

Br188

5798

**Спектроскопия
стеклообразующих систем**

Министерство народного образования Латвийской ССР
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет им. П.Стучки

Научно-исследовательский институт
физики твердого тела

**СПЕКТРОСКОПИЯ
СТЕКЛОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ**

**Межведомственный сборник
научных трудов**

Латвийский государственный университет им. П.Стучки

Рига 1968

Вс/88
5498
УДК 539.213+666.11.01

СПЕКТРОСКОПИЯ СТЕКЛОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ: Междувед. сб.
науч. трудов. / Отв. ред. А.Силинь. - Рига: ЛГУ им. П.Стучки. -
1986. - 236 с.

В сборник включены работы ученых высших учебных заведений, а также научно-исследовательских учреждений Латвийской ССР и г.Москвы по теоретическому и экспериментальному изучению структурных особенностей и дефектов широкощелевых стеклообразующих материалов, а также различных физических процессов, протекающих в этих веществах. Содержится информация также о результатах применения ряда спектроскопических методов в такого рода исследовательском процессе. Предлагается модель расчета электронной структуры точечных дефектов в стеклах, описывается метод анализа спектров ЭПР в неупорядоченных твердых телах. Обсуждаются механизмы электронно-атомных процессов в стеклообразном диоксиде кремния.

Сборник научных трудов предназначен для научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, интересующихся как общими проблемами физики твердого тела, так и особенностями стеклообразного состояния вещества.

Рис. 59, табл. 8.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

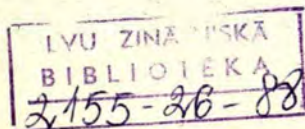
Д.Закис, Я.Клява, Д.Миллерс, Г.Раманс, Л.Скуя, А.Силинь
(отв. ред.), А.Шендрик.

Печатается по решению Издательского совета
ЛГУ им. П.Стучки

С 20403-104у 25.88.1704060000
M812(11)-88

©

Латвийский
государственный
университет
им. П.Стучки,
1988



В в е д е н и е

Среди твердых тел стеклообразующие системы заслуживают, чтобы на них обращали особое внимание. Они широко применяются в качестве оптических материалов, изолирующих покрытий и элементов опто- и микроэлектроники. Стабильное существование этих веществ в стеклообразном и кристаллическом состояниях позволяет проводить сравнительные исследования кристаллов и стекол одинакового химического состава по методологии, разработанной для кристаллов.

В настоящем сборнике научных трудов основное внимание уделяется результатам экспериментальных исследований физических характеристик широкощелевых стеклообразующих материалов, проведенных различными спектроскопическими методами, например, оптическими, электронно-парамагнитными, термоактивационными. Спектроскопические характеристики, как правило, изучены в широком диапазоне температур. Анализируются данные о влиянии технологических воздействий на спектроскопические свойства изучаемых стеклообразующих систем.

На основе полученных результатов определены такие фундаментальные характеристики стеклообразующих веществ, как геометрическая структура и ее особенности, так называемые собственные дефекты, свойства элементарных возбуждений (фононов, экситонов, электронов, дырок и т.п.), механизмы электронно-атомных процессов. Сформулированные выводы имеют непосредственное практическое значение: они позволяют намечать расширенное применение конкретных стеклообразующих материалов в качестве активных и пассивных оптических элементов, а также опто- и микроэлектронных устройств.

ФОРМАЛЬНАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ) СХЕМА
ОПИСАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
СО СТЕКЛОМ

И.Р.Закис

Латвийский государственный университет им. Петра Стучки

Специфика стеклообразного состояния вещества выяснена настолько детально, что для описания поведения в различных особых условиях позволяет пользоваться всеми основными современными микромоделями. Однако нередко их применение основано на таких деталях структуры стекла, которые вряд ли можно называть основными (фундаментальными). Поэтому есть смысл определять некоторую обобщенную (формальную) модель поведения твердого состояния вещества в конкретных внешних условиях, с которой можно было бы сопоставлять микромодели, выявляя при этом преимущества, недостатки и границы применимости последних.

В данной работе предпринята попытка построения такой формальной модели - энергетической схемы для описания взаимодействия электромагнитного излучения с веществом в твердом состоянии с любой степенью упорядоченности структуры, включая структуру стекла.

Из всех известных в настоящее время разновидностей твердых тел (кристаллы, стекла, поликристаллы, керамика, ситаллы и др.) только кристаллы и стекла могут иметь достаточно (в пределе - полностью) однородную структуру. В последнее время к ним прибавилось новое состояние - квазикристаллическое [1]. Однородность структуры вещества определяет не

только особые его практические применения, но и позволяет для ее описания пользоваться относительно простыми и наглядными моделями. Так, для характеристики, например, керамики следует дать отдельное описание не только кристаллов и "связующей" фазы между ними, но и их относительных концентраций, дисперсности, формы и т.д.

Предельно просто задается структура идеального кристалла: указывается структура только одной элементарной ячейки и процедура ее пространственного переноса при образовании решетки. Аналогичная, но менее "строгая" процедура возможна и для стекол [2]; в этих случаях в роли элементарных ячеек выгодно использовать структурные элементы, задав при этом правила их взаимной состыковки. Построенная таким образом пространственная сетка стекла репрезентирует структуру идеального стекла.

Известно, что реальные кристаллы и стекла могут быть представлены как идеальные с определенными наборами дефектов. При этом в первом приближении реальное состояние характеризуется типами и концентрациями (наборами) дефектов без указания их конкретного пространственного размещения в теле. В случае так называемых термодинамически равновесных дефектов указание их размещения даже лишено смысла из-за их динамичности (статистичности).

Кроме сходства, кристаллы и стекла имеют и существенные различия. В макроскопическом масштабе они в первую очередь проявляются как анизотропия кристалла и изотропия стекла. Такой особенностью стекла выгодно воспользоваться с точки зрения применения к его описанию наиболее общего формального термодинамического подхода. Ведь известно, что все основные термодинамические параметры (T, P, U, S и др.) являются скалярными величинами, заданными для однородного и изотропного состояния системы. Именно этим требованиям лучше всего соответствуют газообразное и жидкое состояния вещества, а из твердых - только стеклообразное. Однако интересующая нас задача - описание взаимодействия низкоэнергетического излучения со стеклом - в формальную термодинамическую

модель непосредственно не укладывается в связи с ярко выраженной неоднородностью исходного состояния (излучение вне тела и твердое тело) и анизотропией (ориентированный поток поляризованных частиц - фотонов). Поэтому попытаемся выяснить необходимые при этом приближения и допущения.

Рассмотрим термодинамически неравновесную систему поток фотонов + твердое тело и допустим, что в ней в адиабатических условиях происходит релаксация с достижением равновесия. Допустим, что в исходном (неравновесном) состоянии энтропия системы имеет значение S_1 , а в конечном (равновесном) - S_0 . Согласно второму началу термодинамики, $S_1 < S_0$, а S_0 при данном значении полной (излучения и твердого тела) внутренней энергии U имеет максимальное возможное значение.

Обычно нас интересует конечное состояние не всей системы, а только ее части - твердого тела. К нему в отдельности, строго говоря, второе начало термодинамики неприменимо. Поэтому выделим некоторое промежуточное состояние системы, в котором все фотоны вошли в область пространства, занятую твердым телом, но еще не поглотились. В этот промежуточный момент систему можно сузить до объема твердого тела. Энтропия системы при переходе в это состояние практически не изменяется, т.е. остается равной S_1 .

Напомним, что адиабатические условия, в которых согласно второму началу термодинамики происходит возрастание энтропии с достижением максимального значения при равновесии, не требуют сохранения суммарного импульса всех частиц в системе. Ясно, что в случае строго направленного потока суммарный импульс фотонов имеет максимальное значение. В равновесии же суммарный импульс всех частиц в системе по определению равен нулю (это так называемое "хаотическое" распределение или принцип экvipартиции степеней свободы системы в равновесии). Однако в данном случае суммарный импульс потока фотонов, способный давать так называемое "световое давление", настолько мал, что не может существенно повлиять на состояние (точнее - положение в пространстве) твердого тела. Поэтому пренебрежение им вполне допустимо.

Таким образом основным вопросом является выяснение возможных изменений состояния твердого тела при вхождении в него потока фотонов. Ясно, что в случае попадания энергии фотонов в "цель прозрачности" твердого тела они не поглощаются и релаксация закончится лишь потерей суммарного импульса потока при превращении его в хаотически перемещающийся в объеме тела "фотонный газ", подобно тому, как теряет свою направленность струя обычного газа после впуска ее в замкнутый объем.

В реальных твердых телах абсолютных щелей прозрачности нет. Их наличие чаще всего трактуется как действие определенных правил отбора при взаимодействии фотонов с веществом. Вообще говоря, чем более упорядоченным (менее энтропийным) является излучение и чем более упорядоченным твердое тело, тем "строже" будут правила отбора. Поэтому установится равновесие между поглощением и испусканием фотонов твердым телом. В интересующих нас условиях (энергия фотонов, вошедших в твердое тело, существенно больше характерных энергий фотонов теплового излучения тела) суммарной энергией теплового фона излучения можно пренебречь. Это значит, что практически вся энергия излучения будет передана атомно-электронной структуре твердого тела.

В пренебрежении весьма ничтожными изменениями объема твердого тела ^ж при достижении всей системой в целом термодинамического равновесия свободная энергия F , определяемая известным выражением

$$F = U - TS, \text{ достигает} \quad (I)$$

минимального значения: $F = F_0$, а $S = S_0$.

Внутренняя энергия системы экспериментально непосредственно не определяется. Чаще всего об изменении состояния системы судят по изменению величин T и S . В ограниченном

^ж В условиях отсутствия или ничтожно малого внешнего давления работой, совершаемой телом при расширении, можно пренебречь в любом случае.

интервале изменения T и S приближенно можно пользоваться линейной зависимостью между изменением внутренней энергии с температурой, т.е. некоторым постоянным значением теплоемкости вещества C .

В принципе C может иметь любое значение в интервале $0 < C \leq \infty$. Значение $C = \infty$ возможно только в идеализированной (нереальной) модели фазового перехода первого рода при одной фиксированной температуре. В реальных условиях эти переходы из-за неидеальности (дефектности) структуры всегда являются диффузными [3], и поэтому теплоемкость может иметь только конечные значения $0 < C < \infty$.

Обычно для веществ в твердом состоянии, т.е. кристаллов при $T < T_n$ (T_n - температура плавления) и стекол при $T < T_g$ (T_g - температура стеклообразования) теплоемкость имеет значения в районе $0,5-5 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$. Таким образом при поглощении в 1 см^3 вещества 10^{18} фотонов с энергией 10 эВ его температура может увеличиваться на $0,2-2 \text{ К}$. Это можно считать максимальным "тепловым эффектом", так как в указанных условиях структура (следовательно, и "структурная" энтропия) тела практически не изменяется и вся поглощенная энергия расходуется на повышение температуры. Увеличение энтропии и связанное с этим возрастание теплоемкости в результате образования термических (термодинамически равновесных) дефектов в кристаллах и стеклах очень мало, поскольку требует преодоления широкой энергетической и энтропийной "щели". Например, для образования дефекта типа разорванной ковалентной связи требуется концентрация энергии порядка $2-5 \text{ эВ}$ на одну определенную (ориентированную в нужном направлении), локализованную в объеме не более 10^{-23} см^3 и "живущую" там не менее 10^{-12} см степень свободы.

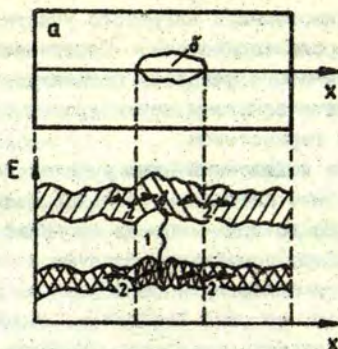
Однако эти высокоэнергетические и "низкоэнтропийные" условия могут выполняться на самой первой стадии взаимодействия излучения с веществом. На этой стадии, в оговоренных выше условиях, акты поглощения отдельных фотонов можно считать практически независимыми друг от друга. В "термодинамическом приближении" такой акт позволяет рассматривать

как образование локализованного нагретого участка на некотором фоне, играющем роль термостата. Отвлекаясь от подробностей образования этого участка, попытаемся выяснить особенности его энергетического и структурного состояния и взаимодействие с этим термостатом.

Для того, чтобы выделенный нами участок называть нагретым, в нем должно быть достаточно большое число возможных степеней свободы (грубо говоря - спектр степеней свободы этого участка должен быть достаточно близким к спектру фона) и соблюдаться принцип эквипартиции относительно распределения по ним энергии, т.е. условие "теплового хаоса". Из расчетов энергетического спектра кластерных моделей следует, что первое условие достаточно хорошо выполняется уже при объеме кластера порядка 10^{-20} см³.

Возможность установления в этом кластере локального теплового равновесия ("хаоса") зависит от соотношения скоростей релаксации (перераспределения) энергии внутри кластера и между кластером и фоном (матрицей). В матрицах с относительно ярко выраженной зонной структурой энергетического спектра (ярко выраженными широкими щелями), каковыми являются как кристаллы, так и стекла, скорости релаксации по отдельным зонам между кластером и матрицей (τ_2 на рис.), по-видимому, превышают скорости релаксации между зонами внутри кластера (τ_1 на рис.), т.е. $\tau_1 > \tau_2$. Это свидетельствует о малой вероятности создания условий "локального нагрева".

Все же попробуем оценить условия внутри каким-то образом созданного участка с локальным нагревом. Поглощение фотона с энергией 10 эВ для большинства интересующих нас типичных стеклообразующих веществ достаточно для перевода в состояние стабильной жидкости, т.е. поднятия температуры $T \approx T_n$ лишь участка с объемом не более 10^{-19} см³. Однако для отнесения состояния этого участка к жидкому следует предположить наличие между ним и матрицей достаточно резких границ. Известно, что такие границы наблюдаются только между



Р и с. Схема междузонных (1) и пространственных (2, между некоторым кластером "б" и остальным объемом "а") релаксаций энергий в твердом теле (верхняя часть - пространственная модель, нижняя - энергетическая модель), характеризуемых временами релаксации τ_1 и τ_2 , соответственно.

кристаллом и жидкостью, но не наблюдаются между стеклом и жидкостью. Следовательно, предположение о локальном расплавлении стекла при поглощении одного фотона с достаточно большой энергией невозможно.

С учетом вышесказанного о релаксации (распределении) энергии поглощенных фотонов можно сделать общий вывод о невозможности применения представления о локальном нагреве к описанию радиационного дефектообразования в рассмотренных твердых телах. Радиационное дефектообразование требует высокой концентрации энергии (низкой ее энтропийности) на определенных степенях свободы в очень малом участке объема. Нетрудно убедиться в том, что средняя энтропия на один фотон в рассмотренном нами случае слишком низкая для того, чтобы с учетом даже некоторого ее возрастания при поглощении оставаться достаточно для эффективного дефектообразования.

