron Irradiation Effects and Structure of Non-Crystalline SiO_2 . - *J.Chem.Phys.*, 1974, vol.61, N 10, p.4163-4176.
17. Mikkelsen I.C., Galeener F.L. Thermal Equalibration of Raman Active Defects in Vitreous Silica. - *J.Non-Cryst.Solids*, 1980, vol.37, p.71-84.
18. Silin A.R., Bray P.I. Statistics of Thermal Equilibrium Intrinsic Defects in Fused Silica. - *Bull.Amer.Phys.Soc.*, 1981, vol.26, N 3, p.218.
19. Силинь А.Р., Шендрик А.В., Скуя Л.Н. Радиационные собственные дефекты в стеклообразном кремнеземе. Немостиковый кислород. - *Физ.и хим.стекла*, 1978, т.4, с.405-410.
20. Klinger M.I., Karpov V.G. Self-Trapping of Electron Pairs in Materials with Tunneling States. Electrons in Perfect Nonmetallic Glasses. - In: Abstracts of Contributed Papers for International Conference "Defects in Insulating Crystals". Riga, 1981, p.39-40.
21. Lange S.R., Turner W.H. Rapid Transmission Loss in Vacuum-Ultraviolet Irradiated Suprasil W. - *Appl.Opt.*, 1973, vol.12, N 8, p.1733.



22. Silin A.R., Bray P.I. High Temperature Intrinsic Defects in Fused Silica. - J.Nour Cryst.Solids,

23. Hochstrasser G., Antonini J.P. Surface States of Pristine Silica Surfaces. - Surface Science, 1972, vol.32, p.644-664.

24. Compton W.D., Arnold G.W.Jr. Radiation Effects in Fused Silica and Al_2O_3 . - Discuss.Faraday Soc., 1961, N 31, p.130-139.

25. Kaiser P. Drawing-Induced Coloration in Vitreous Silica Fibers. - J.Opt.Soc.Amer., 1974, vol.64, N 4, p.475-481.

26. Greaves G.N. Intrinsic and Modified States in Silica. - J.Nour Cryst.Solids, 1979, vol.32, N1-3, p.295-311.

27. Lucovsky G. Paramagnetic Centers Associated with Bonding Defects in $v-SiO_2$. - Philos.Mag., B., 1980, vol.41, N 4, p.457-467.

28. Закис Ю.Р. Простейшие термические дефекты в стеклах. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1980, с.3-36.

Статья поступила 8 июня 1981 года.

ЭКСИТОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И СТЕКЛОБРАЗНОМ SiO_2

И.Т.Годманис
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

На основе применения теоретических интерпретаций правила Урбаха показана реализация сильного экситон-фононного взаимодействия, обуславливающего образование на длинноволновом краю фундаментального поглощения (д.к.ф.п.) локализованных экситонов в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Установлено, что во взаимодействии этих экситонов на д.к.ф.п. осуществляется с эффективными фононами LO-типа, имеющими энергии 46 мэВ (в кристалле) и 58 мэВ (в стекле) SiO_2 . Показано, что экситоны, взаимодействующие с фононами на д.к.ф.п. кристаллического и стеклообразного SiO_2 , отличаются от резонансных экситонов $E = 10,4$ (10,2 эВ) в SiO_2 и имеют не прямой характер ($E \approx 9,1$ эВ). Используя выражения теоретических интерпретаций правила Урбаха определены параметры экситонов в SiO_2 : $\mu_e = 0,51 m_e$, $r_{e0} = 5-7$ А. Выявлены интенсивности электрических микрополей, генерируемых LO-фононами на д.к.ф.п. SiO_2 : $F_{L0} = 2099$ кВ/см (кристалл), 2885 кВ/см (стекло).

Установлено выполнение правила Урбаха в кристаллическом SiO_2 -Ge и образование "связанных" экситонов ($E \approx 8,7$ эВ) с введением примеси Ge в SiO_2 . Показано, что длинноволновый край поглощения SiO_2 -Ge обусловлен сильным экситон-фононным взаимодействием.

Правило Урбаха и экситон-фононное взаимодействие

В широком ряде материалов (ионные кристаллы, полупроводники, молекулярные кристаллы, аморфные вещества и др.) длинноволновый край фундаментального поглощения (д.к.ф.п.) подчиняется эмпирически найденному правилу Урбаха [1]

$$\alpha = \alpha_0 \exp[(E - E_0) \sigma / kT], \quad (I)$$

где α - коэффициент поглощения на д.к.ф.п., E - энергия фотонов, T - температура, α_0, E_0, β - параметры правила, величина которых обусловлена свойствами конкретного материала.

Экспериментально установлено [1], что в материалах с экситонным характером поглощения на д.к.ф.п. температурная зависимость параметра $\beta(T)$, характеризующего крутизну края, подчиняется выражению

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_{\text{эф}}} \text{th} \left(\frac{\hbar\omega_{\text{эф}}}{2kT} \right), \quad (2)$$

где σ_0 и $\hbar\omega_{\text{эф}}$ - параметры конкретного материала ($\hbar\omega_{\text{эф}}$ - по величине соответствует энергии эффективных фононов, взаимодействующих с экситонами на д.к.ф.п. [1]).

На настоящее время не существует единой теоретической интерпретации правила Урбаха, однако имеющиеся теории, разработанные для материалов с экситонным характером переходов на д.к.ф.п., объединяет общий подход, который за основу данного правила берет именно экситон-фононное взаимодействие [2-6]. В литературе [3] дается разделение кристаллов по характеру экситон-фононного взаимодействия, которое отражается как в поведении д.к.ф.п., так и в интерпретации правила Урбаха:

1) в кристаллах со слабым экситон-фононным взаимодействием экспоненциальный д.к.ф.п., подчиняющийся правилу Урбаха (см. выр. 1), наблюдается лишь при достаточно высоких температурах ($T > 50-100$ K) и образуется путем перекрывания, размазывающихся с увеличением температуры фононных подзон, которые проявляются при $T < 50-100$ K в виде структуры на спаде края фундаментального поглощения. Наличие фононных подзон отражает взаимодействие экситонов с фононами в виде процесса одновременного поглощения фотона (с энергией меньше энергии максимума длинноволновой экситонной полосы $E < E_{\text{макс}}$) и одного, двух или нескольких оптических фононов для создания экситона. Данный процесс удовлетворительно описывается теорией возмущения [5], применяемой к экситон-фононной системе, так как в данном случае взаимодействие не приводит к изменениям в энергетических спектрах экситонов

и фононов (суть слабого взаимодействия). Случай слабого экситонного взаимодействия реализуется, как правило, в полупроводниках [7], имеющих экситоны типа Ванье - Мотта;

2) в кристаллах с сильным экситон-фононным взаимодействием фононные подзоны на д.к.ф.п. отсутствуют, экспоненциальный д.к.ф.п. наблюдается и при низких ($T < 50$ K) температурах. В теории Тоядзавы [2,3] такое поведение д.к.ф.п., подчиняющегося правилу Урбаха, интерпретируется обусловленными переходами на колебательные подуровни "моментально самозахватенных", локализованных экситонов, образование которых происходит путем захвата экситонов локальными деформациями кристаллической решетки, создаваемыми одновременно большим числом фононов, имеющих преобладающий квадратичный член в операторе экситон-фононного взаимодействия [8]. В [4] показано, что такими фононами могут являться LO и TA-фононы (в отличие от LA-фононов, которые, взаимодействуя с экситонами, определяют ход поглощения в области более близкой к максимуму экситонной полосы поглощения). В [2,3] теоретически выведены критерии образования локализованных экситонов на д.к.ф.п., связанные с величинами параметров правила Урбаха в конкретном кристалле:

а) $\sigma_0 < 1$, σ_0 (см. выр. 2) - параметр, связанный с константой экситон-фононной связи g [1] соотношением $\sigma_0^{-1} = 3g/2$,

б) $E_0 < E_{\text{макс}}$, где E_0 (см. выр. 1), $E_{\text{макс}}$ - энергия максимума экситонной полосы поглощения, обуславливающей край фундаментального поглощения,

в) возможность выделения в фононной системе колебательных мод с определенной симметрией, способных создавать деформации кристаллической решетки, захватывающие экситоны. (Тип данных мод определяется пространственной симметрией кристалла.)

В рамках теории Тоядзавы [2,4] выведены также соотношения, связывающие экспериментально определяемые параметры Урбаха с фундаментальными параметрами экситонов (μ_{e^0}, Γ_{e^0}):

1) в случае взаимодействия с LO-фононами ($\hbar\omega_{\text{эф}} \approx \hbar\omega_{\text{LO}}$)

$$\left[\frac{\sigma}{kT} \right]^{-1} = 18\pi \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_{ст}} \right) \left(\frac{m_{e^-}}{\mu_{e^0}} \epsilon_0 a_H \right)^3 \frac{1}{V_0} \frac{\hbar \omega_{эф}}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega_{эф}}{2kT} \right), \quad (3)$$

где $\sigma, \hbar \omega_{эф}$ (см. выр. I, 2), $\epsilon_0, \epsilon_{ст}$ - оптическая и статическая диэлектрические постоянные, $a_H = 0,529 \text{ \AA}$ - радиус Бора для атома водорода, V_0 - объем элементарной ячейки, μ_{e^0} - приведенная масса экситона $\frac{1}{\mu_{e^0}} = \frac{1}{m_{e^-}^*} + \frac{1}{m_{e^+}^*}$, m_{e^-} - масса электрона;

2) в случае взаимодействия с акустическими ТА-фононами ($\hbar \omega_{эф} \approx \hbar \omega_{ТА}$)

$$\sigma_0^{-1} = (2\pi)^{-3/2} m_{e^0}^* E_d^2 \alpha_0 / \hbar^2 c, \quad (4)$$

где σ_0 - из выр. 2, $m_{e^0}^*$ - эффективная масса экситона, E_d - потенциал деформации, c - постоянная упругости, α_0 - параметр, характеризующий размер локальной деформации, способной захватить экситон. Согласно [2] $d \leq \alpha_0^{-1} \leq r_{e^0}$ (d - постоянная решетки, r_{e^0} - радиус экситона). Теория Тоядзавы [2,3], удовлетворительно применима для ионных кристаллов (напр., щелочно-галогидных кристаллов - ШГК), имеющих экситоны с большими энергиями связи и малыми радиусами [1].

Другая наиболее используемая теоретическая интерпретация правила Урбаха предложена Доу - Редфилдом [6], которая экспоненциальный д.к.ф.п. объясняет с помощью эффекта Франца - Келдыша, модифицированного для случая экситонного поглощения, где поглощение на д.к.ф.п. обусловлено низкоэнергетическими состояниями, образующимися в результате ионизации экситонов на д.к.ф.п. под воздействием переменных электрических микрополей. Состояния, обуславливающие д.к.ф.п., образуются путем туннелирования электрона сквозь кулоновский барьер, создаваемый дыркой в экситоне, в потенциальную яму, генерированную электрическими микрополями в кристалле, при этом состояние электрона в яме после туннелирования является более низкоэнергетическим, чем вблизи дырки в $1s$ прямом экситоне [6,9]. После туннелирования кулоновская связь электрона и дырки полностью не теряется,

что объясняет наличие экситонных полос поглощения при воздействии на экситоны электрических ионизирующих полей [9]. Экспоненциальная форма д.к.ф.п. отражает экспоненциальное распределение состояний ионизированного экситона, обусловленное вероятностью нахождения туннелировавшего электрона на разных расстояниях от дырки. Согласно [6], источниками переменных во времени электрических микрополей могут являться, соответственно, LO-фононы в ионных кристаллах, заряженные примеси в полупроводниках, неупорядоченности структуры в аморфных материалах. В случае LO-фононов в [6] для определения интенсивности поля дано выражение

$$\langle F_{LO}^2 \rangle = \frac{\hbar \omega_{\text{эф}}}{3\pi \epsilon^*} \left(\frac{\pi}{r_{e^0}} \right)^3 \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega_{\text{эф}}}{2kT} \right), \quad (5)$$

где $\langle F_{LO}^2 \rangle$ - среднее квадратическое значение интенсивности поля, $\hbar \omega_{\text{эф}} \approx \hbar \omega_{LO}$ - см. выр. 2, r_{e^0} - радиус экситона, $\epsilon^* = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{ст}}}{\epsilon_0 - \epsilon_0}$. По данным [9], значения F_{LO} в ШТК могут достигать величин $10^6 - 10^7$ В/см, в полупроводниках - $10^2 - 10^4$ В/см. Для случая заряженных примесей или дефектов - источников поля, в [10] приведено выражение

$$F_D = 2,6 \left(\frac{e}{\epsilon_{\text{ст}}} \right) N^{2/3}, \quad (6)$$

где N - концентрация примесей (дефектов) в I см^3 , e^- - заряд электрона, $\epsilon_{\text{ст}}$ - статическая диэлектрическая постоянная, F_D - интенсивность поля. Одновременное использование выражений теорий Доу - Редфилда и Франца - Келдыша [II] позволяет выявить связь между параметрами правила Урбаха, величиной электрических полей и фундаментальными параметрами экситонов в кристалле в виде

$$\Delta E_g = E_g(T_1) - E_g(T_2) = S \left[\operatorname{th} \left(\frac{\hbar \omega_{\text{эф}}}{2kT_1} \right) - \operatorname{th} \left(\frac{\hbar \omega_{\text{эф}}}{2kT_2} \right) \right], \quad (7)$$

где ΔE_g - сдвиг д.к.ф.п. ($\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$) с увеличением температуры от T_1 до T_2 . Параметр S , определяемый графически из соотношения $E_g = f \left[\operatorname{th} \left(\frac{\hbar \omega_{\text{эф}}}{2kT} \right) \right]$ связан, по [II], с параметрами $\sigma_0, \hbar \omega_{\text{эф}}, r_{e^0}, \mu_{e^0}$ соотношением

$$S = \left[e^2 \hbar^2 \sigma_0^2 \left(\frac{\pi}{2 r_{e0}} \right) (\epsilon_{ст} - \epsilon_0) \right] / \left[18 \pi \hbar \omega_{эф} \epsilon_{ст} \epsilon_0 \mu_{e0} \right]. \quad (8)$$

Теория Доу - Редфилда удовлетворительно описывает выполнение правила Урбаха в полупроводниковых кристаллах, имеющих экситоны с малыми энергиями связи ($E_{св} < 0,1$ эВ) и большими радиусами ($r_{e0} \approx 20-40 \text{ \AA}$), ионизация которых не требует больших величин полей F_{L0} [6,9].

Выполнение правила Урбаха установлено также в неупорядоченных материалах [12], в которых, однако, по сравнению с кристаллами, наблюдаются особенности в поведении д.к.ф.п.:

- а) меньшая крутизна д.к.ф.п. ($\sigma_{неуп} < \sigma_{кристал}$),
- б) нечувствительность крутизны д.к.ф.п. к изменению температуры в большинстве неупорядоченных материалов (не выполняется выпр.2).

В рамках теории Доу - Редфилда [6,12] данные особенности объясняются как следствие более сильного уширения д.к.ф.п. (уширение соответствует меньшей крутизне края) в неупорядоченных материалах под воздействием дополнительных электрических микрополей, источниками которых, помимо LO-фононов и заряженных примесей (схоже, как в кристаллах), являются неупорядоченности структуры вещества (флуктуации плотности вещества из-за отсутствия дальнего порядка, заряженные дефекты). Согласно [13], в неупорядоченных материалах интенсивность электрических полей F_{L0} , генерируемых LO-фононами (см. выпр.5), при низких температурах значительно меньше интенсивности F_D полей, наведенных неупорядоченностями структуры (см. выпр.6), практически не зависящих от температуры и главным образом определяющих крутизну д.к.ф.п. при низких температурах. С повышением температуры до $T \gg T_{крит}$ интенсивность полей $F_{L0}(T)$ существенно повышается и вклад их в уширение д.к.ф.п. увеличивается, что отражается в уменьшении крутизны д.к.ф.п. с увеличением температуры в области $T \gg T_{крит}$. Следовательно, более низкие значения $T_{крит}$

указывают на меньший относительный вклад неупорядоченности структуры в наведении электрических полей F_A , уширяющих д.к.ф.п. конкретного материала.

Для примесного поглощения правило Урбаха имеет две особенности выполнения [1, 14, 15]:

1. В ионных кристаллах с изоэлектронными примесями [14] длинноволновый край поглощения (д.к.п.) подчиняется как спектральной (см. выр. 1), так и температурной (см. выр. 2) части правила Урбаха и интерпретируется в рамках теории Тоядзавы [4] как обусловленный экстон-фононным взаимодействием. В отличие от "чистых" кристаллов, экситон в кристаллах с примесями испытывает воздействие не только деформационного потенциала решетки (в виде захвата на локальных деформациях решетки, создаваемых фононами), но и дополнительного потенциала, обусловленного разницей в энергиях возбуждения атомов основного вещества и примеси: $\delta = \epsilon_A - \epsilon_B$ (для экситонов типа Ванье - Мотта данный потенциал может быть выражен с помощью различий в электроотрицательностях или потенциалах ионизации атомов А и В) [16]. Последнее приводит к дополнительной локализации экситонов на д.к.п. по сравнению с д.к.ф.п., что отражается в более сильном экстон-фононном взаимодействии: $\sigma_0(\text{прим.}) < \sigma_0(\text{основн.})$. Согласно теоретической интерпретации правила Урбаха, разработанной Саваи и др. [17] для смешанных ионных кристаллов, с помощью оценки разницы в величинах параметров σ_0, E_0 (см. выр. 2, 1) в основном кристалле и кристалле с примесью можно выявить, реализуется ли при добавлении конкретной примеси в кристалл случай "амальгамы" или "связанных экситонов". Для случая "амальгамы" ($\text{NaI-K}_2\text{Rb}$ и др.) величина параметров σ_0, E_0 с добавлением примеси не претерпевает значительных изменений ($\Delta E_0 < 0,1, \Delta \sigma_0 < 0,1$), для случая же "связанных экситонов", образующихся на д.к.п. в виде локализованных на примесях, $\Delta E_0 > 0,1, \Delta \sigma_0 > 0,1$ (KCl-Vg, I и др.).

2. Примесное поглощение в полупроводниках главным образом удовлетворяет спектральной части правила (см. выр. 1), однако выр. 2 не выполняется и д.к.п. с изменением темпе-

ратуры сдвигается параллельно. Последнее интерпретируется [15] как свойство поглощения, обусловленное локальным характером переходов в примесных центрах, которые не чувствительны к воздействию фононной системы основного кристалла, что особенно характерно для случаев, когда введение примеси вызывает появление локальных колебаний в кристалле. Теоретически показано [18], что для д.к.п. примесей, образующих глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне, параметр крутизны д.к.п. β имеет линейную температурную зависимость, что отличает поведение д.к.п. "чисто примесного характера" (примесной полосы) от случая примесных, "связанных" экситонов, для которых параметр β удовлетворяет выр.2 [14].

Длинноволновый край фундаментального поглощения (краткий литературный обзор)

На настоящее время исследованиями оптического отражения [19], фотопроводимости, передачи энергии люминесцентными зондами [20], возникновения заряда на границе Si-SiO₂ [21] доказано, что край фундаментального поглощения SiO₂ обусловлен экситонной полосой с $E_{\text{макс}} = 10,4$ эВ (кристаллический SiO₂), 10,2 эВ (стеклообразный SiO₂), однако экспериментальные данные и теоретические модели для д.к.ф.п., представленные в разных работах, существенно различаются. Противоречия в экспериментальных данных по д.к.ф.п. кристаллического SiO₂ содержатся:

а) в спектрах оптического отражения: например, в [19] в области $E < 9,0$ эВ наблюдается гладкий характер д.к.ф.п., интерпретируемый как длинноволновая часть экситонной полосы с $E_{\text{макс}} = 10,4$ эВ, в [22], однако, найдено плечо в спектре отражения при $E = 8,3$ эВ, объясняемое как порог непрямых зон-зонных переходов, что вместе с антирезонансной формой экситонной полосы с $E_{\text{макс}} = 10,4$ эВ [20] и ее тем-

пературным поведением [23], указывают на метастабильный характер резонансных экситонов $E = 10,4$ эВ, не обуславливающих д.к.ф.п.;

б) в спектрах поглощения: в [23] простираание границы пропускания более чем на 1 эВ ниже $E_{\text{макс}} = 10,4$ эВ интерпретировалось как следствие температурного уширения экситонной полосы ($E_{\text{макс}} = 10,4$ эВ), где д.к.ф.п. SiO_2 обусловлен фононно-асистированными переходами, что совпадает с данными по выполнению правила Урбаха в кристаллическом SiO_2 [24], где близкое значение параметра $E_0 = 10,5$ эВ с $E_{\text{макс}} = 10,4$ эВ объяснялось как обусловленность д.к.ф.п. SiO_2 поведением экситонной полосы с $E_{\text{макс}} = 10,4$ эВ.

В более поздней работе [25] получена величина параметра $E_0 = 9,1$ эВ, существенно меньшая, чем $E_{\text{макс}} = 10,4$ эВ, указывающая по мнению авторов [25], что д.к.ф.п. не обусловлен поведением полосы с $E_{\text{макс}} = 10,4$ эВ.

Теоретические расчеты зонной структуры кристаллического SiO_2 также не приводят к однозначному ответу о природе низкоэнергетических переходов. В [26] предполагаются не прямые переходы с порогом $E_g = 9,2$ эВ, а в [27] прямые запрещенные переходы с порогом $E_g = 6$ эВ. В неупорядоченном SiO_2 различия в экспериментальных данных и в интерпретациях д.к.ф.п. еще более значительны, чем в кристаллическом SiO_2 :

а) при измерении отражения, аналогично как в кристалле, наблюдается наличие плеча при $E = 8,3$ эВ [22] и отсутствие его [19];

б) при измерении фотопроводимости экспоненциальный ход фотопроводимости на д.к.ф.п. вплоть до 11 эВ в [20] интерпретируется как обусловленный экситонными процессами, в [28] насыщение фотопроводимости при $E = 8,9$ эВ и квадратичная ее зависимость при $E < 8,9$ эВ объясняются как отображающие не прямые зон-зонные переходы на д.к.ф.п., в [29] порог зон-зонных переходов $E_g = 9,3$ эВ определен из полевой зависимости фотопроводимости;

в) при измерении поглощения стеклообразного SiO_2 и

аморфных пленок SiO_2 в [30] наблюдаемые слабо выраженные максимумы на д.к.ф.п. при $E = 8,4-8,7$ эВ в стеклообразном SiO_2 интерпретируются как обусловленные низкоэнергетическими, слабо разрешенными по правилам отбора прямыми экситонами, в [31] схожее плечо в спектре поглощения при $E = 8,3$ эВ объясняется как отражающее порог прямых зон-зонных переходов, в [32] д.к.ф.п. аморфной пленки SiO_2 аппроксимирован квадратичной зависимостью $\alpha(E) \sim (\hbar\nu - E_g)^2$, $E_g = 8$ эВ и интерпретирован как следствие непрямых переходов на д.к.ф.п.;

г) по данным правила Урбаха в [24], полученную в стеклообразном SiO_2 значительную разницу в $E_0 = 8,7$ эВ и $E_{\text{макс}} = 10,2$ эВ интерпретировали как отражающую влияние "околодефектного" поглощения на д.к.ф.п. стеклообразного SiO_2 , в [33] получена другая величина параметра $E_0 = 8,21$ эВ, где д.к.ф.п. интерпретируется в рамках теории Доу - Редфилда [6] - в качестве основных источников электрических микрополей предположены LO-фононы. Показано [25], что параметр $E_0 = 8,7$ эВ отражает природу д.к.ф.п., стеклообразного SiO_2 , не зависящую от влияния "околодефектного" поглощения. Из вышеприведенного можно выделить четыре основных подхода в интерпретации д.к.ф.п. SiO_2 :

- 1) д.к.ф.п. обусловлен низкоэнергетической частью экситонной полосы с $E_{\text{макс}} = 10,4$ эВ;
- 2) д.к.ф.п. обусловлен непрямыми зон-зонными переходами (экситоны с $E_{\text{макс}} = 10,4$ эВ метастабильны);
- 3) д.к.ф.п. обусловлен слабо разрешенными по правилам отбора прямыми экситонами ($E = 8,4-8,7$ эВ);
- 4) д.к.ф.п. обусловлен прямыми зон-зонными переходами ($E_g = 8,5$ эВ).

В литературных источниках предложены также структурные модели экситонов, обусловливающих д.к.ф.п. SiO_2 . В [35] предполагается существование автолокализованных экситонов на д.к.ф.п. SiO_2 , дырочная часть которых определяется квазимолекулой O_2^- (аналог X_2^- для V_K -типа экситонов в ШТК 2). В [36] экспериментально получена автолокализация эк-

ситонов в SiO_2 , объясняемая авторами [36] на основе разрыва связи Si-O . Формирование д.к.ф.п. в [25,37] представлено как поглощение смешанных экситонных состояний, включающих:

1) резонансный экситон ($E = 10,4$ эВ), представляемый в виде анионного экситона [23], дырочная часть которого определяется $2p_z$ несвязывающими орбиталями кислорода, электронная часть - $3s$ - состояниями кислорода, 2) частично релаксированный экситон ($E \approx 9,5$ эВ) непрямого характера (электронная часть на $3d$ -орбитали кремния, а дырочная часть на связывающей орбитали квазимолекулы O_2^- , 3) автолокализованный экситон в виде разорванной связи Si-O . В [38] предложена другая модель экситонов на к.ф.п. стеклообразного SiO_2 , в которой представлено существование параболических ($E = 8,3$ эВ) и гиперболических экситонов ($E = 10,2$ эВ) в SiO_2 .

Из представленного краткого литературного обзора следует, что природа д.к.ф.п. и низкоэнергетических экситонов в SiO_2 полностью не выяснена. В связи с этим в настоящей работе делается попытка исследовать д.к.ф.п. и природу низкоэнергетических экситонов в SiO_2 с помощью изучения экситон-фононного взаимодействия в SiO_2 .

Постановка цели работы

Целью настоящей работы являлось исследование характера экситон-фононного взаимодействия в SiO_2 и изучение природы низкоэнергетических экситонов, обуславливающих д.к.ф.п. кристаллического и стеклообразного SiO_2 . Решались следующие задачи: определить условия выполнения и величины параметров правила Урбаха в кристаллическом SiO_2 , SiO_2 -Ge и стеклообразном SiO_2 ; с помощью применения теоретических интерпретаций правила Урбаха определить место кристаллического SiO_2 среди других материалов по характеру экситон-фононного взаимодействия и выявить фундаментальные параметры (μ_{e^0} , $m_{e^0}^*$, μ_{e^0}) экситонов в SiO_2 ; исследовать влияние

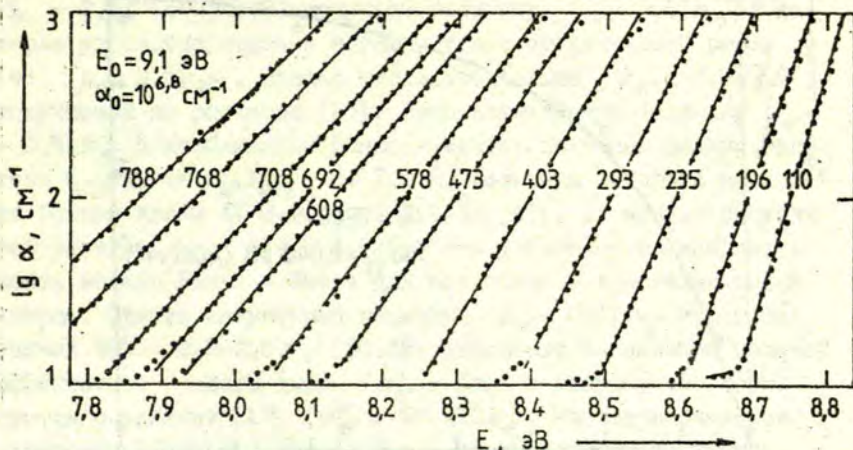
стеклообразного состояния и наличия изоэлектронной примеси Ge на характер экситон-фононного взаимодействия SiO_2 ; определить тип фононов, наиболее эффективно взаимодействующих с экситонами на д.к.ф.п. SiO_2 ; на основе сопоставления литературных данных и полученных результатов по экситон-фононному взаимодействию проанализировать наиболее вероятные структурные модели низкоэнергетических экситонов в SiO_2 .

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Правило Урбаха в кристаллическом SiO_2 , SiO_2 -Ge и стеклообразном SiO_2 .

Кристаллический SiO_2 (кристаллический кварц). Из спектров д.к.ф.п. кристаллического кварца (рис.1), измеренных при разных температурах ($T = 100-800$ К), следует выполнение правила Урбаха (выр.1) с величинами параметров: $E_0 = 9,1$ эВ ($\pm 0,05$ эВ), $\alpha_0 = 10^{6,8}$ см⁻¹. Анализ температурной зависимости крутизны д.к.ф.п. (рис.2) указывает на выполнение в кристаллическом кварце выр.2 с параметрами: $\beta_0 = 0,63$ и $\hbar\omega_{\text{эф}} = 46$ мэВ (370 см⁻¹).

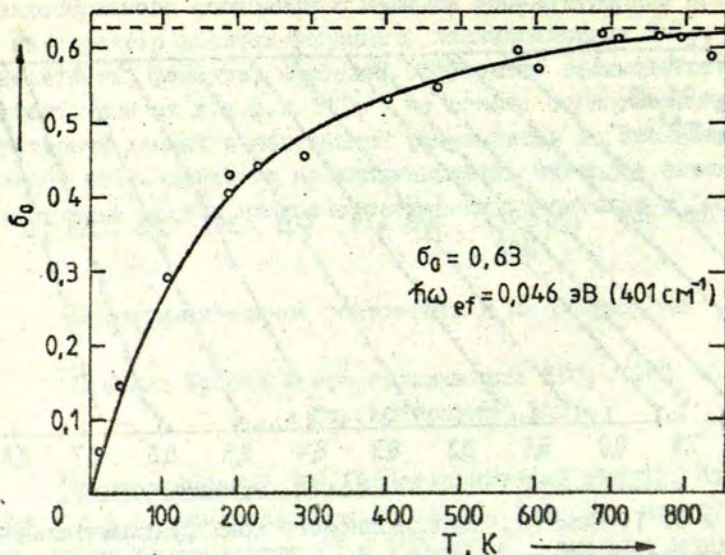
Применяя к кристаллическому кварцу критерии теории Тоядзавы [2,3], получаем следующую информацию о природе д.к.ф.п.: а) отсутствие фононных подзон на д.к.ф.п. при $T = 100$ К (см.рис.1) (схоже как при $T = 4,2$ К в [24]) и величина параметра $\sigma_{\alpha\text{SiO}_2} = 0,63 < 1$ указывают на то, что в кварце, аналогично как в ШК ($\beta_0 \approx 0,7-0,8$), выполняется случай сильного экситон-фононного взаимодействия, обуславливающего наведение "моментально samozахваченных", локализованных экситонов на д.к.ф.п.; б) соотношение $E_0 = 9,1$ эВ $< E_{\text{макс}} = 10,4$ эВ, полученное для кристаллического кварца подтверждает локализованный характер экситонов на д.к.ф.п.; в) следуя [2], в кристаллическом кварце (α -кварц), имеющем пространственную симметрию D_3 -типа, возможно выделение ко-



Р и с. 1. Спектры длинноволнового края фундаментального поглощения кристаллического кварца (бразильского происхождения) при разных температурах;

толщина образца $d = 0,07 \text{ см}$, точки - экспериментальные данные, непрерывные кривые - расчет по выр. I с параметрами $E_0 = 9,1 \text{ эВ}$, $\alpha_0 = 10^{6,8} \text{ см}^{-1}$.

лебательных мод, преобразующихся по неприводимым представлениям типа A_2 и E [39], которые могут создавать деформации кристаллической решетки кварца, способные захватить экситоны на д.к.ф.п. Согласно [39], такими в α -кварце могут являться $I2L0$ -мод и $2TA$ -моды. Величина параметра $\hbar\omega_{эф} = 46 \text{ мэВ}$ (см.рис.2), отражающая энергию эффективных фононов, взаимодействующих с экситонами на д.к.ф.п. SiO_2 , находится в диапазоне энергий LO -фононов в SiO_2 [39], среди которых по энергии наиболее близкие к $\hbar\omega_{эф}$ и соответствующие типу A_2 и E являются моды с $\hbar\omega_{LO} = 45 \text{ мэВ}$ (A_2) и $\hbar\omega_{LO} = 48 \text{ мэВ}$ (E). Энергия акустических TA -фононов в кристаллическом кварце не превышает величины $\hbar\omega_{TA} = 18 \text{ мэВ}$ (на границах зоны Бриллюэна) [40], что существенно меньше $\hbar\omega_{эф}$ и указывает на то, что наиболее эффективное взаимодействие экситонов на д.к.ф.п.



Р и с. 2. Температурная зависимость параметра крутизны края;

точки - экспериментальные данные, непрерывная линия - расчет по выр.2 с параметрами $b_0 = 0,63$, $\hbar\omega_{эф} = 0,046$ эВ.