Это значит, что с точки зрения термодинамики акт поглощения фотона, в результате которого рождается радиационный дефект, в целом направлен в сторону возрастания энтро-

пии, но отличается от случая установления полного теплового равновесия (полной тепловой деградации энергии в системе) лишь "застреванием" энтропии между двумя, упомянутыми выше крайними значениями S_1 (до поглощения) и S_0 (после поглощения и установления полного теплового равновесия).

Это "застревание" связано с резким возрастанием времен локальной релаксации структуры с течением времени после момента поглощения фотона. В зависимости от скорости этого процесса система в реальном масштабе времени "застревает" (замораживается) в состоянии с любой промежуточной энтропией $S_1 < S < S_0$. Этим определяется набор возможных метастабильных радиационных нарушений (дефектов) структуры.

Известно, что стеклообразное состояние часто интерпретируется как состояние с "замороженной" энтропией [4]. Поэтому уже частичное "размораживание" энтропии при взаимодействии излучения с веществом в принципе приводит не только к ее увеличению, но и уменьшению. Проще всего это можно представить как стимулированную радиацией частичную кристаллизацию стекла. Несомненно, что этот процесс в целом не противоречит второму началу термодинамики, так как уменьшение энтропии твердого тела в районе поглощения фотона компенсируется увеличением энтропии системы в целом за счет так называемой "деградации" низкоэнтропийной энергии фотона в более высокоэнтропийные формы. Интересно, что при этом в общем энтропийном балансе системы существенную роль может играть "навязанная" фотоном ориентация кристаллита, которая интерпретируется как по крайней мере частичное сохранение поляризации или направления движения фотона в результате его "замораживания" в пространственной анизотропии кристаллита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Запрещенная симметрия пятого порядка может свидетельствовать о существовании квазикристаллической фазы // '86 Физика за рубежом. Сер. А, Исследования. - М., 1986. - С. 228-239.
2. Закис Д.Р. Дефекты в стеклообразном состоянии вещества. - Рига, 1984. - 202 с.
3. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. - Рига, 1972. - 312 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. - М., 1976. - Ч. I. - 385 с.

Статья поступила 2 июля 1987 года.

УДК 539.213.2

УЧЕТ КОНТИНУАЛЬНОЙ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ В РАСЧЕТАХ
ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТЕКОЛ В МОДЕЛИ
МОЛЕКУЛЯРНОГО КЛАСТЕРА

Л.Н.Канторович

Рижский медицинский институт

В в е д е н и е

Для проведения корректного квантово-химического моделирования многих процессов в стеклах с участием точечных дефектов (ТД), находящихся в различных зарядовых состояниях, электронную структуру этих дефектов необходимо рассматривать в рамках одних и тех же приближений и методов [1]. Это требование в настоящее время последовательно может быть выполнено только в рамках модели внедренного молекулярного клас-

тера (ВМК) [2], изучающей на основе методов квантовой химии детально только ТД и его ближайшее окружение и учитывающей (самосогласованно) отклик остатка стекла (безынерционную и инерционную поляризации) на кулоновское поле ТД. Следует заметить, что учет поляризации, особенно для ТД поляронного типа, может оказаться принципиально важным. Неучет этого обстоятельства может приводить, например, к неправильной трактовке спектров поглощения ТД [3].

Несмотря на то, что общие идеи метода ВМК применимы к любым неупорядоченным твердым телам, в [2] были получены конкретные формулы для кристалла, и, следовательно, в случае стекла они непосредственно неприменимы. Поэтому целью настоящей работы является построение в рамках метода ВМК методики расчета электронной и пространственной структуры ТД в стеклах. Оказывается, что при рассмотрении стекол более удобен подход [4], основанный на представлении поляризации в виде локализованных атомных возбуждений, имеющих смысл экситонов Френкеля в случае идеального кристалла, нежели подход, основанный на представлении о структурных элементах, использованный в [2] для учета поляризации остатка кристалла.

В качестве модели стекла выберем кристалл со случайной сеткой атомов, образованной случайными малыми сдвигами атомов из узлов решетки идеального кристалла \vec{R}_{j_0} на вектор $\vec{u}_j = \vec{R}_j - \vec{R}_{j_0}$, где \vec{R}_j - положение j -го атома. Такая неупорядоченная система может служить простейшей моделью идеального стекла в случае, когда связи атомов идеального кристалла не нарушены: изменены лишь длины и углы связей. При этом можно также ввести понятие элементарной ячейки (ЭЯ) такого стекла, как полученной в результате некоторой непрерывной деформации ЭЯ идеального кристалла. Однако, в противовес последнему случаю, ЭЯ стекла отличаются друг от друга. В дальнейшем ограничимся узкозонным диэлектриком с одним атомом в ЭЯ.

Экситонное представление гамильтониана
стекла в отсутствие ТД

Предположим, что волновую функцию стекла Ψ можно представить в виде суперпозиции детерминантов (конфигураций), составленных из некоторого набора локализованных на атомах функций $\omega_{j\lambda}(\vec{r}) = \omega_{\lambda}(\vec{r} - \vec{R}_j)$ (λ - тип функции), предполагающихся ортогональными. Для диэлектрика T , находящегося в основном состоянии, занятом одноэлектронным состоянием, можно сопоставить функции $\omega_{j\alpha}$ (образуют валентные зоны типа α), а свободным - функции $\omega_{j\beta}$ (зоны проводимости стекла). Для простоты будем учитывать переходы на том же узле, т.е. возбуждения типа $\omega_{j\alpha} \rightarrow \omega_{j\beta}$, которые мы будем обозначать знаком $\gamma = (j\alpha\beta)$. Тогда гамильтониан стекла может быть представлен в виде [4]:

$$\hat{\mathcal{H}} = 2 \sum_{\gamma} C_{\gamma} b_{\gamma}^{\dagger} b_{\gamma}, \quad (I)$$

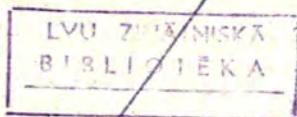
где $b_{\gamma}^{\dagger} (b_{\gamma})$ - бозе-операторы рождения (уничтожения) возбуждения γ ($\alpha \rightarrow \beta$ на узле j), C_{γ} - некоторые коэффициенты, зависящие от положений атомов $R_j, R_{j'}$, а также от величины дипольного момента перехода $\vec{\mu}_{\gamma}$ и средней энергии перехода E_{γ} на узле j . В этом случае Ψ строится в пространстве состояний $|\dots n_{\gamma} \dots\rangle$, где $n_{\gamma} = 0, 1$ - число возбуждений типа γ . Ограничимся простейшим случаем трех вырожденных валентных p -зон ($\alpha = x, y, z$) и одной s -зоны проводимости, когда $\beta = s$ (sp - модель [4]) и учтем только синглетные переходы. Тогда $\mu_{\gamma} = \mu$, $E_{\gamma} = E$ и $\gamma = (jxs), (jys), (jzs)$ принимает для данного j только три значения, нумеруемые индексом α . Диагонализируя (I) с помощью канонического преобразования $b_{\gamma} \rightarrow \xi_{\mu}, b_{\gamma}^{\dagger} \rightarrow \xi_{\mu}^{\dagger}$, получаем $\hat{\mathcal{H}} = 2 \sum_{\mu} E_{\mu} \xi_{\mu}^{\dagger} \xi_{\mu}$, E_{μ} - энергия коллективных возбуждений в стекле, $\xi_{\mu}^{\dagger}, \xi_{\mu}$ - операторы новых элементарных возбуждений (в отличие от $b_{\gamma}^{\dagger}, b_{\gamma}$ они описывают уже делокализованные бозе-экситоны). В случае узких зон $E_{\mu} \approx E_g \approx E$, E_g - ширина запрещенной щели стекла с данным случайным расположением атомов $\{R_j\}$. Используя теорию возмущений, нетрудно показать, что E_g может быть представлена разложением по случайным малым смещениям атомов \vec{u}_j .

Простой вид гамильтониана позволяет точно вычислить целый ряд свойств стекла, в частности, может быть вычислен тензор диэлектрической проницаемости [5] в виде разложения по \vec{u}_j и, следовательно, спектр поглощения стекла. Для сравнения с экспериментом необходимо в окончательных выражениях провести усреднение по случайному полю [6]. В частности, в случае некоррелированного гауссова случайного поля вероятность реализации $\mathcal{P}(\{\vec{u}_j\}) = \prod_j \exp(-u_j^2 / 4\sigma_j^2) / \sigma_j \sqrt{2\pi}$, σ_j^2 - дисперсия смещения атомов, предполагаемая одинаковой для всех атомов: $\sigma_j^2 = \sigma^2$; $\delta = x, y, z$.

Таким образом, используемая нами модель возбуждений стекла содержит в рассматриваемом случае всего три параметра: μ , E_0 , σ^2 . Заметим, что в случае идеального кристалла $\mu^2/E_0 = (1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}) \frac{\Omega_0}{8\pi}$, где ϵ_∞ - высокочастотная диэлектрическая постоянная, Ω_0 - объем ЭЯ [4]. В первом приближении можно считать, что это же соотношение верно и для стекла, если под ϵ_∞ понимать высокочастотную диэлектрическую проницаемость стекла, Ω_0 - средний объем ЭЯ.

Внедрение кластера в решетку

Пусть атомы кластера образуют область 1, а остаток стекла - область 2. Волновой функции системы $\Psi(X, X') = \hat{A} \Psi_1(X) \Psi_2(X')$, где \hat{A} - оператор антисимметризации, $\Psi_1(X)$, $\Psi_2(X')$ - волновые функции электронов областей 1 и 2, соответствует в приближении сильной ортогональности Ψ_1 и Ψ_2 [7] полная энергия $U = E_1 + E_2 + E_{12}$, где $E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle$ - собственная энергия области 1 с гамильтонианом \hat{H}_1 , $E_2 = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle$, \hat{H}_2 - гамильтониан области 2, $E_{12} = \langle \Psi_2 | \hat{H}_{12} | \Psi_2 \rangle$ - энергия взаимодействия с гамильтонианом $\hat{H}_{12} = \hat{J}_{12} - \hat{K}_{12}$, где \hat{J}_{12} - кулоновское взаимодействие областей 1 и 2, а \hat{K}_{12} - оператор обменного взаимодействия областей 1 и 2. Хотя обменное взаимодействие легко учесть, мы его для простоты опустим.



Для вычисления Ψ_2 напишем гамильтониан области 2 в экситонном представлении:

$$\hat{H}_2 + \hat{H}_{12} \rightarrow \hat{\mathcal{H}}_2 + \hat{\mathcal{H}}_{12} = 2 \sum_{\vec{r}} C_{\vec{r}} b_{\vec{r}}^+ b_{\vec{r}} + \sum_{\vec{r}} (\Gamma_{\vec{r}} b_{\vec{r}} + \Gamma_{\vec{r}}^* b_{\vec{r}}^+), \quad (2)$$

где суммирование ведется только по узлам области 2, а параметр

$$\Gamma_{\vec{r}} \approx -\sqrt{2} \mu \mathcal{E}_{\alpha}^{\text{pol}}(\vec{R}_j), \quad \mathcal{E}_{\alpha}^{\text{pol}}(\vec{R}) = \int \Delta \varphi_1(\vec{r}) e_{\alpha}(\vec{R} - \vec{r}) d\vec{r}, \quad (3)$$

где $\Delta \varphi_1(\vec{r}) = \varphi_1(\vec{r}) - \varphi_{10}(\vec{r})$ - изменение плотности заряда области I, связанное с наличием ТД, $\varphi_{10}(\vec{r})$ - плотность заряда области I без ТД, $\vec{e}(\vec{r}) = \vec{r}/r^3$, $\mathcal{E}^{\text{pol}}(\vec{R})$ - поле поляризации. Из (3) видно, что область 2 в действительности "чувствует" не поле плотности $\varphi_1(\vec{r})$ кластера, а отличие области I с ТД и без него, как и в прежней реализации модели ВМК [2,3].

Гамильтониан (2) легко диагонализируется с помощью канонического преобразования операторов $b_{\vec{r}} \rightarrow \xi_{\vec{r}}$, $b_{\vec{r}}^+ \rightarrow \xi_{\vec{r}}^+$ с унитарной матрицей $W = \|W_{\vec{r}\nu}\|$, диагоналирующей матрицу $C = \|C_{\vec{r}\nu}\|$, с последующим переходом к операторам смещенных гармонических осцилляторов:

$$\hat{\mathcal{H}}_2 + \hat{\mathcal{H}}_{12} = 2 \sum_{\nu} E_{\nu} \xi_{\nu}^+ \xi_{\nu} + \Delta E \approx 2E_g \sum_{\nu} \xi_{\nu}^+ \xi_{\nu} + \Delta E, \quad (4)$$

где энергия поляризации

$$\Delta E = -\sum_{\nu} \frac{1}{2E_g} \left| \sum_{\vec{r}} \Gamma_{\vec{r}} W_{\vec{r}\nu} \right|^2 = -\frac{1}{2E_g} \sum_{\vec{r}} |\Gamma_{\vec{r}}|^2 = -\frac{\mu^2}{E_g} \sum_{j \in 2} |\mathcal{E}^{\text{pol}}(\vec{R}_j)|^2 \quad (5)$$

для основного состояния области 2 ($\langle \Psi_2 | \xi_{\nu}^+ \xi_{\nu} | \Psi_2 \rangle = 0$) как раз совпадает с энергией $E_2 + E_{12} = \langle \Psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_2 + \hat{\mathcal{H}}_{12} | \Psi_2 \rangle$.