SiO_2 осуществляется именно с LO-фононами. Последнее отличает кварц от ЛК, в которых эффективное взаимодействие экситонов на д.к.ф.п. происходит именно с акустическими фононами [2]. Найденное в SiO_2 $\hbar\omega_{эф} \approx \hbar\omega_{LO}$ находится в некотором противоречии с положениями теории Толдзава [4], указывающими на то, что в материалах, где значительно различаются эффективные массы электрона и дырки ($m_{e+}^* \gg m_{e-}^*$), например, по данным [26,27] в кристаллическом кварце ($m_{e+}^* \approx 5-10m_{e-}^*$, $m_{e-}^* = 0,3-0,5m_{e-}$), взаимодействие с LO-фононами слабое, основное взаимодействие происходит с TA-фононами. Применяя к кристаллическому кварцу выр.3, упрощенное с помощью выр.2, и вставляя соответствующие величины $\hbar\omega_{эф} \approx \hbar\omega_{LO} = 46$ мэВ, $\epsilon_{ст} = 4,1$ и $\epsilon_0 = 2,7$ [41], $V_0 = 113,09 \text{ \AA}^3$ [42], $a_n = 0,529 \text{ \AA}$,

$b_0 = 0,63$ (см. рис. 2) получаем величину $\mu_{e^0} = 0,51m_{e^-}$, которая удовлетворительно согласуется с предлагаемой ранее в [43] $\mu_{e^0} = 0,5m_{e^-}$, однако несколько больше $\mu_{e^0} = 0,3m_{e^-}$, получаемой из расчетов [26]. Используя данную величину $\mu_{e^0} = 0,51m_{e^-}$ в приближении Ванье - Мотта, получаем радиус экситона $r_{e^0} = \hbar \epsilon_0 / (e^2 \mu_{e^0})_{\text{SiO}_2} = 2,8 \text{ \AA}$, величина которого несколько больше длины Si-O-связи ($= 1,6 \text{ \AA}$) [41], но меньше постоянной решетки $d_{\text{SiO}_2} = 4,9 \text{ \AA}$ [39], что указывает на неприменимость модели Ванье - Мотта для экситонов в кристаллическом кварце. Однако полученная величина $\mu_{e^0} = 0,51m_{e^-}$ при полагаемой $m_{e^+}^* = 0,3-0,5 m_{e^-}$ [26, 43], указывает на наличие большой эффективной массы дырок ($m_{e^+}^* > 5m_{e^-}$) в кварце, что согласуется с данными [27] ($m_{e^+}^* = 5-10m_{e^-}$). Расчет параметров экситонов с помощью применения к кристаллическому кварцу выр. 4, отображающего взаимодействие экситонов с акустическими фононами, которое как показано выше проявляется существенно слабее, чем с LO-фононами, приводит к следующим результатам: вставляя в выр. 4 $b_0 = 0,63$ (см. рис. 2), $C = C_{ii} = C_{jj} = 0,85 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$ [39], $E_d = 10 \text{ эВ}$ (на настоящее время нет точных данных о величине деформационного потенциала в кварце и величина $E_d = 10 \text{ эВ}$ оценивалась из ширины запрещенной зоны и потенциала Маделунга $E_M = 25 \text{ эВ}$ [41]), получаем, что в ожидаемом диапазоне величин эффективной массы экситона $m_{e^0}^* = 5-10m_{e^-}$ [27] параметр α_0^{-1} имеет значения $4,94-8 \text{ \AA}$, близкие к величине постоянной решетки $d_{\text{SiO}_2} = 4,9 \text{ \AA}$, что, согласно [2], схоже, как в ИГК, указывает на то, что локальные деформации, захватывающие экситоны на д.к.ф.п. в кварце, в принципе могут создавать все акустические фононы с длиной волны $\lambda \geq \alpha_0^{-1} d$, что соответствует для случая экситонов типа Френкеля или Ванье - Мотта с сильно различающимися $m_{e^+}^* \gg m_{e^-}^*$. Применение теории Доу - Редфилда [6] к кристаллическому кварцу связано с определенными трудностями, так как в отличие от полупроводников, имеющих экситоны типа Ванье - Мотта с большими радиусами ($r_{e^0} = 15-20 \text{ \AA}$), в кристаллическом кварце величина экситонного радиуса существ-

венно меньше: $r_{e^0} = 2,8 \text{ \AA}$ из вышеприведенных результатов и [43], $r_{e^0} = 5-7 \text{ \AA}$ [37], что определяет значительные энергии связи экситона ($E_{cв} = 1,3 \text{ эВ}$ [43] и $E_{cв} = 2,2 \text{ эВ}$ по [44]) в кварце, требующие больших значений критических электрических микрополей, способных ионизовать экситоны. По данным [9], используя выражение $F_{крит} = \epsilon_{ст} E_{cв} / (4|e|^3)$ ($F_{крит}$ - интенсивность критического поля ионизации, $E_{cв}$ - энергия связи, $\epsilon_{ст} = 4,4$ - статическая диэлектрическая постоянная, e^- - заряд электрона), следует, что при $E_{cв} = 1,3 \text{ эВ}$ [43] $F_{крит} = 8,76 \cdot 10^2 \text{ кВ/см}$, а при $E_{cв} = 2,2 \text{ эВ}$ [44] соответствующая величина ионизационного поля $F_{крит} = 2,944 \cdot 10^3 \text{ кВ/см}$. Определяя величину поля, создаваемого LO-фононами в кристаллическом кварце, в приближении длинных волн [45] из выражения

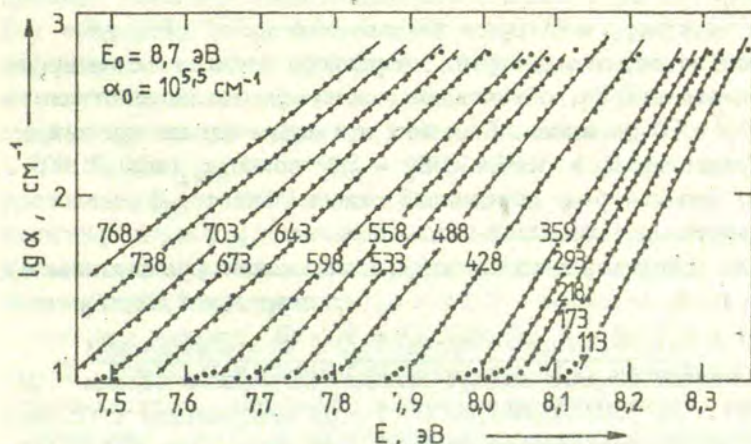
$$F_{L0}^2 = \frac{N_c \hbar \omega_{L0} \{ \exp[\hbar \omega_{L0} / (kT)] - 1 \}^{-1} 4\pi (\epsilon_{ст} - \epsilon_0)}{\epsilon_0 \epsilon_{ст}}$$

(N_c - число LO-фононных мод в 1 см^3 , имеющих энергию $\hbar \omega_{L0} = \hbar \omega_{зф} = 46 \text{ мэВ}$), получаем величину $F_{(L0)}(\text{SiO}_2) = 1,65 \cdot 10^4 \text{ кВ/см}$ лишь несколько меньше, чем $F_{(L0)}(\text{KCl}) = 1,868 \cdot 10^4 \text{ кВ/см}$. $F_{(L0)}(\text{SiO}_2)$ значительно перекрывает вышеприведенную величину $F_{крит}(\text{SiO}_2)$, что указывает на правомерность применения теории Доу - Редфилда [6] к кристаллическому кварцу.

В настоящей работе исследуемые образцы кристаллического кварца имеют незначительное количество заряженных примесей ($\leq 10^{-4} \text{ мас.}\%$) [25] в связи с чем полагалось, что в кристаллическом SiO_2 основная величина поля $F_{L0}(\text{SiO}_2)$, генерируется LO-фононами с $\hbar \omega_{L0} \approx \hbar \omega_{зф} = 46 \text{ мэВ}$ (см. рис. 2), наиболее эффективно взаимодействующими с экситонами (в рамках теории Доу - Редфилда данные фононы создают ионизационные поля для экситонов на д.к.ф.п.). Для кристаллического кварца (см. вып. 5) интенсивность поля F_{L0} при $T = 300 \text{ К}$ и вероятной величине $r_{e^0} = 5 \text{ \AA}$ [37] получается 2099 кВ/см , что по величине одного порядка с F_{L0} в ЦТК ($F_{L0}(\text{KCl}) = 2730 \text{ кВ/см}$, и значительно больше F_{L0} в полупроводниках ($F_{L0}(\text{ZnS}) = 957 \text{ кВ/см}$) [6]. Близость величин электрических микрополей $F_{L0}(\text{SiO}_2) \approx F_{L0}$ (ЦТК) в рамках теории Доу - Редфилда подтверждает схожий

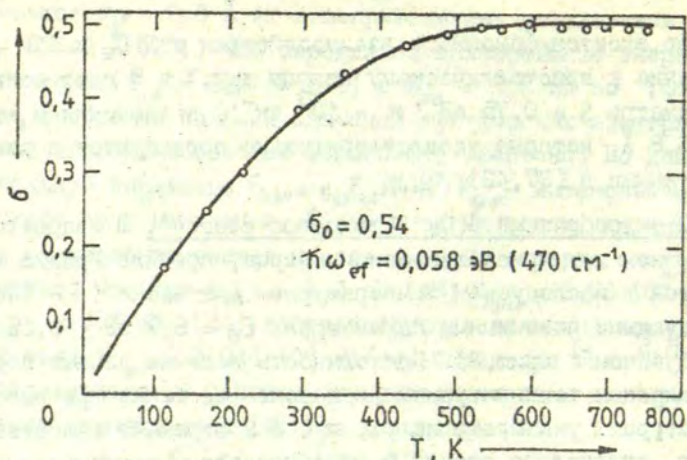
характер экситон-фононного взаимодействия в SiO_2 и ШГК. Применение к кристаллическому кварцу выр. 7 и 8 дают величину параметра $S = 0,75$ эВ ($\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$) и значения $\mu_e^0 = 0,5m_e$, $r_e^0 = 6,8 \text{ \AA}$, которые удовлетворительно согласуются с ранее приведенными в [37, 43].

Стеклообразный SiO_2 (кварцевое стекло). В кварцевом стекле, как и в кристаллическом кварце, правило Урбаха выполняется в исследуемом температурном диапазоне ($T = 100-800 \text{ К}$) со следующими величинами параметров: $E_0 = 8,7$ эВ ($\pm 0,05$ эВ), $\alpha_0 = 10^{5,5} \text{ см}^{-1}$ (рис. 3). Постоянность величин данных параметров в широком температурном диапазоне (особенно при высоких температурах) указывает на то, что они отражают свойства д.к.ф.п. кварцевого стекла и не обусловлены накладыванием примесного поглощения на д.к.ф.п. В кварцевом стекле также реализуется выр. 2 (рис. 4) с параметрами $\delta_0 = 0,54$ и $\hbar\omega_{\text{эф}} = 58$ мэВ (467 см^{-1}). Практическое совпадение по величине $\hbar\omega_{\text{эф}} = 58$ мэВ



Р и с. 3. Спектры длинноволнового края фундаментального поглощения кварцевого стекла (4-й тип) при разных температурах;

толщина образца $d = 0,05$ мм, точки - экспериментальные данные, непрерывные линии - расчет по выр. 1 с параметрами $E_0 = 8,7$ эВ, $\alpha_0 = 10^{5,5} \text{ см}^{-1}$.



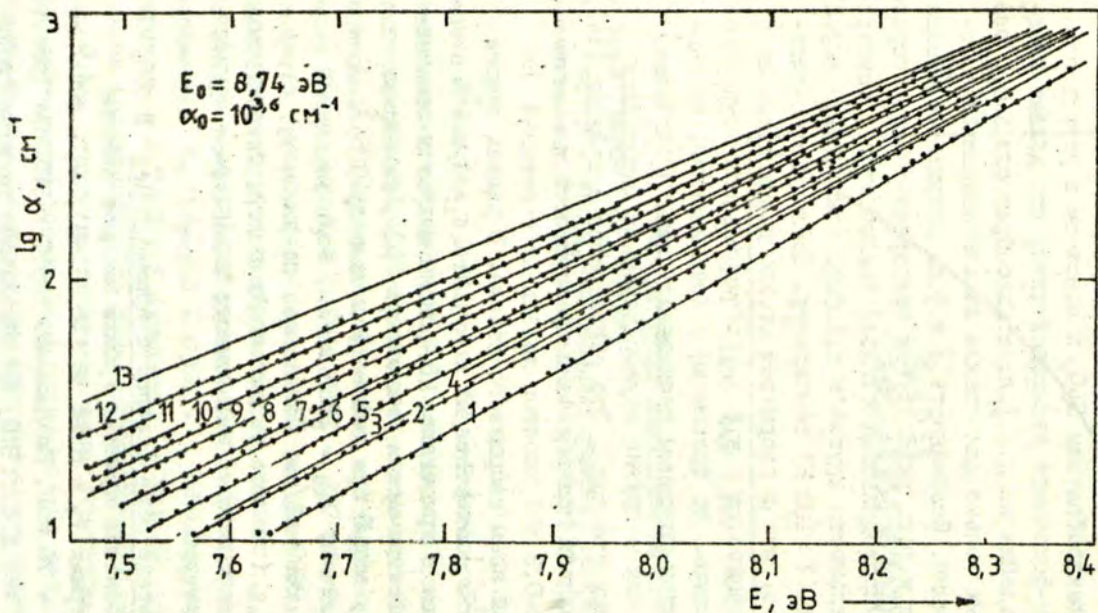
Р и с. 4. Температурная зависимость параметра крутизны края кварцевого стекла;

точки - экспериментальные данные, непрерывная линия - расчет по выр. 2 с параметрами $b_0 = 0,54$, $\hbar\omega_{эф} = 0,058$ эВ.

(467 см^{-1}) с $\hbar\omega_{LO} = (\text{SiO}_2) = 60$ мэВ (495 см^{-1}) [34] явно указывает на то, что д.к.ф.п. кварцевого стекла, как и кристаллического кварца, обусловлен в основном взаимодействием экситонов с LO-фононами. Применяя к кварцевому стеклу критерий Тойдзавы: $b_0 = 0,54 < 1$, $E_0 = 8,7$ эВ $< E_{\text{макс}} = 10,2$ эВ, следует, что д.к.ф.п. обусловлен сильным экситон-фононным взаимодействием, вызывающим наведение на д.к.ф.п. кварцевого стекла локализованных экситонов. Интерпретируя разницы в параметрах b_0 (стекло) = $0,54 < b_0$ (кристалл) = $0,63$, E_0 (стекло) = $8,7$ эВ $< E_0$ (кристалл) = $9,1$ эВ, следует что, согласно положениям [13] для неупорядоченных материалов, в кварцевом стекле неупорядоченности структуры, обуславливают дополнительную локализацию экситонов на д.к.ф.п., что отражается в более сильном экситон-фононном взаимодействии в стекле. Результаты настоящей работы показывают, что локали-

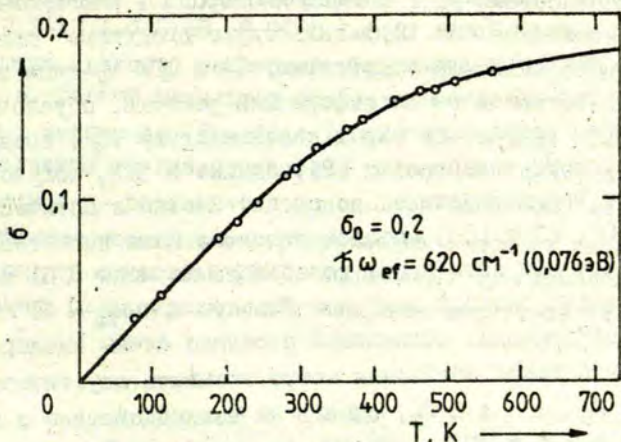
зованные экситоны на д.к.ф.п. образуются как в кристаллическом, так и стеклообразном SiO_2 в основном в результате сильного экситон-фононного взаимодействия, что делает предположения о наведении на д.к.ф.п. стеклообразного SiO_2 "особых", характерных только для стекла локализованных экситонов, маловероятными. Особенность д.к.ф.п. кварцевого стекла по сравнению с д.к.ф.п. ряда других неупорядоченных материалов (напр., полупроводниковых стекол) заключается в температурной чувствительности крутизны д.к.ф.п. (выполнение вып.2) вплоть до низких ($T=100$ К) температур. Последнее, по-видимому, отражает то, что в кварцевом стекле дополнительная локализация экситонов на д.к.ф.п., обусловленная неупорядоченностями структуры, по сравнению с локализацией, вызванной сильным экситон-фононным взаимодействием, значительно менее выражена, чем в других неупорядоченных материалах (полупроводниковых стеклах). Это согласуется с данными [44], о практически гладкой границе зоны проводимости и незначительным ($\Delta E=0,2-0,3$ эВ) хвостом локальных состояний на границе валентной зоны кварцевого стекла. В рамках теории Доу - Редфилда это соответствует тому, что в кварцевом стекле, аналогично как в кристалле, LO-фононы являются основными источниками электрических микрополей [6]. Применение к кварцевому стеклу вып.6 при той же величине $r_{e0} = 5 \text{ \AA}$, $T = 300$ К, дает величину $F_{LO} = 2865$ кВ/см, большую, чем в кристалле, $F_{LO} = 2099$ кВ/см. Последнее, по-видимому, отражает то, что в F_{LO} (стекло) входит часть полей, генерируемых дополнительными источниками нефононного характера - неупорядоченностями структуры.

Кристаллический SiO_2 (кварц) с примесью Ge. В SiO_2 -Ge (10^{-1} мас.%) выполнения правила Урбаха найдено впервые (рис.5) с параметрами $E_0 = 8,74$ эВ ($\pm 0,05$ эВ), $\alpha_0 = 10^{3,6} \text{ см}^{-1}$ и $\sigma_0 = 0,2$, $\hbar\omega_{3\phi} = 76$ мэВ. Выполнение вып.2 в SiO_2 -Ge (рис.6) указывает на то, что д.к.п. SiO_2 -Ge обусловлен экситон-фононным взаимодействием. Согласно [2], различия в параметрах $\sigma_0(\text{SiO}_2\text{-Ge}) 0,2 < \sigma_0(\text{SiO}_2) 0,63$ и $E_0(\text{SiO}_2\text{-Ge}) 8,74$ эВ <



Р и с. 5. Спектры длинноволнового края поглощения кристаллического кварца с примесью германия (10^{-1} мас.%) при разных температурах: I - $T = 79 \text{ K}$; 2 - $T = 113 \text{ K}$; 3 - $T = 190 \text{ K}$; 4 - $T = 217 \text{ K}$; 5 - $T = 248 \text{ K}$; 6 - $T = 273 \text{ K}$; 7 - $T = 299 \text{ K}$; 8 - $T = 323 \text{ K}$; 9 - $T = 366 \text{ K}$; 10 - $T = 380 \text{ K}$; II - $T = 428 \text{ K}$; 12 - $T = 468 \text{ K}$; 13 - $T = 505 \text{ K}$;

Точки - экспериментальные данные, непрерывные линии - расчет по выр. I с параметрами $E_0 = 8,74 \text{ эВ}$, $\alpha = 10^{3,6} \text{ см}^{-1}$.



Р и с. 6. Температурная зависимость параметра крутизны края кристаллического кварца с примесью германия; точки - экспериментальные данные, непрерывные линии - расчет по выр.2 с параметрами $b_0 = 0,2$; $\hbar\omega_{эф} = 0,076$ эВ.

$\langle E_0(\text{SiO}_2) \rangle 9,1$ эВ указывают на то, что экситоны SiO_2 -Ge эффективнее взаимодействуют с фононами, чем экситоны в SiO_2 . Последнее объясняется тем, что в SiO_2 -Ge локализация экситонов на д.к.ф.п., кроме захвата на генерируемых фононами деформациях решетки [14], происходит также на примесях германия. Применяя к SiO_2 -Ge критерии теории Саваи [17], следует, что значительная разница $\Delta E_0 = 9,1 - 8,7 = 0,4$ эВ и $\Delta b_0 = 0,63 - 0,2 = 0,43$ указывает на выполнение в SiO_2 -Ge случая "связанных" экситонов, схоже как в $\text{KCl} - \text{Br}, \text{I}$ [14].

Модели низкоэнергетических экситонов на д.к.ф.п. SiO_2 .
В пользу модели Мотта [35,44], представляющей локализованные экситоны на д.к.ф.п. SiO_2 на базе O_2^- -молекулы (аналог V_K -типа экситонов в ШГК) свидетельствуют: 1) схожесть в поведении д.к.ф.п. и близость параметров правила Урбаха в SiO_2 и ШГК, 2) сильное экситон-фононное взаимодействие на д.к.ф.п. SiO_2 , указывающее, противоположно [23], на "мягкость" кристаллической решетки кварца, в которой фононы могут создавать

локальные деформации, среди которых могут быть обусловленные сближением соседних атомов кислорода в квазимолекулу O_2^- . Против модели Мотта свидетельствуют следующие данные по экситон-фононному взаимодействию: 1) в ШТК V_K -типа экситоны образуются захватом на деформации решетки, обусловленной сближением ионов галогена в квазимолекулу X_2^- , создаваемую акустическими колебаниями [2], однако в SiO_2 получено, что основное взаимодействие происходит именно с оптическими фононами (LO), 2) в [39] методом силового поля валентного типа показано, что оптические колебательные моды (LO) типа A_2, E , имеющие энергию наиболее близкую к $\hbar\omega_{эф} = 46$ мэВ, не создают деформации, сближающей соседние атомы кислорода (возможно, что такие сближения могут вызывать акустические фононы типа A_2, E в SiO_2 , однако их взаимодействие с экситонами на д.к.ф.п. SiO_2 существенно слабее). В стеклообразном SiO_2 ситуация для образования O_2^- квазимолекулы, определяющей дырочную часть локализованных экситонов по модели [44] более благоприятна, так как в стекле имеется статический разброс по величинам валентных углов Si-O-Si, что в определенных местах стекла может требовать значительно меньшего изгиба валентных углов, чем в кристаллическом кварце, для образования O_2^- . В пользу данной модели в стекле свидетельствует также практическое совпадение величин параметра $\hbar\omega_{эф} = 58$ мэВ и энергии фононов $\hbar\omega_{LO} = 60$ мэВ, обуславливающих колебания, связанные с изгибом Si-O-Si-углов [34], которые могут привести в некоторый момент к смыканию соседних атомов кислорода в квазимолекулу O_2^- .

В кристаллическом и стеклообразном SiO_2 имеет место существенная разница между $E_0 = 9,1$ эВ (8,7 эВ) и $E_{\max} = 10,4$ (10,2 эВ), значительно превышающая $|E_{\max} - E_0| < 0,1-0,3$ эВ в других материалах [1]. Последнее, согласно [1],

явно указывает на существование в SiO_2 низкоэнергетических ($E = 9,1 \pm (0,1-0,3)$ эВ, $8,7 \pm (0,1-0,3)$ эВ) экситонов непрямого характера, которые взаимодействуя с фононами формируют д.к.ф.п. Данный результат подтверждает метастабильность резонансных экситонов ($E = 10,4$ ($10,2$) эВ) в SiO_2 [26], не определяющих во взаимодействии с фононами д.к.ф.п. SiO_2 . Получаемое из результатов по экситон-фононному взаимодействию существование низкоэнергетических не прямых экситонов коррелирует с моделью [37], полагающей существование в "частично релаксированных", не прямых экситонов ($E = 9,4$ эВ).

В ы в о д ы

1. В кристаллическом и стеклообразном SiO_2 реализуется сильное экситон-фононное взаимодействие, обуславливающее образование локализованных экситонов на д.к.ф.п. SiO_2 .

2. Наиболее эффективное взаимодействие экситонов на д.к.ф.п. SiO_2 осуществляется с продольными оптическими фононами. Экситоны, взаимодействующие с фононами на д.к.ф.п., отличаются от резонансных экситонов ($E = 10,4$ эВ) и имеют не прямой характер) [$E = 9,1 \pm (0,1-0,3)$ эВ].

3. Неупорядоченность структуры кварцевого стекла (стеклообразного SiO_2) и изоэлектронные примеси германия в SiO_2 вызывают дополнительную локализацию экситонов на д.к.ф.п., приводящую к более эффективному, чем в кристалле SiO_2 , экситон-фононному взаимодействию.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kurik M.V. Urbach Rule. - *Phys.status solidi*, a, 1971, vol.8, p.9.

2. Toyozawa Y. The Urbach Rule and the Exciton-Lattice Interaction. - *Tech.Rep.ISSP. Ser.A.*, 1964, N 1, p.119, (preprint).

3. Sumi H., Toyozawa Y. Urbach - Martienssen Rule and Exciton Trapped Momentarily by Lattice Vibrations. - J.Phys. Soc.Japan, 1971, vol.31, N 2, p.342-357.

4. Toyozawa Y. A Proposed Model for the Explanation of the Urbach Rule. - Progr.Theor.Phys., 1959, vol.22, p.455-457.

5. Segall B. Optical Absorption Edge in CdTe : Theoretical. - Phys.Rev., 1966, vol.150, N 2, p.734.

6. Dow I.D., Redfield D. Toward a Unified Theory of Urbach's Rule and Exponential Absorption Edges. - Phys.Rev. B.; Solid State, 1972, vol.5, N 2, p.549-610.

7. Marple D.T. Optical Absorption Edge in CdTe : Experimental. - Phys.Rev., 1966, vol.150, N 2, p.728.

Е.Нокс Р. Теория экситонов. М., 1966. 219 с.

9. Dow J.D., Redfield D. Electroabsorption in Semiconductors: The Excitonic Absorption Edge. - Phys.Rev. B.: Solid State, 1970, vol.1, N 8, p.3358.

10. Redfield D. Electric Fields of Defects in Solids. - Phys.Rev., 1963, vol.130, p.914-916.

11. Yacobi B.G. et al. Phonon-Generated Microfields and Temperature Dependence of the Absorption Edge in II-VI Compounds. - Phys.Rev.B.: Solid State, 1975, vol.11, N 8, p.2990.

12. Tauc J. Absorption Edge and Internal Electric Fields in Amorphous Semiconductors. - Mater.Res.Bull., 1970, vol.5, p.721.

13. Андреев А. и др. Температурная зависимость края поглощения As_2Se_3 , As_2S_3 в твердом и жидком состояниях. - Физ.твёрд.тела, 1976, т.18, № 1, с.53.

14. Mahr H. Absorption Band Shape and Urbach's Rule of Localized Excitons. - Phys.Rev., 1963, vol.132, p.1880.

15. Baillou I. et al. Optical Absorption Edge in Doped and Undoped ZnSe Crystals. - J.Phys.Chem.Solids, 1980, vol.41, p.295.

16. Shinozuka Y., Toyozawa Y. Self-Trapping in Mixed Crystal-Clustering, Dimensionality, Percolation. - J.Phys. Soc.Japan, 1979, vol.45, N 2, p.505.

17. Sawai T. et al. Theory of the Urbach - Martienssen Rule for Mixed Crystals. - Suppl.Progr.Theor.Phys., 1973, N 53, p.222.

18. Lubchenko A.F., Zushman I.M. Light Absorption by Impurity Centres and Urbach's Rule. - *Phys.status solidi*, 1969, vol.32, p.703.
19. Philip H.R. Optical Transitions in Crystalline and Fused Quartz. - *Solid State Commun.*, 1966, vol.4, p.73.
20. Trukhin A.N. Investigation of the Photoelectric and Photoluminescent Properties of Crystalline Quartz and Vitreous Silica in the Fundamental Absorption Region. - *Phys.status solidi*, 1978, vol.36, p.67.
21. Weinberg Z.A., Rubloff G.W. Exciton Transport in SiO_2 as a Possible Cause of Surface-State Generation in MOS Structures. - *Appl.Phys.Lett.*, 1978, vol.32, N 3, p.184.
22. Platzöder K. Temperature Effects on the Vacuum-Ultraviolet Reflectance of α -Quartz. - *Phys.status solidi*, 1968, vol.29, p.63.
23. Reily N. Temperature Dependence of the Short Wavelength Transmittance Limit of Vacuum Ultraviolet Window Materials - II. - *J.Phys.Chem.Solids*, 1970, vol.31, p.1041.
24. Трухин А.Н., Годманис И.Т. Природа длинноволнового края оптического поглощения кристаллического и стеклообразного кварца. - В кн.: *Физ.хим.стекл.сист.* Рига, 1975, с.55.
25. Трухин А.Н., Боганов А.Г., Годманис И.Т. Фундаментальное поглощение кварцевого стекла и кристалла в коротковолновой УФ-области спектра. - *Физ.и хим.стекла*, 1980, т.6, № 4, с.507.
26. Schlüter M., Chelikowsky J.R. Electron States in α -Quartz. - *Solid State Commun.*, 1977, vol.21, p.381-384.
27. Calabrese E., Fowler W.B. Electronic Energy-Band Structure of α -Quartz. - *Phys.Rev.*, 1978, vol.118, N 6, p.2888.
28. Di Stefano T.H., Eastman D.E. The Band Edge of Amorphous SiO_2 by Photoinjection and Photoconductivity Measurements. - *Solid State Commun.*, 1971, vol.9, p.2259.
29. Weinberg Z.A. et al. Transmission, Photoinductivity and the Experimental Band Gap of Thermally Grown SiO_2 Films. - *Phys.Rev.B: Solid State*, 1979, vol.19, N 6, p.3107.
30. Appleton A., Chiranjivi K. The Absorption and Photoconductivity Spectra of Vitreous SiO_2 . - In: *Mat. 1st Int.Conf.on Phys. SiO_2* . New York, 1978 (preprint).
31. Evans B.D., Stapelbroek M. Fundamental Optical Absorption Edge of a SiO_2 . - *J.Non-Cryst.Solids*, 1980, vol.40, p.626.

32. Powel P.I., Morad M. Optical Absorption and Photoconductivity in Thermally Grown SiO_2 Films. - J.Appl.Phys., 1978, vol.49, N 4, p.2499.

33. Bates C.W. Temperature Dependence of the Absorption Edge of Vitreous Silica. - Appl.Opt., 1976, vol.15, N 12, p.2925.

34. Bell R.J., Dean P. Localization of Phonons in Vitreous Silica and Related Glasses. - In: Mat. 3-rd Int. Conf.on Phys.Non-Cryst.Sol., 1970, Sheffield, p.444.

35. Mott N.F., Stoneham I. The Lifetime of Electrons, Holes and Excitons before Self-Trapping. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1977, vol.10, p.3391.

36. Трухин А.Н., Плаудис А.О. Исследование собственной люминесценции SiO_2 . - Физ.твёрд.тела, 1979, т.21, N 4, с.1109.

37. Trukhin A.N. Study of Excitons in SiO_2 . - Phys. status solidi,b, 1980, vol.98, p.541.

38. Laughlin R.B. Optical Absorption Edge of SiO_2 . - Phys.Rev.B: Solid State, 1980, vol.22, N 6, p.3021.

39. Лазарев А.И., Миргородский А.П., Игнатьев И.С. Колебательные спектры сложных окислов. Л., 1975. 293 с.

40. Elcombe M.M. Some Aspects of the Lattice Dynamics of Quartz. - Proc.Phys.Soc., 1967, N 91, p.947.

41. Pantelides S.T., Harrison W.A. Electronic Structure, Spectra and Properties of 4:2 Coordinated Materials. I. Crystalline and Amorphous SiO_2 and GeO_2 . - Phys.Rev.B: Solid State, 1976, vol.13, N 6, p.2667.

42. Jorgensen J.D. Compression Mechanisms in α -Quartz Structures - SiO_2 and GeO_2 . - J.Appl.Phys., 1978, vol.49, N 11, p.5473.

43. Ruffa A.R. The Valence Bond Approximation in Crystals - Application to an Analysis of the Ultraviolet Spectrum in Quartz. - Phys.status solidi, 1968, vol.29, p.605.

44. Mott N.F. Silicon Dioxide and the Chalcogenide Semiconductors: Similarities and Differences. - Adv.Phys., 1977, vol.26, N 4, p.363.

45. Redfield D. Electric Fields in Crystals. - Trans. New York Acad.Sciences. 1964, vol.26, ser.11, N 5, p.590.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЦЕНТРА НЕМОСТИКОВОГО АТОМА КИСЛОРОДА В СТЕКЛООБРАЗНОЙ ДВУОКСИ КРЕМНИЯ: ЭФФЕКТ ЯНА - ТЕЛЛЕРА

Л.Н.Скуя
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Предложена модель электронной и геометрической структуры центра немостикового атома кислорода в стеклообразной двуокиси кремния. Структура центра определяется динамическим эффектом Яна - Теллера, проявляющимся как образование дополнительной связи O-O между немостиковым атомом кислорода и другим атомом кислорода того же кремнекислородного тетраэдра.

В в е д е н и е

Стеклообразный кремнезем состоит из кремнекислородных тетраэдров, соединенных между собой вершинами через атомы кислорода (так называемые мостиковые атомы кислорода). Немостиковым атомом кислорода называется дефект сетки стекла, представляющий собою одну половину разорванной связи Si-O, т.е. атом кислорода, принадлежащий только одному тетраэдру SiO₄. Такие дефекты образуются вследствие разрыва связи Si-O или при разрыве связей O-H в стеклообразном кремнеземе, содержащем гидроксил [1]. Оптические и парамагнитные свойства этих дефектов рассмотрены в [1,2]. Немостиковый атом кислорода дает сигнал ЭПР с $g_1 = 2,015$, $g_2 = 2,005$, $g_3 = 2,0012$, а также полосы поглощения при 4,75 и 2,0 эВ, в которых возбуждается полоса красной люминесценции при 1,9 эВ. На основе анализа электронной структуры необлученного стекла и с учетом малого стоковского сдвига при возбуждении люминесценции в полосе при 2,0 эВ было предложено [2], что полоса поглощения при 2,0 эВ и полоса люминесценции при 1,9 эВ обусловлены переходами между расщеп-

ленными состояниями $2p$ -характера атома немостикового кислорода. Эта модель хорошо объясняет силы осцилляторов оптических переходов и значения g -фактора, но при этом необъясненными остаются причина расщепления $2p$ -состояний немостикового атома кислорода и низкое значение степени поляризации люминесценции ($P = 12\%$, [2]). В настоящей работе приводится более детальная модель центра, в рамках которой эти свойства объясняются с помощью динамического эффекта Яна - Теллера.

Методика эксперимента и результаты

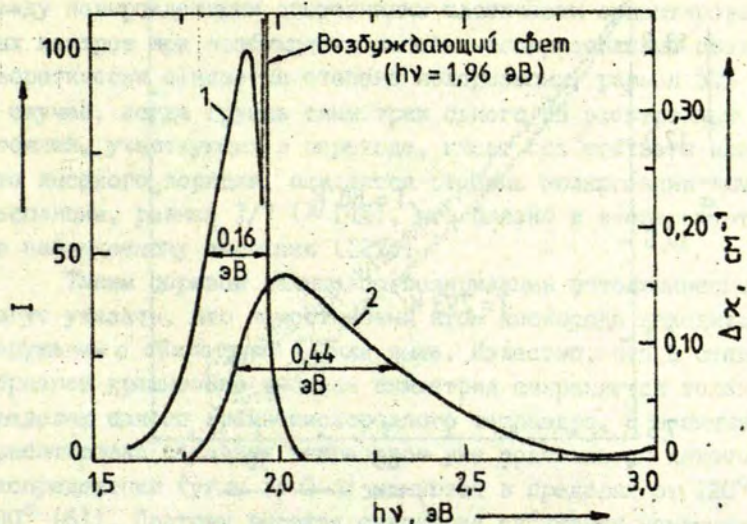
Объектами измерений являлись образцы синтетической стеклообразной двуокиси кремния, облученные потоками нейтронов от 10^{16} до 10^{20} нейтрон/см², и α -кварца, облученные потоком 10^{18} нейтрон/см².

Спектры фотолюминесценции и поглощения мы измеряли с помощью монохроматоров МДР-23 и ВМС-1. Возбуждение люминесценции проводилось гелий-неоновым лазером ($h\nu = 1,96$ эВ). Спектр люминесценции был скорректирован на спектральную чувствительность канала люминесценции. Кинетику затухания люминесценции измеряли однофотонным методом (описание установки приведено в работе [3]).

Спектр люминесценции и длинноволновая полоса поглощения немостикового атома кислорода изображены на рис.1. При понижении температуры до 6 К какой-либо колебательной структуры в спектрах не наблюдается. При понижении температуры от 293 до 80 К максимум полосы люминесценции смещается с 1,91 на 1,89 эВ. Температурная зависимость интенсивности люминесценции приведена на рис.2, кинетика затухания люминесценции - на рис.3.

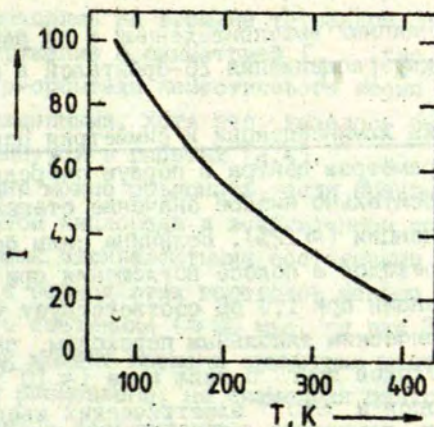
Линии в спектре ЭПР немостикового атома кислорода сильно уширяются и становятся неизмеримыми при температуре выше 80 К*.

* Данные А.В.Шендрика и А.Р.Силина.

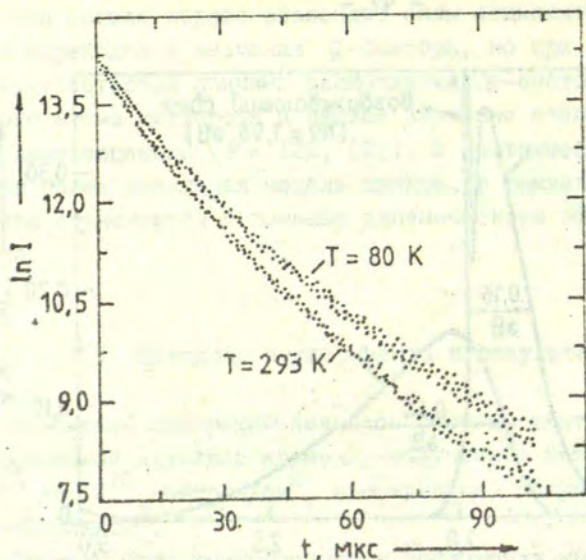


Р и с. 1. Спектр фотолуминесценции (1) и длинноволновая полоса поглощения (2) немостикового атома кислорода.

$T = 293$ К. Образец - синтетический, стеклообразный SiO_2 , облученный потоком 10^{20} нейтрон./см².



Р и с. 2. Температурная зависимость интенсивности луминесценции в полосе при 1,9 эВ. Энергия возбуждения фотонов - 1,96 эВ.



Р и с. 3. Кинетика затухания люминесценции в полосе при 1,9 эВ. Энергия возбуждения фотонов - 2,1 эВ.

Обсуждение

На основе данных вышеприведенных и из работ [1,2,4] рассмотрим причину расщепления $2p$ -орбиталей в немоستيновом атоме кислорода.

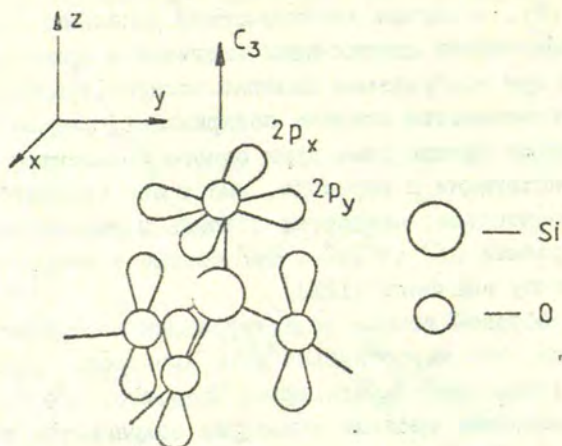
Поляризация люминесценции и симметрия центра. При рассмотрении параметров центра в первую очередь привлекает внимание относительно низкое значение степени поляризации фотолюминесценции ($\approx 12\%$). Величина силы осциллятора ($\approx 10^{-4}$ [4]) переходов в полосе поглощения при 2,0 эВ и в полосе люминесценции при 1,9 эВ соответствует частично запрещенным электрическим дипольным переходам, так как сила осциллятора переходов другого типа ниже ($\approx 10^{-6}$ магнитных дипольных переходов и $\approx 10^{-8}$ электрических квадрупольных

переходов) [5]. В случае электрических дипольных переходов между невырожденными состояниями хаотически ориентированных центров при возбуждении линейно-поляризованным светом теоретически ожидается степень поляризации, равная 50% [5]. В случае, когда группа симметрии одного из электронных состояний, участвующих в переходе, имеет ось третьего или более высокого порядка, ожидается степень поляризации люминесценции, равная $1/7$ ($\approx 14\%$), что близко к экспериментально наблюдаемому значению (12%).

Таким образом данные по поляризации фотолюминесценции могут указать, что немостиновый атом кислорода находится в окружении с симметрией C_{3v} или выше. Известно, что в стеклообразном кремнеземе высокая симметрия сохраняется только в пределах одного кремнекислородного тетраэдра, а взаимная ориентировка соседних тетраэдров уже подчиняется некоторому распределению (углы Si-O-Si меняются в пределах от 120° до 180° [6]). Поэтому высокая симметрия окружения немостинового атома кислорода может иметь место лишь тогда, когда он эффективно взаимодействует исключительно с атомами того же кремнекислородного тетраэдра, которому он принадлежит, а все остальные взаимодействия значительно слабее.

Следовательно, можно ожидать, что немостиновый атом кислорода, находясь на вершине тетраэдра SiO_4 , будет иметь ближайшее окружение с симметрией C_{3v} (рис.4). Однако в таком случае $2p$ -орбитали немостинового атома кислорода остались бы вырожденными, хотя это, казалось бы, противоречит модели, выдвинутой в работах [2,4].

Ситуацию можно объяснить, если предположить, что немостиновый атом кислорода в возбужденном состоянии переходит между тремя эквивалентными состояниями с искаженной симметрией, а период этих переходов меньше времени жизни возбужденного состояния (≈ 20 пс, см.рис.3). Другими словами, в любой момент времени симметрия центра ниже C_{3v} и $2p$ -состояния расщеплены, но симметрия центра, усредненная по времени жизни возбужденного состояния, равна C_{3v} . Далее рассмотрим причины возникновения такой ситуации.

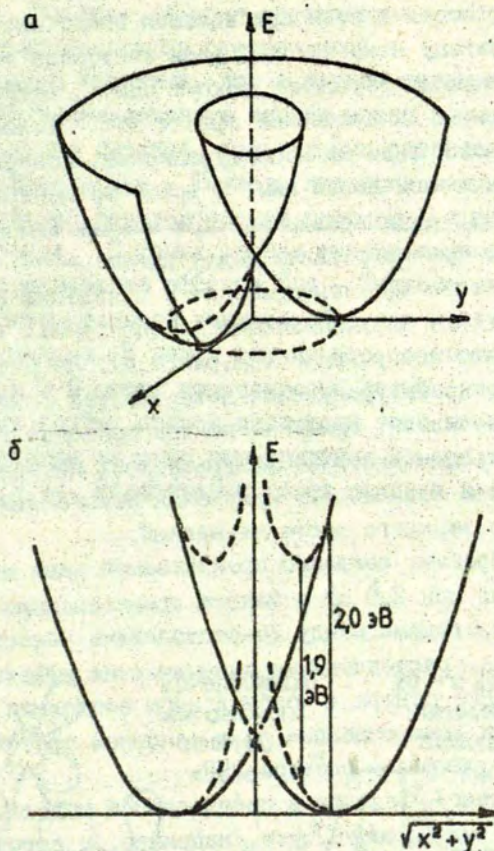


Р и с. 4. Немостиковый атом кислорода на вершине неискаженного тетраэдра SiO_4 .

Б связи условно показаны черточками. Вырожденные нормальные колебания немостикового атома кислорода соответствуют смещениям в направлениях x и y .

Динамический эффект Яна - Теллера и модель электронной структуры центра. Немостиковый атом кислорода на вершине неискаженного тетраэдра SiO_4 изображен на рис.4. В группе симметрии C_{3v} $2p_x$ - и $2p_y$ -орбитали немостикового атома кислорода преобразуются по двумерному неприводимому представлению E -типа. Так же преобразуются и поперечные нормальные колебания немостикового атома кислорода в направлениях x и y . Из теоремы Яна - Теллера [7,8] следует, что при взаимодействии электронных состояний E -типа с колебательными E -модами симметричная конфигурация центра будет неустойчивой и появится искажение, снимающее вырождение и понижающее общую энергию центра.

Конфигурационные поверхности, рассчитанные для случая взаимодействия состояний E -типа с E -модами в первом



Р и с. 5. Конфигурационные поверхности для случая E-E-связи:

а - без учета динамических эффектов (из работы 8);
б - схематический разрез конфигурационных поверхностей для случая динамического эффекта Яна - Теллера (пунктирные кривые соответствуют вкладу псевдоцентробежных взаимодействий).

приближении теории возмущений и с учетом только линейной электрон-фононной связи изображены на рис.5,а*. Конфигурационные поверхности в этом приближении имеют аксиальную симметрию, поэтому немостиковый атом кислорода может вращаться в искаженном состоянии вокруг оси C_3 тетраэдра, т.е. будет наблюдаться динамический эффект Яна - Теллера. В более точном приближении на конфигурационных поверхностях появятся три потенциальные ямы, и вращение центра может стать термически активированным (при низких температурах возможно также туннелирование между ямами).

Динамические эффекты приводят к появлению псевдоцентробежных сил [9] и к дополнительному вкладу $\approx(x^2+y^2)^{-1}$ в конфигурационные поверхности (см.рис.5,а). На рис.5,б изображен разрез конфигурационных поверхностей с учетом псевдоцентробежного члена. Вращение центра приводит к появлению минимума на верхнем листе конфигурационных поверхностей и, следовательно, к возможности излучения кванта люминесценции при переходе с верхнего листа на нижний.

Таким образом, согласно предлагаемой нами модели, полоса поглощения при 2,0 эВ и полоса люминесценции при 1,9 эВ обусловлены переходами между $2p$ -состояниями немостикового атома кислорода, расщепленными динамическим эффектом Яна - Теллера. Вращение центра в возбужденном состоянии приводит к деполяризации люминесценции, а в основном состоянии - к температурному уширению спектра ЭПР.

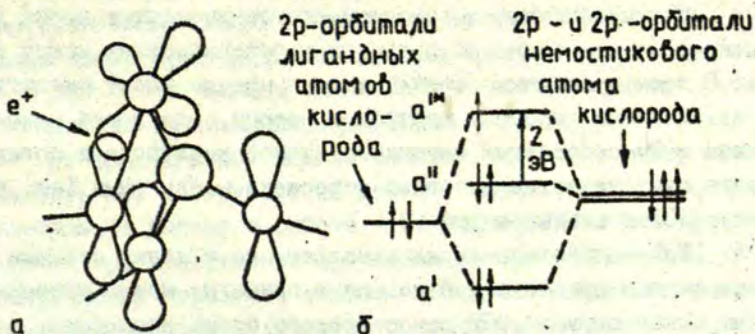
Энергия Яна - Теллера в предлагаемой модели относительно велика, если учесть, что, например, в случае примесных ионов переходных металлов, исследования которых наиболее многочисленны, расщепление обычно не превышает десятых долей электрон-вольт [7]. Однако для дефектов в ковалентных кристаллах наблюдаются энергии Яна - Теллера порядка 1,5 эВ (вакансия в кремнии) и 2,5 эВ (вакансия в

* Подробное введение в теорию эффекта Яна - Теллера и обзор экспериментальных данных имеется в работе [7].

алмазе) [10]. Поэтому энергия расщепления ≈ 2 эВ в нашей модели нам представляется реалистичной.

Необходимо отметить, что в случае сильного эффекта Яна - Теллера вышеизложенную теорию можно применять лишь для качественного анализа, так как она развита в приближении, что искажение Яна - Теллера является малым возмущением.

Образование дополнительной связи O-O с немостиковым атомом кислорода. С точки зрения теории химической связи причиной возникновения эффекта Яна - Теллера является образование дополнительной химической связи между центральным атомом и лигандами. В нашем случае это соответствует образованию связи O-O между немостиковым атомом кислорода и одним из трех других атомов кислорода того же кремнекислородного тетраэдра за счет перекрывания 2p-орбиталей этих атомов (рис.6,а). Образование такой связи в некоторой мере



Р и с. 6. Эффект Яна - Теллера в центре немостикового атома кислорода.

а - схематическое изображение перекрывания 2p-орбиталей при искажении кремнекислородного тетраэдра, б - схема молекулярных орбиталей для образования связи O-O.

аналогично образованию V_K -центров в щелочно-галогидных кристаллах. В работах [11,12] предложено, что образование аналогичной связи O-O происходит при автолокализации дырки в бездефектной двуокиси кремния, энергия связи около 0,4 эВ. Более высокое значение энергии связи O-O между немостиковым атомом кислорода и лигандом (≈ 2 эВ) можно объяснить отсутствием второй связи Si-O у немостикового атома кислорода, препятствующей сближению атомов кислорода в случае бездефектного стекла.

На рис.6,б схематически изображены уровни молекулярных орбиталей для образования связи O-O (группа симметрии C_s). a' и a'' обозначены связывающие и разрыхляющие орбитали связи O-O, a'' - неподеленная пара 2p-электронов немостикового атома кислорода ($2p_x$ на рис.6,а). Ее энергия должна несколько повышаться при искажении центра за счет кулоновского междуэлектронного отталкивания. Поглощение в полосе при 2,0 эВ тогда происходит при переходе $a'' \rightarrow a'''$, что соответствует переходу дырки с основного состояния, где она частично локализована также и на лигандном атоме кислорода, в состояние, полностью локализованное на немостиковом атоме кислорода.

Таким образом, в основном состоянии центра дырка частично делокализована на лигандах и перескакивает между ними. В этом отношении предлагаемая модель имеет сходство с алюминиевым дырочным центром в кварце, где дырка находится в 2p-состояниях лигандных атомов кислорода и совершает термически активированные перескоки между ними (см. работу [13] и ссылки в ней).

Взаимодействие дырки одновременно с двумя атомами кислорода в предлагаемой модели в принципе можно проверить измерением сигнала ЭПР немостикового атома кислорода в образце, обогащенном изотопом ^{17}O .

Влияние окружения центра на люминесценцию. Критическим условием в предлагаемой модели является взаимодействие немостикового атома кислорода только с одним тетраэдром SiO_4 и отсутствие других заметных низкосимметричных воз-

мущений. В противном случае динамические эффекты будут отсутствовать, а вместе с ними - и люминесценция центра. Это требует достаточного удаления атомов других тетраэдров SiO_4 , т.е. больших размеров междоузлий.

Мы полагаем, что это условие в стеклообразном SiO_2 может выполняться в силу следующих соображений:

а) даже в кристаллической структуре (α -кварце) имеются относительно большие междоузельные пространства. Можно подсчитать, что свободный объем между тетраэдрами SiO_4 составляет около 70% общего объема;

б) плотность стеклообразного кремнезема ($\approx 2,20 \text{ г/см}^3$) меньше плотности α -кварца ($\approx 2,65 \text{ г/см}^3$), что достигается за счет увеличения среднего размера междоузлий;

в) размер междоузлий в стеклообразном кремнеземе имеет разброс и может достигать 4 \AA [14].

Если предлагаемая модель верна, то переход в стеклообразное состояние приводит к образованию больших междоузельных пустот, так как центры красной люминесценции практически не образуются в кристаллах кварца: согласно нашим измерениям при дозе облучения 10^{18} нейтрон / см^2 интенсивность полосы фотолюминесценции при 1,9 эВ в стекле по сравнению с интенсивностью в кристалле по крайней мере на два порядка выше. Красная люминесценция кристаллов появляется только при более высоких дозах нейтронного облучения, когда начинается аморфизация кристалла.

Из предлагаемой модели следует, что этот центр можно наблюдать как поверхностный дефект. Мы полагаем, что экспериментальные данные в работе [15] подтверждают это предположение: при возбуждении аргоновым лазером ($h\nu = 2,41 \text{ эВ}$) необлученного пористого стекла наблюдается полоса люминесценции поверхностных дефектов с максимумом около 1,92 эВ.

Если предполагать, что тушение люминесценции обусловлено влиянием низкосимметричного окружения центра немостикового атома кислорода, то, учитывая распределение в размерах междоузлий в стекле [14], можно ожидать существование

рас, распределения энергий термической активации тушения люминесценции. Действительно, неэкспоненциальность кинетики затухания люминесценции (см. рис.3) можно объяснить существованием такого распределения. Неэкспоненциальность кинетики можно было бы объяснить также и распределением вероятностей излучательного перехода, но в этом случае нельзя объяснить слабую температурную зависимость кинетики затухания одновременно с сильной температурной зависимостью стационарной люминесценции (см. рис.2 и рис.3).

Возможная модель центра немостикового атома кислорода в щелочно-силикатном стекле. Предложенная здесь модель может быть использована также и для объяснения свойств центров немостикового атома кислорода в силикатных стеклах (так называемого HC_1 -центра [16]). Предполагается, что HC_1 -центр образуется при захвате дырки на комплексе $\equiv Si - O^- Na^+$ с последующим уходом иона Na^+ [16]. От центра немостикового атома кислорода в чистом стеклообразном кремнеземе HC_1 -центр отличается присутствием щелочного иона на соседнем тетраэдре SiO_4 . Оба центра имеют ряд сходных характеристик: полоса поглощения HC_1 -центра также находится при 2,0 эВ [17], оба центра имеют относительно высокую стабильность к оптическому или термическому обесцвечиванию, сигнал ЭПР обоих центров находится в одном районе значений g-факторов. Расщепление 2p-орбиталей HC_1 -центра объяснялось [16] влиянием низкосимметричного поля щелочного иона, находящегося на соседнем тетраэдре. Но, несмотря на это, центры резко отличаются: у HC_1 -центра полностью отсутствует полоса люминесценции при 1,91 эВ.

Мы предлагаем следующее объяснение такой ситуации. Расщепление 2p-орбиталей немостикового атома кислорода в щелочно-силикатном стекле в основном также происходит из-за образования рассмотренной выше связи O-O. Роль щелочного иона на соседнем тетраэдре заключается в том, что его поле снижает симметрию конфигурационных поверхностей и препятствует вращению центра. Поэтому минимум на верхнем листе конфигурационной поверхности (см. рис.5,6) отсутствует и

люминесценция является полностью потушенной. В пользу предложенного объяснения говорит и тот факт, что в сигнале ЭПР NC_1 -центра динамических эффектов не наблюдается [18]. Кроме того, в спектре ЭПР NC_1 -центра образца, обогащенного изотопом ^{17}O [19], наблюдаются линии сверхтонкого взаимодействия, которые, по мнению автора работы [19], могут указать на взаимодействие неспаренного спина одновременно с двумя неэквивалентными атомами кислорода. Это согласуется с предлагаемой здесь моделью.

Автор благодарит А. Яунберга и С. Зазубович за консультации, И. Яэка и В. Грунина за критические замечания и А. Силяна за плодотворные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Силяна А.Р., Скуя Л.Н., Шендрик А.В. Радиационные собственные дефекты в стеклообразном кремнеземе: немостиковый кислород. - Физ. и хим. стекла, 1978, т.4, № 4, с.405-410.

2. Skuja L.N., Silin A.R. Optical Properties and Energetic Structure of Non-bridging Oxygen Centers in Vitreous SiO_2 . Phys. status solidi, a, 1979, vol.56, p.K11-K13.

Скуя Л.Н., Трухин А.Н. Исследование кинетики затухания люминесценции однофотонным методом с применением ЭВМ для сбора данных. - В кн.: Кибернетизация научного эксперимента. Рига, 1981, с.102-108.

4. Скуя Л.Н. Свойства центров немостикового атома кислорода в стеклообразном кремнеземе. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1980, с.70-78.

Б. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М., 1959. 288 с.

6. Порай-Кошиц Е.А. О структуре однокомпонентных стекол. - Физ. и хим. стекла, 1977, т.3, № 4, с.292-305.

7. Sturge M.D. The Jahn - Teller Effect in Solids. - In: Advances in solid state physics, vol.20, p.91-211, Ed. by F.Seitz et.al., Academic Press, New York, 1967.

8. Стоунхем А.М. Теория дефектов в твердых телах. М., 1978, т.1. 569 с.
9. Slonczewski J.C. Theory of the Dynamic Jahn - Teller Effect. - Phys.Rev., 1963, vol.131, N 4, p.1596-1610.
10. Стоунхем А.М. Теория дефектов в твердых телах. М., 1978, т.2. 357 с.
11. Mott N.F., Stoneham A.M. The Lifetime of Electrons, Holes and Excitons Before Self-Trapping. - J.Phys.,C, 1977, vol.10, p.3391-3398.
12. Mott N.F. Electronic Properties of Vitreous Silicon Dioxide. - In: Physics of SiO₂ and its Interfaces. Ed. by S.T.Pantelides, Pergamon Press. Oxford 1978, p.1-13.
13. Koumvakalis N. Defects in Crystalline SiO₂: Optical Absorption of the Aluminium Associated Hole Center. - J.Appl.Phys., 1980, vol.51, N 10, p.5528-5532.
14. Shackelford J.P., Masaryk J.S. The Interstitial Structure of Vitreous Silica. - J.Non-Cryst.Solids, 1978, vol.30, N 2, p.127-135.
15. Murray C.A., Greytak T.S. Intrinsic Surface Phonons in Amorphous Silica. - Phys.Rev.,B, 1979, vol.20, N 8, p.3368-3387.
16. Griscom D.L. Defects in Amorphous Insulators. - J.Non-Cryst.Solids, 1979, vol.31, p.241- .
17. Mackey J.H., Smith H.L., Halperin A. Optical Studies in X-Irradiated High Purity Sodium Silicate Glasses. - J.Phys.Chem.Solids, 1966, vol.27, p.1759-1772.
18. Замотринская Е.А., Торгашинова Л.А., Ануфриенко В.Ф. О природе "дырочных" центров в облученных щелочно-силикатных стеклах. - Изв.АН СССР. Неорганические материалы, 1972, т.8, № 6, с.1136-1140.
19. Griscom D.L. Electron Spin Resonance in Glasses. - J.Non-Cryst.Solids, 1980, vol.40, p.211-272.

Статья поступила 5 июля 1981 года.

СОБСТВЕННЫЕ И РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В СТЕКЛООБРАЗНОМ
КРЕМНЕЗЕМЕ, ЛЕГИРОВАННОМ ГЕРМАНИЕМ

О.Х.Билан *, И.Г.Черенда *, А.В.Шендрик

* Институт физики Академии наук Белорусской ССР
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

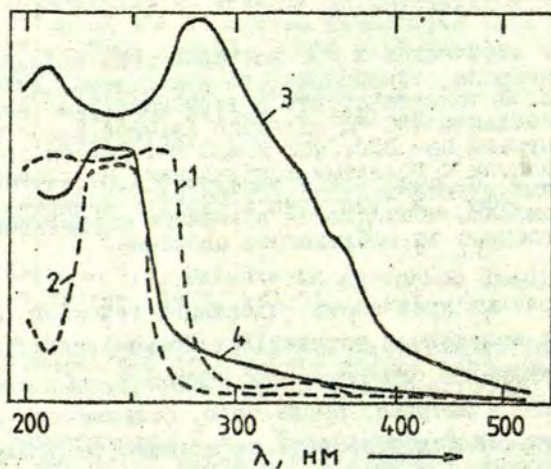
Методами оптической и ЭПР-спектроскопии исследованы особо чистые образцы стеклообразного кремнезема, легированного германием. Установлено, что в этом материале полоса люминесценции в области 400 нм является сложной и состоит из полос с максимумами при 392, 402 и 435 нм. Полосы люминесценции сопоставлены с полосами возбуждения. На основе сопоставления данных оптической спектроскопии с данными, полученными методом ЭПР, обсуждаются возможные структурные дефекты, ответственные за наблюдаемое свечение.

Стеклообразный кремнезем, содержащий германий, широко используется в волоконной оптике [1]. Представляет интерес исследование дефектов, присущих как исходной, так и облученной стеклообразной матрице. Кроме того, большинство кварцевых стекол содержит неконтролируемые количества примеси германия [2], что приводит к изменению их оптических характеристик. Поэтому исследование системы $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2$ актуально и с точки зрения изучения, и интерпретации природы примесных дефектов, характерных для промышленных кварцевых стекол.

В качестве объекта исследования был взят особо чистый стеклообразный кремнезем, наплавленный парафазным способом. Содержание германия по данным нейтронно-активационного анализа составляло 0,195 мас.%, концентрация примесей других элементов не превышала 10^{-6} мас.%. Мы исследовали два типа образцов. Образец № 1 был изготовлен из поверхностной части наплавленной заготовки стекла, образец № 2 - из центральной части. Спектры поглощения регистрировали спектрофотометром

SP-800 "Unicum", спектры возбуждения и люминесценции - спектрофлуориметром "Fica-55", которым обеспечивалась автоматическая коррекция спектра на спектральную чувствительность регистрирующего устройства; спектры ЭПР снимали радиоспектрометром трехсантиметрового диапазона ER-9. Образцы облучали с помощью γ -установки с кобальтовым зарядом до дозы 10^7 рад (мощность дозы составляла 300 рад/с).

В спектрах поглощения обоих необлученных образцов зарегистрирована интенсивная широкая полоса в области 240 нм; кроме того, в спектре образца № 1 можно выделить полосу при 335 нм, отсутствующую в спектре образца № 2 (рис.1). При



Р и с. 1. Спектры поглощения образцов стеклообразного кремнезема, легированного германием.

Кривые 1,3 - образец № 1, кривые 2,4 - образец № 2 (1,2 - исходные образцы, 3,4 - после гамма-облучения).

возбуждению светом с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 242$ нм наблюдаются полосы люминесценции при 294 и 392 нм. Если длину волны возбуждающего света ($\lambda_{\text{возб}} = 245-260$ нм) увеличить, то регистрируется люминесценция при 294 и 402 нм; максимальная

величина интенсивности коротковолнового свечения (294 нм) регистрируется при $\lambda_{\text{возб}} = 258$ нм. Сдвиг максимума длинноволновой полосы люминесценции при 390 до 398 нм начинает проявляться при $\lambda_{\text{возб}} = 248$ нм. Фотолюминесценция при 392 нм, но не при 398 нм, наблюдается при ее возбуждении в области полосы поглощения при 335 нм. В обоих образцах нами обнаружено свечение при 435 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 285$ нм).

В результате гамма-облучения образцов при 300 К возрастает поглощение в области длин волны $\lambda \geq 250$ нм, при этом в спектре образца № 1 четко проявляются полосы поглощения при 215 и 280 нм и перегибы при 335 и 350 нм; эффект гамма-облучения образца № 2 существенно слабее (см. рис. 1). Характерно, что в облученных образцах по сравнению с необлученными образцами наблюдается уменьшение интенсивности полос люминесценции.

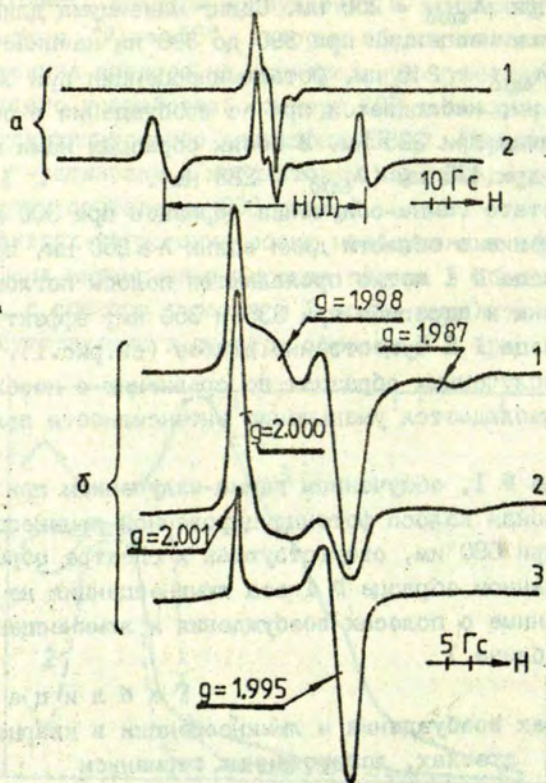
В образце № 1, облученном гамма-излучением при 300 К, обнаружена широкая полоса фотоиндуцированной люминесценции с максимумом при 680 нм, отсутствующая в спектре образца № 2. В необлученном образце № 1 эта люминесценция не регистрируется. (Данные о полосах возбуждения и люминесценции приведены в таблице.)

Т а б л и ц а

Данные о полосах возбуждения и люминесценции в кварцевых стеклах, легированных германием

Образец № 1		Образец № 2	
полоса возбужд., нм	полоса люминесценции, нм	полоса возбужд., нм	полоса люминесценции, нм
242	392	242	392
332	392	332	392
258	402	258	402
258	294	258	294
270	435	270	435
380 *	680 *		

* Регистрируется только в образце, облученном гамма-излучением.



Р и с. 2. Спектры ЭПР, образцов стеклообразного кремнезема, легированного германием, облученных при 300 К гамма-излучением:

1 - образец № 1; 2 - образец № 2; 3 - получен после прогрева образца № 2 при 400 С.

Спектры ЭПР образцов, облученных гамма-излучением при 300 К, приведены на рис.2, а. В центральной части спектров ЭПР (рис.2, б) показан сигнал, представляющий суперпозицию линий парамагнитного поглощения от нескольких типов центров:

узкой линии ($\Delta H = 1,3$ Гс) с $g = 2,000$, линии с $g = 1,998$ ($\Delta H = 5$ Гс) и линии, характерной для хаотически ориентированных центров аксиальной симметрии с параметрами $g_{||} = 2,001$ и $g_{\perp} = 1,995$ ($\Delta H = 11$ Гс). Последний сигнал удается легко выделить в результате нагрева облученных образцов до 400°C , когда исчезают сигналы с $g = 1,998$ и $g = 2,000$. Кроме того, зарегистрирован сигнал с $g = 1,37$ ($\Delta H = 8$ Гс). В спектрах ЭПР образца № 2 наблюдается дублет линий N(II) [3], обусловленный присутствием в сетке стеклообразного кремнезема нестабильных гидроксильных групп; в спектре образца № 1 этот дублет не регистрируется. Очевидно, из-за присутствия водорода образец № 2 имеет высокую радиационно-оптическую устойчивость.

Отличие спектроскопических характеристик образцов № 1 и № 2, содержащих германий в одинаковой концентрации, вызвано, на наш взгляд, возможностью присутствия германия в стеклообразном кремнеземе в двух различных формах: в двух- и четырехвалентном состояниях. В том случае, когда значительное количество германия будет входить в сетку стеклообразного кремнезема в двухвалентной форме (GeO), то будет создаваться заметный дефицит кислорода по отношению к стехиометрическому составу $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$. В связи с этим в сетке таких стекол вполне могут реализоваться группировки вида $\equiv\text{Si-Si}\equiv$, $\equiv\text{Si-Ge}\equiv$, $\equiv\text{Ge-Ge}\equiv$. Влияние окислительно-восстановительных условий синтеза щелочно-германатных и кварцевых стекол на их спектры ЭПР и люминесценцию уже отмечалось [5 и 6].

На наш взгляд, полоса возбуждения при 242 нм (люминесценция при 392 нм) обусловлена группировкой $\equiv\text{Ge-Ge}\equiv$. Основанием для подобного вывода служит присутствие аналогичной полосы поглощения в двуокиси германия гексагональной структуры [7]. С этой полосой связаны E'_{Ge} -центры, обуславливающие в спектрах ЭПР сигнал с $g_{||} = 2,001$ и $g_{\perp} = 1,995$ и при облучении образующиеся путем разрушения связи $\equiv\text{Ge-Ge}\equiv$, энергия которой составляет примерно 2 эВ. Связь может легко разрушаться вследствие УФ-радиации и термической обра-

ботки [8]. В последнем случае наблюдали образование тех же E'_{Ge} -центров, что и при облучении. На связь E'_{Ge} -центров с группировкой $\equiv Ge-Ge \equiv$ указывает и тот факт, что такие центры были зарегистрированы в кристаллической гексагональной (структура α -кварца), но не наблюдались в рутилоподобной структуре [7].

Полоса возбуждения при 258 нм, обуславливающая люминесценцию при 402 нм, связана, видимо, с дефектами вида $\equiv Si-Ge \equiv$. Полоса возбуждения при 258 нм (полоса люминесценции при 294 нм) обусловлена, возможно, дефектами типа $\equiv Si-Si \equiv$. Правильность такой интерпретации доказывается также результатами из работы [9]. Противоречивость многих экспериментальных данных по спектрам люминесценции кварцевых стекол вызвана близостью расположения ряда УФ-полос возбуждения, так что при достаточно широкой полосе возбуждающего света могут регистрироваться несколько близко расположенных полос люминесценции. Достаточно сказать, что полоса возбуждения при 258 нм ($\Delta\lambda_{рег} = \Delta\lambda_{возб} = 2$ нм) имеет плавный спад в коротковолновую область, перекрывающий на высоте полосы $h = 1/3h_{max}$ область 240 нм. Полоса люминесценции, примерно, при 400 нм также является сложной (392, 408 и 435 нм), и поэтому в зависимости от преобладания определенного вида дефектов могут регистрироваться полосы свечения с различными максимумами. К тому же при анализе полученных данных необходимо учитывать близость спектроскопического проявления молекул окислов германия и кремния, которое может быть еще более трудно различимо в твердой фазе [2].

Нами обнаружена полоса возбуждения при 332 нм, связанная с люминесценцией при 392 нм. Интенсивность этой люминесценции выше в образце №1 по сравнению с интенсивностью свечения в образце №2. По данным [10], полоса возбуждения при 332 нм в кварцевых стеклах с дефицитом кислорода не проявляется. Эта полоса может служить критерием присутствия германия в образцах стеклообразного кремнезема. В исходных образцах, легированных германием, нами зарегистрирована полоса люминесценции при 435 нм (полоса возбуждения при 270 нм).

Интенсивность ее существенно выше в образце № I по сравнению с интенсивностью свечения в образце № 2. Вероятно, эта полоса связана с двухвалентным германием. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что в стеклообразном кремнеземе, синтезированном в восстановительных условиях при повышении температуры отжига отразцов наблюдали [6] увеличение интенсивности люминесценции при 396 нм с появлением перегиба в области 436 нм. При дальнейшем повышении температуры отжига наблюдалось уменьшение интенсивности этой люминесценции. В стеклах, наплавленных в окислительных условиях, интенсивность люминесценции при 396 нм лишь уменьшалась и не наблюдался длинноволновый перегиб.