Для получения окончательного результата выражение (5) необходимо еще усреднить по случайному полю:

$$\langle \Delta E \rangle = -\sum_{j \in 2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \Delta \varphi_1(\vec{r}) \Delta \varphi_1(\vec{r}') \left\langle \frac{\mu^2}{E_g} \vec{e}(\vec{R}_j - \vec{r}) \vec{e}(\vec{R}_j - \vec{r}') \right\rangle. \quad (6)$$

Для уяснения физического смысла полученного результата выразим $\frac{\mu^2}{E_0}$ через ϵ_∞ и используем равномерное усреднение (модель континуума), когда $\bar{\epsilon}^{\text{pol}}(\vec{R}_j)$ постоянна внутри Ω :

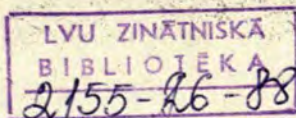
$$\langle \Delta E \rangle = -\frac{\Omega_0}{2} \sum_{j \in \Omega} \langle \bar{P}(\vec{R}_j) \bar{\epsilon}^{\text{pol}}(\vec{R}_j) \rangle = -\frac{1}{2} \int_{(2)} \bar{P} \bar{\epsilon}^{\text{pol}} d\vec{R}, \quad (7)$$

где $\bar{P} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi\epsilon_\infty} \bar{\epsilon}^{\text{pol}}$ - вектор поляризации диэлектрика. Видно, что в континуальном пределе получается верный макроскопический результат для энергии поляризации диэлектрика, ограниченного областью 2, полем $\bar{\epsilon}^{\text{pol}}$ сторонних зарядов с плотностью $\Delta \rho_j(\vec{r})$ [8]. Выражение (7) может быть использовано в качестве энергии поляризации при расчетах ТД в стеклах с сильной неупорядоченностью ($|\bar{u}_j| \leq \frac{1}{2} \sqrt{\Omega_0}$). В случае слабой неупорядоченности ($|\bar{u}_j| \ll \sqrt{\Omega_0}$) вместо равномерного усреднения используем некоррелированное гауссово случайное поле $\mathcal{P}\{\bar{u}\}$. Для этого предварительно разложим подынтегральное выражение в (6) в ряд по \bar{u}_j вплоть до членов второго порядка и вынесем μ^2/E_0 за знак среднего. Так как $\langle u_{j\alpha} \rangle = 0$, $\langle u_{j\alpha} u_{j\alpha'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \sigma^2$; окончательно имеем:

$$\langle \Delta E \rangle = \Delta E_0 + (1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}) \frac{\Omega_0}{8\pi} \sum_{j \in \Omega} \sigma^2 \text{Sp} \{ \Pi(\vec{R}_{j_0}) \Pi(\vec{R}_{j_0}) \}, \quad (8)$$

где ΔE_0 - энергия поляризации в области 2 идеального кристалла, созданная плотностью $\Delta \rho_j$ [2,3], а второе слагаемое в (8) соответствует вкладу в $\langle \Delta E \rangle$ из-за слабой неупорядоченности. Тензор $\Pi(\vec{R}_j)$ с компонентами $\Pi_{\alpha\alpha'}(\vec{R}_j) = \frac{\partial}{\partial R_{j\alpha'}} \epsilon_\alpha^{\text{pol}}(\vec{R}_j)$ определяет изменение поля на j -ом узле.

Таким образом, мы в модели БМК получили выражения для полной энергии стекла с ТД $U[\Psi_j] = E_1 + \langle \Delta E \rangle$ в виде функционала от волновой функции Ψ_j кластера. Варьирование $U[\Psi_j]$ по Ψ_j^* позволяет получить эффективное уравнение Шредингера для области I, "внедренной" в остальную решетку, состоящую из случайной сетки атомов:



$$\{H_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) + \sum_{i=1}^n V^{pol}(\vec{r}_i)\} \Psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = E_1' \Psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n), \quad (9)$$

где n - число электронов в области I , а V^{pol} - потенциал поляризации. В случае сильной неупорядоченности

$$V^{pol}(\vec{R}) = \int \vec{e}(\vec{R} - \vec{r}) \vec{P}(\vec{r}) d\vec{r} \equiv \int \frac{-\text{div } \vec{P}(\vec{r})}{|\vec{R} - \vec{r}|} d\vec{r} \quad (10)$$

и совпадает с потенциалом наведенных в диэлектрике зарядов [8], а в случае слабой неупорядоченности в предположении некоррелированного гауссова случайного поля:

$$V^{pol}(\vec{r}) = (1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}) \frac{\Omega_0}{4\pi} \sum_{j \in Z} \{ \vec{e}(\vec{r} - \vec{R}_j) \vec{E}^{pol}(\vec{R}_j) + \sigma^2 \text{Sp} [T(\vec{r} - \vec{R}_j) \Pi(\vec{r} - \vec{R}_j)] \}, \quad (11)$$

где тензор T имеет компоненты: $T_{\alpha\alpha'}(\vec{r}) = \delta_{\alpha\alpha'} / r^3 - 3r_\alpha r_{\alpha'} / r^5$. В (11) первое слагаемое совпадает с потенциалом поляризации идеального остатка кристалла [2,3]; второе же слагаемое учитывает случайные смещения атомов стекла из узлов решетки.

Обсуждение результатов

Полученные в настоящей работе формулы позволяют рассчитать электронную структуру ТД в стекле со случайной сеткой атомов (континуальная неупорядоченность) в модели молекулярного кластера. Общая схема такого расчета ничем не отличается от расчета свойств ТД в кристаллах [2,3]: сначала рассматривается система без ТД (так называемое идеальное стекло [6]), вычисляется тензор диэлектрической проницаемости стекла, спектр поглощения, которые путем сравнения с соответствующими экспериментальными данными используются для нахождения параметров экситонного гамильтониана идеального стекла. Затем полученный полуэмпирический гамильтониан используется для описания поляризации остатка стекла вне кластера (облас-

ти 2). Полученное уравнение (9) для волновой функции кластера содержит поле поляризации (а также опущенное нами обменное взаимодействие, см. [1,2]) в качестве оператора взаимодействия кластера с окружением. Оператор V^{pol} зависит от $\Delta\varphi_1$, т.е. в конечном счете от Ψ_1 . Следовательно, поляризация должна учитываться самосогласованно. Важно отметить, что для ТД поляронного типа (особенно для заряженных ТД) учет поляризации необходим для расчета как основного, так и возбужденных состояний ТД и приводит как к изменению формы термов ТД, так и к неодинаковым сдвигам их по энергетической оси [1-3]. Поэтому для таких ТД учет поляризации принципиально важен для корректного описания их оптических характеристик.

Рассмотренная простая модель стекла без труда может быть обобщена. В частности, если в ЭЯ имеется более одного атома, то наряду с V^{pol} в поле области 2 в (9) имеется еще так называемое маделунговское поле остатка $V^{Mad}(\vec{r})$ [1-3]. В случае сильной неупорядоченности $\langle V^{Mad} \rangle = 0$, так как в целом ЭЯ всегда нейтральна, а атомы ЭЯ практически с одинаковой вероятностью могут занимать любое положение в ячейке. В случае слабой неупорядоченности в $\langle V^{Mad} \rangle$ наряду с полем $V_0^{Mad}(\vec{r})$ остатка идеального кристалла содержится добавка на неупорядоченность порядка b^4 . Кроме того, может быть использована более общая модель экситонного гамильтониана, учитывающая взаимодействие большего числа зон. Это не приведет к каким-либо новым качественным результатам, однако число параметров модели может значительно увеличиться. Наконец, полученные в настоящей работе результаты могут быть обобщены и для стекол с нелокальным характером переноса возбуждений, когда, кроме рассмотренных выше локальных возбуждений на атомах, учитываются также возбуждения с переносом электрона с одного атома на соседний с ним.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жидомиров Г.М., Шлюгер А.Л., Канторович Л.Н. Современные модели теории хемосорбции // Современные проблемы квантовой химии. - Л., 1987. - С.225-282.

2. Канторович Л.Н. Влияние поляризации кристаллов диэлектриков на строение и туннельную рекомбинацию радиационных дефектов: Автореф.дис. ... канд. физ.-мат. наук. - Саласпилс, 1985. - 16 с.

3. Shluger A.L., Kotomin B.A., Kantorovich L.N. Quantum-Chemical Simulation of Impurity-Induced Trapping of a Hole: $[L_4^0]$ Centre in MgO // J.Phys.C: Solid State Phys. - 1986. - Vol.19. - P.4183-4199.

4. Канторович Л.Н. Экситонное представление электронной поляризации в диэлектрических кристаллах // Изв.АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. - 1987. - № 5. - С.18.

5. Бётгер Х. Принципы динамической теории решетки. - М., 1986. - 392 с.

6. Бонч-Бруевич В.Л., Звягин И.П. и др. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. - М., 1981. - 384 с.

7. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая химия молекул. - М., 1972. - 380 с.

8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. - М., 1982. - 620 с.

Статья поступила 24 июня 1987 года.

МЕТРИКА ПРОСТРАНСТВА СЛУЧАЙНОГО ВЕКТОРА В ТЕОРИИ СПЕКТРОВ ЭПР НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Я.Г.Клява

Латвийский государственный университет им. Петра Стучки

Парамагнитные центры - примеси и дефекты в твердом теле, обладающие отличным от 0 электронным спином - принято описывать набором параметров спин-гамильтониана $\vec{H}[I]$. Соответствующим выбором системы координат число этих параметров может быть уменьшено; назовем локальной системой координат парамагнитного центра такую систему, в которой число параметров спин-гамильтониана минимально (и равно N). В системе координат, жестко связанной с рассматриваемым образцом твердого тела, т.е. в системе координат образца каждый такой центр характеризуется $N+3$ -мя спектроскопическими параметрами $\{\vec{H}, \vec{\Omega}\} \equiv \{H^1, \dots, H^N, \Psi, \Theta, \varphi\}$, где $\vec{\Omega} \equiv \{\Psi, \Theta, \varphi\}$ - совокупность эйлеровых углов, задающих ориентацию локальной системы координат относительно системы координат образца. (В случае кристалла систему координат образца естественно отождествить с системой главных кристаллографических осей; в случае макроскопически изотропного твердого тела, в частности, стекла, выбор этой системы произволен.)

Неупорядоченность твердого тела с точки зрения ЭПР проявляется прежде всего в статистическом разбросе спектроскопических параметров, который может быть описан плотностью совместного распределения $P(\vec{H}, \vec{\Omega})$, где аргументы функции P представляют собой случайные переменные - компоненты $N+3$ -мерного случайного вектора $\vec{X} \equiv \{\vec{H}, \vec{\Omega}\} [2,3]$. Вместо $\vec{X} \equiv \{X^1, \dots, X^{N+3}\}$ удобно рассматривать стандартизованные случайные переменные $\vec{x} \equiv \{x^1, \dots, x^{N+3}\}$, определяемые соотношениями $x^i = (X^i - \bar{X}^i) / \Delta X^i$, где \bar{X}^i - среднее значение переменной X^i , ΔX^i - ее среднеквадратичное отклонение. Наиболее простое выражение спектра ЭПР -

поглощенной мощности как функции магнитной индукции B - при этом запишется в виде

$$\mathcal{P}(B) = \int P(\vec{x}) \delta(\vec{B}(\vec{x}) - B) dx^1 \dots dx^{N+3}, \quad (1)$$

где \vec{B} - резонансное значение магнитной индукции для центра с определенными значениями спектроскопических параметров. Более полное выражение \mathcal{P} приводится в [3].

Выражение (1) описывает "уширение" спектра ЭПР, вызванное неупорядоченностью структуры. Для анализа возникающих при этом эффектов перейдем от случайного вектора \vec{x} к новому случайному вектору $\vec{Y} = \{Y^1, \dots, Y^{N+3}\}$, выбрав в качестве координаты Y^1 переменную B . В новых координатах (1) запишется как

$$\mathcal{P}(B) = \int P[\vec{x}(\vec{Y})] \left| \frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{Y}} \right| \delta(Y^1 - B) dY^1 \dots dY^{N+3}, \quad (2)$$

где $\partial \vec{x} / \partial \vec{Y} = (\partial Y^i / \partial x^j)^{-1}$ - якобиан преобразования переменных. (Предполагается, что имеет место взаимное однозначное соответствие между случайными векторами \vec{x} и \vec{Y} . Если это предположение не выполнено и обратное преобразование $\vec{x} = \vec{x}(\vec{Y})$ представляет собой многозначную функцию, имеющую k ветвей, выражение в правой части (2) следует вычислить для каждой ветви по отдельности и затем провести суммирование по k .)

Упрощение выражения (2) требует явного вычисления $\partial \vec{x} / \partial \vec{Y}$. Формально можно записать [4, с.506]:

$$\frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{Y}} = \left(\frac{\det [g_{ij}]}{\det [g_{ij}]} \right)^{1/2} = \left(\frac{\det [g^{ij}]}{\det [g^{ij}]} \right)^{1/2}, \quad i, j = 1, \dots, N+3, \quad (3)$$

где g и \bar{g} - метрический тензор пространства \mathcal{X} случайного вектора, выраженный в переменных \vec{x} и \vec{Y} , соответственно; нижними индексами обозначены ковариантные компоненты, верхними - контравариантные. Для компонент тензора \bar{g} получим выражения [4, с.497]

$$\bar{g}^{ij} = \sum_{m,n=1}^{N+3} \frac{\partial Y^i}{\partial x^m} \frac{\partial Y^j}{\partial x^n} g^{mn}, \quad i, j = 1, \dots, N+3, \quad (4)$$

Поскольку переменные Y^2, \dots, Y^{N+3} пока никак не специализированы, в их выборе имеется достаточный произвол. В частности, их всегда можно определить таким образом, чтобы система координат $Y^1 \equiv \bar{B}, Y^2, \dots, Y^{N+3}$ была полугеодезической относительно Y^1 [4, с.538], т.е. чтобы ось \bar{Y}^1 была ортогональна координатной $N+2$ -мерной гиперповерхности Σ , задаваемой уравнением $Y^1 \equiv \bar{B} = \text{const}$:

$$\tilde{g}^{i1} = \tilde{g}^{11} = \begin{cases} \sum_{m,n=1}^{N+3} \frac{\partial \bar{B}}{\partial x^m} \frac{\partial \bar{B}}{\partial x^n} g^{mn} \equiv (\nabla \bar{B})^2, & i=1, \\ 0, & i=2, \dots, N+3, \end{cases} \quad (5)$$

где $(\nabla \bar{B})^2$ - квадрат модуля градиента резонансной магнитной индукции, рассматриваемой как функция стандартизованных спектроскопических параметров \bar{x} . При этом тензор \tilde{g} представится матрицей вида

$$[\tilde{g}^{ij}] = \begin{bmatrix} (\nabla \bar{B})^2 & | & [0]^T \\ \hline [0] & | & [G^{pq}] \end{bmatrix} \quad \begin{matrix} i, j = 1, \dots, N+3, \\ p, q = 2, \dots, N+3, \end{matrix} \quad (6)$$

где $[0]$ - матрица-столбец, содержащая $N+2$ нулевых элемента, $[0]^T$ - соответствующая матрица-строка, G^{pq} - компоненты матрицы ассоциированного (контравариантного) метрического тензора гиперповерхности Σ , совпадающие с компонентами тензора \tilde{g} соответствующих индексов.

Итак, мы ввели (формально) в пространстве \mathcal{R} риманову [4, с.506] метрику. При этом естественно несколько переопределить плотности распределения компонент случайного вектора. В стандартной теории вероятностей нормировка плотности распределения случайного вектора \bar{x} производится соотношением ([4, с.554])

$$\int P(\bar{x}) dx^1 \dots dx^{N+3} = 1, \quad (7)$$

в котором неявно предполагается евклидова метрика пространства \mathcal{R} . Для риманова пространства (7) следует переписать в виде

$$\int P'(\bar{x}) d\bar{x} = 1, \quad (8)$$

где

$$d\bar{x} = \frac{dx^1 \dots dx^{N+3}}{(\det [g^{ij}])^{1/2}}, \quad i, j = 1, \dots, N+3 - \quad (9)$$

- элемент объема [4, с.517], $P'(\bar{x}) = P(\bar{x})(\det [g^{ij}])^{1/2}$.