В спектре ЭПР образца № I, облученного при 300 К гамма-излучением, регистрируется сигнал с $g = 1,998$, в спектре люминесценции - широкая полоса при 680 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм). Для образца № 2 аналогичные эффекты не обнаружены, однако в спектре ЭПР зарегистрирован дублет линий H(II) и интенсивный сигнал с линиями в области $g = 2,000$. На наш взгляд, линии парамагнитного поглощения около $g = 2,000$ связаны с центрами на немостиковом атоме кислорода в германиево-кислородных тетраэдрах вида $\equiv\text{Ge}-\text{O}^{\cdot}$. В случае присутствия в сетке стекол водорода образуются центры типа $\equiv\text{Ge}-\text{O}^{\cdot}\text{H}$, обуславливающие появление в спектрах ЭПР дублета линий H(II). Эффективность образования центров вида $\equiv\text{Ge}-\text{O}^{\cdot}$ (сигнал с $g = 2,000$) возрастает, если облучение образцов обоих типов проводить при 77 К.

В ы в о д ы

I. Установлено, что в стеклообразном кремнеземе, легированном германием, полоса люминесценции в области 400 нм является сложной и состоит из полос с максимумами при 392, 402 и 435 нм. Каждой полосе люминесценции сопоставлены полосы возбуждения.

2. Анализ спектров ЭПР облученных образцов стеклообразного кремнезема показывает, что дублет линий сверхтонкой структуры с расщеплением 120 Гс обусловлен центрами типа $\equiv\text{Ge}-\text{O}^{\cdot}\text{H}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Капани Н.С. Волоконная оптика. М., 1960. 464 с.

2. Бюргановская Г.В., Варгин В.В., Лeko Н.А., Орлов М. Действие излучений на неорганические стекла. М., 1968. 244 с.

3. Cerenda N.G., Shendrik A.V., Yudin D.M. Hyperfine Interactions in High-Silicate and Quartz Glasses. - Phys. status solidi, b, 1975, vol.69, p.687-698.

4. Griskom D.L. ESR Studies of Radiation Damage and Structure in Oxide Glasses not Containing Transition Group Ions. - J.Non-Cryst.Solids, 1973/74, vol.13, p.251-281.

5. Галант Е.И., Галимов Д.Г., Карапетян Г.О. и др. Комплексное исследование натриевогерманатных стекол, активированных неодимом. - Ж.прикл.спектроскопии, 1969, т.10, вып.1, с.56-63.

6. Garino-Ganina V. Luminescence a courte et longue duree dans la silice vitreuse. - Compt.Rend., 1954, vol.239, p.875-877.

7. Weeks R.A., Purcell T. Electron Spin Resonance and Optical Absorption in GeO_2 . - J.Chem.Phys., 1965, vol.43, p.483-491.

8. Garlick G.F.J., Nichols J.E., Ozer A.M. Electron Spin Resonance of Electron Irradiated Germanium Dioxide. - J.Phys.C; Solid State Phys., 1971, vol.4, p.2230-2239.

9. Трухин А.Н., Боганов А.Г., Праулиньш А.М. К вопросу о природе центров люминесценции (396 и 280 нм) в кварцевом стекле. - Физ.и хим.стекла, 1979, т.5, № 3, с.346-351.

10. Боганов А.Г., Вахидов Ш.А., Каримов Р. и др. Характеристики кварцевого стекла с дефицитом кислорода при больших дозах γ -облучения. - В кн.: Радиационные явления в широкозонных оптических материалах. Ташкент, 1979, с.26.

Статья поступила 26 мая 1981 года.

МОДИФИКАЦИИ ЦЕНТРА МЕДИ В КВАРЦЕ

А.М.Праулиньш, А.В.Шендрик
 НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Методами оптической и ЭПР-спектроскопии исследованы образцы кристаллического кварца, легированного медью методом электротермодиффузии. Показано, что в процессе облучения образцов рентгеновским излучением при 77 К происходит образование парамагнитных Cu^0 - и Cu^{2+} -центров. Полосы индуцированного поглощения с максимумами в районе энергий 3,2 и 4,2 эВ соответствуют двум различным модификациям Cu^0 -центра.

В в е д е н и е

Интерес к изучению центров меди в SiO_2 появился в начале шестидесятых годов. Тогда впервые было показано, что SiO_2 можно легировать медью методом высокотемпературного электролиза [1,2,3]. Предполагалось, что в процессе электролиза происходит эстафетное замещение ионов щелочных металлов ионами меди. При этом Cu^+ -центр дает характерные полосы люминесценции с максимумами при 2,4 эВ в стеклообразном кремнеземе [4] и при 3,4 эВ в кристаллическом кварце [5]. В необлученных образцах не наблюдается сигналов парамагнитного поглощения, что свидетельствует о том, что в процессе высокотемпературного электролиза медь в виде Cu^+ входит и в кристаллический кварц, и в стеклообразный кремнезем.

Авторами работ [4,5] впервые были изучены оптические свойства центров меди в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Показано, что облучение кристаллического кварца рентгеновским излучением при температурах жидкого азота наводит полосы индуцированного поглощения с энергиями в максимумах полос 3,1 и 4,1 эВ [7], а в спектрах ЭПР наблюдаются сигнала

лы от Cu° и Cu^{++} [8]. Полоса индуцированного поглощения с энергией 4,1 эВ соответствует Cu° -центру, а с энергией 3,1 эВ - Cu^{++} -центру [7].

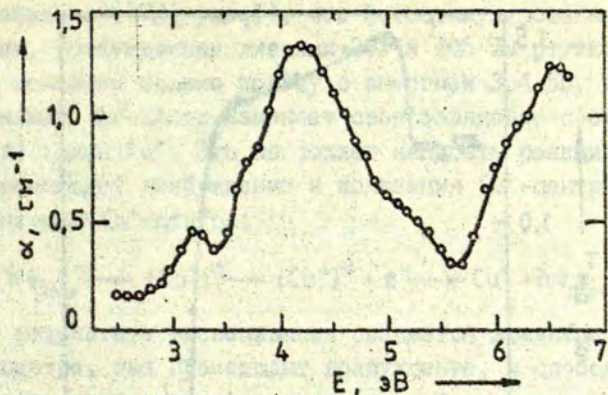
Задачей наших исследований явилось изучение модификаций Cu° -центров в кварце путем сравнения температурных зависимостей сигналов ЭПР и полос наведенного поглощения.

Методика эксперимента

Мы исследовали образцы кристаллического кварца, легированные ионами меди методом электродиффузии. Облучение образцов проводилось рентгеновской установкой УРС-55А (50 кВ, 20 мА) в течение часа при температуре жидкого азота. Сигналы ЭПР и их температурные зависимости снимались радиоспектрометрами РЭ-1301 и РЭ-1306. Спектры наведенного поглощения измеряли с помощью установки, состоящей из монохроматора ВМС-1, азотного вакуумного криостата, рентгеновского аппарата УРС-60. Интенсивность света регистрировали фотоэлектронным множителем ФЭУ-71 с интегрирующим цифровым вольтметром "Solartron-Schlumb". Измерение спектров управлялось от ЭВМ "Днепр-1". Температура образцов регулировалась от 80 до 400 К.

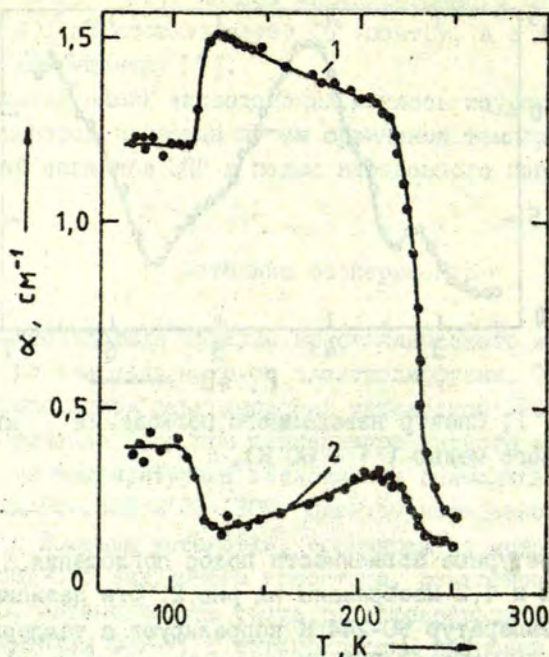
Результаты и их анализ

В оптическом спектре поглощения легированного медью кварца, который облучен рентгеновским излучением при 80 К, имеются полосы наведенного поглощения с максимумами при энергиях 3,2; 3,6; 4,2 эВ, а также полоса в районе энергий 6,0-6,5 эВ (рис.1). При нагреве облученных образцов до 120 К исчезает полоса поглощения с максимумом при 3,6 эВ, а выше температуры 244 К - полосы поглощения с максимумами при 3,2 и 4,2 эВ. Широкая полоса с максимумом в районе энергий 6,0-6,5 эВ полностью исчезает при 350-400 К.



Р и с. 1. Спектр наведенного поглощения кварца, активированного медью ($T = 80 \text{ K}$).

Температурные зависимости полос поглощения с максимумами при 3,2 и 4,2 изображены на рис.2. Эти зависимости в интервале температур 90–244 К коррелируют с температурными зависимостями сигналов ЭПР от двух различных модификаций Cu° -центра [8], обозначенных соответственно как $\text{Cu}^\circ (\text{II-I})$ - и $\text{Cu}^\circ (\text{I})$ -центры с различным геометрическим расположением атома меди в кристаллическом поле кварца. Некоторые отличия имеются только в интервале от 80 до 90 К. По мнению автора работы [8], это связано с тем, что Cu° - и Cu^{++} -центры создаются в термостимулированном процессе. Для выяснения причин различия мы облучали образцы при 77 К, и спектры ЭПР измеряли при 77 К. Установлено, что сигналы ЭПР от $\text{Cu}^\circ (\text{I})$ - и $\text{Cu}^\circ (\text{II-I})$ -центров имеются уже при температуре жидкого азота. Величина этих сигналов не изменяется при прогреве образцов до 110 К.

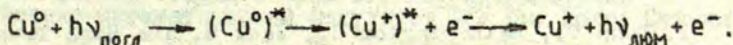


Р и с. 2. Температурная зависимость полос наведенного поглощения кристаллического кварца с медью при энергиях 4,2 эВ (1) и 3,2 эВ (2).

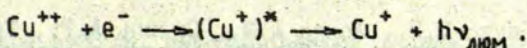
Корреляция температурных зависимостей сигналов ЭПР от Cu° -центров и полос индуцированного поглощения с максимумами при 3,2 и 4,2 эВ позволяет заключить, что полоса с максимумом при 4,2 эВ соответствует Cu° (I)-центру, а полоса при 3,2 эВ - Cu° (II-I)-центру.

Облучение рентгеновским излучением при других температурах в интервале 77-244 К создает полосы индуцированного поглощения с максимумами при энергиях 3,2 и 4,2 эВ, температурные зависимости которых выше температуры облучения, так же как для полос, наведенных при 77 К. При температурах образца выше 244 К рентгеновское излучение не создает полос поглощения с энергиями 3,2 и 4,2 эВ.

Показано ([7]; рис. I), что фотостимулированная люминесценция, возбужденная линиями 303 и 405 нм ртутной лампы, имеет в основном только полосу с энергией 3,4 эВ, т.е. при высвечивании Cu^0 -центр изменяет свое зарядовое состояние и переходит в ион Cu^+ . Это позволяет написать реакцию, по которой происходит возбуждение и ионизация Cu^0 -центров в виде люминесценции Cu^+ -центра:

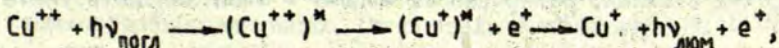


В результате высвечивания создается люминесценция в том же центре, где происходит возбуждение, и свободный электрон в зоне проводимости, ответственный за наличие фотостимулированного тока [7], способный дойти до центров рекомбинации и рекомбинировать на них. Рекомбинация этих электронов на Cu^{++} -центрах происходит по реакции

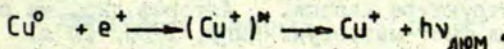


и объясняет появление послесвечения.

К сожалению, до сих пор не найдены полосы индуцированного поглощения Cu^{++} -центров. Реакция, по которой происходит распад Cu^{++} -центров при возбуждении в полосах поглощения, может быть следующей:



где также наблюдается люминесценция Cu^+ -центра и освобождение дырки, способной создавать послесвечение на Cu^0 -центрах по реакции



В ы в о д ы

I. В активированном медью кварце при температурах жидкого азота рентгеновским излучением наводятся полосы поглощения с максимумами при энергиях 3,2 и 4,2 эВ.

2. Полосы индуцированного поглощения с максимумами при 3,2 и 4,2 эВ соответствуют двум различным модификациям Cu^0 -центра, отличающимся геометрическим расположением атома меди в кристаллическом поле кварца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dunn T., Hetherington G., Jack H. The High Temperature Electrolyses of Vitreous Silica. - Phys. Chem. Glasses, 1965, vol.6, N 1, p.6-17.

2. Силинь А.Р., Трухин А.Н., Закис Ю.Р., Ланда Л.М. Исследование процессов миграции энергии в кварце. - Материалы 19-го Совещания по люминесценции. Рига, 1970, ч.2, с.191-192.

3. Шондрик А.В., Силинь А.Р. Электродиффузия меди в кварцевом стекле. - Уч. зап. Латв. ун-та, 1973, т.182, с.92-100.

4. Закис Ю.Р., Ланда Л.М., Силинь А.Р., Трухин А.Н. Исследования процессов миграции энергии в кварце. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1971, т.35, № 7, с.1498-1500.

5. Трухин А.Н., Мендзиня А.С., Силинь А.Р., Закис Ю.Р., Химов В.П. Оптические характеристики примесных центров и электронные процессы в активированном медью кварце. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1974, т.203, с.52-62.

6. Ружа И.Э., Силинь А.Р. Радиационные процессы в кварцевых стеклах, легированных медью. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1973, т.182, с.76-91.

7. Трухин А.Н. Электронные и дырочные рекомбинационные процессы в кварце, активированном медью. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1976, с.19-22.

8. Аманис И.К. Атомарные парамагнитные центры меди и серебра в структуре кварца. Автореф. дис. на соиск. уч. степени канд. физ.-мат. наук. Рига, 1980. 15 с.

Статья поступила 5 июня 1981 года.

ЭПР КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ГАДОЛИНИЕМ

Я.Г.Клява, Л.А.Чу унов
 НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки
 Физико-математический факультет ЛГУ им. Петра Стучки

Измерены спектры ЭПР образцов кварцевого стекла, содержащего в шихте 0,01; 0,1; 0,7 мас.% Gd_2O_3 . Спектры измерены на частотах 4768 мГц, 9523 мГц и 18528 мГц при 300 К. Предполагается, что линия с $g_{эфф} \approx 2$ появляется в результате обменного взаимодействия между ионами гадолиния.

В в е д е н и е

Кварцевые стекла, активированные ионами редкоземельных элементов, имеют ряд свойств, представляющих большой интерес с точки зрения их практического использования. Это обстоятельство обусловило интенсивное исследование кварцевых стекол различными физико-химическими методами.

Значительное число работ, например [1,5], посвящено спектроскопии ЭПР ионов редкоземельных элементов в различных стеклообразных матрицах. Относительно мало изучены спектры ЭПР ионов редкоземельных элементов в кварцевом стекле.

Образцы и методика

Были измерены спектры ЭПР образцов кварцевого стекла, содержащих в шихте 0,01, 0,1 и 0,7 мас.% Gd_2O_3 , соответственно. Содержание неконтролируемых примесей в шихте не превышало 10^{-3} мас.%. Стекла были получены вакуум-компрессионным способом.

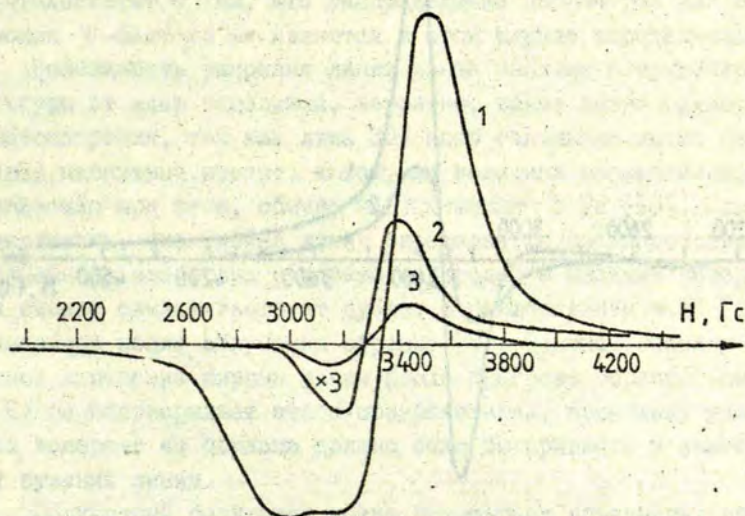
Спектры ЭПР образцов с содержанием Gd_2O_3 0,1 и 0,7 мас. % измерены на частотах $f_1 = 4768$ мГц, $f_2 = 9523$ мГц и $f_3 = 18528$ мГц. Для образца с содержанием Gd_2O_3 0,01 мас. % из-за недостаточной чувствительности аппаратуры в других диапазонах частот спектр измерен только на частоте $f = 9523$ мГц. Магнитное поле измерялось измерителем магнитной индукции ШИ-1.

Кроме того, в диапазоне $f \approx 9500$ мГц были измерены спектры облученных гамма-излучением с дозой $\approx 10^8$ р образцов, содержащих 0,1 мас. % Gd_2O_3 , а также образцов, прогретых в инертной атмосфере (Ar) при температуре 1150 °C в течение трех часов. Измерения проводились при комнатной температуре. Спектры образцов, содержащих 0,1 мас. % Gd_2O_3 были записаны до и после прогрева и при 77 К.

Результаты и обсуждение

Все измеренные спектры ЭПР состоят из одной широкой линии с $g_{эф} \approx 2,1$. Спектры образцов с различным содержанием Gd_2O_3 представлены на рис.1. Измерения на различных частотах (образцов с содержанием Gd_2O_3 0,1 и 0,7 мас. %) показали, что форма и ширина линии практически остаются неизменными. Например, для образца с содержанием 0,1 мас. % Gd_2O_3 ширина $\delta H \approx 200$ Гс на всех трех частотах. Прогрев образца, содержащего 0,1 мас. % Gd_2O_3 , приводит к увеличению интенсивности поглощения, а также к некоторому изменению g -фактора и ширины линии δH (рис.2). Появляются и различия в зависимости ширины линии δH от температуры. Если для непрогретого образца ширина линии, измеренная при 77 К, вдвое больше, чем при комнатной температуре ($\delta H \approx 400$ Гс и $\delta H \approx 200$ Гс, соответственно), то после прогрева уширение линии при 77 К незначительно ($\approx 10\%$).

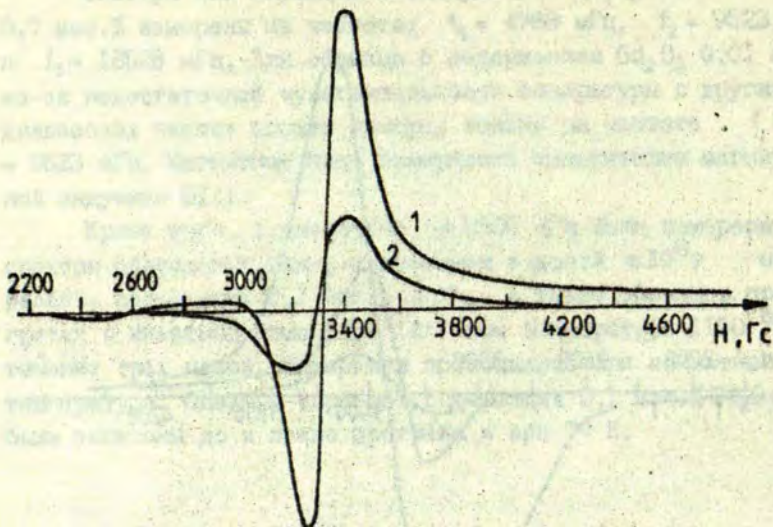
Поскольку появление широких линий с $g_{эф} \approx 2$ может быть обусловлено наличием в кварцевом стекле парамагнитных ионов O_2^- [6], то для проверки подобной возможности стекло



Р и с. 1. Спектры ЭПР образцов кварцевого стекла с различным содержанием Gd_2O_3 , измеренные при 300 К и частоте 9523 МГц.

1 - 0,7 мас.%; 2 - 0,1 мас.%; 3 - 0,01 мас.%.

было облучено гамма-излучением. Облучение образца не приводит к исчезновению линии, как указано в работе [6], а появляются дополнительные линии в спектре ЭПР, характерные для облученных кварцевых стекол [7,8]. Это обстоятельство, а также зависимость относительной интенсивности спектра ЭПР от содержания (см.рис.1) Gd_2O_3 в образце и частотная независимость формы и ширины линии позволяют считать, что сигнал ЭПР $g_{эф} = 2,1$ связан с ионами гадолиния. Так как гадолиний обычно трехвалентен, то наиболее вероятно, что ион гадолиния находится в зарядовом состоянии Gd^{3+} . Основным состоянием иона Gd^{3+} является состояние $^8S_{7/2}$. В работе [9], приведены данные о спектрах ЭПР натриево-силикатных стекол, содержащих 0,17 мол.% Gd_2O_3 , и проведен их анализ с помощью



Р и с. 2. Спектры ЭПР образцов кварцевого стекла с содержанием Gd_2O_3 0,1 мас.%, измеренные при 300 К и частоте 9525 мГц.

1 - образец прогрет три часа при 1150 °С в атмосфере аргона; 2 - непрогретый образец.

спин-гамильтониана иона Gd^{3+} в сильном кристаллическом поле. В нашем случае, однако, говорить о той или иной форме спин-гамильтониана затруднительно, поскольку в спектре наблюдается всего одна линия.

Появление широких линий в спектре ЭПР стекол может быть вызвано различными причинами. Оно может быть связано со случайным изменением параметров спин-гамильтониана из-за неупорядоченности окружения парамагнитного иона, ориентационной неупорядоченностью, а также с наличием неразрешенной сверхтонкой структуры. Если бы причиной появления в спектре ЭПР широкой линии с $g_{эф} \approx 2$ было распределение параметров спин-гамильтониана или анизотропия g-фактора, то при измерении на различных частотах можно было бы ожидать изменения ее ширины δH . Тот факт, что ширина линии ЭПР не меня-

ется при записи спектра на различных частотах, по-видимому, свидетельствует о том, что распределение параметров или анизотропия g -фактора не являются в этом случае определяющими.

Возможность уширения линии из-за наличия сверхтонкой структуры от ядер гадолиния, вероятно, также можно исключить из рассмотрения, так как лишь 30% ядер гадолиния имеют ненулевой магнитный момент, к тому же величина расщепления, наблюдаемая при этом, обычно не превышает 5 Гс [10]. Можно предположить, что ширина линии определяется взаимодействием неспаренного электрона с ядрами водорода, о наличии которого в стекле свидетельствует дублет с расщеплением ≈ 75 Гс, возникающий после облучения образца [8]. Однако незначительное изменение ширины линии после прогрева образца (см. рис. 2) не подтверждает этого предположения, поскольку удаление водорода из образца должно было бы привести к заметному сужению линии.

Полученный результат можно попытаться объяснить, предположив, что линия с $g_{эф} \approx 2$ появляется в результате сильного обменного взаимодействия между ионами гадолиния. В работе [10] приводится пример сильного обменного взаимодействия, когда для поликристаллического образца CrCl , несмотря на существование тонкой структуры, линия поглощения имеет постоянную ширину $\Delta H = 140 \pm 5$ Гс в интервале частот от 10^7 до 10^{10} Гц. Неизменность ширины линии от частоты измерения (образцы с 0,1 и 0,7 мас.% Gd_2O_3) может свидетельствовать в пользу предположения о высокой локальной концентрации ионов гадолиния, между которыми в этом случае возможно достаточно сильное обменное взаимодействие. Спин-спиновое взаимодействие явно не зависит от температуры, поэтому можно ожидать, что ширина и форма линий, обусловленных спин-спиновым взаимодействием будут оставаться неизменными в широком интервале температур. Все же, как показывает эксперимент, ширина линии для образца с 0,1 мас.% Gd_2O_3 при 77 К вдвое больше, чем при комнатной температуре. Подобное изменение ширины линии наблюдалось для линии ЭПР в обменносвязанных группах спинов [11], но при более низких температурах. Объяснить уширение линии

личие антиферромагнитного перехода в указанном интервале температур (300-77 К), по-видимому, также нельзя, поскольку точка Нееля для Gd_2O_3 расположена при гораздо более низкой температуре (1,5 К) [12].

Если считать, что ширина линии определяется, с одной стороны, наличием тонкой структуры, а, с другой стороны, обменным взаимодействием между ионами гадолиния, то ширина линии может измениться при изменении одного из этих факторов. Известен факт увеличения расщепления тонкой структуры при понижении температуры [13]. Наличие подобного эффекта в рассматриваемом нами случае могло бы привести к увеличению ширины линии при 77 К. С этой точки зрения зависимость от температуры ширины линии прогретого образца можно объяснить таким образом, что при прогреве, возможно, происходит перестройка структуры в кластерах, образованных ионами гадолиния, что в свою очередь приводит к усилению обменного взаимодействия, и линия еще больше сужается (см. рис. 2). Поскольку фактор определяющий сужение линии усилился, то увеличение расщепления тонкой структуры может и не привести к заметному увеличению ширины линии при низких температурах. Изложенное, однако, является лишь предположением и нуждается в дальнейшей экспериментальной проверке.

В ы в о д ы

1. Линия поглощения ЭПР с $g_{эф} \approx 2$ обусловлена ионами гадолиния Gd^{3+} .
2. Форма и ширина линии определяются обменным взаимодействием между ионами гадолиния.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Абдрахманов Р.С., Альтшулер Г.С., Гари фьянов Н.С. ЭПР в стеклах, содержащих редкоземельные элементы. - В кн.: Некоторые вопросы магнитной радиоспектроскопии и квантовой акустики. Казань, 1968, с.11-15.

2. Чепелева И.В., Лазукин В.И., Дембовский С.А. Электронный парамагнитный резонанс ионов Mn^{2+} и Gd^{3+} в стеклообразном $TlAsS_2$. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1968, т.4, № II, с.1927-1933.
3. Токарева Л.В., Кафиров В.М. ЭПР в кварцевых стеклах, легированных окислами редкоземельных элементов и алюминия. - Тезисы 4-го Всесоюзного симпозиума по оптическим и спектральным свойствам стекла. Рига, 1977, с.123.
4. Чепелева И.В., Лазукин В.И. О линиях спектров ЭПР Gd^{3+} в стеклах с большими g-факторами. - Докл. АН СССР, 1976, т.226, № 2, с. 311-314.
5. Абдрахманов Р.С., Иванова Т.А. Исследование структурных особенностей комплексов Nd^{3+} в стекле. - Физ. и химия стекла, 1980, т.6, I №, с.27-32.
6. Толькин В.А., Сидоров Г.А., Янчевская Е.А. Отклонение от стехиометрии и междоузельные парамагнитные ионы O_2^- в кварцевом стекле. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1973, т.9, № 3, с.466-469.
7. Weeks R.A. Paramagnetic Resonance of Lattice Defects in Irradiated Quartz. - J.Appl.Phys., 1956, vol.27, p.1376-1381.
8. Амосов А.В., Петровский Г.Т., Юдин Д.М. Природа центров захвата в кварцевых стеклах. - Докл. АН СССР, 1969, т.188, с.1020-1022.
9. Nicklin R.C., Johnstone J.K., Barnes R.G., Wilder D.R. Electron Spin Resonance of Gd^{3+} in Glasses of the Soda-Silica-Yttria System. - J.Chem.Phys., 1973, vol.59, N 4, p.1652-1668.
10. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., 1972. 672 с.
11. Стрюков В.Б., Федущин Д.Н., Заварыкина А.В. Температурный сдвиг линий ЭПР в обменносвязанных группах спинов. - Письма в ЖЭТФ, 1974, т.19, вып. II, с.687-691.
12. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М., 1974. 474 с.
13. Biederbick R., Hofstaetter A., Scharmann A. Temperature-Dependent Mn^{2+} S-State Splitting in Scheelites. - Phys.status solidi, b, 1978, vol.89, p.449-458.

Статья поступила 5 июля 1981 года.

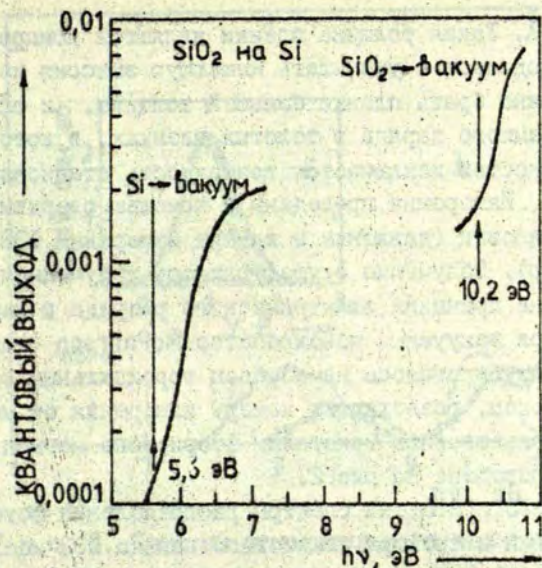
ЭМИССИЯ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ В ВАКУУМ ИЗ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ СИСТЕМЫ SiO_2 -Si

А.Н.Трухин, Р.Андрю, Р.Декеерсмакер, Р.Эврард
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки
Государственный университет, Монс (Бельгия)
Католический университет, Лувен (Бельгия)
Льежский университет, Сарт-Тильман (Бельгия)

Определено, что из переходного слоя между SiO_2 -Si могут эмиттировать электроны через SiO_2 в вакуум после возбуждения этого слоя ф.тонами или после получения им энергии, поглощенной SiO_2 и транспортированной к нему экситонами.

В в е д е н и е

Результаты первых измерений фотоэлектронной эмиссии (ФЭЭ) пленок двуокиси кремния на кремнии (SiO_2 -Si) в районе энергий фотонов 5-10,5 эВ были опубликованы в начале 70-х годов [1]. Фотоэлектронная эмиссия, наблюдаемая при энергиях выше 10,2 эВ, объяснялась фундаментальной ФЭЭ из SiO_2 (рис.1 из работы [1]), т.е. переходами из валентной зоны SiO_2 в состояния зоны проводимости, лежащие выше уровня вакуума; доказательством этого, по мнению авторов [1], является быстрый рост квантового выхода ФЭЭ для энергий фотонов выше 10,2 эВ. Впоследствии в работе [2] показано, что ФЭЭ в SiO_2 наблюдается во всей области фундаментального поглощения (измерено в диапазоне 9-25 эВ). Спектр квантового выхода, начиная с 13,2 эВ, подчиняется зависимости, характерной для фундаментальной ФЭЭ. Механизмы ФЭЭ при энергиях фотонов 9-13,2 эВ не ясны. Однако учитывая, что в этой области энергий фундаментального поглощения SiO_2 электронные процессы обусловлены в основном экситонами [2], задачей



Р и с. 1. Спектр относительного квантового выхода ФЭЭ из пленки SiO₂ толщиной 150 Å, нанесенной на кремний. Линии 5,6 эВ и 10,2 эВ, соответственно, указывают приблизительные пороги ФЭЭ из валентной зоны кремния и SiO₂ по [1].

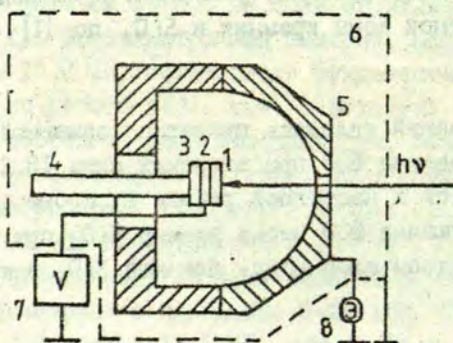
проведенных исследований являлась проверка возможной роли этих процессов в создании ФЭЭ при энергиях ниже 13,2 эВ. Результаты обсуждаются в настоящей работе и, кроме того, сообщается об обнаружении ФЭЭ через пленку SiO₂ при поглощении света в переходном слое между пленкой SiO₂ и кремнием.

Методика, эксперимент и анализ результатов

В качестве образцов исследования выбраны пленки SiO₂ на кремнии, полученные термическим окислением кремния в атмосфере сухого и влажного кислорода. Толщина пленок была

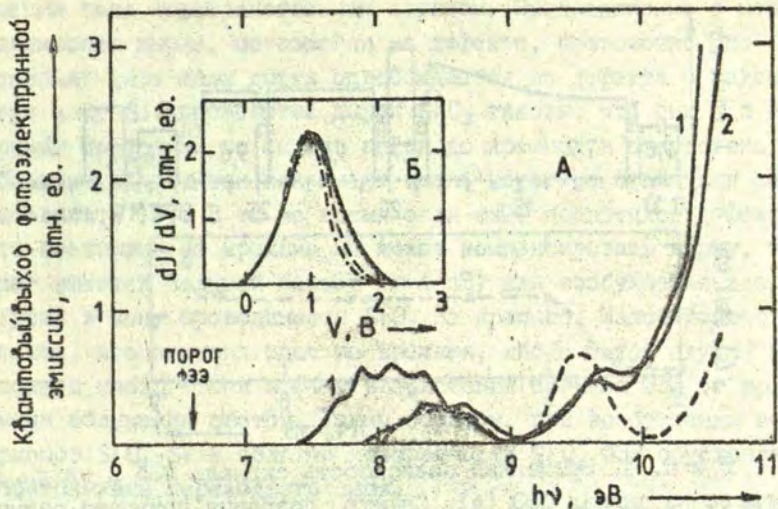
около 1000 Å. Такая толщина пленки является компромиссом между необходимостью уменьшать мешающую эмиссию из кремния, для чего нужно брать пленки большей толщины, и эффектами влияния объемного заряда в толстых пленках, в которых практически полностью исключается возможность стационарного измерения ФЭЭ. Измерения проведены с помощью сверхвысоковакуумной установки (давление в камере измерения ФЭЭ $2 \cdot 10^{-10}$ торр). Облучение осуществлялось излучением лампы, работающей на принципе электрического разряда в водороде. Использовался вакуумный монохроматор McPherson (модель 225). Излучение фокусировалось на образец тороидальным зеркалом. В качестве окон, разделяющих камеру измерения от монохроматора, использовались кристаллы фтористого магния. Схема измерений приведена на рис.2.

На рис.3 приведены спектры распределения фотоэлектронов по энергии и спектры квантового выхода ФЭЭ исследуемых образцов. Видно, что в области прозрачности SiO_2 (энергия фотонов ниже 9 эВ) наблюдается ФЭЭ, спектр квантового выхо-



Р и с. 2. Схема измерения ФЭЭ.

1 - SiO_2 , 2 - кремний, 3 - нагреватель, 4 - держатель образца, 5 - коллектор фотоэлектронов, 6 - экран, 7 - источник напряжения (+5)-(-7)В, 8 - электрометр.



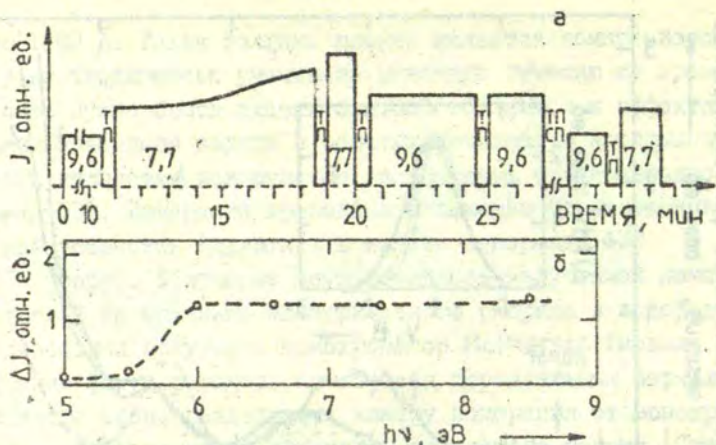
Р и с. 3. Спектры относительного квантового выхода ФЭЭ (А) и кривые распределения электронов по энергиям (Б).

А - сплошные линии - спектры квантового выхода электронов всех энергий: 1 - для SiO_2 , выращенного в сухой атмосфере, 2 - во влажной; прерывистая линия - спектр квантового выхода фотоэлектронов с энергией 1,8 эВ (интенсивности для кривых 1 и 2 имеют разный масштаб).

Б - для энергий фотонов возбуждения: — 9,6 эВ; ... 8,5 эВ; - - - 10,2 эВ; - · - · - 7,7 эВ для SiO_2 , выращенного в сухой атмосфере, (для образца, выращенного во влажной атмосфере, результат качественно аналогичен).

да которой, очевидно, модулирован интерференцией света в пленке. Малая глубина модуляции и расстояние между максимумами показывают, что интерференционные эффекты обусловлены многократными отражениями внутри пленки.

Сначала рассмотрим природу сигнала ФЭЭ в области прозрачности SiO_2 , т.е. $h\nu < 9$ эВ. Здесь возможны три случая: ФЭЭ за счет фотоионизации некоторых точечных дефектов в SiO_2 , фотоэмиссия из переходного слоя между SiO_2 и Si, и



Р и с. 4. Временная зависимость сигнала ФЭЭ и вклад в прогрев на сигнал ФЭЭ (а). Спектр создания прироста сигнала ФЭЭ для фотонов с энергией 9,6 эВ (б);

а - под импульсами сигнала написаны энергии фотонов возбуждения; ТП - темновая пауза; ТПСП - темновая пауза с прогревом до 400 К и обратным охлаждением до комнатной температуры.

б - каждая точка измерена при комнатной температуре после 10-минутного облучения. После каждого измерения образец прогревался до 400 К, а затем охлаждался до комнатной температуры.

фотоэмиссия из кремния. Из этих трех случаев проанализируем кинетику ФЭЭ, изображенную на рис. 4. Получено, что при облучении фотонами с энергией в интервале 5,5-8,8 эВ наблюдается эффект прироста ФЭЭ от времени облучения. Для энергий фотонов меньше 5,5 эВ эффект прироста пропадает. Поскольку от времени облучения ФЭЭ не уменьшается, мы делаем вывод, что ФЭЭ происходит из состояний, хорошо обменивающихся зарядом с кремнием. Если бы ФЭЭ происходила от точечных дефектов, то в предположении, что оставшаяся после ионизации дефекта дырка не может дойти до кремния, мы должны были наблюдать эффекты усталости ФЭЭ вследствие ограни-

чения тока пространственным зарядом. Предположение о неподвижности дырки, оставшейся на дефекте, правомочно, поскольку даже если дырка освобождается из дефекта в валентную зону SiO_2 , свойства дырок SiO_2 таковы, что они и в горячем состоянии не смогут дойти до кремния в отсутствие больших полостей, так как имеют очень короткое время для самозахвата [3]. В то же время если свет поглотился дефектом, то электрон из кремния не может компенсировать дырку, так как имеется большой барьер (≈ 4 эВ) для возбуждения электрона в зону проводимости SiO_2 из кремния. Маловероятно, также, что эмиссия идет из кремния, ибо в таком случае не должен наблюдаться эффект возрастания сигнала ФЭЭ от времени облучения светом. Таким образом, при возбуждении образцов SiO_2 -Si в области прозрачности SiO_2 ФЭЭ обусловлена состояниями переходного слоя.

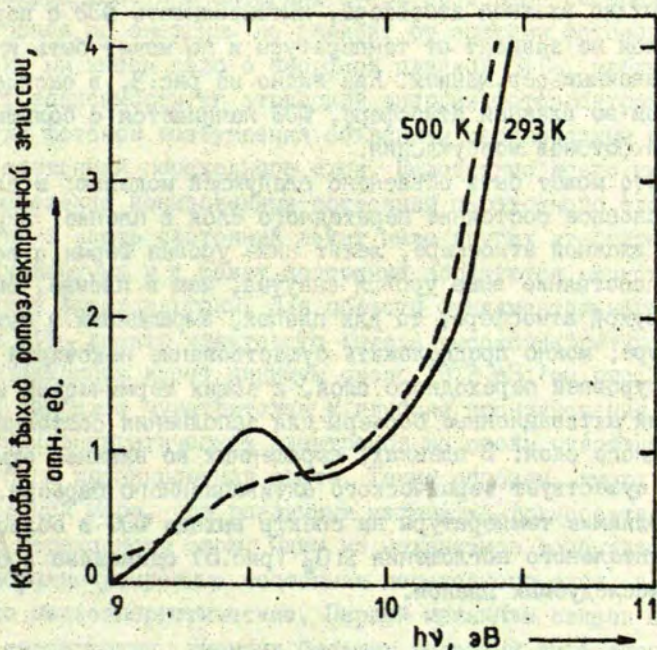
Нами установлено, что в условиях опыта кинетическая энергия электронов при вылете из SiO_2 имеет максимальное значение около 2 эВ. С такой энергией электроны вылетают из SiO_2 только при условии, что энергия фотонов возбуждения больше 8 эВ. Пользуясь последней величиной мы можем оценить начальную максимальную энергию электронов, эмиттируемых из переходного слоя. Учитывая, что энергетическое расстояние от уровня Ферми кремния до уровня вакуума равно примерно 5 эВ, и вычтя это значение из полной энергии (8-5 эВ), мы получаем оценку максимальной энергии фотоэлектронов, равную 3 эВ. Такая величина является завышенной, так как мы не учли электронно-колебательную релаксацию после возбуждения состояний переходного слоя. Следовательно, на электронно-колебательную релаксацию и рассеяние электрона при прохождении слоя SiO_2 расходуется около 1 эВ энергии.

Оценка потерь кинетической энергии электронов вследствие рассеяния на оптических фонах проведена в работе [4] для случая щелочно-галогидных кристаллов. Получено, что при начальной энергии электронов равной 2-3 эВ и толщине изолятора 1000 Å эти потери составляют 10-20%. Поскольку

эффективность электрон-фононного взаимодействия в SiO_2 и щелочно-галогидных кристаллах по порядку величины сопоставима, для SiO_2 мы оцениваем потери энергии вследствие рассеяния на фононах той же величины. Опираясь на эти оценки делаем вывод, что электроны, имеющие начальную энергию около 2-3 эВ, способны пройти слой SiO_2 и вылететь, имея достаточно большую кинетическую энергию.

Рассмотрим природу ФЭЭ, возбуждаемой в области фундаментального поглощения SiO_2 . Это может быть фундаментальная ФЭЭ, и ФЭЭ из переходного слоя, который получает энергию, поглощенную SiO_2 . По спектрам квантового выхода ФЭЭ эти случаи различить нельзя. Однако получено, что для пленок, выращенных в сухой атмосфере, облучение, приводящее к простому квантового выхода ФЭЭ в области прозрачности SiO_2 , также увеличивает квантовый выход ФЭЭ, возбуждаемой в области фундаментального поглощения SiO_2 , оставляя прежней спектральную зависимость квантового выхода ФЭЭ. Таким образом, модулируя квантовый выход ФЭЭ из переходного слоя, мы модулируем выход ФЭЭ, возбуждаемой в области фундаментального поглощения SiO_2 . Полученный результат трудно объяснить с точки зрения фундаментальной ФЭЭ из SiO_2 . Следовательно, и при возбуждении в области фундаментального поглощения в условиях опыта мы получим эмиссию электронов с переходного слоя. При этом возможны два случая: либо переходный слой эмиттирует электроны, поглощая свет прошедший через пленку SiO_2 , либо свет поглощается SiO_2 и электронные возбуждения транспортируют энергию к переходному слою. Для области энергий фотонов около 9 эВ, где коэффициент поглощения SiO_2 порядка $0,2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ и, следовательно, пропускание пленки SiO_2 толщиной 1000 Å высоко, все же выход ФЭЭ мал (см. рис. 3) по сравнению с выходом ФЭЭ в области 8-8,8 эВ. С увеличением энергии фотонов коэффициент поглощения увеличивается и пленка SiO_2 становится непрозрачной. Однако ФЭЭ при этом тоже увеличивается. Отсюда мы заключаем, что для энергий фотонов более 9 эВ ФЭЭ обусловлена транспортом энергии, поглощенной SiO_2 , к переходному слою.

Из эксперимента по влиянию температуры образцов можно провести оценку того, как меняется эффективность транспорта от расстояния между областью SiO_2 , где поглощен возбуждающий свет, и переходным слоем (рис.5). Известно [5], что полоса фундаментального поглощения при 10,4 эВ меняется при изменении температуры так, что величина коэффициента поглощения при 10,4 эВ падает, и соответственно увеличивается глубина проникновения света. При 9,6 эВ картина



Р и с. 5. Спектры квантового выхода ФЭЭ при различных температурах для образца SiO_2 на кремнии, выращенного в сухой атмосфере. Для образца, выращенного во влажной атмосфере, получен аналогичный результат.

обратная. При увеличении температуры от 293 до 500 К, наблюдается увеличение выхода ФЭЭ в районе 10,4 эВ и уменьшение в районе 9,6 эВ. Таким образом, выход ФЭЭ в области фундаментального поглощения SiO_2 модулируется глубиной проникновения возбуждающего света, и чем больше глубина проникновения, тем больше выход ФЭЭ.

Рассмотрим теперь влияние температуры на ФЭЭ при поглощении света переходным слоем. Для пленок, выращенных в сухой атмосфере, получено, что ток ФЭЭ при температурах выше 323 К увеличивается и пропадает возможность модулировать интенсивность ФЭЭ облучением. Но в пленках оксида, полученных во влажной атмосфере, интенсивность ФЭЭ с переходного слоя не зависит от температуры и не может быть изменена добавочным освещением. Как видно из рис.3, в оксиде, выращенном во влажной атмосфере, ФЭЭ начинается с больших энергий фотонов возбуждения.

Это может быть объяснено следующей моделью: в случае, если основное состояние переходного слоя в пленке, выращенной во влажной атмосфере, лежит ниже уровня Ферми, а возбужденное состояние выше уровня вакуума, чем в пленке, выращенной в сухой атмосфере, то для пленок, выращенных в сухой атмосфере, можно предположить существование некоторой доли пустых уровней переходного слоя, имеющих термический и оптический активационные барьеры для заполнения состояния переходного слоя. В пленках, выращенных во влажной атмосфере, не существует термического активационного барьера.

Влияние температуры на спектр выхода ФЭЭ в области фундаментального поглощения SiO_2 (рис.5) одинаково в обоих типах исследуемых пленок.

Обсуждение результатов

Проанализируем кривые распределения фотоэлектронов по энергиям.

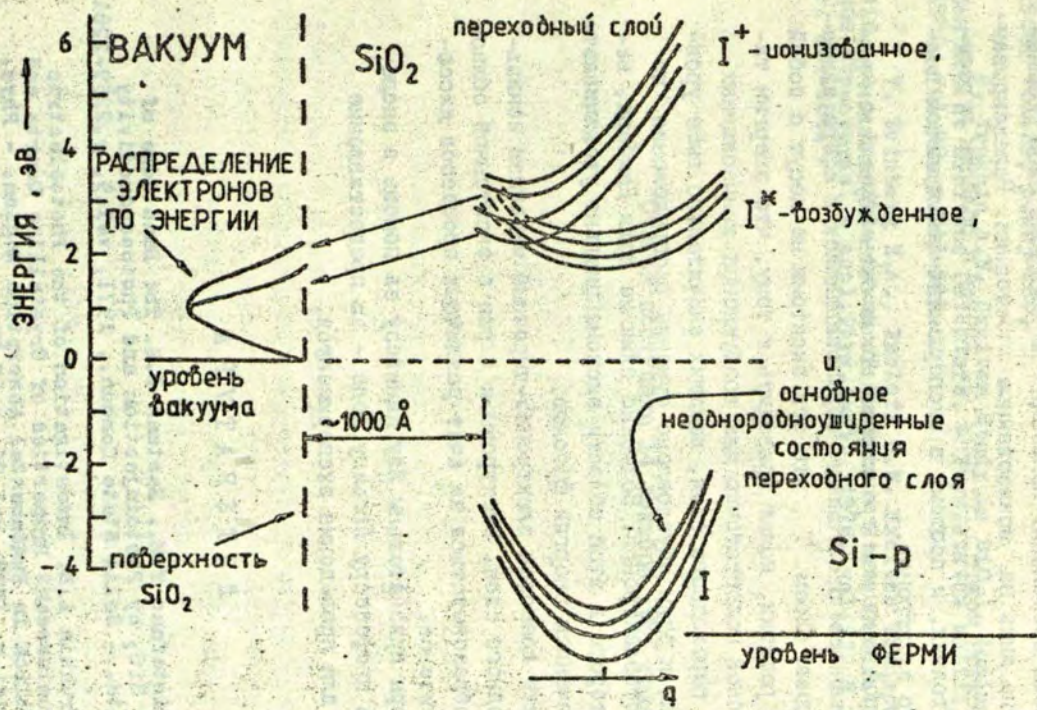
Получено, что высокоэнергетическая часть распределения электронов по энергии зависит от энергии фотонов возбуждения. В области прямой фотоионизации переходного слоя количество электронов, покидающих образец с относительно большой кинетической энергией, увеличивается с увеличением энергии фотонов возбуждения на длинноволновой части спектра выхода ФЭЭ. При энергиях 8-8,2 эВ и выше распределение электронов по энергиям не зависит от энергии фотонов. Поскольку мы имеем дело с аморфной пленкой SiO_2 , наблюдаемый эффект зависимости кинетической энергии фотоэлектронов от энергии фотонов возбуждения объясняем неоднородным уширением состояний переходного слоя. Вследствие этого имеется распределение ионизованных состояний переходного слоя по энергии и часть состояний лежит ниже других относительно уровня вакуума и с таких состояний образуются низкоэнергетические фотоэлектроны. Для области фундаментального поглощения SiO_2 спектр квантового выхода высокоэнергетических фотоэлектронов имеет минимум около 10,2 эВ (см.рис.3). Этот выход наиболее чувствителен к глубине проникновения света. ФЭЭ низкоэнергетических электронов не столь чувствительна к глубине проникновения света. Таким образом, имеют место, по крайней мере, два различных механизма транспорта энергии к переходному слою. Один из механизмов возбуждает все неоднородно уширенные состояния переходного слоя, а другой только низкоэнергетические. Первый механизм связан с миграцией квазичастиц, имеющих большую величину диффузионной длины, так как наблюдается минимум эффективности транспорта в области максимума полосы фундаментального поглощения из-за конкурирующего транспорта квазичастиц к поверхности SiO_2 . Другой механизм связан с движением квазичастиц, имеющих короткую диффузионную длину, однако высокоу эффектив-

ность ионизации переходного слоя. Эффективность транспорта энергии к переходному слою этими квазичастицами увеличивается с увеличением энергии фотонов.

Ранее было показано [2,6], что в рассматриваемой области фундаментального поглощения SiO_2 процесс миграции энергии осуществляется экситонами различного типа: в области 9 эВ "работают" малоподвижные релаксированные экситоны; с 9,3 эВ начинают "работать" релаксированные экситоны, которые осуществляют прыжки с энергией активации около 0,1 эВ; выше 10 эВ начинают работать подвижные нерелаксированные экситоны. Последние, однако, эффективно транспортируют энергию только в кристалле. В стекле же пробег чрезвычайно мал.

В работе [7] было показано, что экситоны могут доходить до переходного слоя и создавать там положительный заряд. При этом спектр создания положительного заряда полностью соответствует спектрам, характерным для движения релаксированных экситонов. В результате настоящих исследований становится более ясным механизм создания экситонами на переходном слое положительного заряда. Это ионизация переходных состояний экситонами.

Рассматривая спектр создания ФЭЭ для электронов, вылетающих с энергией около 1,8 эВ, мы видим, что это также спектр, характерный для миграции релаксированных экситонов (см.рис.3). Релаксированный экситон переносит не только энергию возбуждения электронных переходов, но и локальное искажение решетки, следовательно, возбуждение дефекта, в данном случае переходного слоя, релаксированным экситоном происходит при неравновесном значении конфигурационной координаты. Таким образом, искажение решетки важно для возбуждения состояний переходного слоя, с которых происходит эмиссия высокоэнергетических электронов, и мы можем предположить модель возбужденных состояний переходного слоя (рис.6). В модели предполагается пересечение потенциальных поверхностей ионизованного состояния переходного слоя



Р и с. 6. Энергетическая модель ФЭД из переходного слоя между SiO₂ и кремния.

с его возбужденным состоянием при некотором локальном искажении структуры относительно положения равновесия в невозбужденном состоянии. Ионизация переходного слоя фотонами возможна лишь на ионизованные состояния. Релаксированный же экситон может возбудить смешанные в области пересечения состояния, и поэтому в эксперименте наблюдается полный спектр электронов.

Второй механизм транспорта может быть обусловлен нерелаксированными экситонами, образовавшимися в сфере захвата переходным слоем. Тот, что эти экситоны не несут с собой искажения решетки, может приводить к тому, что энергии таких экситонов недостаточно для возбуждения ионизованных состояний переходного слоя, лежащих значительно выше уровня вакуума, и этим обусловлено сужение распределения по энергии фотоэлектронов. Возможно влияние поля Дембера, величина которого в этой области экспоненциально увеличивается с увеличением энергии фотонов.

Также возможен электронно-дырочный механизм ионизации переходного слоя. Электроны и дырки в экситонной области могут образовываться за счет различных процессов диссоциации экситонов.

Авторы признательны Иву Канивезу за помощь в эксперименте, а профессору Лисьену Лоде - за предоставление установки для проведения экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Distefano T.H., Eastman D.E. The Band Edge of Amorphous SiO_2 by Photoinjection and Photoconductivity Measurements. - Solid State Commun., 1971, vol.9, p.2259-2261.
2. Trukhin A.H. Investigation of the Photoelectric and Photoluminescent Properties of Crystalline Quartz and Vitreous Silica in Fundamental Absorption Region. - Phys. status solidi, b, 1978, vol.86, p.67-75.
3. Hughes R.C. Time-Resolved Hole Transport in $\alpha\text{-SiO}_2$. - Phys.Rev., B, 1977, vol.15, N 4, p.2012-2020.
4. Leacer J., Garwin E.L. Electron-Phonon Interaction in Alkali Halides the Transport of the Secondary Electron with Energy Between 0,25 and 7,5 eV. - J.Appl.Phys., 1969, vol.40, N 7, p.2766-2775.

5. Platzoder K. Temperature Effects on the Vacuum Ultraviolet Reflectance of α -Quartz. - Phys.status solidi 1968, vol.29, p.663-664.

6. Trukhin A.N. Exciton Study in SiO_2 . Luminescent Centers as Excitons Detectors. - Phys.status solidi, b, 1980, vol.98, p.541-549.

7. Weinberg Z.A., Rubloff G.W. Exciton Transport in SiO_2 as a Possible Cause of Surface - State Generation in MQS Structures. - Appl.Phys.Lett., 1978, vol.32, N 3. p. 184-186.

Статья поступила 14 декабря 1981 года.

МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ТЕРМОАКТИВАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В НАТРИЕВОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕИ. А. Тале, Ю. Р. Закис, А. С. Гурцаиела
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Методами модуляционной термоактивационной спектроскопии исследованы спектры энергий активации и частотные факторы электронного релаксационного процесса в натриевосиликатном стекле, облученном рентгеновскими лучами при 80 К.

Наличие квазинепрерывного распределения процесса по энергиям активации и рост частотного фактора процесса с повышением температуры стимуляции обсуждается в представлениях о сосуществовании ионизационного и прыжкового механизмов ухода электронов из ловушек. Получены данные, свидетельствующие о поляризационном механизме локализации возбужденных радиацией электронов в сетке натриевосиликатного стекла.

В в е д е н и е

Новые применения оптических стекол в лазерной технике, оптоэлектронике, дозиметрии и в других областях требуют детального изучения микромеханизмов протекающих в них электронных и атомно-ионных процессов. Особое место среди них занимают термоактивационные процессы, для описания которых используются две основные модели. Согласно одной из этих моделей, развитой в основном применительно к полупроводникам, т.е. материалам с преимущественно ковалентной связью, считается, что эти процессы обусловлены исключительно перестройками в электронной подсистеме твердого тела. Другая модель, развитая в основном применительно к твердым электролитам, т.е. материалам с преимущественно ионной связью, предполагает, что термоактивационные процессы лимитируются перестройками в атомно-ионной подсистеме, а электронная подсистема безынерционно следует за ними.

Многие многокомпонентные стекла, в том числе натриево-силикатные стекла, представляют собой твердые тела как с ковалентной, так и ионной связью. Поэтому в них трудно разграничить электронные и атомно-ионные процессы.

В настоящее время известно, что в представлениях метода кинетических частиц эти процессы могут быть описаны совершенно одинаково [1]. Поэтому представляет интерес использование этого метода в описании процессов в стеклах, происходящих при различных температурах.

Преобладающее большинство исследований оптических стекол в настоящее время направлено на изучение атомно-ионных активационных процессов (см., напр., [2-4]). Обычно эти исследования охватывают интервал от температур стеклования и выше. Менее исследована область низких температур, в которой должны проявляться релаксационные процессы с относительно более низкими энергиями активации. Существование низкотемпературных электронных активационных релаксационных процессов обнаружено во многих стеклах: в оксидных (плавленый кварц [5], силикатные стекла [6,7] и др.), в последнее время и в халькогенидных [8] после их предварительного возбуждения ионизирующей радиацией или светом. При низких температурах в принципе могут быть возбуждены также процессы в атомно-ионной подсистеме. Такими, например, являются фотоструктурные превращения в халькогенидных стеклах, которые при повышении температуры отжигаются [9].

Цель настоящей работы заключается в экспериментальном изучении электронных термоактивационных процессов в натриево-силикатном стекле и разработке метода их описания с использованием представлений о кинетических частицах [1] и элементарных релаксациях.

Выбор и общая характеристика объектов исследования

Нами исследовались стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ высокой чистоты, полученные способом, описанным в работе [10]. Выбор стекол этого состава связан с тем, что, во-первых, облучением ионизирующей радиацией в них при низких температурах эффективно возбуждаются электронные рекомбинационные процессы, связанные с элементами сетки стекла (см., напр., [6]) и, во-вторых, натриевосиликатные стекла достаточно хорошо изучены при высоких температурах, где превалируют атомно-ионные процессы [2].

На основании исследований оптических свойств натриевосиликатного стекла установлено, что край фундаментального поглощения соответствует электронным переходам между локализованными состояниями основного вещества [6, II]. Предполагается, что эти состояния обусловлены структурами типа Na-O-Si^- [II]. При облучении рентгеновскими лучами эти состояния ионизируются и образуются так называемые E_1^- и H_1^+ -центры [6]. Обозначения центров выбраны, исходя из того, что центры типа E_1 являются ловушками для электронов, а центры типа H_1 - для дырок [6]. Основной спектроскопической характеристикой E_1^- -центров является полоса добавочного оптического поглощения при 2,05 эВ, H_1^+ -центров - полоса люминесценции при 3,4 эВ [6]. Высказана гипотеза, что E_1^- и H_1^+ -центры обусловлены одними и теми же структурными образованиями [12].

Методика эксперимента

Для возбуждения образцов использовалось рентгеновское излучение (трубка BCE2-W, 45 кВ, 15 мА, время экспозиции 360 с, алюминиевый фильтр толщиной 1 мм, расстояние между анодом и образцом 80 мм). Образец находился в криостате, позволяющем устанавливать любую температуру в интервале 80-650 К, поддерживать заданное значение с точностью до

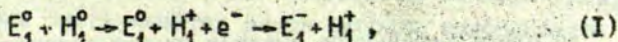
0,2 К и изменять его по любому закону со скоростью, не превышающей 0,2 К/с. Закон нагрева выдерживался автоматически при помощи управляющей ЭВМ.

Использованная в проведенной работе аппаратура, алгоритм исследований методом фракционного термовысвечивания (ФТВ) и его реализация, а также процедура обработки результатов рассмотрены в [13]. При этом использовался режим нагрева, в котором относительный прирост температуры между соседними осцилляциями составлял $0,5 \cdot 10^{-2}$, а относительная глубина модуляции - $6 \cdot 10^{-2}$.

Результаты и их обсуждение

Как уже указывалось выше, наиболее общей схемой изучения микромеханизмов процессов в твердых телах является метод кинетических частиц. Применение этого метода не требует предварительных данных о конкретных структурных моделях частиц и их возможных состояниях. Так, например, возбуждение твердого тела путем его облучения ионизирующей радиацией при низких температурах означает перевод кинетических частиц (в данном случае электронов и/или дырок) из одних локальных состояний в другие. Конкретная структура этих состояний, служащих центрами захвата (ловушками) для электронов и дырок нас не интересует, так как в модели кинетических частиц они являются только возможными состояниями.

Пользуясь обозначениями, предложенным в [6], процесс возбуждения можно представить следующей квазихимической реакцией:

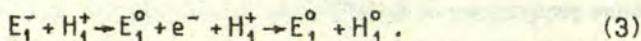


где E_1^0 и H_1^0 - состояния до захвата ими электрона и дырки, соответственно, E_1^- и H_1^+ - эти же состояния после захвата, e^- - электрон. Первая стадия реакции (I) является эндотермической и осуществляется за счет энергии рентгеновского излучения, а вторая - слабо экзотермическая, в результате ко-

торой возбуждаются колебания атомов матрицы стекла. Во время возбуждения осуществляется также другой вариант второй стадии реакции (1):



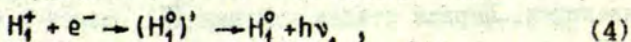
который, несомненно, является экзотермическим и связан с выделением энергии в виде фотонов (рентгенолюминесценция). Процесс отжига возбужденного состояния стекла, созданного согласно реакции (1), может быть представлен следующей обратной реакцией:



Первая стадия этой реакции является эндотермической и осуществляется за счет энергии тепловых колебаний (термическая активация), а вторая - экзотермической, в результате которой энергия может выделиться как в виде фотонов (термолюминесценция), так и в виде колебаний атомов. Известно, что с ростом температуры вероятность излучательного варианта второй стадии обычно уменьшается (термическое тушение люминесценции). Поэтому измерение температурной зависимости интенсивности термолюминесценции может дать искаженное представление о кинетике отжига возбужденного состояния.

Для проверки возможного вклада термического тушения люминесценции нами была измерена температурная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции в квазиизотермическом режиме (скорость изменения температуры образца $0,2 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$), которая характеризует реакцию (2), являющуюся аналогом второго этапа реакции (3). Оказалось, что начиная с температур 140-160 K интенсивность люминесценции с ростом температуры уменьшается и при комнатной температуре слабеет примерно в 10 раз.

Для более детального анализа причин термического тушения рекомбинационной люминесценции в реакции (2) выделяют две стадии и представляют ее в следующем виде:



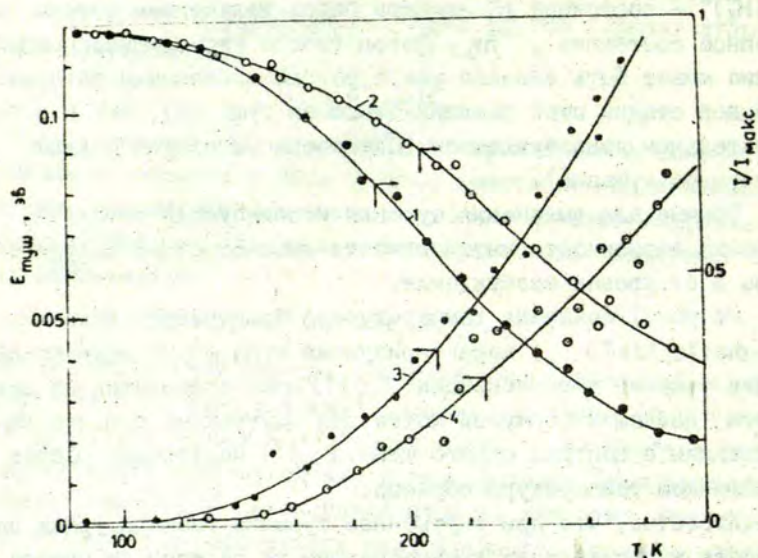
где $(H_1^0)^*$ - состояние H_1^0 -центра перед излучением фотона (возбужденное состояние), $h\nu_1$ - фотон (квант термолуминесценции). Тушение может быть связано как с рекомбинационными потерями на первой стадии этой реакции (внешнее тушение), так и с безызлучательным девозбуждением H_1^0 -центра на второй стадии (внутреннее тушение).

Обычно для выяснения тушения используются детальные измерения зависимости интенсивности люминесценции от температуры и от уровня возбуждения.

На рис.1 показана температурная зависимость величины $E_{туш} = -d \ln I / d(1/kT)$, характеризующая мгновенную энергию активации тушения люминесценции. $E_{туш}(T)$ явно отличается от зависимости, даваемой формулой Мотта при внутреннем тушении люминесценции в центрах одного типа. $E_{туш}(T)$ постепенно растет с повышением температуры образца.

Известно, что при внутреннем тушении температурная зависимость интенсивности люминесценции не зависит от уровня возбуждения. Результаты измерений (см. кривые 1,2 на рис.1) отчетливо показывают, что в исследуемых образцах натриевосиликатного стекла тушение не является внутренним, так как согласно [14], в зависимости от уровня возбуждения существенно меняются температура начала тушения и мгновенная энергия активации тушения при определенной температуре. В данном случае измеренная методом ФТВ средняя энергия активации процесса представляет собой энергию активации отжига E_1^- -центров (первая стадия реакции) (3).

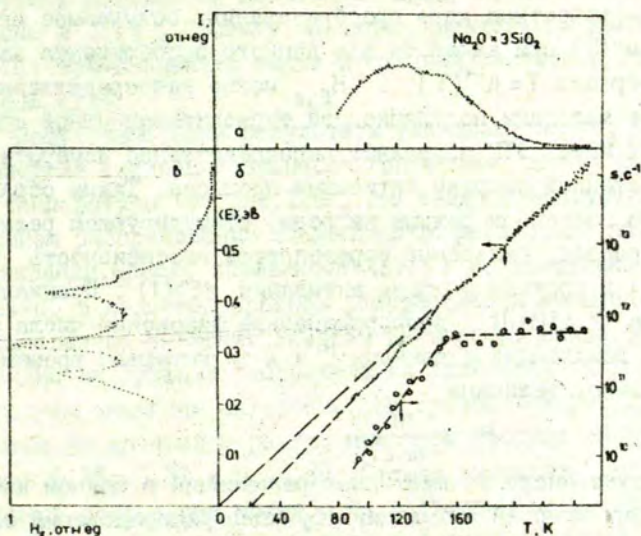
Рассмотрим результаты измерений методом ФТВ. На рис.2, а представлена температурная зависимость парциальной светосуммы, высвеченной в течение каждой осцилляции температуры. Поскольку в наших экспериментах закон нагрева выдерживался с высокой точностью при помощи ЭВМ, температурная зависимость парциальной светосуммы близка к традиционно измеряемой кривой термостимулированной люминесценции. Кривая представляет пик, простирающийся от температуры возбуждения примерно до 260 К, что согласуется с исследованиями термостимулированной люминесценции при отжиге E_1^- -центров [7].



Р и с. 1. Температурная зависимость интенсивности интегральной рентгенолюминесценции I (1,2) и мгновенной энергии активации тушения рентгенолюминесценции, $E_{\text{туш}}$ (3,4), вычисленной согласно $E_{\text{туш}} = -d \ln I / d(1/kT)$, для натриевосиликатного стекла при двух интенсивностях облучения рентгеновскими лучами трубки ЕСВ2-W : 1,3 - 45 кВ; 0,05 мА; 2,4 - 45 кВ; 15 мА.

Метод ГТВ позволяет однозначно описать исследуемый активационный релаксационный процесс при помощи так называемой модели элементарных релаксаций. Согласно этой модели, кинетика релаксационного процесса может быть представлена как сумма взаимно независимых друг от друга элементарных релаксационных процессов, в дальнейшем называемых элементарными релаксациями, которые по определению описываются кинетическим уравнением

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{m}{\tau}, \quad \tau^{-1} = \sum_i s_i e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (5)$$



Р и с. 2. Результаты измерений методом ФТВ натриево-силикатного стекла, возбужденного рентгеновскими лучами при 80 К:

а - температурная зависимость парциальной высвеченной в цикле нагрева светосуммы; б - температурные зависимости средней энергии активации (···) и среднего экспериментального частотного фактора ν_0 ; в - спектр энергий активации релаксационного процесса H_E .

где m, τ - соответственно, число и время жизни элементарных релаксаций, характеризующихся двумя независимыми параметрами: энергией активации E и частотным фактором s . Кинетика процесса, представленная в виде $I(t)$, характеризуется функцией распределения элементарных релаксаций $H_{E,s}$. Связь между ними имеет вид интегрального преобразования

$$I(t) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} H_{E,s} i_{E,s} dE ds, \quad (6)$$

где $i_{E,s}$ - известное ядро преобразования, получаемое интегрированием (5) при заданном для данного эксперимента законе нагрева образца $T = \beta^{-1}(T)$. $H_{E,s}$ можно непосредственно определить методами модуляционной термоактивационной спектроскопии. Метод ФТВ позволяет непосредственно измерить значение средней энергии активации процесса. Таким образом, при строго заданном режиме нагрева, стимулирующем релаксационный процесс, синхронно определяются интенсивность процесса $I(t)$ и средняя энергия активации $\langle E \rangle(t)$. Прациальная светосумма $dL = I(t)dt$ пропорциональна изменению числа элементарных релаксаций с данными E и s за интервал времени dt . Следовательно, величина

$$H = \frac{dL}{d\langle E \rangle} \quad (7)$$

характеризует число элементарных релаксаций в едином интервале средних энергий активации (функция распределения элементарных релаксаций по энергиям активации). Теория метода ФТВ подробно рассмотрена в [13].