Подстановка выражения (6) в (3) дает

$$\frac{d\bar{x}}{d\bar{Y}} = \frac{(\det [g^{ij}])^{1/2}}{|\sqrt{B}|(\det [G^{pq}])^{1/2}}, \quad \begin{matrix} i, j = 1, \dots, N+3, \\ p, q = 2, \dots, N+3. \end{matrix} \quad (10)$$

Принимая во внимание, что в полугеодезических переменных \bar{Y} элемент объема записывается как $d\bar{Y} = dY^1 d\delta$, где

$$d\delta = \frac{dY^2 \dots dY^{N+3}}{(\det [G^{pq}])^{1/2}}, \quad p, q = 2, \dots, N+3 - \quad (11)$$

- элемент площади гиперповерхности Σ , окончательно получаем

$$P(B) = \int_{\Sigma_B} \frac{P'[\bar{x}(\bar{Y})] d\delta}{|\sqrt{B}|}, \quad (12)$$

где индекс B при символе гиперповерхности Σ означает, что вычисление следует проводить при $\bar{B} = \text{const} = B$.

Из (12) явствует, что вид спектра ЭПР в неупорядоченном твердом теле, в первую очередь, будет определяться свойствами функции $|\sqrt{B}(\bar{H}, \bar{\Omega})|$. В частности, можно ожидать появления "сингулярностей" - сравнительно узких (в рассматриваемом здесь приближении - бесконечно узких) "линий" в спектре при значениях $\bar{B} = B$, для которых $|\sqrt{B}|$ обращается в нуль.

До настоящего момента мы никак не специализировали вида метрики пространства \mathcal{R} . Представляется естественным, что эта метрика должна учитывать свойства спектроскопических параметров как случайных величин. Полное описание этих свойств содержится в плотности совместного распределения $P(\bar{H}, \bar{\Omega}) = P(\bar{X})$. В первом приближении, однако, достаточно ограничиться описанием с помощью корреляционных моментов распределения (центральных моментов второго порядка) [4, с.555]:

$$\lambda_{ij} = \langle (X^i - \bar{X}^i)(X^j - \bar{X}^j) \rangle = \Delta X_i \Delta X_j \rho_{ij}, \quad (13)$$

где ρ_{ij} - коэффициент корреляции между i -м и j -м параметрами. При произвольном линейном невырожденном преобразовании переменных

$$Z^i - \bar{Z}^i = \sum_{m=1}^{N+3} a_m^i (X^m - \bar{X}^m) \quad (14)$$

величины λ_{ij} преобразуются по закону [4, с.562]

$$\tilde{\lambda}_{ij} = \sum_{m,n=1}^{N+3} a_m^i a_n^j \lambda_{mn} \quad (15)$$

(где $\tilde{\lambda}_{ij}$ - корреляционные моменты величин Z^i и Z^j), совпадающему с законом преобразования контравариантного тензора ранга 2 (ср. выражения (14,15) и (4)). Для стандартизованных случайных переменных $\lambda_{mn} = \rho_{mn} (\Delta x_m = \Delta x_n = 1)$; для преобразований вида (14) при дополнительном условии

$$(\Delta Z^i)^2 = \sum_{m,n=1}^{N+3} a_m^i a_n^i \rho_{mn} = 1, \quad i=1, \dots, N+3 \quad (16)$$

$\tilde{\lambda}_{ij} = \tilde{\rho}_{ij}$, $i,j=1, \dots, N+3$, где $\tilde{\rho}_{ij}$ - коэффициенты корреляции между Z^i и Z^j ; т.е. закон преобразования коэффициентов корреляции также совпадает с (4). Это обстоятельство дает нам право отождествить коэффициенты корреляции с компонентами контравариантного метрического тензора, g^{ij} , пространства \mathcal{E} случайного вектора, выраженный в системе координат \tilde{x} . В соответствии с этим индексы коэффициентов корреляции в дальнейшем мы будем записывать наверху.

Приведенный выше анализ нуждается в некоторой модификации в части, относящейся к эйлеровым углам $\vartheta, \varphi (x^{N+2}, x^{N+3})$. Действительно, поскольку ϑ, φ суть сферические координаты, подпространство этих переменных обладает римановой метрикой уже изначально (без учета их случайного характера). Соответствующий контравариантный метрический тензор представляется матрицей [4, с.186,505]

$$\begin{bmatrix} \delta^{N+2} & N+2 & \delta^{N+2} & N+3 \\ \delta^{N+2} & N+3 & \delta^{N+3} & N+3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1/\sin^2 \vartheta \end{bmatrix}. \quad (17)$$

Таким образом, необходим определенный "синтез" метрики, обусловленной геометрическим смыслом углов Θ, φ с метрикой, отражающей их свойства как случайных величин. Естественной представляется реализация этого "синтеза" в форме

$$\begin{bmatrix} g^{N+2, N+2} & & g^{N+2, N+3} \\ & & \\ g^{N+2, N+3} & & g^{N+3, N+3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{\rho^{N+2, N+3}}{\sin \Theta} \\ \frac{\rho^{N+2, N+3}}{\sin \Theta} & \frac{1}{\sin^2 \Theta} \end{bmatrix} \quad (18)$$

Таким образом в качестве компонент g^{ij} контравариантного метрического тензора пространства \mathcal{R} , относящихся к переменной ψ ($i = N+3$ или $j = N+3$) следует взять соответствующие элементы матрицы коэффициентов корреляции, деленные на $\sin \Theta$, а при $i = j = N+3$ — $1/\sin^2 \Theta$.

Рассмотрим теперь частный (но наиболее часто встречающийся в практике) случай макроскопически изотропного неупорядоченного твердого тела. Можно показать, что в этом случае коэффициенты корреляции между переменными Ψ, Θ, φ , а также между любой из этих переменных и любым параметром спин-гамильтониана равны 0. При этом матрица тензора g сводится к

$$[g^{ij}] = \left[\begin{array}{c|ccc} [\rho^{ij}] & & [0]^T & \\ \hline & 1 & 0 & 0 \\ [0] & 0 & 1 & 0 \\ & 0 & 0 & 1/\sin^2 \Theta \end{array} \right] \quad i, j = 1, \dots, N, \quad (19)$$

где $[\rho^{ij}]$ — матрица коэффициентов корреляции между параметрами спин-гамильтониана, $[0]$ — нулевая матрица из 3-х строк и N столбцов, $[0]^T$ — соответствующая транспонированная матрица. Кроме того, произвол в выборе системы координат образца позволяет в данном случае исключить зависимость \bar{B} от угла Ψ , и для $(\nabla \bar{B})^2$, согласно (5, 19), получаем

$$(\nabla \bar{B})^2 = (\nabla_{\Delta} \bar{B})^2 + (\nabla_{\psi} \bar{B})^2, \quad (20)$$

где

$$(\nabla_{\psi} \bar{B})^2 = \left(\frac{\partial \bar{B}}{\partial \Theta} \right)^2 \Delta \Theta^2 + \left(\frac{\partial \bar{B}}{\partial \varphi} \right)^2 \frac{\Delta \varphi^2}{\sin^2 \Theta} \quad (21)$$

и

$$(\nabla_{\mathbf{H}} \bar{B})^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial \bar{B}}{\partial H^i} \frac{\partial \bar{B}}{\partial H^j} \Delta H^i \Delta H^j \rho^{ij}. \quad (22)$$

В (21) $\Delta \vartheta$ и $\Delta \varphi$ соответствуют равномерному распределению ϑ в интервале $[0, \pi]$ и φ - в интервале $[0, 2\pi]$; нетрудно показать, что $\Delta \vartheta = \sqrt{\pi^2 - 8} / 2$, $\Delta \varphi = \pi / \sqrt{3}$. В формуле (12) $P'(\bar{x})$ при этом заменяется на $\frac{1}{4\pi} P'(\bar{h})$, где $\bar{h} = \{x^1, \dots, x^N\}$, и интеграл берется по $N+1$ -мерной гиперповерхности Σ'_B , заданной уравнением $\bar{B}(\bar{h}, \vartheta, \varphi) = \text{const} = B$.

$$\mathcal{P}(B) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Sigma'_B} \frac{P'[\bar{h}(\bar{Y})] d\delta'}{|\nabla \bar{B}|}, \quad (23)$$

где $|\nabla \bar{B}|$ дается формулами (20-22).

В случае "идеального" поликристалла неупорядоченность обусловлена только хаотичностью ориентации парамагнитных центров; структура их окружения идентична (влиянием границ зерен мы пренебрегаем). При этом разброс параметров H^i отсутствует: $\Delta H^i = 0$, $i=1, \dots, N$. Условие наблюдения сингулярностей, $|\nabla_{\mathbf{H}} \bar{B}| = 0$, в этом случае определяет координаты так называемых "поликристаллических" стационарных точек [3,5]. Ширины соответствующих сингулярностей ("линий") в рассматриваемом приближении бесконечно малы. При наличии структурной неупорядоченности окружения парамагнитных центров величина $|\nabla_{\mathbf{H}} \bar{B}|$ становится отличной от нуля и, очевидно, определяет уширение сингулярностей.

Связь ширины "линии" ЭПР с величиной $|\nabla_{\mathbf{H}} \bar{B}|$ наиболее просто установить при нормальном (гауссовом) виде $P(\bar{h})$ и линейном характере зависимости \bar{B} от параметров спин-гамильтониана в области $P(\bar{h}) \neq 0$. По аналогии с общим преобразованием $\bar{Y} = \bar{Y}(\bar{x})$ перейдем от случайного вектора \bar{h} к новому случайному вектору $\bar{\chi} \equiv \{\chi \equiv \bar{B}, \chi^2, \dots, \chi^N\}$. Ввиду произвола в выборе переменных χ^2, \dots, χ^N потребуем, чтобы все они линейно зависели от \bar{h} в области $P(\bar{h}) \neq 0$. Тогда функция $P(\bar{\chi})$ также будет нормальной (гауссовой). Если потребовать, чтобы система осей χ^1, \dots, χ^N была полугеодезической относительно $\chi^1 \equiv \bar{B}$, то ось $\bar{\chi}^1$ будет нормальной к координатной гиперповерхности

$\chi^1 = \text{const}$. В таком случае переменная χ^1 окажется некоррелированной с переменными χ^2, \dots, χ^N . Но для гауссова распределения из отсутствия корреляции между случайными переменными вытекает их независимость [4, с.583], т.е. мультипликативность плотности совместного распределения:

$$P'(\vec{\chi}) = P'(\bar{B}) P'(\chi^2, \dots, \chi^N), \quad (24)$$

причем $P'(\bar{B})$ - также гауссиан (одномерный), нормированный условием типа (8):

$$P'(\bar{B}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{B_0 - \bar{B}}{\sigma_B} \right)^2 \right], \quad (25)$$

где B_0 - среднее значение переменной $\chi^1 \equiv \bar{B}$, σ_B - ширина распределения, отождествляемая с шириной линии ЭПР:

$$\sigma_B^2 = \sum_{i,j=1}^N \frac{\partial \bar{B}}{\partial h^i} \frac{\partial \bar{B}}{\partial h^j} \varphi^{ij}. \quad (26)$$

Легко видеть, что $\sigma_B^2 = (V_N \bar{B})^2$ (ср. выражения (26,22)).

Подставляя (24) в (23) и учитывая нормировку $P'(\chi^2, \dots, \chi^N)$ на гиперповерхности Σ'_B , получаем:

$$\rho(B) = \frac{1}{|V_N \bar{B}|} P'(\bar{B}) \Big|_{\bar{B}=B} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_B} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{B_0 - \bar{B}}{\sigma_B} \right)^2 \right]. \quad (27)$$

Это означает, что спектр ЭПР в данном случае представляет собой "обычную" гауссову функцию, нормированную условием типа (7), причем ее ширина равна величине $|V_N \bar{B}|$. В общем случае можно ожидать, что $|V_N \bar{B}|$ будет пропорциональна ширине линии ЭПР с коэффициентом пропорциональности, близким к 1 (для разумной функциональной формы распределения $P(\vec{H})$).

Соотношение (26) указывает на интересную возможность появления в спектрах ЭПР сильно разупорядоченных твердых тел нового типа сингулярностей, соответствующих "аморфным" стационарным точкам [3]. Условие наблюдения последних имеет вид

$$(V \bar{B})^2 = (V_D \bar{B})^2 + (V_N \bar{B})^2 = 0. \quad (28)$$

Частный случай подобной сингулярности может наблюдаться для спин-гамильтониана зеемановского вида ($H^1 = g_1$, $H^2 = g_2$, $H^3 = g_3$), где g_i - компоненты эффективного g -фактора [1] при перекрытии распределений антикоррелированных компонент ($\rho^{ij} \approx -1, i \neq j$) [2,3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А., Блинн Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. - М., 1972. Т.1. Там же. - 1973. Т.2.
2. Peterson G.E. Magnetic Resonance and Glass Structure // Amorphous Magn. 2. Proc. 2nd Intern.Symp. - Troy. - N.Y., 1976. - P.535-548.
3. Kliava J. EPR of Impurity Ions in Disordered Solids. Distributions of the Spin Hamiltonian Parameters // Phys.status solidi,b, 1986. - Vol.134, N 2. - P.411-455.
4. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. - М., 1973. - 832 с.
5. Taylor P.C., Baugher J.F., Kris H.M. Magnetic Resonance Spectra in Polycrystalline Solids // Chem.Rev.- 1975. - Vol.75, N 2. - P.203-240.

Статья поступила 1 июля 1987 года.

ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК SiO_2 , ВОЗБУЖДЕННАЯ ФОТОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ В ОБЛАСТИ ПРОЗРАЧНОСТИ

А.М.Праулиньш, Я.А.Липскис *

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

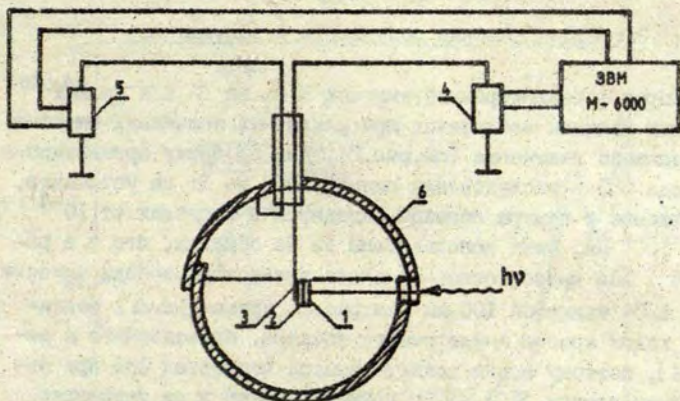
* Рижский НИИ микроприборов

В в е д е н и е

Фотоэлектронную эмиссию (ФЭЭ) из кристаллического и стеклообразного SiO_2 и тонких пленок SiO_2 на Si изучают уже на протяжении двадцати лет [1-4]. Определено, что порог эмиссии из кремния через пленку SiO_2 толщиной 15 нм находится при энергии около 5,6 эВ [1], а эмиссия из пленки толщиной 100 нм начинается при энергии 6,6 эВ [4]. Установлено, что фундаментальная ФЭЭ из диоксида кремния начинается и при энергии, превышающей 10,2 эВ [1], и при энергии, превышающей 13,2 эВ [3,4]. Механизмы ФЭЭ в области энергии возбуждающего излучения из области прозрачности диоксида кремния от 6,0 до 9,6 эВ однако до сих пор не ясны. Нашей задачей являлось исследование механизма ФЭЭ в интервале энергии возбуждающего излучения от 6,0 до 12,2 эВ.