Постепенный нагрев образца приводит к тому, что все элементарные релаксации, независимо от значений параметров E и s , стимулируются при такой температуре, при которой время жизни элементарной релаксации приблизительно одинаково. Действительно, при повышении температуры постоянная времени процесса с данными E и s уменьшается. При определенной $\tau \leq \tau_{\text{макс}}$ релаксационный процесс становится достаточно интенсивным для его регистрации. При дальнейшем повышении температуры интенсивность процесса увеличивается до тех пор, пока существенным становится конкурирующий процесс убывающего числа элементарных релаксаций. Кривая $I(t)$ достигает максимума при определенной $\tau_{\text{эфф}}$, зависящей исключительно от закона нагрева. Последнее свойство процесса позволяет по измерениям $I(t)$ и $\langle E \rangle$ вычислить частотный фактор элементарной релаксации. Если исследуемый процесс описывается непрерывным распределением элементарных релаксаций по E и/или s , то основной вклад в процесс при любой температуре дают элементарные релаксации с одним и тем же $\tau_{\text{эфф}}$, т.е. процесс харак-

теризуется мгновенной постоянной времени, изменения которой отражены в $I(t)$. Поэтому по экспериментальным данным наряду с $\langle E \rangle$ можно оценить также и средний частотный фактор процесса [13].

Полученные нами результаты указывают на то, что средняя энергия активации процесса непрерывно растет с повышением температуры (см. рис. 2, б), что свидетельствует о квазинепрерывном распределении элементарных релаксаций по энергиям их активации. Однако зависимость $\langle E \rangle(T)$ не монотонна. Следовательно, в квазинепрерывном распределении имеются некоторые выделенные значения энергии активации. Более отчетливо это видно на функции распределения элементарных релаксаций по средним энергиям активации. На кривой (см. рис. 2, в) проявляются по крайней мере три пика при средних энергиях активации 0,26; 0,31 и 0,42 эВ. Отсюда вытекает, что все элементарные релаксации могут быть разделены на несколько групп.

Сопоставим эти результаты с вышеприведенной моделью кинетических частиц. В общем случае любая элементарная релаксация представляет собой реакцию перехода кинетической частицы из одного состояния в другое, в которой как сами частицы, так и их состояния выступают в роли партнеров реакции. Следовательно, любая элементарная релаксация есть реакция по крайней мере второго порядка. Однако это, строго говоря, справедливо только в случае, если кинетические частицы имеют полную свободу выбора между различными возможными состояниями. Известно [7], что кинетика отжига E_1 -центров представляет собой процесс, аналогичный так называемым мономолекулярным реакциям - созданные ионизирующим излучением при низкой температуре пары электронов и дырок захватываются на пространственно близкорасположенных локальных состояниях стекла и при повышении температуры рекомбинируют между собой (так называемая рекомбинация генетических пар). Такая рекомбинация свидетельствует о том, что плотность локальных состояний в стекле высокая и поэтому препятствует разделению свободных электронов и дырок на большие расстояния.

В случае мономолекулярной реакции характеристики элементарных релаксаций могут быть интерпретированы как характеристики определенных типов партнеров реакции. В рассматриваемом случае отжига E_1^- -центров энергия активации элементарной релаксации может быть названа энергией активации отжига отдельного E_1^- -центра. Наличие указанных групп релаксаций с различными энергиями активации свидетельствует о существовании различных групп E_1^- -центров. Однако эти отличия проявляются в основном только в механизме участия E_1^- -центров в релаксационном процессе.

Средний частотный фактор s был определен по стандартной процедуре [13]. В рассматриваемом процессе он фактически является масштабным коэффициентом для вероятности первой стадии реакции (3). В представлениях теории абсолютных скоростей реакции величину частотного фактора определяют три множителя [15]:

а) относительная вероятность w того, что система, имея полную энергию, равную высоте барьера E , будет находиться в тех точках конфигурационного пространства состояний, в которых могут осуществляться изоэнергетические переходы электрона с ионизацией E_1^- -центра. Эта вероятность зависит от степени вырождения основного состояния системы и состояний на активационном барьере*. Она может быть охарактеризована как разность конфигурационных энтропий $\Delta S = k \ln w = k \ln (w_n / w_{05})$, где w_n - число конфигураций, при которых могут осуществляться электронные переходы, w_{05} - общее число конфигураций с энергией E ;

б) частота воспроизведения конфигураций изоэнергетического перехода ν . В представлениях квазиклассической модели электронно-колебательных переходов она соответствует определенным нормальным колебаниям центра и в отсутствие локальных колебаний представляет некоторую эффективную фонную частоту;

* В теории абсолютных скоростей реакций эти состояния называют активированным комплексом [15].

в) коэффициент передачи χ , характеризующий вероятность изоэнергетического перехода за время $\tau = \nu^{-1}$ в состояние за барьером при наличии соответствующей конфигурации. В представлениях квазиклассической модели χ рассматривается как туннельный резонансный переход электрона. Таким образом

$$s = \nu \frac{w_n}{w_{05}} \chi. \quad (8)$$

По температурной зависимости частотного фактора (см. рис.2,б) отжиг E_1^- -центров можно разделить на две области. В высокотемпературной области, превышающей 140-160 К, процесс характеризуется постоянным средним частотным фактором, равным примерно 10^{12} с^{-1} , а в низкотемпературной области резко уменьшается с понижением температуры. Эффективная фононная частота ν , по-видимому, одинакова во всей области температур отжига E_1^- -центров, поскольку в данном случае отжигаются дефекты одного типа и фононный спектр при столь высоких температурах практически не меняется. По той же причине фактор вырождения активационного состояния (w_n/w_{05}) также будет постоянным. Следовательно, зависимость частотного фактора от температуры отжига может быть обусловлена лишь изменением коэффициента передачи χ . При различных температурах отжига, по-видимому, идет процесс как бы с различной "прозрачностью" активационного барьера.

Согласно наиболее хорошо описывающей эксперимент теории многофононных безызлучательных переходов [16], зависимости $\langle E \rangle(T)$ и $\langle S_F \rangle(T)$ объясняются следующим образом. При высоких температурах переход описывается традиционным адиабатическим туннелированием и осуществляется с энергией активации, соответствующей пересечению поверхностей полных энергий связанного и ионизованного состояний электрона в конфигурационном пространстве дефекта (см.рис.3). При достаточных низких температурах существенными становятся неадиабатические туннельные переходы электронно-ионной системы из исходного в ионизованное состояние. В этом случае

энергия активации имеет меньшее значение, однако вероятность неадиабатического туннелирования (одновременное изменение как электронных, так и ионных координат) существенно меньше адиабатического. Влияние неадиабатичности, как показывает оценка [17], может сказаться лишь при температурах, что существенно ниже температуры Дюбая Θ (обычно при $T < \Theta/4$). Кроме того, энергия активации при $T=0$ должна линейно уменьшаться и стремиться к постоянной величине, равной разности полных энергий системы в равновесных конечном и исходном состояниях ($E_i + E_r$ на рис.3).

Наши экспериментальные данные дают явно другую зависимость: E стремится к нулю уже при $T \approx 20$ К (по экстраполяции линейного участка $E(T)$ в районе 90-150 К). В связи с этим мы предлагаем анализировать зависимости $E(T)$ и $s(T)$ в стеклах, исходя из двух моделей - модели, основанной на представлениях теории абсолютных скоростей реакции, и зонной модели электронных процессов.

В зонной модели роль активированного комплекса играет состояние электрона в зоне проводимости (вторая стадия реакции (3), т.е. электрон находится в полностью свободном состоянии относительно центров типа E_1 и центров типа H_1 . В этом случае $w_n \gg w_{об} - w_n$ и поэтому $\Delta s \approx 0$ и $s \approx \nu \chi$. Если вероятность захвата электрона H_1 -центром гораздо больше вероятности его захвата E_1 -центром, то $\chi \approx 1$ и $s \approx \nu$.

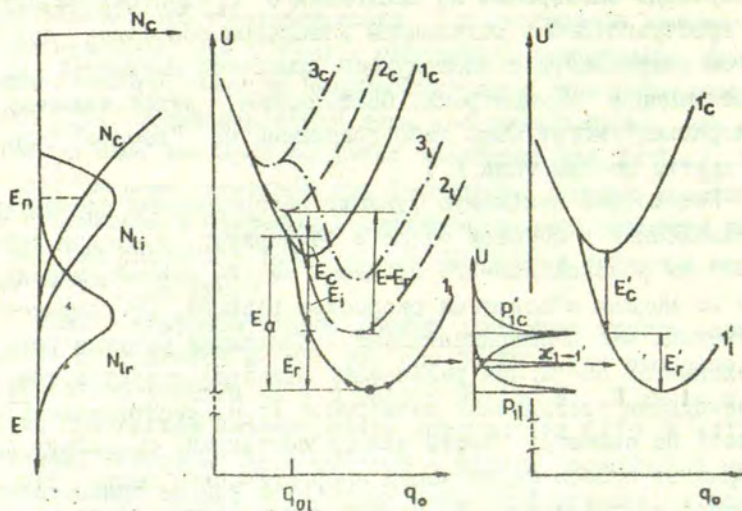
Таким образом зонная модель дает $E = \text{const}$ и $s = \nu = \text{const}$. Применимость этой модели определяется возможностью трактовки ионизованного состояния E_1^- -центра как свободного электрона. Как известно, в стеклах это условие выполняется при возбуждении электрона в состояние выше порога подвижности [17], т.е. в области высоких температур. Поэтому полученное нами значение $s|_{T > 160 \text{ К}} \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$ можно трактовать как частоту эффективного фонона или локального колебания E_1^- -центра.

При более низких температурах зонная модель не применима и необходимо пользоваться моделью абсолютных скоростей. В таком случае необходимо рассматривать термостимулирован-

ные переходы электронов из состояний в E_1^- -центрах на другие, пространственно отделенные локальные состояния под порогом подвижности с последующей прыжковой миграцией до рекомбинации с H_1^+ -центрами. Состояниями, ответственными за миграцию, могут быть либо состояния на "хвосте" зон, либо другие центры типа E_1^- .

Рассмотрим ожидаемую функцию распределения элементарных релаксаций в широкой области температур, т.е. при осуществлении релаксационного процесса как по зонной модели, так и по модели абсолютных скоростей реакций. Предварительно отметим, что экспериментально наблюдаемая функция распределения элементарных релаксаций свидетельствует о том, что исходными состояниями электронов (т.е. состояниями E_1^- -центров) не являются "хвосты" зонных состояний, поскольку они отделены от полосы подвижности энергетической щелью. Это подтверждает трактовку E_1^- -центра как дефекта стекла.

На рис.3 схематически показана конфигурационная модель системы, состоящей из дефекта (напр., E_1^- -центра), электрона и ближайшего окружения (q_0 - конфигурационная координата). В отличие от кристаллов в стеклах конфигурационные кривые могут быть разными для каждого индивидуального дефекта. На рис.3 в качестве примера приведены эти кривые для трех различных конфигураций дефектов, отличающихся степенью исходного сжатия дефекта окружением (кривые 1 - слабое, 2 - среднее, 3 - сильное сжатие). При этом предполагается, что локальный уровень отщепляется при определенном значении конфигурационной координаты q_{01} . Кривые $1_c, 2_c, 3_c$ представляют собой полную энергию $U(q_0)$, $U(q_0)$ системы дефект+электрон, в случае ионизованного состояния дефекта (т.е. для состояний $E_1^0 + e^-$), а кривые $1_l, 2_l, 3_l$ - то же для состояния с локализованным на дефекте электроном (т.е. для состояния E_1^-). Энергия активации ионизации (т.е. перехода $E_1^- \rightarrow E_1^0 + e^-$) состоит из трех слагаемых (на рис.3 в качестве примера это показано для состояний 1_c и 1_l): E_1 - энергии излучательного захвата электрона, E_r - энергии релаксации дефекта после захвата электрона, E_c - энергии активации безизлучательного захвата электрона. Соотношение между $E_r,$



Р и с. 3. Схематические конфигурационные модели E_1 - центра при различных степенях исходного сжатия дефекта окружением (кривые 1 - слабое, 2 - среднее, 3 - сильное сжатие).

E_i и E_c зависит от взаимного расположения конфигурационных кривых пустого и занятого состояний. При малом исходном сжатии (кривые 1) энергия релаксации относительно мала (в пределе $E_r = 0$). С увеличением сжатия E_i уменьшается и стремится к нулю (кривые 2, а E_r достигает некоторой конечной величины, определяемой конкретным ходом зависимости $U(q_0)$). Возможна равновесная конфигурация дефекта, при которой отщепление локального уровня требует некоторой энергии активации (кривые 3). Такие уровни заполняются только при достаточно высоких температурах.

Полная энергия активации $E_a = E_i + E_r + E_c$, таким образом, зависит от конкретной конфигурации (в данном случае - степени "сжатия") дефекта в сетке стекла. Ввиду вышеизло-

женного, кроме характерного для стеклообразного состояния хвоста плотности разрешенных зонных состояний электрона $N_c(E)$, будет иметь место также дисперсия дефектов по энергиям. Ионизованные и заполненные электроном дефекты описываются соответственными плотностями состояний $N_{ci}(E)$ и $N_{cr}(E)$.

Частотный фактор ионизации дефекта ожидается примерно одинаковым независимо от конфигурации. После ионизации электрон может попасть как на состояние над, так и под порогом подвижности (E_n). В последнем случае его миграция ограничена, следовательно, для части дефектов может требоваться дополнительная энергия активации для перевода электрона в состояние над порогом подвижности. Заметим, что частотный фактор реакции при этом не намного меньше частотного фактора реакции с непосредственным выходом над порогом подвижности. Он уменьшен лишь большей вероятностью повторного захвата во время пребывания в промежуточном состоянии под порогом подвижности (т.е. $\chi < 1$).

Если концентрация локальных состояний достаточно большая, становятся возможными термостимулированные туннельные переходы между пространственно разделенными состояниями, приводящими к так называемой прыжковой миграции носителей заряда. Туннелирование электрона, как известно, осуществляется в моментах резонанса обеих электронных уровней. Вероятность наступления резонанса пропорциональна произведению вероятностей p_{ci} и p_{re} (рис.3) нахождения взаимодействующих центров в состояниях, в которых энергия электронных уровней одинакова. В случае двух идентичных дефектов она имеет резкий максимум при $E \approx E_r/2$. Если конфигурационные кривые дефектов различны или же энергетические уровни взаимно смещены внутренним макроскопическим электрическим полем заряженных дефектов, то энергия активации прыжковой миграции может быть как меньше, так и больше $E_r/2$ и принимать значения вплоть до энергии активации тепловой ионизации центра. Если при этом для рекомбинации требуется множество прыжков, то электроны с большей вероятностью будут прова-

ются в наиболее глубокие состояния и можно ожидать преимущественного завешения энергии активации. Частотный фактор процесса лимитируется вероятностью туннелирования:

$$\chi = \chi_0 e^{-r/r_0}, \quad (9)$$

где r_0 - половина радиуса Бора волновой функции локализованного на дефекте электрона, χ_0 - вероятность изоэнергетического внутрицентрового перехода. Как следует из простейшей оценки области локализации электрона при данной энергии связи, r_0 для рассматриваемых дефектов должна быть примерно равна среднему межатомному расстоянию, т.е. в случае прыжковой миграции $\chi \ll \chi_0$. Ввиду вариации междефектного расстояния ожидается заметная дисперсия процесса с данной энергией активации по частотным факторам.

Рассмотрим на основе вышеизложенных модельных представлений экспериментальные данные. Высокотемпературный релаксационный процесс представлен квазинепрерывным распределением элементарных релаксаций по энергиям активации с пиком при 0,42 эВ и отчетливо выраженным хвостом в сторону высоких энергий активации. Частотный фактор этого процесса находится в области фоновых частот стекла. На основе этого мы полагаем, что энергия активации 0,42 эВ соответствует наиболее вероятной энергии активации термической ионизации E_1^- -центров в состоянии над порогом подвижности, а хвост состояний в сторону более высоких энергий активации - дисперсия E_1^- -центров, обусловленная отсутствием дальнего порядка (высокоэнергетическое крыло функции $N_{1r}(E)$ на рис.3). Пик N_E при 0,26 эВ обусловлен процессом, средний частотный фактор которого на два порядка меньше. Удвоенная энергия активации этого пика несколько больше наиболее вероятной энергии активации ионизации центров (0,42 эВ) и лежит в области хвоста состояний. Можно полагать, что пик при 0,26 эВ соответствует преимущественному отжигу E_1^- -центров в результате термостимулированной прыжковой миграции электронов. Пик при 0,31 эВ может возникать

вследствие наложения обоих вышерассмотренных процессов. Как было отмечено ранее, при наличии дисперсии E_1^- -центров по глубинам можно ожидать преимущественного завышения энергии активации прыжков с данным частотным фактором и в то же время на этот процесс налагается процесс ионизации наиболее мелких E_1^- -центров непосредственно над порогом подвижности (низкоэнергетическое крыло функции $N_{1r}(E)$). Поскольку метод ФТВ в случае одновременной дисперсии по энергиям активации и частотным факторам позволяет определить лишь средний частотный фактор всех одновременно протекающих процессов [13], то в эксперименте действительно должно наблюдаться постепенное возрастание частотного фактора с повышением температуры отжига.

Сопоставление энергий активации прыжковой миграции и энергии активации ионизации E_1^- -центров свидетельствует о том, что электрон локализуется в основном (или полностью) за счет энергии релаксации дефекта E . Поскольку E_1^- -центры обусловлены элементами сетки стекла, следует полагать, что они образуются после захвата электронов на структурных образованиях стекла, ответственных за хвост состояний непосредственно под порогом подвижности. Измерения кривых термостимулированной люминесценции после частичного отжига E_1^- -центров подтверждают, что E_1^- -центры обусловлены структурными образованиями, дисперсными по энергии связи электрона: температура максимума пика термостимулированной люминесценции тем выше, чем выше температура предварительного отжига E_1^- -центров. В рамках этой модели вид хвоста состояний повторяется высокоэнергетическим хвостом пика H_E при 0,42 эВ.

По результатам оценки мгновенной энергии активации тушения рентгенолюминесценции (рис.1) представляется возможным оценить также частотный фактор процесса делокализации дырок из H_1^+ -центров. Известно, что постоянная времени τ затухания люминесценции в натриевосиликатном стекле составляет $(1-4) \cdot 10^{-6}$ с [12]. Подставляя это значение в (5)

получаем, что эффективный частотный фактор s до температур 300 К по данным, приведенным на рис. I, не превышает 10^8 с^{-1} . Такое значение s на много порядков меньше ожидаемого при создании свободных дырок. Следовательно, миграция дырок осуществляется подобно электронному релаксационному процессу при низких температурах, т.е. представляет термоактивированные прыжки. Однако в данном случае E_r существенно меньше энергии термической ионизации H_1^+ -центров.

Высокотемпературная область отжига E_1^- -центров характеризуется линейной зависимостью между энергиями активации и температурой:

$$E = 29,8 \text{ кТ}. \quad (10)$$

Частотный фактор примерно в 40 раз меньше частоты самого высокочастотного колебания натриевосиликатного стекла в районе 1000 см^{-1} . Согласно (8), частотный фактор должен быть меньше частоты эффективных колебаний. Поскольку колебания с частотой 1000 см^{-1} образует зону, то с ними взаимодействуют как все центры, так и все другие релаксаторы. Допустим, что это справедливо также для области высоких температур, включая температуры размягчения. Так как колебания с частотой 1000 см^{-1} представляет собой преимущественно валентные колебания связей Si-O [18], то при достаточно большой их амплитуде должен произойти разрыв этой связи. Можно предположить, что это имеет место при размягчении (в случае кристалла - при плавлении) материала, содержащего только эти связи, т.е. чистого SiO_2 . Подставив в (10) значение $T_{\text{плавл}} = 1983 \text{ К}$ получаем $E_{\text{плавл}} = 5,08 \text{ эВ}$ или $116,9 \text{ ккал/моль}$, и $T_{\text{стеклов}} = 1500 \text{ К}$ - $E_{\text{стеклов}} = 3,84 \text{ эВ}$ или 84 ккал/моль . Термохимическая энергия разрыва связи Si-O составляет 117 ккал/моль [19], что хорошо согласуется с оценкой энергии активации разрыва, исходя из наших измерений электронных активационных процессов при низких температурах. Это свидетельствует о том, что размягчение кварцевого стекла и процесс ионизации дефектов в натриевосиликатном стекле обусловлены одним и тем же типом колебаний, а именно, валентными колебаниями связей Si-O.

Каркас натриевосиликатного стекла размягчается при более низких температурах, что связано с наличием в нем более слабых ионных связей. Однако в элементарном акте разрыва этих связей участвует гораздо большее число атомов, чем в ионизации дефекта при низкой температуре. Поэтому частотный фактор процесса размягчения также должен быть меньшим.

Основные результаты и выводы

1. При нагреве рентгенизованных при низкой температуре (80 К) стекол состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ в них наблюдаются активационный релаксационный процесс, обусловленный переносом электронов между центрами типа E_1^- и H_1^- . Согласно результатам исследований методом фракционного термоосвечивания, термоактивационный процесс характеризуется следующей функцией распределения элементарных релаксаций: имеет место квазинепрерывное распределение элементарных релаксаций по энергиям активации с максимумами при 0,26; 0,31 и 0,42 эВ. При $T < 160$ К процесс обусловлен элементарными релаксациями, частотный фактор которых растет с повышением температуры отжига от $\sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$ при 80 К до $\sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$ при 160 К, при $T > 160$ К элементарные релаксации характеризуются постоянным частотным фактором $\sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

2. В натриевосиликатном стекле осуществляются два механизма электронных активационных процессов, приводящих к отжигу E_1^- -центров. При $T > 160$ К превалирует ионизационный механизм с энергией активации 0,42 эВ и выше, заключающийся в миграции термически освобожденных из локализованных состояний кинетических частиц (в данном строю электронов) по зонному механизму. При $T < 160$ К превалирует прыжковый механизм с энергией активации 0,26 эВ и ниже, заключающийся в термоактивированном туннелировании кинетических частиц между локализованными состояниями под порогом подвижности.

3. E_1^- -центры, служащие ловушкам для электронов, образуются захватом электронов на структурных образованиях стекла, ответственных за хвост состояний непосредственно под порогом подвижности. Энергия связи электрона представляет собой в основном энергию поляризации окружения после захвата электрона этими структурными образованиями.

4. При температурах $T > 160$ К имеет место также термостимулированный прыжковый уход дырок из H_1^+ -центров. Этим обусловлено термическое тушение рентгенолюминесценции натриево-силикатного стекла.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Закис Ю.Р., Тале И.А. Основы метода кинетических частиц в описании процессов переноса в стеклах. - Физ.и хим. стекла, 1961, т.8, с.3-10.
2. Mazurin O.V. Relaxation Phenomena in Glass. In: Proc. 9th Int. Congr. on Glass. Prague 4-8.7. 1977, Praha, 1977, vol.1. Glass Science, p.129-169.
3. Бартенев Г.М. Соединение и механические свойства неорганических стекол. М., 1966. 250 с.
4. Евстропьев К.К. Диффузионные процессы в стекле. Л., 1970. 168 с.
5. Мендзиня А.С., Тале И.А. Энергетический спектр ловушек в кристаллическом и стеклообразном кварце. - В кн.: Оптические и спектральные свойства стекол. Тез.докл. Л., 1974, с.178-179.
6. Mackey J.H., Smith H.L., Halperin A. Optical Studies in X-Irradiated High Purity Sodium Silicate Glasses. - J. Phys.Chem.Solids, 1966, vol.27, p.1759-1772.
7. Тале И.А., Мендзиня А.С. Кинетика и механизм электронных рекомбинационных процессов в натриево-силикатном стекле. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1978, с.30-42.
8. Москальонов А.В., Тале И.А., Закис Ю.Р., Гурдзийелс П.Я. Рентгенолюминесценция и термолюминесценция стеклообразного и кристаллического As_2S_3 . - Физ.и техн. полупроводников, 1981, вып.9, с.1832-1834.

9. Moskaljonov A.V., Zakis J.R. X-Ray Induced Paramagnetic States and Luminescence in As_2S_3 and As_2Se_3 . - Phys.status solidi, a, 1978, vol.49, p.231-235.

10. Глебов А.В., Попова Л.Б., Толстой М.Н., Русан В.В. Получение силикатного стекла особой чистоты. - Физ.и хим. стекла, 1976, т.2, № 6, с.569-571.

11. Trukhin A.N., Tolstoi M.N., Glebov L.B., Savelev V.I. Elementary Electronic Excitations in Pure Sodium Silicate Glasses. - Phys.status solidi, b, 1980, vol.99, p.155-162.

12. Savelev V.L., Trukhin A.N., Tolstoi M.N., Glebov L.B. Intrinsic Localized States and Color Centres in Pure Sodium Silicate Glasses. - In: Internat.Conf. Defects in Insulating Crystals, Riga, 1981, p.431-432.

13. Тале И.А. Термоактивационная спектроскопия люминесцирующих твердых тел. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1981, т.45, № 2, с.245-252.

14. Тале И.А. Учет теплового тушения люминесценции при исследовании центров захвата в кристаллофосфорах методом фракционного термовысвечивания. - Изв.АН ЛатвССР. Сер. физ.и техн.наук, 1974, № 4, с.62-64.

15. Глестон С., Лейднер К., Эйринь Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948. 585 с.

16. Pässler R. Temperature Dependence of the Non-radiative Multiphonon Carrier Capture and Ejection Properties of Deep Trap in Semiconductors. - Phys.status solidi, b, 1978, vol.85, p.203-215.

17. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1974, 472 с.

18. Lippincot E.R., Valkenburg A.van, Weir C.E., Bunting E.N. Infrared Studies on Polymorphs of Silicon Dioxide and Germanium Dioxide. - J.of Research Nation. Bureau Standards, 1958, vol.61, N 1, p.61-70.

19. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П.Мищенко и А.А.Равделя. Л., 1974, с.83.

Статья поступила 21 октября 1981 года.

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАТРИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ

В.Л.Савельев, Ю.В.Дьячкова, Л.Паясова *

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

* Институт физики АН ЧССР

Изучено влияние образующегося при контакте с водой выщелоченного приповерхностного слоя в образцах натриево-силикатного стекла (75 мас.% SiO_2 , 22 мас.% Na_2O , 3 мас.% CaO) на их спектры отражения (4-13,5 эВ) и возбуждения собственной люминесценции (5,5-11,8 эВ). Показано, что присутствие такого слоя приводит к существенному изменению спектров по сравнению со спектрами образцов, не содержащих выщелоченного слоя. Возникновением выщелоченного слоя во время полировки поверхности образцов на стадии подготовки к эксперименту объясняются различия в спектрах отражения, полученных в работах [1-6], в которых влияние этого слоя не учитывалось.

Спектр отражений стекла, свободное от выщелоченного слоя, содержит полосы с максимумами около 7,2 и 9 эВ. Предположено, что полоса при 7,2 эВ обусловлена оптическими переходами между электронными состояниями, образующими связь O-Na , а полоса при 9 эВ возникает вследствие электронных переходов между состояниями в SiO_4 -тетраэдрах, возбужденных присутствием щелочных ионов.

В в е д е н и е

В настоящее время при исследовании спектров отражения щелочно-силикатных стекол сложилась такая ситуация, что экспериментальные результаты, полученные в разных работах [1-6], существенно различаются между собой. В таблице собраны результаты этих работ о положении максимумов в спектрах отражения.

Известно, что результаты измерения спектров отражения зависят как от состава исследуемого вещества, так и от состояния поверхности подготовленного к измерениям образца.

Т а б л и ц а

Данные работ разных авторов о положении максимумов в спектрах отражения силикатных стекол

Состав стекла	Положение максимумов в спектрах отражения, эВ				
[1] SiO ₂ Оконное стекло ^ж	8,2	8,7	10,2	11,5	11,8
[2,3] 1Li ₂ O·2SiO ₂ 1Na ₂ O·2SiO ₂ 1Na ₂ O·3SiO ₂ 1Na ₂ O·1CaO·5SiO ₂ 1Na ₂ O·6SiO ₂	8,5		9,3	11,5	
[5] 3Na ₂ O·7SiO ₂ Промышленное стекло ^{жжж}	7,7		9,9	11,4	
	7,7		9,6	11,4	
[6] 75%SiO ₂ , 25%Na ₂ O 75%SiO ₂ , 22%Na ₂ O, 3%CaO	7,5	8,5	9,3	10,0	11,5

^ж Состав, мас. %: 73SiO₂, 13,5Na₂O, 13,5CaO.

^{жжж} Состав, мас. %: 75,5SiO₂, 13,1Na₂O, 8,4CaO, 3,8MgO, 1,1Al₂O₃, 0,6K₂O.

На первый взгляд может показаться, что различия в положениях максимумов в приведенных в таблице данных разных авторов связаны именно с различием составов исследованных стекол. Однако если рассматривать результаты этих работ в отдельности, то видно, что изменение состава стекла в рамках отдельно взятой работы на положение максимумов не влияет.

На это обстоятельство указывают и сами авторы статей. В работе [2] отмечается, что замена атомов лития на атомы натрия приводит только к уширению полосы около 8,5 эВ и не изменяет ее положения. Авторы работы [5], исследовавшие бинарное стекло состава $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ и 6-компонентное промышленное стекло, указывают, что основной эффект "многокомпонентности" заключается в уширении наблюдаемых полос в спектре отражения. Авторами [6] замечено, что замена части атомов натрия в стекле трисиликата натрия на атомы кальция (до 5%) не вносит существенных изменений в спектр отражения.

Таким образом, наблюдается самосогласованность результатов, полученных разными авторами, в рамках отдельно взятых работ, однако при их сопоставлении мы видим существенные различия. В этом случае следует предположить, что различия в спектрах отражения, полученных в работах [1-6], могут быть обусловлены причинами, исходящими из технологии приготовления поверхности исследуемых образцов перед экспериментом.

Известно, что щелочно-силикатные стекла гигроскопичны. Проблеме химической устойчивости стекол и, в частности, вопросу их выщелачивания при обработке различными водными растворами, а также при взаимодействии с дистиллированной водой посвящен ряд работ [7-14]. Основным эффектом, проявляющимся при выщелачивании, является выход щелочных ионов-модификаторов из приповерхностного слоя стекла. Механизм этого процесса еще окончательно не установлен, и в настоящее время, по словам автора [7], не существует какой-либо теории химической устойчивости силикатных стекол. Основными причинами этого являются недостаточное развитие общей теории строения стекла и ограниченность конкретных сведений об атомной структуре силикатных стекол [7].

В работах [8-13] показано, что выщелоченный слой стекла на протяжении нескольких микрон от геометрической поверхности характеризуется некоторым распределением концентрации ионов натрия, уменьшающейся по мере продвижения

из объема образца к его поверхности. При этом в некоторых случаях [8,11] наблюдалось полное отсутствие натрия в тонком ($\approx 30 \text{ \AA}$) приповерхностном слое.

Наличие измененного слоя на поверхности образца, безусловно, должно сказываться при изучении оптических свойств стекол (отражение, фотолюминесценция и др.) в области фундаментального поглощения, где коэффициенты поглощения достигают значений 10^4 - 10^6 см^{-1} . Толщина слоя, который в этом случае взаимодействует с электромагнитным излучением, составляет от 1 до 0,01 микрона. Таким образом, при появлении выщелоченного слоя результаты оптических исследований в области больших коэффициентов поглощения не будут отражать свойств стекла исследуемого состава, а будут искажены влиянием образовавшегося на поверхности стекла слоя, химический состав которого неоднороден [9-10,12-13], отличается от состава в объеме образца и, вообще говоря, неизвестен.

Возможно, что изменение химического состава приповерхностного слоя стекол происходит в процессе их обработки перед экспериментом. Стандартная методика подготовки образцов к измерениям заключается в разрезании куска стекла, полученного при варке, с последующей штифовкой и полировкой поверхности. Технология двух последних этапов включает обработку поверхности стекла с помощью специальных порошков и вод., с которой обрабатываемая поверхность длительное время находится в контакте. Поэтому уже на этой стадии возможно образование обедненного щелочными ионами слоя вследствие эффекта выщелачивания. Кроме того, образование такого слоя возможно также под действием влаги, содержащейся в воздушной атмосфере (см., напр., [14]).

В ранее опубликованных работах по исследованию оптических свойств синтетических стекол [1-6] эффект выщелачивания приповерхностного слоя не принимался во внимание. Однако, из приведенных рассуждений можно заключить, что учет возможности образования на поверхности образцов выщелоченного слоя необходим и при изучении оптических свойств сте-

кол следует исключать контакт поверхности образцов с водой на стадиях их обработки и хранения перед экспериментом.

Поэтому основной целью настоящей работы являлось исследование и анализ оптических спектров (отражения и возбуждения люминесценции) натриевосиликатного стекла, подготовка которого к эксперименту проводилась в условиях, исключающих образование выщелоченного слоя на его поверхности. Кроме этого, с целью возможного объяснения наблюдающихся различий между результатами работ [1-6] представляло интерес изучить характер влияния указанного слоя, сформировавшегося в процессе обработки поверхности образцов и во время хранения их на воздухе, на оптические спектры стекол.

Методика эксперимента

В настоящей работе исследовалось стекло следующего состава: 75 мас.% SiO_2 , 22 мас.% Na_2O , 3 мас.% CaO ^ж. Для измерения спектров отражения использовались образцы в виде пластинок размером $20 \times 15 \times 1 \text{ мм}^3$, одна из поверхностей которых была полированной, а другая делалась матовой для исключения отраженного от нее света при измерении в области прозрачности (4-6 эВ).

С целью исключения влияния на получаемые результаты различных причин, связанных с возможной неэквивалентностью отдельных образцов стекла и обусловленных какими-либо отличиями во время варки, представлялось целесообразным все эксперименты провести на одном и том же образце. Для исследования был выбран образец, полировка поверхности которого производилась несколько лет назад. Спектр отражения этого образца, измеренный непосредственно после полировки, при-

^ж Образцы стекла были изготовлены сотрудниками Государственного оптического института им. С.И.Вавилова по технологии, описанной в [15]. Приносим благодарность авторам этой работы за предоставление образцов.

веден в [6]. После этого образец хранился в нормальных атмосферных условиях. Проведенный в настоящей работе цикл исследований включал следующие этапы:

1) измерялся спектр отражения указанного образца. Сравнение этого спектра с измеренным ранее [6] позволяло установить факт воздействия на поверхность образца окружающей атмосферы;

2) производилась обработка поверхности этого же образца, в процессе которой с нее сошлифовывался слой толщиной около 30 микрон, после чего поверхность полировалась по стандартной технологии с применением воды. По окончании полировки измерялся спектр отражения;

3) образец подвергался повторной полировке, в течение которой с его поверхности был снят слой толщиной около 8 микрон. В этом случае принимались специальные меры против попадания влаги на поверхность образца. Полировка производилась с применением силиконового масла, и после этой процедуры до момента помещения образца в измерительную камеру он хранился в сухой воздушной атмосфере. Удаление масла с полированной поверхности проводилось этиловым спиртом высшей очистки. Спектр отражения обработанного таким способом образца завершал указанный цикл измерений.

Были также измерены спектры отражения других образцов стекла того же состава, обработанных аналогично по методикам, примененных на 2-м и 3-м этапах. Спектры возбуждения собственной люминесценции измерялись в той же последовательности (см. этапы 1-3).

Кроме того, измерялся спектр возбуждения люминесценции образца, полученного расколом большого куска. Сразу же после раскола образец помещался в вакуумную камеру и проводились измерения. В этом случае поверхность стекла заведомо не содержала измененного приповерхностного слоя, и ее химический состав соответствовал составу в объеме образца. Сравнение полученного спектра со спектром, измеренным на этапе 3, позволяло сделать вывод об эффективности принятых на этом этапе мер по исключению образования выщелоченного

слоя. К сожалению, при таком способе получения неизменной поверхности она получается неровной, и измерения спектров отражения затруднены.

Часть экспериментов по измерению спектров отражения проводилась в Институте физики АН ЧССР (г.Прага) *. Измерение спектров осуществлялось в диапазоне от 6 до 13,5 эВ при угле падения света 10° . Экспериментальная установка была построена на базе вакуумного монохроматора "BEAUDOUIN". Источником излучения служила кварцевая газоразрядная лампа, работающая в режиме переменного тока, с рабочим газом водородом.

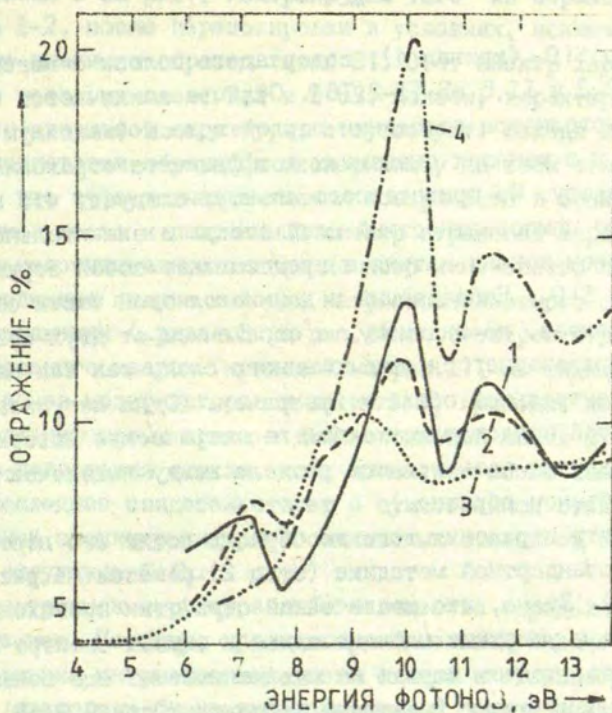
В НИИ физики твердого тела ЛГУ проводились измерения спектров отражения в диапазоне от 4 до 10 эВ. Для выделения монохроматического ВУФ-излучения использовался вакуумный монохроматор ВМР-2. В качестве источника излучения использовались водородная лампа ВЛФ-25 или плазмотрон. Угол падения света составлял 12° .

Фотолюминесцентные свойства исследовались на установке, содержащей вакуумный монохроматор ВМ-2, дейтериевую лампу ДДС-400 с окном из MgF_2 . Регистрация люминесценции производилась через фильтр СС-6 фотозлектронным умножителем ФЭУ-39.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Спектры отражения. На рис. I (кривые I-3) представлены спектры отражения образца натриевосиликатного стекла. Номера спектров соответствуют номерам этапов, указанных в методике. Видно, что все три спектра существенно отличаются друг от друга. Это свидетельствует о разном химическом со-

* Измерения проводились во время научной командировки в ЧССР автора В.Л.Савельева. - Прим.ред.



Р и с. I. Спектры отражения образца натриевосиликатного стекла.

1 - после длительного хранения в воздушной атмосфере и содержащего сильно выщелоченный слой; 2 - после шлифовки с поверхности слоя толщиной около 30 мкм и полировки по стандартной технологии с применением воды; 3 - после повторной полировки поверхности (снят слой около 8 мкм) в условиях, исключающих попадание влаги на образец; 4 - спектр отражения стеклообразного SiO_2 .

ставе слоя, взаимодействующего с излучением, в каждом случае.

Форма спектра отражения в области от 7,7 эВ, полученного для образца после его длительного хранения на воздухе (кривая 1), сходна с формой спектра отражения для стекло-

образного SiO_2 (кривая 4), содержащего полосы с максимумами при 10,2 и 11,5 эВ [1-2, 16]. Отличие заключается в более длинноволновом положении первой полосы (максимум при 10,1 эВ) и в меньших значениях коэффициента отражения по всему спектру. Из приведенного спектра следует, что в данном случае приповерхностный слой стекла в значительной степени обеднен ионами натрия и представляет собой структуру, близкую к SiO_2 . Наблюдаемый в длинноволновой части спектра подъем, связан, по-видимому, с отражением от двух поверхностей образовавшегося выщелоченного слоя, так как слой SiO_2 в этой спектральной области прозрачен. (Одна из указанных поверхностей представляет собой геометрическую поверхность образца, другая есть граница раздела между выщелоченным слоем и объемом образца.)

Спектр отражения того же образца после его переполіровки по стандартной методике (этап 2) показан на рис. 1 (кривая 2). Видно, что после такой обработки происходит ослабление и уширение наблюдавшихся в первом спектре кварцевых полос, причем первая из них испытывает еще больший длинноволновый сдвиг (максимум расположен при 9,9 эВ). Кроме этого, наблюдается также появление новых полос, расположенных около 7,3 и 8,5 эВ. Из сравнения кривых 1 и 2 следует, что во втором случае приповерхностный слой образца уже не представляет собой кварцевую структуру и появление новых полос обусловлено присутствием в этом слое ионов натрия. Однако, учитывая, что во время полировки поверхности имел место процесс выщелачивания, нельзя приписать этот спектр стеклу данного химического состава. Следует отметить, что для ряда образцов стекла такого же состава и обработанных при тех же условиях мы получили набор спектров отражения, сходных с кривой 2. Однако во всех спектрах наблюдался существенный, превышающий ошибки измерений, разброс в положении максимума около 10 эВ (от 9,6 до 10,1 эВ) и в соотношении интенсивностей между полосами. Мы связываем это с трудностями воссоздания одинаковых условий в процессе полировки для разных образцов, что приводит к различной степени выщелачивания поверхности в каждом отдельном случае.

Кривая 3 на рис. I измерена для того же образца, что и кривые 1-2, после переполіровки в условиях, исключающих попадание влаги на образец (этап 3). Этот спектр характеризуется полосами около 7,2 и 9 эВ. Полосы, характерные для чисто кварцевой структуры, отсутствуют. Исходя из методики подготовки образца к эксперименту на этом этапе, мы считаем, что эффект выщелачивания поверхности в этом случае не имел места и полученный спектр отражения характеризует натриевосиликатное стекло данного химического состава.

Сравнивая полученный для натриевосиликатного стекла спектр отражения (кривая 3 на рис. I) со спектром отражения стеклообразного кварца (кривая 4 на рис. I), мы видим, что наличие ионов-модификаторов в сетке SiO_2 приводит не только к появлению новых полос в длинноволновой части фундаментального поглощения стекла, но к изменению всего спектра в целом. Последнее свидетельствует о существенном отличии электронной структуры натриевосиликатных стекол от электронной структуры SiO_2 .

Электронная структура любого вещества определяется его строением. Поэтому, проводя сравнительный анализ спектров отражения натриевосиликатного стекла и стеклообразного SiO_2 , следовало бы проанализировать и сравнить их структурные особенности.

Как в кристаллической, так и в стеклообразной модификации SiO_2 основными структурными элементами являются SiO_4 -тетраэдры, соединенные между собой так называемыми мостиковыми атомами кислорода. Различие между кристаллической и стеклообразной формами состоит в том, что в стеклообразном кремнеземе относительная ориентация соединенных тетраэдров в разных местах пространственной сетки стекла изменяется, в то время как в кристаллической форме она сохраняется по всей структуре [17]. Известно, [1-2, 16], что спектры отражения для обеих модификаций сходны между собой. Из этого факта делается вывод, что наблюдаемые в спектрах полосы не определяются дальним порядком структуры, а обусловлены электронными переходами в SiO_4 -тетраэдрах.

Введение в сетку SiO_2 ионов-модификаторов, например, ионов натрия, приводит к разрыву некоторого количества связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и образованию немостиковых атомов кислорода, т.е. атомов, связанных только с одним атомом кремния [17]: $\text{Si}-\text{O}-$. Последние связываются с ионами натрия преимущественно ионной связью [18], образуя комплексы $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$. Таким образом, введение ионов натрия нарушает непрерывность кремнекислородной сетки. Тем не менее, в силикатном стекле по-прежнему сохраняются SiO_4 -тетраэдры, о чем свидетельствуют данные авторов работы [19], которые методом рассеяния нейтронов изучали структуру ближнего порядка в щелочных дисиликатах и показали, что для всех исследованных стекол количество атомов кислорода, связанных с атомами кремния, равно 3,9-4,0 и средний угол связи у атома кремния ($\angle \text{O}-\text{Si}-\text{O}$) составляет $109,0-109,4^\circ$. Эти данные означают, что все атомы кремния тетраэдрически связаны с четырьмя атомами кислорода как в SiO_2 , так и в щелочно-силикатных стеклах.

Казалось бы, что сохранение в силикатных стеклах SiO_4 -тетраэдров должно приводить к сохранению в их спектрах отражения тех же полос, что и в стеклообразном кремнеземе. Однако, как видно из сравнения кривых 3 и 4 на рис. I, это не так. Отличие спектров отражения кварцевого стекла и натриевосиликатного стекла может быть объяснено следующим образом. В [19] показано, что введение в кремнекислородную сетку щелочных ионов приводит к ослаблению связей $\text{Si}-\text{O}$, в результате чего происходит увеличение расстояний $\text{Si}-\text{O}$ по сравнению со стеклообразным SiO_2 . Согласно результатам работы [20] при этом наблюдается увеличение электронной плотности на атомах кремния. Таким образом, SiO_4 -тетраэдры, присутствующие в щелочно-силикатных стеклах, отличаются от тех тетраэдров, которые составляют каркас кремнезема. Такое различие должно, безусловно, сказаться на характере электронных переходов при поглощении стеклом электромагнитного излучения. В связи с этим заслуживает внимания предположение, сделанное в [3] еще до появления в печати работ [19, 20]. Анализируя полученные спектры отражения щелочно-сили-

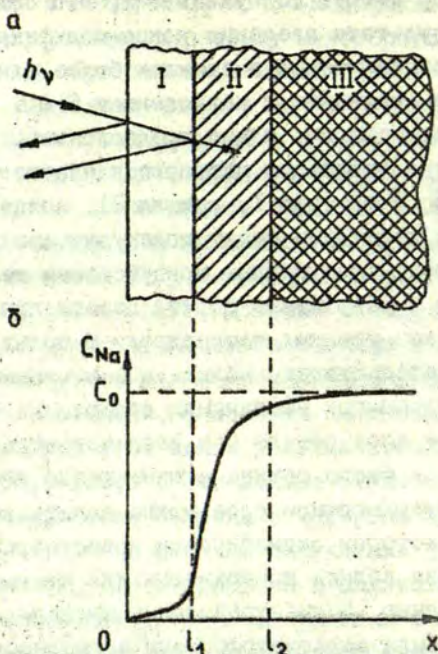
катных стекол автор работы [3] указывает, что ослабление связи Si-O в результате введения ионов-модификаторов может приводить к возникновению в стеклах более длинноволнового поглощения по сравнению с поглощением SiO₂.

Исходя из изложенного, можно предположить, что широкая полоса в спектре отражения натриевосиликатного стекла, расположенная около 9 эВ (рис. I, кривая 3), является следствием электронных переходов между молекулярными орбиталями в SiO₄-тетраэдрах, возмущенных присутствием щелочных ионов, и возникает в результате сдвига полосы при 10,2 эВ, характерной для невозмущенных тетраэдров. В пользу такого предположения свидетельствует наблюдаемое изменение положения указанной полосы при увеличении содержания ионов натрия в поверхностном слое стекла (см. последовательно кривые I-3 на рис. I). Связь этого сдвига с изменением концентрации натрия в приповерхностном слое можно понять воспользовавшись рис. 2, на котором схематически представлено распределение ионов натрия вблизи поверхности для стекол, подвергнутых выщелачиванию. Концентрационные профили, аналогичные приведенному, были зарегистрированы экспериментально [9, 13].

Можно выделить три области, характеризующиеся различным содержанием ионов натрия, хотя границы, отделяющие одну область от другой, условны, и в зависимости от условий и длительности процесса выщелачивания соотношение между толщинами слоев может меняться.

Очевидно, что спектр отражения, представленный кривой I на рис. I получен в результате отражения света от сильно выщелоченного слоя (обозначен римской цифрой I на рис. 2). Низкое содержание ионов натрия в этом слое обуславливает наличие в нем невозмущенных SiO₄-тетраэдров, что проявляется в появлении характерных кварцевых полос отражения. Тем не менее присутствие натрия все же чувствуется и приводит к сдвигу первой полосы на 0,1 эВ по сравнению с SiO₂.

В случае кривой 2 на рис. I эта полоса еще больше сдвинута в длинноволновую сторону (0,3 эВ по сравнению с



Р и с. 2. Приповерхностная область образца натриево-силикатного стекла, подвергнувшегося выщелачиванию, с условно выделенными областями, различающимися концентрацией щелочных ионов (а). Концентрационный профиль распределения ионов натрия в приповерхностной области стекла (б).

I - сильно выщелоченный слой, II - выщелоченный переходный слой, III - объем образца;

x - расстояние от геометрической поверхности образца, C_{Na} - концентрация ионов натрия, C_0 - концентрация ионов натрия в объеме.

SiO_2). Наличие в этом спектре новых полос свидетельствует о том, что приповерхностный слой стекла уже не представляет собой структуру, близкую к структуре SiO_2 , и характеризуется некоторой концентрацией ионов натрия, которая все же отличается (меньше) от концентрации этих ионов в объеме.

Форма спектра отражения в этом случае объясняется различной глубиной проникновения падающего на образец излучения. Концентрационный профиль распределения ионов натрия в поверхностном слое можно условно представить, приняв $l_1 = 0$ (рис.2). Постепенный рост коэффициента отражения в области до 9,9 эВ (кривая 2 на рис.1) свидетельствует о росте коэффициента поглощения, и, следовательно, взаимодействие электромагнитного излучения со стеклом по мере увеличения энергии фотонов происходит в разном (меньшем) по толщине и химическому составу слое стекла. Изменение содержания ионов натрия по глубине в разных слоях стекла, участвующих во взаимодействии с излучением при разных энергиях фотонов обуславливает разную степень возмущения SiO_4 -тетраэдров. При энергиях фотонов около 9,9 эВ слой стекла, взаимодействующий с излучением, минимальный и характеризуется наименьшим содержанием ионов натрия (рис.2). Поэтому и вызываемое ими возмущение SiO_4 -тетраэдров (в среднем по данному слою) слабое, но достаточное для того, чтобы максимум полосы при 10,2 эВ сместился в длинноволновую сторону. При энергии фотонов, например, 8,5 эВ (кривая 2 на рис.1) слой стекла, взаимодействующий с излучением, толще, и степень возмущения тетраэдров (в среднем по данному слою) из-за большего количества ионов натрия также больше. Более высокая степень возмущения обуславливает появление более длинноволнового поглощения (ступенька около 8,5 эВ на кривой 2 рис.1).

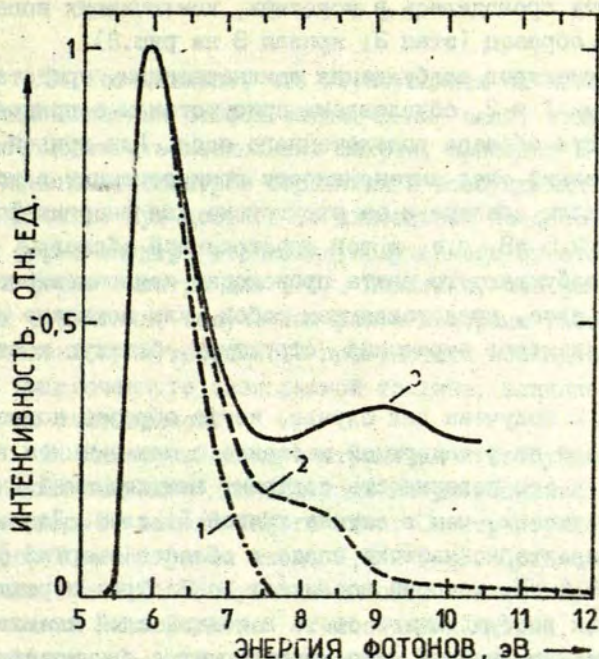
Таким образом, форма спектра отражения в обсуждаемой области спектра обусловлена различной глубиной проникновения света в слой стекла, подвергнувшийся выщелачиванию. В зависимости от степени выщелачивания поверхности экспериментально измеряемые спектры отражения могут иметь другие формы, различающиеся положением максимумов и соотношением между полосами.

В рамках развитых представлений наблюдаемые различия в положениях максимумов в спектрах отражения натриевосили-

катных стекол (см. табл.) объясняются разной степенью выщелоченности поверхности использованных при исследовании образцов.

Что касается более длинноволнового поглощения натриевосиликатного стекла, проявляющегося в виде полосы около 7,2 эВ в спектре отражения (кривые 2 и 3 на рис.1), то принимая во внимание результаты работы [3], можно считать, что они уже непосредственно связаны с электронными переходами с участием орбиталей натрия. Автором этой работы изучалось поглощение плавленого кварца, легированного ионами натрия в разных концентрациях, и было установлено, что возникающее при этом поглощение около 180 нм (6,9 эВ) прямо пропорционально концентрации натрия. В работе [5] был проведен расчет плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости стекла $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$. Из результатов расчета следует, что в этом стекле дно зоны проводимости формируется 3s состояниями натрия, что способствует уменьшению энергетической щели натриевосиликатного стекла по сравнению с SiO_2 . Таким образом, учитывая ионность связи O-Na, можно считать, что длинноволновое поглощение натриевосиликатного стекла, дающее погосу около 7,2 эВ, обусловлено электронными переходами с 2p состояний кислорода (формирующих валентную зону SiO_2 и натриевосиликатного стекла [5]) на 3s состояния натрия.

Спектры возбуждения собственной люминесценции. В работах [6,21] сообщается о результатах исследования люминесцентных свойств чистых натриевосиликатных стекол. Было показано [6], что наблюдаемая люминесценция с максимумом полосы около 3,5 эВ обусловлена собственными анизотропными центрами люминесценции, и предложено в качестве модели таких центров рассматривать комплексы $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$. Принимая во внимание эту модель и учитывая, что ионы натрия непосредственно входят в структуру центра люминесценции, следует ожидать, что форма спектра возбуждения люминесценции этих центров в случае высоких коэффициентов поглощения будет чувствительной к наличию в приповерхностной области стекла выщелоченного слоя.



Р и с. 3. Спектры возбуждения собственной люминесценции чистого натриевосиликатного стекла. Обозначения аналогичны обозначениям на рис.1.

На рис.3 представлены спектры возбуждения люминесценции стекол, измеренные на этапах I-3. (Нумерация кривых соответствует, как и в случае спектров отражения на рис.1, юмерам этапов цикла исследования.)

Видно, что спектры совпадают в области от 5,5 эВ (край фундаментального поглощения стекла) до ~6,5 эВ, когда поглощение света происходит в достаточно толстом по сравнению с выщелоченным слое стекла. В коротковолновой спектральной области наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для случая когда подготовка поверхности образца

в эксперименту проводилась в условиях, исключающих попадание влаги на образец (этап 3; кривая 3 на рис.3).

Форма спектров возбуждения люминесценции, представленных кривыми 1 и 2, обусловлена присутствием в приповерхностной области образца выщелоченного слоя. Для кривой 1 характерен резкий спад интенсивности люминесценции в коротковолновой части спектра и ее отсутствие для энергии фотонов, больших 7,5 эВ, т.е. в той спектральной области, где поглощение возбуждающего света происходит исключительно в выщелоченном слое, представляющем собой, как показано выше при анализе спектров отражения, структуру, близкую к структуре SiO_2 .

Кривая 2 получена для случая, когда образец подвергался полировке по стандартной методике с применением воды (этап 2), и его поверхность содержит выщелоченный (хотя и в меньшей степени, чем в случае кривой 1) слой. Для этого спектра характерно наличие спада в области энергий фотонов больших 8,5 эВ, который возникает вследствие перехода взаимодействия возбуждающего света в тонкий слой стекла с низким содержанием натрия, что коррелирует с длинноволновым краем полосы поглощения при 9,9 эВ (кривая 2 рис.1).

Следует отметить, что для образца, поверхность которого была образована в результате раскола толстого куска стекла и не подвергалась какой-либо обработке, нами был получен спектр возбуждения люминесценции, совпадающий с кривой 3 (рис.3). Химический состав приповерхностного слоя в этом случае, очевидно, соответствовал химическому составу в объеме образца. Совпадение спектра возбуждения для этого образца со спектром возбуждения для образца, прошедшего обработку поверхности на этапе 3, свидетельствует об эффективности принятых мер на этом этапе по избежанию образования выщелоченного слоя.

Это позволяет считать, что спектр отражения (кривая 3 на рис.1) и спектр возбуждения люминесценции (кривая 3 на рис.3) отражают свойства натриевосиликатного стекла данного химического состава и не искажены присутствием выщелоченного приповерхностного слоя.

В ы в о д ы

1. Установлено, что образующийся на поверхности натриевосиликатных стекол выщелоченный слой, толщина которого может достигать нескольких микрон, приводит к существенно-му изменению спектров отражения и возбуждения люминесценции стекол. При достаточно длительном процессе выщелачивания форма спектра отражения, полученного от этого слоя, близка к форме спектра для SiO_2 . Показано, что различия в спектрах отражения, полученных ранее авторами работ [1-6], обусловлены присутствием на поверхности исследованных образцов выщелоченного слоя разной толщины, влияние которого ими не учитывалось.

2. Измерены спектры отражения и возбуждения собственной люминесценции для образцов натриевосиликатного стекла, свободных от выщелоченного слоя. Спектр отражения содержит полосы с максимумами около 7,2 и 9 эВ. Предполагено, что полоса при 7,2 эВ обусловлена оптическими переходами с 2p-состояний кислорода на 3s-состояния натрия, образующих комплексы $-\text{O}-\text{Na}$, а полоса при 9 эВ возникает вследствие электронных переходов между состояниями в SiO_4 -тетраэдрах, возмущенных присутствием щелочных ионов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Platzöder K. Die optischen Eigenschaften von Quartz im Vakuum ultraviolett. - Dissertation, München, 1969.

2. Sigel G.H. Vacuum Ultraviolet Absorption in Alkali Doped Fused Silica and Silicate Glasses. - J.Phys.Chem.Solids, 1971, vol.32, p.2373-2373.

3. Sigel G.H. Ultraviolet Spectra of Silicate Glasses: A Review of Some Experimental Evidence. - J.Non-Cryst.Solids, 1974, vol.13, N 1, p.372-398.

4. Савельев В.Л., Трухин А.Н., Онущенко А.А., Толстой М.Н. Исследование электронных свойств натриевосиликатных стекол. - Тезисы докл. 4-го Всесоюзного симпозиума по оптическим и спектральным свойствам стекол. Рига, 1977, с.32-33.

5. Ellis E. et al. The Electronic Structure and Optical Properties of Oxide Glasses. I. SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$. - *Phil.Mag.B*, 1979, vol.40, N 2, p.105-124.

6. Trukhin A.N., Tolstoi M.N., Glebov L.B., Savelev V.L. Elementary Electronic Excitations in Pure Sodium Silicate Glasses. - *Phys.status solidi,b*, 1980, vol.99, p. 155-162.

7. Жданов С.П. Химическая устойчивость щелочно-силикатных стекол и ее связь с координацией катионов. Вакансионный механизм выщелачивания. - *Физ.и хим.стекла*, 1978, т.4, № 5, с.505-514.

8. Veal B.W., Lam D.J., Paulikas A.P. and Karim D.P. XPS Studies of Silicate Glasses: Implications to Bonding and Leaching. - *Nuclear Technology*, 1980, vol.51, N 2, p.136-142.

9. Tsong I.S.T. et al. Glass Leaching Studies by Sputter-Induced Photon Spectrometry (SIPS). - *J.Non-Cryst. Solids*, 1980, vol.38-39, p.649-654.

10. Шульц М.М. и др. Концентрационное распределение и взаимодиффузия ионов в поверхностных слоях натриевоалюмосиликатного стекла, обработанного водными растворами. - *Докл.АН СССР*, 1978, т.241, № 1, с.155-158.

11. Семенов Н.Н. и др. Исследование поверхностного слоя электрохимически окрашенных стекол методом Оже-электронной спектроскопии. - *Физ.и хим.стекла*, 1981, т.7, № 1, с.123-126.

12. Clark D.E. et al. Aqueous Corrosion of Soda-Silica and Soda-Lime-Silica Glass. - *J.Amer.Ceram.Soc.*, 1976, vol.59, N 1-2, p.62-65.

13. Boksay Z., Bouguet G. On the Reaction of Water Molecules with the Silicate Network in the Glass Phase. - *Phys.Chem.Glasses*, 1975, vol.16, N 4, p.81-82.

14. Белюстин А.А. Концентрационное распределение ионов в поверхностных слоях щелочно-силикатных стекол, обработанных водными растворами. - *Физ.и хим.стекла*, 1981, т.7, № 3, с.257-277.

15. Глебов Л.Б., Попова Л.Б., Толстой М.Н., Русан В.В. Получение силикатного стекла особой чистоты. - *Физ.и хим. стекла*, 1976, т.2, № 6, с.569-571.

16. Pajasová L. Nizkovoltovy zdroj zařeni pro daleku ultrafialovu obor. - Československy Casopis pro Fyziku, 1968, ročník A 18, 391-395.

17. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М., 1970. 312 с.

18. Пох В. О связи щелочных ионов в стеклах различного типа. - В кн.: Стеклообразное состояние. Тр. 5-го Всес. совещания, Ленинград, 26-30 мая 1969 г. Л., 1971, с.354-356.

19. Misawa M., Price D.L., Suzuki K. The Short-Range Structure of Alkali Disilicate Glasses by Pulsed Neutron Total Scattering. - J.Non-Cryst.Solids, 1980, vol.37, p.85-97.

20. Wiech G. et al. X-Ray Spectroscopic Investigation of the Structure of Silica, Silicates and Oxids in the Crystalline and Vitreous State. - J.Non-Cryst.Solids, 1976, vol.21, p.251-261.

21. Трухин А.Н., Савельев В.Л., Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Возбуждение собственной люминесценции чистых натриевосиликатных стекол. - Физ.и хим. стекла, 1979, т.5, № 6, с.702-706.

Статья поступила 20 августа 1981 года.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМЫ СПЕКТРОВ ЭПР d^1 -ИОНОВ В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

А.Н.Бальс, Я.Г.Клява, И.В.Миллере, Ю.Я.Пуранс
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Исследованы спектры ЭПР ионов Mo^{5+} и W^{5+} в фосфатном стекле и Mo^{5+} в аморфной пленке WO_3 . Анализ спектров проводился путем моделирования их формы на ЭВМ с учетом распределения компонент g -тензора. Рассмотрено влияние корреляций между значениями компонент g -тензора на форму спектра. Обнаружено, что ближнее окружение иона Mo^{5+} в аморфной пленке менее упорядочено, чем в стекле.

В в е д е н и е

В опубликованной серии статей [1-6] нами было показано, что метод ЭПР может быть использован для исследования структурной неупорядоченности некристаллических твердых тел, в частности, стекол. Путем моделирования на ЭВМ спектров ЭПР иона Mn^{2+} в различных типах стекол нам удалось определить средние значения и ширины распределений параметров спин-гамильтониана для этого иона. В результате было установлено, что ближний порядок в окружении Mn^{2+} в стеклах сравнительно хорошо сохраняется.

Настоящее исследование посвящено спектрам ЭПР ионов с электронной конфигурацией d^1 . Типичные ионы этой группы: $3d^1(Ti^{3+}, V^{4+}, Cr^{5+})$, $4d^1(Mo^{5+})$, $5d^1(W^{5+})$ сравнительно хорошо исследованы методом ЭПР как в некристаллических, так и в кристаллических твердых телах (см., напр., [7]). Однако специфические трудности, возникающие при анализе спектров ЭПР некристаллических твердых тел, в предыдущих работах не учитывались (или же учитывались недостаточно корректно). Так, в [8] мы показали, что "качественный" анализ формы

спектра ЭПР d^1 -ионов в стекле не позволяет даже установить правильный вид спин-гамильтониана и что типичные спектры этих ионов в некристаллических твердых телах описываются не аксиальным спин-гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y), \quad (1)$$

а ромбическим

$$\mathcal{H} = g_z \beta H_z S_z + g_x \beta H_x S_x + g_y \beta H_y S_y \quad (2)$$

с распределенными значениями компонент g -тензора g_x , g_y и g_z . В свете этого следует, по-видимому, пересмотреть все литературные данные по ЭПР d^1 -ионов в стеклах.

В данной работе анализируются спектры ЭПР иона Mo^{5+} в стекле и аморфной тонкой пленке и иона W^{5+} в стекле.

М е т о д и к а

Были измерены экспериментальные спектры ЭПР следующих образцов: стекла $50 BaO - 50 P_2O_5$, содержащего 0,05 мол.% MoO_3 *; стекла $37,5 BaO - 37,5 P_2O_5 - 25 WO_3$, содержащего 0,05 мол.% MoO_3 и аморфной пленки WO_3 , напылявшейся из вольфрамовой лодочки.

Измерения спектров ЭПР проводились с помощью спектрометра VARIAN ES жж. Моделирование спектров проводилось на ЭВМ М-6000. Методика расчетов спектров ЭПР и подбора оптимальных параметров аналогична, *mutatis mutandis*, описанной ранее для иона Mn^{2+} в стеклах. Программа расчета детально описана в работе [9].

* Результаты исследования этого образца опубликованы в работе [8].

жж Один из авторов (Я.Клява) благодарит проф. Виндла и д-ра Бётчера (Университет им.К.Маркса, Лейпциг, ГДР) за предоставление спектрометра и за помощь при проведении экспериментов.

Расчет спектров

Общие формы спектра ЭПР парамагнитных ионов, описываемых спин-гамильтонианом (2) в некристаллическом твердом теле имеют вид:

$$\mathcal{P}(H) = \int_{-\infty}^{\infty} \int dg_x dg_y dg_z \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot P(g_x, g_y, g_z) \times \\ \times W(g_x, g_y, g_z, \vartheta, \varphi) \cdot F\left(\frac{H-H_0}{\Delta H}\right), \quad (3)$$

где $P(g_x, g_y, g_z)$ - совместная функция распределения значений компонент g -тензора, $W(g_x, g_y, g_z, \vartheta, \varphi)$ - вероятность перехода, равная

$$W(g_x, g_y, g_z, \vartheta, \varphi) = \left(\frac{\pi\beta}{8}\right) \times \\ \times \frac{g_x^2 g_y^2 \sin^2 \vartheta + g_x^2 g_z^2 (\cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi) + g_y^2 g_z^2 (\cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi)}{g_x^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + g_z^2 \cos^2 \vartheta^{3/2}} \quad (4)$$

$H_0(g_x, g_y, g_z, \vartheta, \varphi)$ - резонансное значение магнитного поля, $F[(H-H_0)/\Delta H]$ - функция формы линии, ΔH - ширина линии.

Функция $P(g_x, g_y, g_z)$ в [8] выбиралась для простоты в виде некоррелированного трехмерного гауссова распределения

$$P(g_x, g_y, g_z) = \frac{\exp\left\{-1/2 \sum_{i=x,y,z} [(g_i - g_{i0}) / \Delta g_i]^2\right\}}{(2\pi)^{3/2} \Delta g_x \Delta g_y \Delta g_z} \quad (5)$$

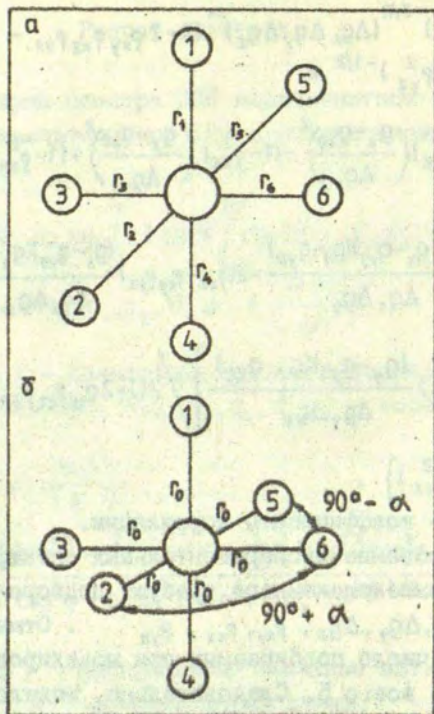
В действительности, а priori, нет оснований считать распределение некоррелированным. С учетом возможных корреляций между случайными значениями компонент g -тензора функция $P(g_x, g_y, g_z)$ имеет вид [10]:

$$\begin{aligned}
 P(g_x, g_y, g_z) = & (2\pi)^{-3/2} (\Delta g_x \Delta g_y \Delta g_z)^{-1} (1 + 2\rho_{xy}\rho_{xz}\rho_{yz} - \\
 & - \rho_{xy}^2 - \rho_{xz}^2 - \rho_{yz}^2)^{-1/2} \times \\
 & \times \exp \left\{ - \left[(1 - \rho_{yz}^2) \left(\frac{g_x - g_{x0}}{\Delta g_x} \right)^2 + (1 - \rho_{xz}^2) \left(\frac{g_y - g_{y0}}{\Delta g_y} \right)^2 + (1 - \rho_{xy}^2) \left(\frac{g_z - g_{z0}}{\Delta g_z} \right)^2 - \right. \right. \\
 & - 2(\rho_{xy} - \rho_{xz}\rho_{yz}) \frac{(g_x - g_{x0})(g_y - g_{y0})}{\Delta g_x \Delta g_y} - 2(\rho_{xz} - \rho_{xy}\rho_{yz}) \frac{(g_x - g_{x0})(g_z - g_{z0})}{\Delta g_x \Delta g_z} - \\
 & \left. \left. - 2(\rho_{yz} - \rho_{xy}\rho_{xz}) \frac{(g_y - g_{y0})(g_z - g_{z0})}{\Delta g_y \Delta g_z} \right] / 2(1 + 2\rho_{xy}\rho_{xz}\rho_{yz} - \right. \\
 & \left. - \rho_{xy}^2 - \rho_{xz}^2 - \rho_{yz}^2) \right\},
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

где ρ_{xy} , ρ_{xz} и ρ_{yz} — коэффициенты корреляции.