Методика и исследованные образцы

Для исследования свойств пленок SiO_2 на Si использовался метод фотоэлектронной эмиссии. Спектры относительного квантового выхода ФЭЭ мы измеряли на установке, собранной на основе вакуумного монохроматора ВМР-2 (вакуум в камере измерения безмасляный, давление от 10^{-4} до $0,7 \cdot 10^{-4}$ Па) при комнатной температуре. Источником вакуумного ультра-



Р и с. 1. Схема измерения фотоэлектронной эмиссии.

1 - диоксид кремния; 2 - кремний; 3 - держатель образца; 4 - источник напряжения смещения; 5 - электрометр; 6 - коллектор фотоэлектронов; $h\nu$ - свет возбуждающего излучения.

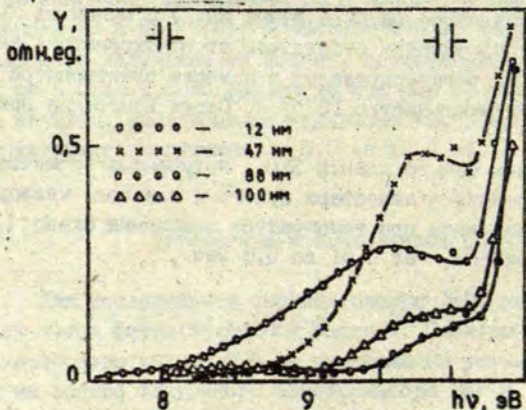
фиолетового излучения служила лампа ЛД(Д) с окном из $Mg F_2$. Камера измерения эмиссии отделялась от монохроматора окном из LiF . Сигнал регистрировался с помощью электрометра А-1-52 с чувствительностью 10^{-16} А. Схема измерения приведена на рис.1.

Изучались тонкие пленки SiO_2 , полученные термическим окислением кремния в атмосфере сухого и влажного кислорода, а также в парах воды при температуре окисления около $1100^\circ C$; толщина пленок SiO_2 от 0,01 до 0,8 мкм.

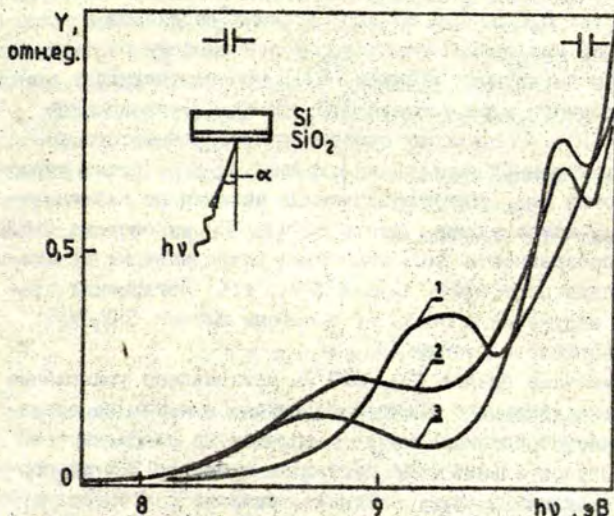
Экспериментальные результаты и обсуждение

Порог фотоэлектронной эмиссии SiO_2 на Si для пленок различной толщины наблюдался при различных значениях энергии возбуждающего излучения (см.рис.2). Для проверки применимости метода ФЭЭ в исследовании пленок SiO_2 на Si на установке, где давление в камере образца находится в пределах от 10^{-4} до $0,7 \cdot 10^{-4}$ Па, были использованы те же образцы, что и в работе [4]. Ход кривой относительного квантового выхода эмиссии пленки SiO_2 толщиной 100 нм (см.рис.2, кривая $\Delta\Delta\Delta$) совпадает с ходом кривой аналогичного спектра, приведенного в работе [4], поэтому можно сделать вывод, что метод ФЭЭ при исследовании пленок SiO_2 на Si применим также и на установке, где давление в камере образца находится в пределах от 10^{-4} до $0,7 \cdot 10^{-4}$ Па.

Как видно из рис.2, местонахождение полос относительного квантового выхода ФЭЭ в интервале энергий от 8 до 10 эВ существенно зависит от толщины пленки SiO_2 . Обнаружилось также смещение полос относительного квантового выхода эмиссии



Р и с. 2. Спектры относительного квантового выхода фотоэлектронной эмиссии Y из тонких пленок разной толщины.



Р и с. 3. Спектры относительного квантового выхода фотоэлектронной эмиссии Y при падении возбуждающего излучения под углом α $67,5^\circ$ (кривая 1), $22,5^\circ$ (кривая 2) и 0° (кривая 3).

при изменении угла падения возбуждающего излучения (см.рис.3). Аналогичная картина наблюдалась в спектрах возбуждения люминесценции и спектрах отражения [5] в интервале энергии возбуждающего излучения от 6,0 до 9,6 эВ при исследованиях фотолюминесценции и отражения пленок SiO_2 , и объяснялась интерференцией возбуждающего излучения. Это показывает, что спектры относительного квантового выхода ФЭЭ при энергии от 6,0 до 9,6 эВ также модулированы интерференцией возбуждающего излучения. Таким образом точное определение порога фотоэлектронной эмиссии и зависимости порога эмиссии от толщины пленки SiO_2 при использовании спектров относительного квантового выхода ФЭЭ затрудняется.

Сравливанием пленок SiO_2 в HF сдвиг порога фотоэлектронной эмиссии получается в сторону меньших энергий (до 6 эВ).

Однако этот порог по энергии выше порога в случае эмиссии из кремния (от 5,0 до 5,2 эВ для непрямых переходов и от 5,4 до 5,6 эВ для прямых переходов в зависимости от типа и концентрации легирующей примеси [6]), что подтверждает наличие переходного слоя состава SiO_x ($0 < x < 2$) на границе раздела Si-SiO_2 . В спектрах относительного квантового выхода фотоэлектронной эмиссии из системы Si-SiO_2 после сравнения пленки SiO_2 интерференционных явлений не наблюдается. По этому можно судить, что в случае ФЭЭ из системы Si-SiO_2 в области прозрачности SiO_2 квантовый выход зависит от места возбуждения по толщине пленки SiO_2 , т.е. поглощение возбуждающего излучения происходит в объеме пленки SiO_2 или даже на поверхности пленки SiO_2 .

При толщине пленок SiO_2 200 нм установлено уменьшение значения относительного квантового выхода эмиссии во времени (в течение нескольких минут) с выходом на стационарное значение. Относительный спад составлял примерно 20% от первоначальной величины, что, очевидно, связано с процессами зарядки пленки SiO_2 . При толщине пленок примерно 800 нм пленка заряжалась полностью, т.е. квантовый выход ФЭЭ уменьшился до нуля. Процессы зарядки (нестационарная ФЭЭ) происходили при возбуждении как в районе 7,7 эВ, так и в районе 10,2 эВ (наиболее интенсивные линии источника возбуждающего излучения, отвечающие областям прозрачности и фундаментального поглощения SiO_2 , соответственно), что указывает на существование нескольких отличающихся механизмов фотоэлектронной эмиссии. В случае стационарной ФЭЭ при возбуждении в области прозрачности SiO_2 фотоны частично поглощаются дефектами пленки SiO_2 , вызывая эмиссию электронов с дефектов. Часть фотонов, проходящих через пленку SiO_2 , выбивают электроны из валентной зоны объема кремния и из состояния переходного слоя Si-SiO_2 . Выбитые электроны доходят до ионизированных дефектов и захватываются на них. Подтверждается это также усилением ФЭЭ при подсветке излучением с энергией от 5,5 до 8,8 эВ [4]. Однако при возбуждении энергией около 10,2 эВ стационарная ФЭЭ наблюдается, так как происходит ионизация экситонов на границе раздела Si-SiO_2 . Освободившиеся при этом электроны захватываются на ионизированных дефектах пленки SiO_2 .

В случае нестационарной ФЭЭ фотоны или экситоны (при возбуждении в районе экситонной полосы с энергией 10,2 эВ) не могут дойти до границы раздела Si-SiO₂ из-за большой толщины пленки SiO₂, так как эффекты нестационарной ФЭЭ наблюдаются, когда толщина пленок превышает 200 нм.

В тонких пленках SiO₂ толщиной порядка 15 нм наблюдается прямое возбуждение электронов валентной зоны кремния в состоянии зоны проводимости, лежащие выше уровня вакуума, с последующим проходом через пленку SiO₂ в вакуум [1], чем вызвано смещение порога ФЭЭ от 5,0 эВ для непрямых переходов кремния [6] до 5,6 эВ [1].

З а к л ю ч е н и е

Механизм фотоэлектронной эмиссии тонких пленок SiO₂ на Si в интервале энергии фотонов от 6,0 до 10 эВ имеет сложный характер. При энергии от 6,0 до 9,6 эВ, т.е. в области прозрачности SiO₂ происходит прямое возбуждение фундаментальной ФЭЭ из кремния и переходного слоя Si-SiO₂ с последующим проходом фотовозбужденных электронов сквозь пленку SiO₂ и с выходом в вакуум. Осуществляется также прямая ионизация дефектов в пленке SiO₂. Заряд, возникающий при ионизации дефектов, компенсируется электронами, фотоинжектированными из кремния и переходного слоя Si-SiO₂. Полная компенсация пространственного заряда осуществляется при толщине пленок не более 200 нм.

При энергии фотонов около 10 эВ основную роль играет фотовозбуждение экситонов в пленке SiO₂ с последующей ионизацией на дефектах в самой пленке или в переходном слое Si-SiO₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Distefano T.H., Eastman D.E. The Band Edge of Amorphous SiO_2 by Photoinjection and Photoinductivity Measurements // Solid State Commun. - 1971. - Vol.9, N 24. - P.2259-2261.
2. Сорокин О.М., Бланк В.А. Оптическое поглощение и внешний фотоэффект SiO_2 и Al_2O_3 в области энергий 6-40 эВ // Оптика и спектроскопия. - 1976. - Т.41, вып.4. - С.602-606.
3. Trukhin A.N. Investigation of the Photoelectric and Photoluminescent Properties of Crystalline Quartz and Vitreous Silica in the Fundamental Absorption Region // Phys.status solidi, b. - 1978. - Vol.86, N 7. - P.67-75.
4. Трухин А.Н., Андриу Р., Декеерсмакер Р., Эврард Р. Эмиссия фотоэлектронов в вакуум из переходного слоя системы SiO_2 -Si // Электронные процессы и структура дефектов в стеклообразующих системах. - Рига. - 1982. - С.80-93.
5. Праулиньш А.М., Трухин А.Н. Фотолуминесцентные свойства пленок SiO_2 на Si // Физика и химия стеклообразующих систем. - Рига. - 1979. - С.3-10.
6. Физический энциклопедический словарь: Т.5 // М. - 1966. - С.576.

Статья поступила 2 июля 1987 года.

УДК 539.213;548.313.25

СТРУКТУРА НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ОКТАЭДРИЧЕСКИМ
БЛИЖНИМ ПОРЯДКОМ ТИПА WO_3 И MoO_3

Г.М.Раманс, Е.В.Габрусенок, Г.Я.Вилде
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Тонкие аморфные пленки WO_3 и MoO_3 известны как материалы, которые обладают электрохромными свойствами [1,2]. Для более глубокого понимания происходящих в пленках превращений при электрохромном окрашивании требуется знания их атомарной структуры.

Серьезной проблемой при исследовании структуры аморфных материалов является несогласие результатов, полученных на

образцах, приготовленных разными способами [1,2]. По данным дифракции рентгеновских лучей для аморфных пленок WO_3 , предполагается модель непрерывной случайной сетки октаэдров, сочлененных по вершинам [3]. Электронно-дифракционные и электронно-микроскопические исследования дают основание говорить о микрокристаллическом строении аморфных пленок WO_3 [4-6]. Базой для молекулярной модели [7] служило строение WO_3 в газообразном состоянии, а способность пленок к адсорбции газов использована для создания ксерогельной модели их строения [8]. В молекулярной модели предполагается структура пленок, образованная из тетраэдров, сцепившихся в трехчленные кольца, которые между собой соединяются молекулами воды, а ксерогельная модель - это кластеры с заполненными водой порами (в пленках, полученных термическим испарением в вакууме, обнаружены молекулы воды - до 0,5 молекул на одну молекулу WO_3 [3]).

По данным комбинационного рассеяния света (КР) пленок WO_3 , полученных термическим испарением, предложены модели, которые отражают структуру кристаллических гидратов триоксида вольфрама [9] и гексагональную модификацию WO_3 [10]. Особенности строения гексагональной модификации, образующей шестичленные кольца октаэдров WO_6 , обнаружены и в пленках, полученных анодным окислением [11].

Структура аморфных пленок MoO_3 исследована лишь методом электронной микроскопии высокого разрешения [4] и методом электронной дифракции [5]. Сравнение же структур некристаллических WO_3 и MoO_3 представляет значительный интерес в связи с тем, что кристаллические фазы имеют различное строение. Интерес также представляет изучение на основе этих соединений образования октаэдрического ближнего порядка.

Данная работа посвящена изучению методом КР пленок WO_3 и MoO_3 , полученных катодно-реактивным распылением. Метод изготовления пленок обусловлен возможностью получить образцы без молекул воды в их составе, что подтверждается данными термогравиметрического анализа [3].

Методика исследований

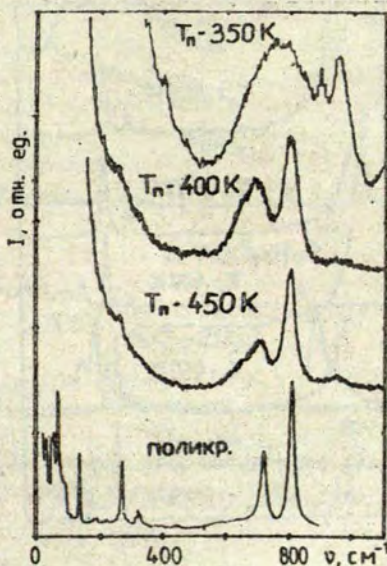
Пленки WO_3 и MoO_3 мы приготовили методом катодно-реактивного распыления мишеней вольфрама и молибдена в атмосфере аргона и кислорода при отношении парциальных давлений 70/30 и при разных температурах подложки. Температуру подложки T_n измеряли термопарой со стороны, не подверженной воздействию потока ионов, тем самым истинные значения температуры на поверхности могли быть занижены. Напыление проводилось на подложках из кремния, оксида магния и стекла.