Итак, моделирование экспериментальных спектров ЭПР d^1 -ионов с учетом вышеизложенного требует подбора 9 параметров: $g_{x0}, g_{y0}, g_{z0}, \Delta g_x, \Delta g_y, \Delta g_z, \rho_{xy}, \rho_{xz}, \rho_{yz}$. Отметим, что в случае иона Mn^{2+} число подбираемых при моделировании параметров составляло всего 5. Следовательно, моделирование спектров d^1 -ионов в некристаллических твердых телах представляет существенно более сложную задачу. Для ее упрощения можно попытаться определить значения коэффициента ρ корреляции, исходя из некоторой модели ближайшего окружения парамагнитного иона.

Допустим, что ион окружен октаэдром лигандов, причем имеет место ромбическое искажение симметрии (в соответствии с гамильтонианом (2)). Поскольку экспериментальные спектры ЭПР в принципе позволяют установить всего три параметра, описывающих "среднюю" симметрию комплекса (g_{x0}, g_{y0}, g_{z0}), случаи более низкой, чем ромбическая, симметрии рассматривать нет смысла. Предположим, что искажение октаэдра вызвано только различием расстояний до лигандов: $r_{10} = r_{40} \neq r_{20} = r_{50} \neq$



Р и с. I. Модели парамагнитных центров Mo^{5+} и W^{5+} .

а) $r_{10} = r_{40} = r_{30} = r_{50} \neq r_{20} = r_{60}$; все углы прямые (группа симметрии D_{2h}); б) $r_{10} = r_{20} = r_{30} = r_{40} = r_{50} = r_{60} = r_0$; ось 1-4 перпендикулярна плоскости 2-3-5-6 (группа симметрии C_{2v}).

$\neq r_{30} = r_{60}$ (рис. I.), углы же между направлениями центральный атом - лиганд прямые. В этом случае расчет в рамках чисто ионной модели (теория кристаллического поля) позволяет получить следующие выражения ширин распределения компонент g -тензора:

$$\Delta g_x = \frac{\Delta g}{|r_{10} - r_{30}|} (g_0 - g_{x0}), \quad (7)$$

$$\Delta g_y = \frac{\Delta \gamma}{|r_{10} - r_{20}|} (g_0 - g_{y0}), \quad (8)$$

$$\Delta g_z = \frac{5}{2} \frac{\Delta \gamma}{r_0} (g_0 - g_{z0}). \quad (9)$$

Для коэффициентов корреляции имеем

$$\rho_{xy} = 1/2, \quad \rho_{xz} = \rho_{yz} = \pm 1/2. \quad (10)$$

Аналогичный расчет был проведен также для другой модели (рис. 2, б). Здесь предполагалось, что ромбическое искажение комплекса обусловлено отклонением величин углов между направлениями центральный атом - экваториальные лиганды от 90° , а распределения значений компонент g -тензора связаны с такими смещениями лигандов, при которых изменяется только их угловое положение, расстояния же до центрального атома сохраняются. Приведем результат расчета для случая, когда искажение октаэдра, т.е. угол α и смещения лигандов малы. Для дисперсий компонент g -тензора имеем

$$\Delta g_x = \frac{\Delta \gamma}{\alpha} (g_0 - g_{x0}), \quad \Delta g_y = \frac{2\Delta \gamma}{D_0} (g_0 - g_{y0}), \quad \Delta g_z = \frac{2\Delta \gamma}{\alpha} (g_0 - g_{z0}). \quad (11)$$

Здесь $\Delta \gamma$ - дисперсия случайных азимутальных смещений лигандов. (Полярные смещения в рассматриваемом приближении на распределение компонент g -тензора не влияют.) В (11) использованы следующие обозначения:

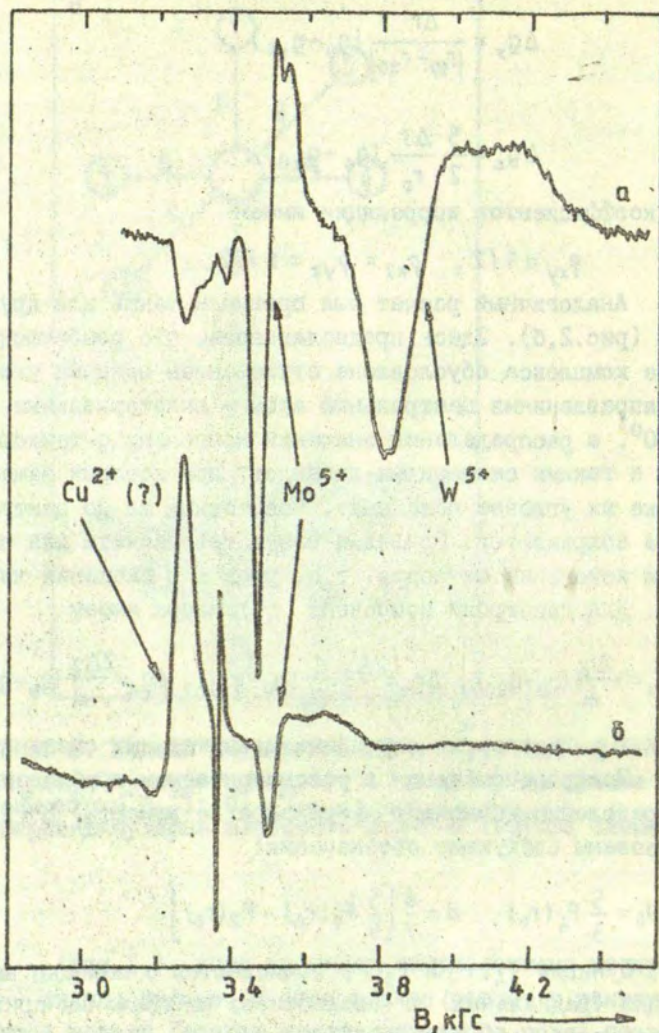
$$D_0 = \frac{5}{3} F_4(r_0) \quad d = \frac{6}{7} \left[\frac{5}{9} F_4(r_0) - F_2(r_0) \right] \quad (12)$$

Функции $F_4(r)$ и $F_2(r)$ вычисляются с помощью волновых функций (радиальных) d -электронов; их значения приводятся в литературе (см., напр., II).

Средние значения компонент g -тензора равны

$$g_{x0} = 2\lambda/d\alpha + g_0, \quad g_{y0} = 2\lambda/D_0 + g_0, \quad g_{z0} = \lambda/d\alpha + g_0. \quad (13)$$

Между g_x , g_y и g_z в данном случае имеет место полная корреляция, т.е. $\rho_{xy} = \rho_{xz} = \rho_{yz} = 1$.



Р и с. 2. Экспериментальные спектры ЭПР:
а) стекло $37,5\text{BaO} - 37,5\text{P}_2\text{O}_5 - 25\text{WO}_3$,
б) пленка WO_3 , температура -160°C .

Аналогичным образом рассчитываются коэффициенты корреляции между компонентами g -тензора и для других предполагаемых моделей окружения парамагнитного иона (тетрагональная пирамида, тетраэдр). Итак, при моделировании спектров ЭПР d^1 -ионов в некристаллических твердых телах можно пытаться задавать фиксированные значения коэффициентов корреляции и, на основании более или менее точного совпадения рассчитанных спектров с экспериментальными, выбирать а posteriori ту или иную модель ближайшего окружения парамагнитного иона.

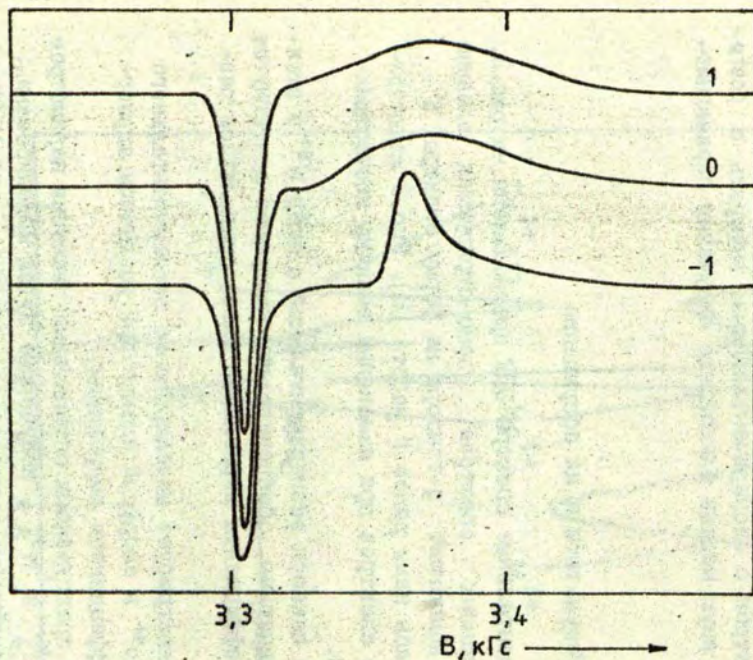
Результаты и их обсуждение

Экспериментальные спектры ЭПР представлены на рис.2. Серия рассчитанных спектров, демонстрирующая влияние распределений компонент g -тензора на форму спектра d^1 -ионов, приводилась нами ранее в работе [8]. Рис.3 иллюстрирует поведение спектров при изменении величин коэффициентов корреляции.

На рис.4 показан экспериментальный спектр W^{5+} в стекле вместе с расчетным, обеспечивающим наилучшее достигнутое совпадение. Коэффициенты корреляции здесь принимались равными нулю.

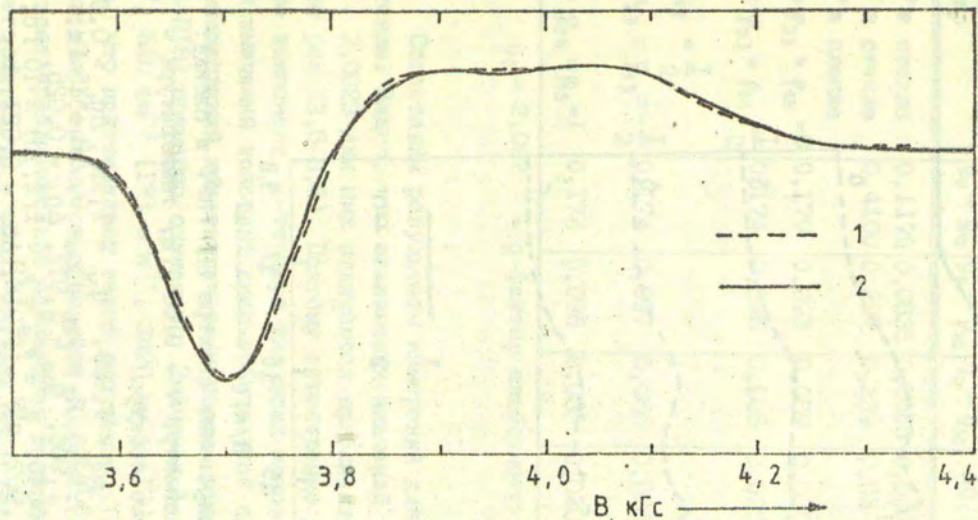
Рис.5 иллюстрирует моделирование экспериментального спектра иона Mo^{5+} в аморфной пленке при различном априорном выборе коэффициентов корреляции.

В табл. I представлены оптимальные значения параметров спектров ЭПР Mo^{5+} и W^{5+} , полученные путем моделирования. Здесь же приведены уточненные данные для Mo^{5+} в стекле состава $50CaO - 50P_2O_5$, содержащего 0,05 мол. % MoO_3 [8]. Последние могут быть равным образом отнесены к стеклу $37,5BaO - 37,5P_2O_5 - 25WO_3$ (образец № 2), поскольку скрупулезный анализ формы спектров ЭПР Mo^{5+} , зарегистрированных спектрометром VARIAN ES, выявил их полную идентичность в обоих случаях.



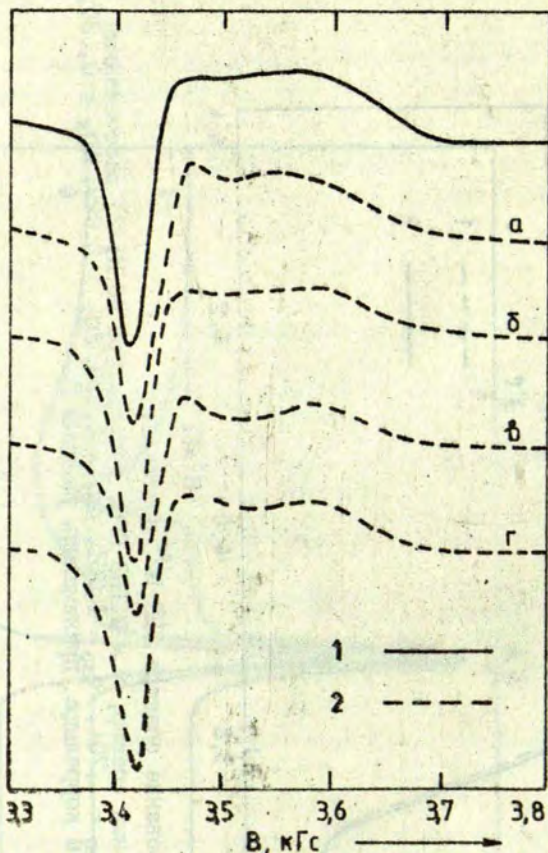
Р и с. 3. Серия спектров, рассчитанных при различных значениях коэффициента корреляции ρ_{12} (указаны при соответствующих кривых).

Значения прочих параметров составляют: $g_{10} = 1,888$; $g_{20} = 1,923$; $g_{30} = 1,941$;
 $\Delta g_1 = \Delta g_2 = \Delta g_3 = 0,020$; $\Delta H = 5$ Гс; $\rho_{13} = \rho_{23} = 0$.



Р и с. 4. Моделирование спектра ЭПР W^{5+} в стекле:

1) экспериментальный спектр, $\nu = 9,103$ ГГц, температура 40 К; 2) рассчитанный спектр, $g_{10} = 1,585$, $g_{20} = 1,701$, $g_{30} = 1,761$, $\Delta g_1 = 0,030$, $\Delta g_2 = 0,029$, $\Delta g_3 = 0,020$, $\Delta H = 30$ Гс. Коэффициенты корреляции.. принимались равными 0.



Р и с. 5. Моделирование спектра ЭПР Mo^{5+} в пленке:

1) экспериментальный спектр, $\nu = 9168$ ГГц, температура - 160°C . 2) рассчитанные спектры:

- а) $g_{10} = 1,823$, $g_{20} = 1,909$, $g_{30} = 1,913$, $\Delta g_1 = 0,030$,
 $\Delta g_2 = 0,040$, $\Delta g_3 = 0,0093$, $\rho_{12} = \rho_{23} = \rho_{13} = 0$, $\Delta H = 15$ Гс;
 б) $g_{10} = 1,828$, $g_{20} = 1,906$, $g_{30} = 1,917$, $\Delta g_1 = 0,025$,
 $\Delta g_2 = 0,030$, $\Delta g_3 = 0,0040$, $\rho_{12} = \rho_{23} = \rho_{13} = 1/2$, $\Delta H = 10$ Гс;
 в) $g_{10} = 1,828$, $g_{20} = 1,907$, $g_{30} = 1,916$, $\rho_{12} = \rho_{23} = \rho_{13} = 1/2$, $\Delta g_1 = 0,021$, $\Delta g_2 =$
 $= 0,031$, $\Delta g_3 = 0,0085$, $\rho_{12} = 1/2$, $\rho_{23} = \rho_{13} = -1/2$, $\Delta H = 15$ Гс;
 г) $g_{10} = 1,828$, $g_{20} = 1,906$, $g_{30} = 1,917$, $\Delta g_1 = 0,0197$,
 $\Delta g_2 = 0,0235$, $\Delta g_3 = 0,0257$, $\rho_{12} = \rho_{23} = \rho_{13} = 1$, $\Delta H = 10$ Гс.

Т а б л и ц а I

Параметры спин-гамильтониана ионов Mo^{5+} и W^{5+} в некристаллических твердых телах, определенные путем моделирования спектров ЭПР на ЭВМ

Парамагнитный центр	$g_0 - g_{10}$	$g_0 - g_{20}$	$g_0 - g_{30}$	Δg_1	Δg_2	Δg_3
Mo^{5+} в стекле	0,1175	0,0835	0,0655	0,009	0,0071	0,0073
W^{5+} в стекле	0,4100	0,297	0,239	0,03	0,028	0,022
Mo^{5+} в пленке						
$\rho_{12} = \rho_{23} = \rho_{13} = 0$	0,179	0,093	0,089	0,030	0,040	0,0095
$\rho_{12} = \rho_{23} = \rho_{13} = \frac{1}{2}$	0,174	0,096	0,085	0,025	0,030	0,0040
$\rho_{12} = \frac{1}{2}$ $\rho_{23} = \rho_{13} = -\frac{1}{2}$	0,174	0,097	0,086	0,020	0,030	0,0085
$\rho_{12} = \rho_{23} = \rho_{13} = 1$	0,174	0,096	0,085	0,020	0,024	0,026

$g_0 = 2,002$ - g-фактор свободного электрона.

Сопоставим результаты измерений для ионов Mo^{5+} и W^{5+} в стекле. Видно, что отклонения значений g_{x0} , g_{y0} и g_{z0} от $g_0 = 2,0023$ для них отличаются приблизительно в одинаковое число раз (3,5-3,6). Поэтому естественно допустить, что различие компонент g -тензора для этих ионов связано с различием значений констант спин-орбитальной связи λ , а величины расщеплений кристаллическим полем, входящие в выражения (III6-III8) примерно одинаковы. Значения λ для свободных ионов Mo^{5+} , 820 см^{-1} [12] и W^{5+} , 3490 см^{-1} [13] отличаются в 4,25 раза, что подтверждает такое допущение. Так как ионные радиусы для обоих ионов одинаковы ($0,62 \text{ \AA}$ [14]), то отсюда вытекает приблизительно одинаковая величина искажений кислородного октаэдра в обоих случаях ($g_{10} - g_{30}$ и $g_{10} - g_{20}$ для

Mo^{5+} и W^{5+} примерно равны). Величины Δg_x , Δg_y и Δg_z для этих ионов также отличаются приблизительно в одинаковое число раз (3,0-3,9). Из формул (7)-(9) следует, что с учетом вышеизложенного значения Δg , характеризующие степень разупорядоченности ближайшего окружения парамагнитного иона, для Mo^{5+} и W^{5+} одного порядка.

Формула (9) позволяет оценить количественную характеристику разупорядочения - величину $\Delta g/g_0$. Проведение такой оценки требует, строго говоря, установления взаимно-однозначного соответствия между осями x, y, z в выражениях (7-9) и осями 1, 2, 3 в экспериментальных спектрах (см. табл. I). Однако для грубой оценки можно использовать значения Δg_i и $g_0 - g_{i0}$ при любом $i = 1, 2, 3$. В результате получаем $\Delta g/g_0 \approx 3\%$ для обоих ионов Mo^{5+} и W^{5+} . Эта величина несколько выше, чем для иона Mn^{2+} с эффективным g -фактором $g_{ef} = 2,0$ ($\approx 1\%$ [1, 3, 4]) и ниже, чем для Mn^{2+} с $g_{ef} = 4,3$ ($\approx 8\%$ [2]).

Обратимся теперь к анализу результатов для иона Mo^{5+} в аморфной пленке.

Как явствует из рис. 5, удовлетворительное согласие экспериментальных спектров с расчетными может быть достигнуто при различном выборе коэффициентов корреляции. Такое поведение объясняется большим числом подбираемых параметров: изменения формы спектров, происходящие при изменении коэффициентов корреляции, могут быть скомпенсированы подбором других параметров. Тем не менее, поскольку аналитический вид выражения (3), описывающего форму спектра, при этом изменляется, задача правильного подбора всех параметров спингамильтониана, включая коэффициенты корреляции, по-видимому, в принципе разрешима. Однако ее практическая реализация сопряжена с весьма значительными затратами машинного времени.

В настоящее время представляется, что из рассмотренных четырех вариантов значений коэффициентов корреляции (см. рис. 5) наилучшее согласие с экспериментом дает случай $\rho_{12} = \rho_{23} = \rho_{13} = 1/2$ (рис. 5, б). Этот случай соответствует малым независимым флуктуациям расстояний центральный атом - лиганды (см. Приложение). Однако процедура окончательного

выбора значений коэффициентов корреляции требует дальнейшего, более тщательного моделирования экспериментальных спектров, а также рассмотрения альтернативных моделей центров.

Отметим, что, как явствует из табл. I, средние значения компонент g -тензора мало чувствительны к выбору коэффициентов корреляции, поэтому приведенные их значения в достаточной степени достоверны (и точны).

Интересно, что значения Δg_1 и Δg_2 (см. табл. I) для Mo^{5+} в пленке в три-четыре раза превышают значения в стекле. Это указывает на несколько большую разупорядоченность ближайшего окружения парамагнитного иона в аморфной пленке, чем в стекле.

В ы в о д ы

1. Корреляция значений компонент g -тензора может оказывать существенное влияние на форму спектра ЭПР d^1 -ионов в некристаллических твердых телах.

2. Разупорядоченность ближайшего окружения ионов Mo^{5+} и W^{5+} в стеклах примерно одинакова и составляет $\Delta g/g_0 \approx 3\%$.

3. Степень упорядоченности ближайшего окружения иона Mo^{5+} в аморфной пленке несколько ниже, чем в стекле.

Приложение

Вычисление ширин распределения и коэффициентов корреляции

Для модели на рис.2 стандартный расчет по теории кристаллического поля дает следующие выражения для уровней энергии и волновых функций d-электрона:

$$\varepsilon_1 = -\frac{2}{5}D + 2A_4 - 2A_2, \quad (\text{П1})$$

$$\varepsilon_2 = -\frac{2}{5}D - A_4 + A_2 - 3R_4 + 3R_2, \quad (\text{П2})$$

$$\varepsilon_3 = -\frac{2}{5}D - A_4 + A_2 + 3R_4 - 3R_2, \quad (\text{П3})$$

$$\varepsilon_{4,5} = \frac{3}{5}D \mp \frac{1}{2} [(3A_4 + 4A_2)^2 + 3(3R_4 + 4R_2)^2]^{1/2}, \quad (\text{П4})$$

$$\psi_1 = d_{xy}, \quad (\text{П5})$$

$$\psi_2 = d_{yz}, \quad (\text{П6})$$

$$\psi_3 = d_{xz}, \quad (\text{П7})$$

$$\psi_4 = \sqrt{1-\alpha^2} d_{x^2-y^2} + \alpha d_{z^2}, \quad (\text{П8})$$

$$\psi_5 = \alpha d_{x^2-y^2} + \sqrt{1-\alpha^2} d_{z^2}, \quad (\text{П9})$$

где использованы обозначения:

$$D = \frac{5}{9} e [F_4(r_1) + F_4(r_2) + F_4(r_3)], \quad (\text{П10})$$

$$A_4 = \frac{5}{63} e [2F_4(r_1) - F_4(r_2) - F_4(r_3)], \quad (\text{П11})$$

$$R_4 = \frac{5}{63} [F_4(r_2) - F_4(r_3)], \quad (\text{П12})$$

$$A_2 = \frac{1}{7} [2F_2(r_1) - F_2(r_2) - F_2(r_3)], \quad (\text{ПЗ})$$

$$R_2 = \frac{1}{7} [F_2(r_2) - F_2(r_3)], \quad (\text{П4})$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{3} (3R_4 + 4R_2)}{\{3(3R_4 + 4R_2)^2 + [(3A_4 + 4A_2)^2 + 3(3R_4 + 4R_2)]^{1/2}\}^{1/2}} \quad (\text{П5})$$

Допустим, что уровень 3 обладает наименьшей энергией. Тогда при учете спин-орбитального взаимодействия в первом порядке теории возмущений получаем следующие главные значения g -тензора ($g_0 = 2,0023$)

$$g_0 - g_{x0} = 2\lambda / (\varepsilon_1 - \varepsilon_3), \quad (\text{П6})$$

$$g_0 - g_{y0} = 2\lambda / (\varepsilon_2 - \varepsilon_3), \quad (\text{П7})$$

$$g_0 - g_{z0} = 8\lambda [(1 - \alpha^2) / (\varepsilon_4 - \varepsilon_3) + \alpha^2 / (\varepsilon_5 - \varepsilon_3)]. \quad (\text{П8})$$

Формулы (П6-П8) остаются в силе и в случаях, когда основное состояние есть 1 или 2; при этом в них следует лишь провести замену индексов (напр., если основное состояние - 1, то производится следующая замена: $3 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 3, y \rightarrow z, z \rightarrow y$).

Предположим, что распределения значений компонент g -тензора связаны со случайными смещениями всех 6 лигандов. Допустим для простоты, что эти смещения происходят только вдоль направлений лиганд - центральный атом и что они независимы (т.е. не коррелированы). Если эти смещения малы по сравнению со средними межатомными расстояниями, то их распределение можно описать многомерным гауссианом [15], причем средние их значения и коэффициенты корреляции равны нулю, а дисперсии равны Δr^2 , коэффициенты корреляции также равны нулю.

Обозначим: $\tilde{\delta}r_1 = \delta r_1 + \delta r_4, \tilde{\delta}r_2 = \delta r_2 + \delta r_5, \tilde{\delta}r_3 = \delta r_3 + \delta r_6$.
 $\tilde{\delta}r_1, \tilde{\delta}r_2$ и $\tilde{\delta}r_3$ - новые случайные величины, имеющие средние

значения и коэффициенты корреляции, равные нулю, и дисперсии, равные

$$\sigma^2(\tilde{\delta}\Gamma_i) = \sigma^2(\delta\Gamma_i) + \sigma^2(\delta\Gamma_{i+3}) + 2\rho_{i,i+3}\sigma(\delta\Gamma_i)\sigma(\delta\Gamma_{i+3}) = 2\Delta r^2. \quad (\text{П19})$$

Распределение этих величин также описывается многомерным гауссианом:

$$P(\tilde{\delta}\Gamma_1, \tilde{\delta}\Gamma_2, \tilde{\delta}\Gamma_3) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} 2^{3/2} (\Delta r)^3} \exp\left(-\frac{\tilde{\delta}\Gamma_1^2 + \tilde{\delta}\Gamma_2^2 + \tilde{\delta}\Gamma_3^2}{4\Delta r^2}\right). \quad (\text{П20})$$

Теперь мы можем установить связь между величинами $\tilde{\delta}\Gamma_i$ и вариациями компонент g -тензора. Обозначим

$$\chi = \frac{g_x - g_{x0}}{g_0 - g_{x0}}, \quad \chi = \frac{g_y - g_{y0}}{g_0 - g_{y0}}, \quad \chi = \frac{g_z - g_{z0}}{g_0 - g_{z0}}. \quad (\text{П21})$$

Воспользовавшись формулами (П1-П18), получаем

$$\chi_x = \frac{[5F_4^1(r_{10}) - 9F_2^1(r_{10})]\delta r_1 - [5F_4^1(r_{30}) - 9F_2^1(r_{30})]\delta r_3}{10F_4(r_{10}) - 10F_4(r_{30}) - 18F_2(r_{10}) + 18F_2(r_{30})}, \quad (\text{П22})$$

$$\chi_y = \frac{[5F_4^1(r_{10}) - 9F_2^1(r_{10})]\delta r_1 - [5F_4^1(r_{20}) - 9F_2^1(r_{20})]\delta r_2}{10F_4(r_{10}) - 10F_4(r_{20}) - 18F_2(r_{10}) + 18F_2(r_{30})}, \quad (\text{П23})$$

$$\chi_z = \frac{F_4^1(r_{20})\delta r_2 + F_4^1(r_{30})\delta r_3}{\frac{4}{3}[F_4(r_{10}) + F_4(r_{20}) + F_4(r_{30})]}. \quad (\text{П24})$$

При малом искажении октаэдра лигандов ($|r_{10} - r_{30}| \ll r_0$, $|r_{10} - r_{20}| \ll r_0$, где $r_0 = \frac{1}{3}(r_{10} + r_{20} + r_{30})$), (П22-П24) упрощаются:

$$\chi_x = (\tilde{\delta}r_1 - \tilde{\delta}r_3) / 2(r_{10} - r_{30}), \quad (\text{П25})$$

$$\chi_y = (\tilde{\delta}r_1 - \tilde{\delta}r_2) / 2(r_{10} - r_{20}), \quad (\text{П26})$$

$$\chi_z = -\frac{5}{4r_0}(\tilde{\delta}r_2 + \tilde{\delta}r_3). \quad (\text{П27})$$

χ_x , χ_y и χ_z представляют собой случайные величины, зависящие от $\tilde{\delta}r_i$. Их распределение связано с $\mathcal{P}(\tilde{\delta}r_1, \tilde{\delta}r_2, \tilde{\delta}r_3)$ соотношением

$$\mathcal{P}(\tilde{\delta}r_1, \tilde{\delta}r_2, \tilde{\delta}r_3) = \left| \frac{\partial(\chi_x, \chi_y, \chi_z)}{\partial(\tilde{\delta}r_1, \tilde{\delta}r_2, \tilde{\delta}r_3)} \right| \mathcal{P}(\chi_x, \chi_y, \chi_z). \quad (\text{П28})$$

Выражение (П28) позволяет определить дисперсии и коэффициенты корреляции величин χ_x, χ_y, χ_z . Получаем:

$$\Delta\chi_x = \Delta r / |r_{10} - r_{30}|, \quad (\text{П29})$$

$$\Delta\chi_y = \Delta r / |r_{10} - r_{20}|, \quad (\text{П30})$$

$$\Delta\chi_z = 5 \Delta r / 2r_0, \quad (\text{П31})$$

$$\rho_{xy} = 1/2, \quad \rho_{xz} = \rho_{yz} = \pm 1/2. \quad (\text{П32})$$

Из выражений (П29-П31) непосредственно следуют формулы (7). Знак плюс или минус в (П32) выбирается в зависимости от соотношения параметров в (П22-П24). Для малого искажения октаэдра следует выбрать $\rho_{xz} = \rho_{yz} = +1/2$ при $r_{10} > r_{20}, r_{30}$ и $\rho_{xz} = \rho_{yz} = -1/2$ при $r_{10} < r_{20}, r_{30}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kliava J.G., Purāns J.J. Fine Structure Parameter Distribution for Mn^{2+} in Glasses. - Phys.status solidi,a, 1979, vol.55, N 1, p.K59-K62.
2. Purāns J.J., Kliava J.G., Millere I.V. Computer Simulation of Mn^{2+} EPR Spectra in Glasses with $g_{eff} = 4,29$. - Phys.status solidi,a. 1979. vol.56, N 1, p.K25-K28.
3. Клява Я.Г., Пуранс Ю.Я. Исследование неупорядоченности структуры фосфатных стекол по данным ЭПР. - Физ.и хим. стекла, 1979, т.5, № 6, с.663-670.
4. Клява Я.Г., Пуранс Ю.Я. Неупорядоченность структуры стекла: исследования ЭПР Mn^{2+} в стеклах. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1980, с.37-55.
5. Клява Я.Г., Миллере И.В., Пуранс Ю.Я. Различные типы центров Mn^{2+} - парамагнитный зонд для изучения структуры стекла и процессов кристаллизации (система $CaO-P_2O_5-WO_3$). - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1980, с.128-144.
6. Kliava J., Purāns J. Simulation of EPR Spectra of Mn^{2+} in Glasses. - J.Magn.Reson., 1980, vol.40, N 1, p.33-45.
7. Абрагам А., Блечи Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М., 1972, т.1. 652 с.
8. Bals A., Kliava J., Purāns J. New Approach to the EPR of d^1 Ions in Glasses. - J.Phys.C:Solid State Phys., 1980, vol.13, p.1437-1441.
9. Бальс А.Н., Пуранс Ю.Я. Моделирование спектров ЭПР с произвольным разбросом параметров спин-гамильтониана: трехосный g -тензор. - В кн.: Кибернетизация научного эксперимента. Рига, 1981, с.57-68.
10. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М., 1968. 720 с.
11. Версукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., 1976. 352 с.
12. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М., 1979. 272 с.
13. Gazzinelli R., Schirmer O.F. Light Induced W^{5+} ESR in WO_3 . - J.Phys.C: Solid State Phys., 1977, vol.10, p.1145-1149
14. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М., 1976. 568 с.
15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., 1964. 568 с.

Статья поступила 5 июня 1981 года.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

1.	СИЛИНЬ А.Р. Структура и механизмы образования простейших собственных дефектов в стеклообразном кремнеземе.....	3
2.	ГОДМАНИС И.Т. Экситон-фононное взаимодействие в кристаллическом и стеклообразном SiO_2	19
3.	СКУЯ Л.Н. Электронная структура центра немостикового атома кислорода в стеклообразной двуокиси кремния: эффект Яна - Теллера.....	45
4.	БИЛАН О.Х., ЧЕРЕНДА Н.Г., ШЕНДРИК А.В. Собственные и радиационные дефекты в стеклообразном кремнеземе, легированном германием.....	59
5.	ПРАУЛИНЫШ А.М., ШЕНДРИК А.В. Модификации центра меди в кварце.....	67
6.	КЛЯВА Я.Г., ЧУТУНОВ Л.А. ЭПР кварцевых стекол, активированных гадолинием.....	73
7.	ТРУХИН А.Н., АНДРЮ Р., ДЖЕЕРСМАКЕР Р., ЭВРАРД Р. Эмиссия фотоэлектронов в вакуум из переходного слоя системы SiO_2-Si	80
8.	ТАЛЕ И.А., ЗАКИС Ю.Р., ГУРДЗИЕЛА А.С. Механизмы электронных термоактивационных процессов в натриевосиликатном стекле.....	94
9.	САВЕЛЬЕВ В.Л., ДЬЯЧКОВА Ю.В., ПОЯСОВА Л. Влияние состояния поверхности натриевосиликатных стекол на их оптические спектры.....	116

10. БАЛЬС А.Н., КЛЯВА Я.Г., МИЛЛЕРЕ И.В., ПУРАНС Д.Я.
Особенности формы спектров ЭПР d^1 -ионов в некристаллических твердых телах..... 136

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И СТРУКТУРА ДЕФЕКТОВ
В СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМАХ
Сборник научных трудов

Редакторы: Ю.Закис, В.Полмане
Технический редактор М.Дреймане
Корректор Б.Янсоне

Подписано к печати 01.06.1982 ЯТ 09107 Ф/3 60x84/16.
Бумага №1. 10,0 физ.печ.л. 9,3 усл.печ.л. 7,5 уч.-изд.л.
Тираж 500 экз. Зак. № 1032. Цена 75 к.

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 226098, б. Райниса, 19
Отпечатано в типографии, Рига 226050, ул. Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки.

80187

LU bibliotēka



948009595

433

75 к.



V