Степень структурного упорядочения контролировали методом дифракции рентгеновских лучей. Отметим, что увеличение (больше 50%) содержания кислорода в составе рабочего газа не позволило получить аморфные образцы даже при температуре подложки 250 К. Снижение (меньше 5 %) содержания кислорода в составе рабочего газа приводило к образованию нестехиометрических пленок, на что указывало изменение их окраски.

Комбинационное рассеяние света мы исследовали на установке SPEX RAMANOG, используя аргоновый лазер с длиной волны 514 нм. Измерения проводили при отражающей конфигурации. Разрешающая способность для кристаллических образцов составила 1-2 $см^{-1}$, а для аморфных образцов - 3-4 $см^{-1}$.

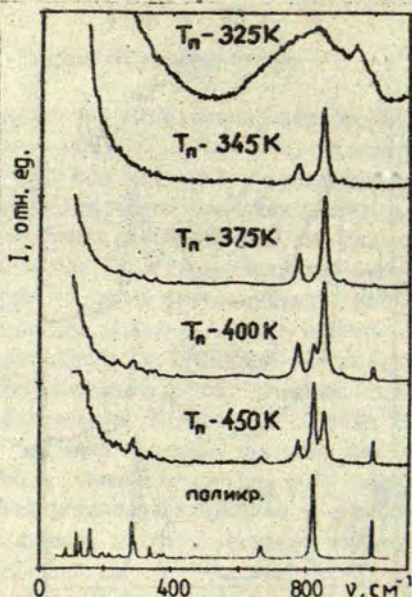
Результаты и обсуждение

На рис.1 представлены спектры КР пленок WO_3 , полученных при разных температурах подложки. При $T_n < 350$ К спектры КР пленок в области валентных колебаний характеризуются широкой полосой от 600 до 900 $см^{-1}$ и острым максимумом при 950 $см^{-1}$; такие спектры подобны спектрам КР пленок, полученных другими методами [9,10,12]. Так как предполагается, что в данных образцах отсутствуют молекулы воды, то максимум при 950 $см^{-1}$, очевидно, может отражать и присутствие концевых атомов кислорода на поверхности микрокристаллитов [9], и особенности плотности колебательных состояний решетки WO_3 .



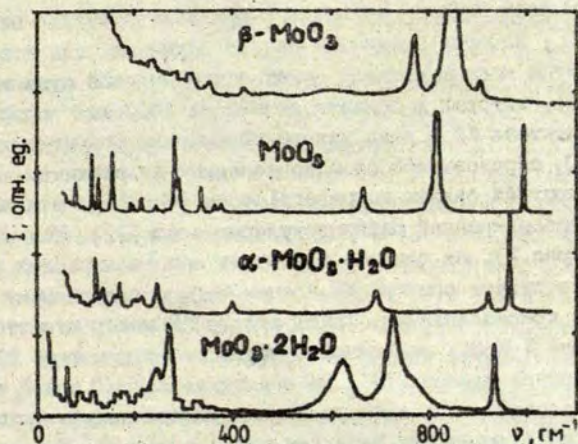
Р и с. 1. Спектры комбинационного рассеяния света пленок WO_3 , полученных катодно-реактивным распылением при разных температурах подложки.

При $T_n \sim 400$ К спектр КР в области валентных колебаний имеет две полосы, характерные для кристаллического WO_3 , но уширенные и сдвинутые к меньшим частотам. Фазу, в которой образуются эти пленки, мы называем микрокристаллической [13], потому что на рентгеновских дифрактограммах появляются широкие максимумы (полуширина составляет 2-3 градуса угла рассеяния, для аморфной фазы ~5-10 градусов [13]), образованные слиянием острых максимумов, характерных для объемных кристаллических модификаций WO_3 . Из численных расчетов колебательных спектров, проведенных для кристаллического WO_3 , [14], установлено, что валентные колебания вольфрамкислородных цепочек, расположенных вдоль различных кристаллографи-



Р и с. 2. Спектры комбинационного рассеяния света пленок MoO_3 , полученных катодно-реактивным распылением при разных температурах подложки.

ческих осей, обладают значительной независимостью (в структуре, образованной прямыми цепями $-\text{O}-\text{W}-\text{O}-\text{W}-$ с неравноценными длинами связей $\text{W}-\text{O}$, эти валентные колебания полностью независимы) и главным образом определяются силовыми постоянными взаимодействиями вольфрам-кислород. С увеличением неравноценности длины связей $\text{W}-\text{O}$, расположенных в транспозиции в цепочке $-\text{O}-\text{W}-\text{O}-\text{W}-$, частоты валентных колебаний повышаются. Таким образом, появление двух полос в области валентных колебаний свидетельствует о том, что микрокристаллиты, образующие структуру пленок, сохраняют характерные черты решетки кристаллического WO_3 . Использование метода КР удается получать больше информации нежели применение



Р и с. 3. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллических фаз MoO_3 и гидратов MoO_3 .

нием метода дифракции рентгеновских лучей, так как на дифрактограммах невозможно различать максимумы, относящиеся к отдельным кристаллографическим осям [13].

Повышение T_n приводит к образованию пленок, спектр КР которых становится характерным для моноклинной фазы WO_3 (см. рис. 1).

Данные КР тонких пленок MoO_3 показаны на рис. 2. Обнаруживается сходство спектра некристаллических образцов ($T_n < 325 \text{ K}$) со спектром аморфных пленок WO_3 . Повышение T_n до 345 K приводит к образованию колебательных полос при 774 и 850 см^{-1} . С повышением T_n появляются еще три полосы в области валентных колебаний при 666, 820 и 995 см^{-1} , которые при дальнейшем росте температуры постепенно превращаются в спектр КР, характерный для объемной модификации MoO_3 ($T_n \geq 475 \text{ K}$).

На рис. 3 приводятся спектры КР кристаллического MoO_3 и, учитывая возможность проникновения молекул H_2O в структуру пленок, также спектры гидратов триоксида молибдена.

Объемную фазу MoO_3 и $\beta\text{-MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ образуют слои октаэдров MoO_6 , которые соединены как по вершинам, так и по ребрам, причем каждый октаэдр имеет один концевой атом кислорода [15], который в области от 900 до 1000 см^{-1} проявляется на спектрах КР в виде узкого максимума. Структуру дигидрата MoO_3 образуют слои сочлененных по вершинам октаэдров с короткой связью концевой атома кислорода и молекулой воды, присоединенной перпендикулярно слою [16]. Как мы видим (см. рис. 3), ни одна из известных кристаллических фаз не соответствует спектру КР пленок MoO_3 , полученному сразу после кристаллизации. Такой спектр КР можно отнести к новой фазе $\beta\text{-MoO}_3$, найденной в порошкообразном виде [17] и в виде тонких пленок [13]. На подложках из MgO при $T_n \sim 575$ К и 80% кислорода в рабочем газе нам удалось получить хорошие пленки, выделяющие эту фазу (см. рис. 2 и рис. 3). Как следует из данных дифракционных исследований [13, 17] — это также подтверждается исследованиями КР, новая фаза MoO_3 имеет топологию решетки, подобную моноклинной фазе WO_3 .

Существование фазы $\beta\text{-MoO}_3$ объясняет образование одинаковой топологии атомарного строения некристаллических пленок и WO_3 и MoO_3 . Отсутствие же для этой фазы максимума в области 900 — 100 см^{-1} вызывает сомнение по поводу отнесения максимума в спектре КР при 950 см^{-1} в аморфных пленках к колебаниям концевой атома кислорода. Для уточнения этого факта требуются дальнейшие исследования.

При сравнении спектров КР образцов, полученных разными методами, существенных различий не наблюдается. Можем отметить, что пленки, полученные катодно-реактивным распылением, более стабильны к воздействию лазерного излучения с длиной волны 514 нм нежели пленки, полученные методом термического испарения. Если для кристаллизации последних достаточно мощности 10 $\text{Вт}/\text{см}^2$, то первые не кристаллизуются и при 400 $\text{Вт}/\text{см}^2$. Это можно объяснить разным поглощением излучения указанной длины волны.

Что касается модельных представлений, то, очевидно, отсутствие выраженных колебательных мод, характерных для

молекулярных соединений в аморфном состоянии, отвергает молекулярное строение тонких пленок некристаллических WO_3 и MoO_3 . Модель непрерывной случайной сетки возможна лишь в случае, когда октаэдры имеют искаженную форму, что и наблюдается на функциях радиального распределения [5] и не противоречит данным КР. Но, к сожалению, в моделях, построенных для такой сетки, плотность аморфных пленок получается на 11% выше, чем в кристалле [18], в то время как плотность аморфных пленок на 10-30% ниже плотности кристаллов. Микрористаллитная и ксерогельная модели друг друга не исключают, так как кластерами могут быть микрористаллиты определенных размеров со структурой известных кристаллических фаз WO_3 и MoO_3 . По данным КР трудно судить о присутствии в структуре аморфного WO_3 микрористаллитов гексагональной фазы. Если бы это имело место, то при кристаллизации должны были бы появляться характерные для этой фазы колебательные моды, так как переход из гексагональной фазы в ромбоэдрическую происходит при температуре, превышающей температуру кристаллизации [11].

Выводы

Для аморфных пленок WO_3 и MoO_3 , приготовленных катодно-реактивным распылением, установлено, что при переходе из аморфного состояния в кристаллическое состояние образуется микрористаллическая фаза. Для MoO_3 это новая модификация, она имеет структуру решетки, подобную структуре решетки моноклинной фазы WO_3 . Таким образом, данные КР подтверждают результаты дифракционных исследований, согласно которым топология атомарной структуры некристаллических пленок и для WO_3 , и для MoO_3 одинакова.

Авторы выражают благодарность Вейспэлсу А.А. за помощь в приготовлении образцов гидратов MoO_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Dautremont-Smith W.C. Transition Metal Oxide Electrochromic Materials and Displays: A Review // Displays. - 1982. - N 1. - P.3-22.
2. Lampert C.M. Electrochromic Materials and Devices for Energy Efficient Windows // Sol.Energy Mat. - 1984. - Vol.11, N 1. - P.1-27.
3. Zeller H.R., Beyeler H.U. Electrochromism and Local Order in Amorphous WO_3 // Appl.Phys. - 1977. - Vol.13. - P.231-237.
4. Shiojiri M., Miyano T., Kaito C. Electron Microscopic Studies of Structure and Crystallization of Amorphous Metal Oxide Films // Jap.J.Appl.Phys. - 1979. - Vol.18, N 10. - P.1937-1945.
5. Раманс Г.М., Патмалниекс А.А. Структура и морфология аморфных пленок триоксида вольфрама и молибдена // Электрохромизм. - Рига, 1987. - С.67-82.
6. Олевский С.С., Сергеев М.С., Толстихина А.Л., Авилов А.С., Шкорняков С.М., Семилетов С.А. Структура ближнего атомного порядка аморфных пленок WO_3 // Докл.АН СССР. - 1984. - Т.275, № 6. - С.1415-1419.
7. Arnoldussen T.C. A Model for Electrochromic Tungsten Oxide Microstructure and Degradation // J.Electrochem. Soc. - 1981. - Vol.128, N 1. - P.117-123.
8. Schlotter P., Pickelmann L. The Xerogel Structure of Thermally Evaporated Tungsten Oxide Layers // J.Electronic Mat. - 1982. - Vol.11, N 2. - P.207-236.
9. Ramans G.M., Gabrusenoks J.V., Veispals A.A. Structure of Tungstic Acids and Amorphous and Crystalline WO_3 Thin Films // Phys.status solidi, a. - 1982. - Vol.74, N 1. - P.K41-K44.
10. Mercier R., Bohnke O., Bohnke C., Robert G., Carquille B. Etude in situ par spectrométrie vibrationnelle de couches minces électrochromes d'oxyde de tungstène WO_3 et d'oxyde de molybdène MoO_3 // Mat.Res.Bull. - 1983. - Vol.18, N 1. - P.1-7.
11. Palaras P., Froelicher M., Froment M., Hugot-le Goff A. Electron Microscopy and Raman Spectroscopy Studies of Anodically Formed Tungsten Oxide Films // J.Microsc. Spectr.Electron. - 1984. - Vol.9, N 1. - P.39-45.

12. Клеперис Я.Я., Габрусенок Е.В., Лусис А.Р., Раманс Г.М. О строении аморфных пленок триоксида вольфрама // Изв.АН ЛатвССР. - 1982. - № 5. - С.61-63.
13. Ramans G.M., Gabrusenoks J.V., Lusis A.R., Patmalnieks A.A. Structure of Amorphous Thin Films of WO_3 and MoO_3 // J.Non-Cryst.Sol. - 1987. - Vol.90, N1-3.- P.637-640.
14. Габрусенок Е.В. Динамика решетки и фазовые переходы в триоксиде вольфрама: Автореферат // 1985. - С.16.
15. Böschen I., Krebs B. Kristallstruktur der "weissen Molybdänsäure" α - $MoO_3 \cdot H_2O$ // Acta crystallogr. - 1974. - Vol.B30. - P.1795-1800.
16. Asbrink S., Brandt B.G. A Study of the Crystal Structure of $MoO_3 \cdot 2H_2O$ Including Localization and Refinement of the Hydrogen Atom Positions // Chemica scripta. - 1971. - Vol.1. - P.169-181.
17. McCarron III E.M. β - MoO_3 : a Metastable Analogue of WO_3 // J.Chem.Soc., Chem.Comm. - 1986.-N 4. - P.336-338.
18. Coey J.M.D., Murphy P.J.K. An Octahedral Random Network // J.Non-Cryst.Sol. - 1982. - Vol.50, N 1. - P.125-128.

Статья поступила 22 июня 1987 года.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ СТЕКЛООБРАЗНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

А.Р.Силинь

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

Прямыми структурно-чувствительными методами (см. обзор [1]) установлено, что основным структурным элементом стеклообразного диоксида кремния является кремний-кислородный тетраэдр. Общеизвестно [2], что при образовании непрерывной сетки стекла уже во взаимной ориентации двух соседних кремний-кислородных тетраэдров, которые связываются между собой мостиковыми атомами кислорода, проявляется беспорядок, в основном как разброс значений величины угла Si-O-Si. Однако из анализа кривой радиального распределения электронной плотности в стекле и из структурных данных кристаллических модификаций диоксида кремния следует, что имеется также некоторая определенность во взаимном расположении каждых двух тетраэдров в стекле и оно похоже на их расположение в α -кварце [3]. Можно полагать, что и кремний-кислородные тетраэдры в стекле слегка искажены (подобно тому, как это имеет место в α -кварце [4]), хотя точность прямых структурно-чувствительных методов не позволяет об этом судить. Появляется возможность существования конфигурационных солитонов [5].

Таким образом, в структуре стеклообразного диоксида кремния отсутствует идеальный ближний порядок, но одновременно присутствуют признаки промежуточного порядка (определенные закономерности взаимного расположения тетраэдров). Это приводит к большому разнообразию среднего окружения

каждого конкретного атома в идеальной непрерывной сетке стеклообразного диоксида кремния. Часть атомов может быть расположена в кристаллоподобных микрообластях, а некоторые атомы - в аморфных микрообластях. Следовательно, в структуре стеклообразного диоксида кремния одновременно присутствуют признаки непрерывной изотропной сетки и микрокристалличности. Все сказанное относится к основной структуре стеклообразного диоксида кремния; особенностям в ней появляются при достаточно больших отклонениях в окружении некоторых атомов.

Определение особенностей структуры

Особенности (собственные дефекты) в структуре стекла обычно появляются тогда, когда полностью нарушается ближний порядок у какого-нибудь из атомов основного вещества. Общие закономерности определения дефектов и необходимость их существования в стеклообразном состоянии вещества рассмотрены в монографии Ю.Р.Записа [6]. Нарушение ближнего порядка у атома в стеклообразном диоксиде кремния может осуществляться при изменении координационного числа и при появлении несоответствующего основной структуре атома в ближнем окружении, если сохраняется правильное координационное число.

Одновременное уменьшение координационного числа на единицу для атомов кремния и кислорода следует рассматривать как разрыв кремний-кислородной связи с образованием комплементарной пары элементарных собственных дефектов - не-мостикового атома кислорода и трехкоординированного атома кремния. Увеличение координационного числа для атома кремния маловероятно, но это возможно для атома кислорода, если существенно изменить его зарядовое состояние.

Появление несоответствующего основной структуре атома в ближайшем окружении можно трактовать как образование "неправильных" химических связей в сетке стеклообразного диоксида кремния. Конкретно это означает, что могут возникать

кремний-кремниевые и кислород-кислородные химические связи, которые не должны существовать в идеальной структуре стеклообразного диоксида кремния. Эти дефекты представляют собой простейшие агрегаты из элементарных дефектов: кремний-кремниевая связь (кислородная вакансия) получается при соединении двух трехкоординированных атомов кремния, а кислород-кислородная связь (пероксидный мостик) получается при соединении двух немостиковых атомов кислорода. Существование химических связей внутри агрегатных дефектов стабилизирует их по сравнению с элементарными собственными дефектами и делает более вероятным присутствие таких дефектов в реальной структуре стекла.

Зарядовая и химическая нейтральность простейших агрегатных дефектов позволяет им присутствовать в стекле в любом взаимном концентрационном соотношении. В стехиометрических образцах их концентрация минимальна, поскольку происходит взаимная компенсация кислородообогащенных (пероксидных мостиков) и кремнийобогащенных (кислородных вакансий) дефектов. Следует отметить, что в реальной структуре стеклообразного диоксида кремния по технологическим причинам часто имеется дефицит кислорода.

Обсуждение экспериментальных результатов позволяет заключить [7], что дефицит кислорода в стеклообразном диоксиде кремния в основном проявляется в виде других кремний-обогащенных дефектов - двухкоординированных атомов кремния. Эти дефекты относятся к нарушениям ближнего порядка, происходящим в силу изменения координационного числа атомов. Конкретно: координационное число атома кремния уменьшается на два. Однако такая перестройка вокруг атома кремния не требует больших затрат энергии, так как меняется тип химических связей [7]. Этим, видимо, присутствие двухкоординированных атомов кремния в структуре образцов с дефицитом кислорода делается более предпочтительным по сравнению с присутствием кислородных вакансий. Для окончательного решения вопроса с присутствием тех или иных особенностей в структуре конкретного образца стеклообразного диоксида кремния должны быть установлены их спектроскопические характеристики.

Спектроскопические характеристики дефектов

Прецизионными исследованиями ЭПР установлено [8], что в стеклообразном диоксиде кремния одна из компонент пары разорванной кремний-кислородной связи - трехкоординированный атом кремния - имеет спектроскопические характеристики известных E' -центров (оптическое поглощение при 5,75 эВ и сигнал ЭПР со средним значением g -фактора $g = 2,0013$). Продолжается обсуждение причины отсутствия в этом материале люминесценции при возбуждении его в полосе поглощения E' -центров при 5,75 эВ. Анализ, проведенный в работе [9], показывает, что к отсутствию люминесценции может привести электронная структура изолированных трехкоординированных атомов кремния. Спектроскопические характеристики двух ассоциированных трехкоординированных атомов кремния (кислородная вакансия) с захваченной дыркой очень близки к спектроскопическим характеристикам изолированного трехкоординированного атома кремния [9]. Это подтверждается тем, что влияние изотопа ^{29}Si в кислородной вакансии на вид сигнала ЭПР соседнего трехкоординированного атома кремния с неспаренным электроном очень слабое [8]. Значит, спектроскопические характеристики кислородной вакансии с захваченной дыркой полностью обусловлены элементарным собственным дефектом - трехкоординированным атомом кремния.

Другая компонента комплементарной пары дефектов, образовавшихся при разрыве кремний-кислородной связи - немостиковый атом кислорода - характеризуется красной люминесценцией с максимумом при 1,9 эВ, возбуждаемой в полосах поглощения при 2,0 и 4,75 эВ [10]. Вероятно, что рассматриваемый дефект имеет такие же ЭПР-характеристики, какие имеет так называемый "дырочный центр немостикового атома кислорода" [11], который "дырочным" назван условно: ведь установленная электронная структура центра [11] показывает, что весь ядерный заряд в центре компенсирован электронами, т.е. дефект по отношению к сетке стекла нейтрален. Из-за динамики немостикового атома кислорода [10] вид сигнала ЭПР сильно

зависит от температуры, поэтому точное определение параметров спектра затруднительно.

Кроме рассмотренных элементарных дефектов, спектроскопические характеристики установлены также для двухкоординированных атомов кремния. Фотолуминесцентным способом определено, что такие дефекты дают известную полосу поглощения при 5,05 эВ (так называемую B_2 -полосу), в которой возбуждаются полосы люминесценции при 4,3 и 2,65 эВ [12]. Все электроны в этих дефектах спарены, и поэтому они в основном состоянии не дают сигнала ЭПР.

Простейшие агрегатные дефекты - кислородная вакансия и пероксидный мостик - также имеют спаренные электроны (непарамагнитны), но они могут давать локальные энергетические уровни для электронов. Согласно обзору [13], кислородная вакансия имеет пустой уровень, который расположен в запрещенной щели близко к краю зоны проводимости (не далее 3 эВ), а пероксидный мостик может давать заполненный уровень в запрещенной щели на расстоянии примерно 3 эВ выше потолка валентной зоны. Из свойств электронной структуры диоксида кремния [14] следует, что электронные переходы из валентной зоны на пустой уровень кислородной вакансии и переходы с заполненного уровня пероксидного мостика в зону проводимости будут трудно наблюдаемы вследствие высокой плотности экситонных состояний при соответствующих энергиях возбуждения (≥ 9 эВ). Возможности обнаружения этих дефектов спектроскопическими методами затруднительны.

В облученных образцах стеклообразного диоксида кремния обнаружен сложный агрегатный собственный дефект - пероксидный радикал, на котором локализован неспаренный электрон [11]. В процессе изучения спектров ЭПР установлено, что электрон с неспаренным спином чаще всего локализован на том атоме кислорода, который прямо не связан с атомом кремния. Предполагается, что такие дефекты дают полосу поглощения в районе 7,6 эВ.

В результате перераспределения заряда между элементарными собственными дефектами образуются так называемые "пары с

переменной валентностью" - отрицательно заряженный немостиковый атом кислорода и положительно заряженный трехкоординированный атом кремния или трехкоординированный атом кислорода. Эти дефекты непарамагнитны, а их оптические характеристики еще уточняются. Гипотетически рассматриваются также пары, в которых распределение заряда имеет противоположный знак (положительно заряженный немостиковый атом кислорода и отрицательно заряженные трехкоординированные атомы кремния). Вопрос об их существовании и спектроскопическом проявлении остается открытым.

На данном этапе исследований все основные характеристики облученных чистых образцов стеклообразного диоксида кремния более или менее однозначно сопоставлены с обнаруженными особенностями структуры (собственными дефектами). В целях уточнения результатов сопоставления и развития разработки моделей собственных дефектов необходимо усовершенствовать спектроскопические методы исследования.

Возможности применения спектроскопических методов

Как с научной, так и с практической точек зрения первостепенное значение имеет чувствительность определенного спектроскопического метода. До недавнего времени самым чувствительным был метод ЭПР, позволяющий детектировать присутствие особенностей структуры (дефектов) с неспаренным электроном до концентрации 10^{11} см^{-3} . Однако в условиях расширенного использования лазеров и применения образцов стекол с большой оптической длиной (километры) на первый план по чувствительности выходят оптические методы, которыми в настоящее время можно обнаружить присутствие дефектов до концентрации 10^9 см^{-3} . Кроме того, как мы видели, не все дефекты парамагнитны. В случае дефектов со спаренными электронами можно, конечно, применять оптическое детектирование сигнала ЭПР при возбуждении центра, однако это не простая экспериментальная задача, потому что теория данного метода нуждается в усовершенствовании.

Определение основных оптических параметров изучаемого дефекта (спектры поглощения и люминесценции, поляризационные и временные характеристики, рассеяние света и др.), а также их зависимостей от температуры позволяет достаточно однозначно установить его химический состав, геометрическую и энергетическую структуру. Существенное увеличение интенсивности света позволяет изучать центры (дефекты) в возбужденном состоянии и наблюдать явления вынужденного комбинационного рассеяния света. Необходимо отметить, что ультрафиолетовое облучение высокой интенсивности не только генерирует дополнительные дефекты в стеклообразном диоксиде кремния, но и изменяет основную структуру этого вещества [15].

В ы в о д ы

1. Нарушения ближнего порядка в стеклообразном диоксиде кремния обусловлены особенностями его структуры.
2. К настоящему времени проведенные исследования позволяют систематизировать спектроскопические характеристики собственных дефектов.
3. Для исследования особенностей структуры стеклообразного диоксида кремния преимущества имеют оптические методы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Порай-Кошиц Е.А. О структуре однокомпонентных стекол // Физ. и хим. стекла. - 1977. - Т.3, № 4. - С.292-306.
2. Mozzi R.L., Warren B.E. The Structure of Vitreous Silica // J. Appl. Crystallogr. - 1969. - Vol.2. - P.164-172.
3. Силинь А.Р. Энергетические схемы электронов в кварце // Учен. зап. Латв. ун-та. - 1973. - Т.182. - С.20-35.
4. Smith G.S., Aleksander L.E. Refinement of the Atomic Parameters of α -Quartz // Acta crystallogr. - 1963. - Vol.16. - P.462-471.

5. Силинь А.Р., Миллерс Д.К., Кривадс Э.А. О возможности существования конфигурационных солитонов в стеклообразном диоксиде кремния // Тез.докл. 6-го симпозиума по оптическим и спектральным свойствам стекол. - Рига, 1986. - С.160.
6. Закис Д.Р. Дефекты в стеклообразном состоянии вещества. - Рига, 1984. - 202 с.
7. Silin A.R., Skuja L.N. Intrinsic Defects in Fused Silica // J.Non-Cryst.Solids. - 1985. - Vol.71. - P.443-445.
8. Griscom D.L. E'-Center in Glassy SiO₂ // Phys.Rev.B: Solid State. - 1980. - Vol.22, N 9. P. 4192-4200.
9. Силинь А.Р. Точечные дефекты и процессы их создания в стеклообразном диоксиде кремния // Вопросы физики стеклообразного состояния. - Рига, 1985. - С.74-100.
10. Skuja L.N., Silin A.R. A Model for the Non-Bridging Oxygen Center in Fused Silica. The Dynamic Jahn-Teller Effect // Phys.status solidi,s. - 1982. - Vol.70, N 1. - P.43-49.
11. Griscom D.L., Friebele E.J. Fundamental Defect Centers in Glass: ²⁹Si Hyperfine Structure of the Non-Bridging Oxygen Hole Center and the Peroxy Radical in a-SiO₂ // Phys. Rev.B: Solid State. - 1981. - Vol.24, N 8. - P.4896-4898.
12. Skuja L.N., Streletsky A.N., Pakovich A.R. A New Intrinsic Defect in Amorphous SiO₂: Twofold Coordinated Silicon // Solid State Commun. - 1984. - Vol.50, N 12. - P.1069-1072.
13. Robertson J. Atomic Defects in Glasses // Phys. Chem.Glasses. - 1982. - Vol.23, N 1. - P.1-17.
14. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. - Рига, 1985. - 244 с.
15. Picri G., Devine R...B. Ultraviolet Irradiation Induced Contraction and Photoetching in Amorphous Thermal SiO₂ // Mat.Res.Soc.Symp.Proc. - 1986. - Vol.61. - P.187-195.

Статья поступила 16 июня 1987 года.

УДК 535.34:555.37:666.19

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, НАТРИЕВО- И СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

А. Н. Трухин

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

Локализованные состояния силикатных стекол впервые выделены в стеклообразном трисиликате натрия (см., напр., [1,2]). Они представляют собой центры люминесценции, возбуждаемые в области фундаментального поглощения как во внутрицентровом [1,2], так и туннельно-рекомбинационном процессе [3]. Их модель предложена [1,2] в виде кремний-кислородного тетраэдра, содержащего немостиковый атом кислорода, связанной с ионом натрия. Модель можно проверить на кварцевом стекле, активированном натрием.

Локализованные состояния трисиликата натрия были выявлены при наблюдении ряда основных эффектов, таких как поляризованная люминесценция, полоса возбуждения люминесценции, максимум которой не соответствует максимуму полосы поглощения, возрастание без насыщения интенсивности фотолюминесценции с понижением температуры. Для того, чтобы проверить, как себя могут проявлять локализованные состояния в силикатных стеклах иного химического состава, были проведены поисковые исследования свинцово-силикатных стекол.

В случае простейшего силикатного стекла - стеклообразного диоксида кремния - пока не обнаружены состояния, вызванные неупорядоченностью структуры, как это бывает с натриево-силикатным стеклом. Существование автолокализованных экситонов в кристаллическом кварце дает основание пред-

полагать существование таковых и в стеклообразном диоксиде кремния. Главным аргументом в пользу этого предположения можно считать эксперимент, проведенный по наблюдению короткоживущего поглощения в стеклообразном диоксиде кремния. Полоса указанного поглощения соответствует E' -центрам. В неупорядоченной структуре экситоны локализованы, и можно было бы ожидать больших величин эффективности создания автолокализованных экситонов в стекле, однако это по люминесценции не наблюдается. Кроме того, в случае кристалла также существует несоответствие между высоким значением энергетического выхода рентгено- и катодолуминесценции (20%) и низким квантовым выходом фотолуминесценции автолокализованного экситона ($0,01$).

В настоящей работе будут обсуждаться результаты поисковых исследований фотолуминесценции автолокализованного экситона в стеклообразном диоксиде кремния и кристаллическом кварце и анализированы упомянутые выше противоречия.

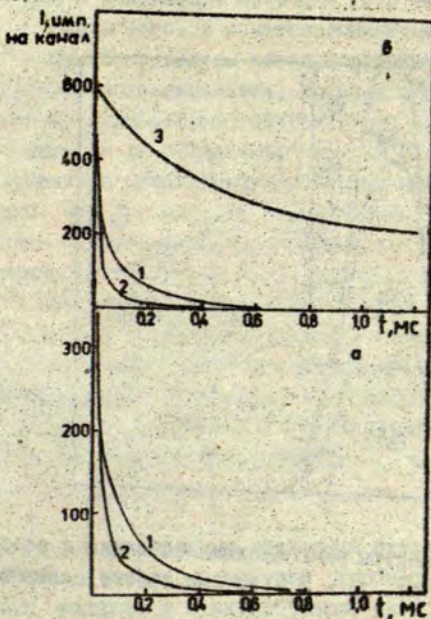
Автолокализованный экситон в стеклообразном диоксиде кремния

Существование автолокализованного экситона в кристаллическом кварце доказано по люминесценции, возбуждаемой только в области фундаментального поглощения [2,4]. В кристалле люминесценция разгорается при охлаждении образца до температуры жидкого азота, излучение имеет постоянную времени затухания 1 мс при возбуждении короткими (10 нс) импульсами света. При температуре жидкого гелия (ниже 15 К) кинетика затухания усложняется: появляются две компоненты — одна при охлаждении образца ускоряется ($\tau = 0,6-0,1$ мс), а другая замедляется ($\tau = 12$ мс), что мы объясняем расщеплением триплетного уровня в нулевом магнитном поле.

В стеклообразном диоксиде кремния наблюдали только рентгено- и катодолуминесценцию [5]. Квантовый выход фотолуминесценции при низких температурах, если возбуждение про-

исходит в области фундаментального поглощения, очень мал, так что имеется альтернативная возможность прямого возбуждения примесных центров. Поэтому спектральное выделение люминесценции автолокализованного экситона возможно только путем сопоставления кинетики затухания люминесценции в наиболее чистых образцах, возбужденных как в области прозрачности, так и в области фундаментального поглощения. Из рис. 1 видно, что в чистых образцах, при фотонах возбуждения около 9,0 эВ и при температуре жидкого гелия можно выделить люминесценцию, длительность затухания которой около 0,2 мс (при этом люминесценция, возбуждаемая в области прозрачности, имеет иную длительность). Люминесценция стекла, возбуждаемая в области фундаментального поглощения, слаба на фоне люминесценции, возбуждаемой в области прозрачности (см. рис. 1, а). На рис. 1, б можно сопоставить площадь под кривыми затухания для кристалла и стекла при возбуждении в области фундаментального поглощения. Собственная люминесценция стекла имеет квантовый выход более чем в 10 раз меньший выхода такого же излучения кристалла в аналогичных условиях. Если квантовый выход люминесценции автолокализованного экситона в кристалле оценивается величиной 0,01, то в стекле квантовый выход этого же излучения будет 0,001, что соответствует порогу чувствительности установки. Люминесценция с длительностью затухания 0,2 мс наблюдается до температуры менее 15 К. При более высокой температуре длительность затухания люминесценции уменьшается и ее кинетика становится неразличимой на фоне кинетики люминесценции, возбуждаемой и в области прозрачности. Вероятно, что, как и в случае кристалла, резкую температурную зависимость длительности затухания при 15 К можно связывать с расщеплением триплетного уровня автолокализованного экситона в нулевом поле.

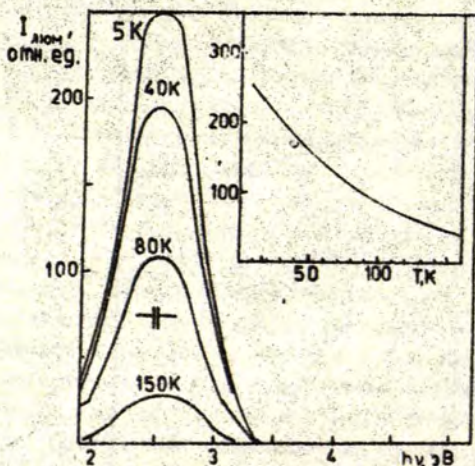
Низкий уровень квантового выхода люминесценции автолокализованного экситона в случае кристаллического кварца связывается с "щелевой" структурой поверхностного слоя полированного образца. Если, например, удастся получить пластинку кристалла расколом, то наблюдается резкое увеличение



Р и с. 1. Кинетика затухания фотолюминесценции кварцевого стекла марки КУ-1, возбужденной фотонами при энергии 9 эВ, $T=4,5$ К (кривые 1, а и б), при энергии 8,2 эВ, $T=4,5$ К (кривая 2, а), при энергии 9,0 эВ, $T=80$ К (кривая 2, б), а также фотолюминесценции кристаллического кварца, возбужденной при 9,0 эВ, $T=80$ К.

Источник возбуждения - искра в атмосфере гелия при давлении 10 атм. Окно источника из фтористого лития, монохроматор вакуумный. Люминесценцию регистрировали через фильтр СЭС-21 ФЭУ-79 со счетом фотонов, кинетику - многоканальным анализатором.

Затухание фотолюминесценции стекла марки Супразил W, также как пленок SiO_2 , при энергии возбуждения 9,0 эВ и 4,5 К аналогично кривым 1, а и б.



Р и с. 2. Спектры рентгенолюминесценции и ее температурная зависимость при $h\nu = 2,5$ эВ (на врезке) кварцевого стекла марки КУ-1.

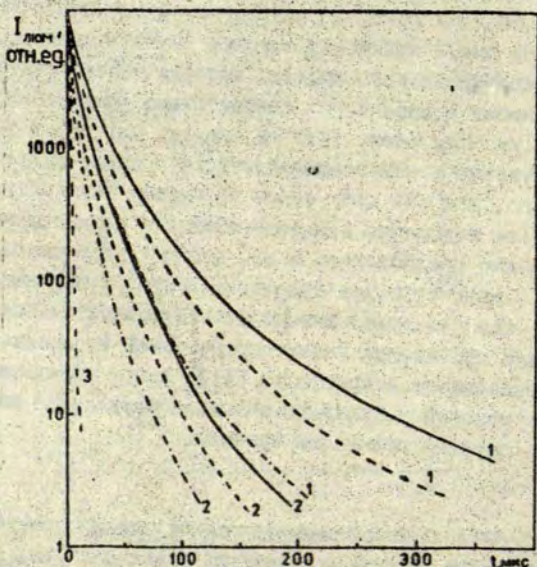
(около 10–20 раз) выхода люминесценции автолокализованного экситона, что позволяет оценить действительную величину квантового выхода люминесценции автолокализованного экситона около $0,3 \pm 0,2$ и этим снимается проблема расхождения высокого энергетического выхода и низкого квантового выхода люминесценции автолокализованного экситона в кристалле. По-видимому, структура стеклообразного состояния, которую можно рассматривать как "нарушенную" кристаллическую структуру, порождает процессы тушения автолокализованного экситона (от раскола стекла повышение выхода люминесценции не наблюдается).

Была оценена температурная зависимость фотолюминесценции и спектры фотолюминесценции стеклообразного диоксида кремния при возбуждении в области фундаментального поглощения.

Измерения проведены на пороге чувствительности, поэтому дается лишь оценка. В результате получено, что температурные зависимости и спектры фото- и рентгенолюминесценции качественно схожи. На рис. 2 приведены спектры рентгенолюминесценции и ее температурная зависимость, которая соответствует случаю, описанному в работе [6] относительно халькогенидных стекол, когда имеется распределение энергии активации температурного тушения с наибольшей плотностью около нулевого значения. Видно, что при дальнейшем понижении температуры мы можем ожидать повышения квантового выхода люминесценции. Кроме того, можно предполагать и то, что величина выхода, наблюдаемая в кристалле, не будет достигнута и при меньших температурах, так как существующие мягкие колебательные моды, обуславливающие превышение низкотемпературной теплоемкости стекла над теплоемкостью кристалла [11], могут являться причиной, в силу которой у нулевого значения появляется наибольшая плотность энергии активации тушения.

Моделирование локализованных состояний стеклообразного трисиликата натрия по центрам люминесценции, образованным натрием в стеклообразном диоксиде кремния

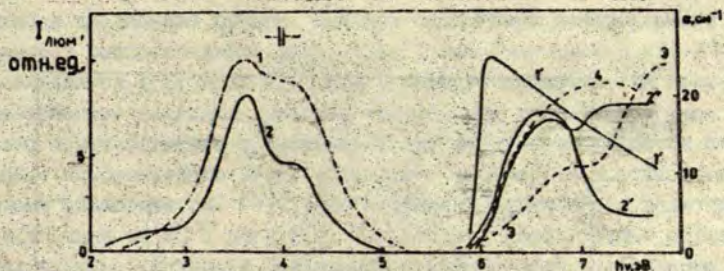
Люминесценция центров $\equiv \text{Si}-\text{O}^- - \text{Na}^+$ в кварцевом стекле уже изучена [7]. В настоящей работе проводится сопоставление спектрально-кинетических люминесцентных свойств чистых образцов натриево-силикатного стекла и кварцевого стекла, активированного натрием. В [2] предложена модель энергетической структуры возбужденного состояния центра в виде синглетного связывающего и синглетного и триплетного разрыхляющих состояний атомов натрия и немостикового атома кислорода после возбуждения электрона на 3s-орбиталь натрия. Триплетное состояние центра имеет наименьшую энергию и переходы из него в синглетное основное состояние обуславливают длительное затухание люминесценции натриево-силикатного стекла, активированного натрием. Известно, что триплет-синглетные пере-



Р и с. 3. Кинетика затухания фотолюминесценции кварцевого стекла, активированного литием (—), натрием (---) и калием (-·-·-) при 4,5 К (кривые 1) 80 К (кривые 2) и 250 К (кривые 3).

Фильтр УФС-1. Возбуждение фотонами при энергии 6,2-6,4 эВ.

ходы происходят только из-за примешивания некоторого синглетного состояния к триплетному. Степень примешивания определяется эффективностью спин-орбитального взаимодействия и близостью энергетических уровней. Эффективность спин-орбитального взаимодействия повышается с ростом значения заряда ядра. Действительно, при введении иона лития наблюдается увеличение длительности затухания и уменьшение ее при введении иона калия (рис.3). Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции образцов стекла трисиликата натрия и диоксида



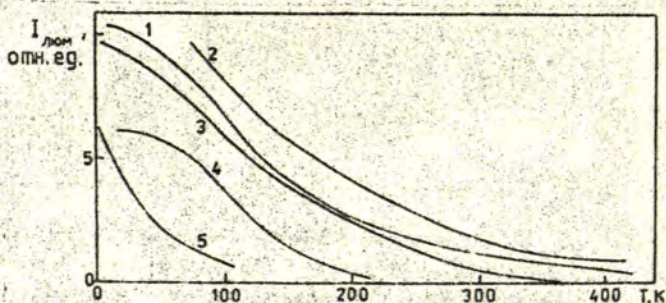
Р и с. 4. Оптические характеристики натриево-силикатного стекла и кварцевого стекла, активированного натрием.

Спектр люминесценции (кривая 1) и спектр возбуждения люминесценции (кривая 1') натриево-силикатного стекла при 4,5 К. Спектр люминесценции (кривая 2) и спектры возбуждения люминесценции (кривые 2' и 2'') кварцевого стекла, активированного натрием. Кривые 2, 2' при 80 К, 2'' при 4,5 К. Спектр поглощения (кривая 3) кварцевого стекла, активированного натрием. Спектр поглощения (кривая 4) образца натриево-силикатного стекла, после расплавления зажатого между двумя пластинками из чистого кварцевого стекла. Толщина образца не определена, спектр измерен относительно двух пластинок из кварцевого стекла. Температура 3,4-290 К.

кремния представлены на рис.4. Поскольку люминесценция кварцевого стекла с ионами щелочных металлов имеет внутрицентровой характер (при возбуждении стекла поляризованным светом люминесценция поляризована примерно на 10%), то полученная зависимость кинетики от заряда ядра иона является аргументом в пользу того, что нижнее возбужденное состояние центра $\equiv \text{Si}-\text{O}^- - \text{Na}^+$ имеет триплетную природу.

Оба объекта, $\text{SiO}_2 - \text{Na}$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, испытывают температурное тушение в одном и том же интервале температур (рис.5), что проявляется в уменьшении длительности затухания фотолюминесценции в диапазоне 1-100 мкс и снижении интенсивности фотолюминесценции при повышении температуры.

Собственная люминесценция натриево-силикатного стекла имеет быстрый [8] компоненту затухания с длительностью около 8 нс при температуре жидкого гелия, которая была приписана



Р и с. 5. Температурная зависимость фотолюминесценции натриево-силикатного стекла (кривые 2-5) и кварцевого стекла, активированного натрием (кривая 1).

Люминесценция кварцевого стекла, активированного натрием, измерена в стационарном режиме. Фильтр УФС-1.

Для натриево-силикатного стекла светосумма от 1-50 мкс при возбуждении короткими (6 нс на полувысоте) импульсами искры (см. кривую 2), люминесценция измерена при стационарном возбуждении и фильтре УФС-1 (см. кривую 3), светосумма от 1 до 100 с после возбуждения импульсами света длительностью 1 с (см. кривую 4), ультрафиолетовая часть полосы фотолюминесценции при 4,4 эВ, выделенной монохроматором МДР-2 (см. кривую 5). Энергия возбуждения 6,4 эВ.

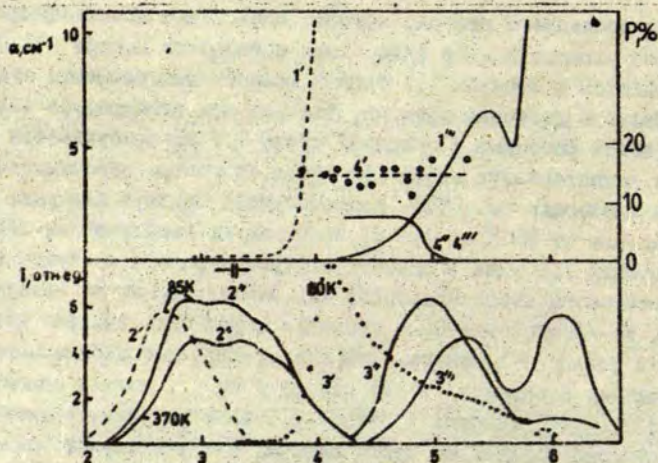
синглет-синглетным переходам в центре $\equiv \text{Si}-\text{O}^- - \text{Na}^+$. В кварцевом стекле, активированном натрием, такая компонента практически отсутствует или очень слаба. Однако, синглет-триплетные переходы проявляются в поглощении этого стекла [7], так как сила осциллятора полосы поглощения при 6,6 эВ около 0,2. Вероятно, что в натриево-силикатном стекле взаимодействия с окружением приводит к появлению барьера между синглетным связывающим и триплетным разрывающим состоянием. В кварцевом стекле с натрием такой барьер, по-видимому, мал.

Интересно отметить, что из изученного ряда $\equiv \text{Si}-\text{O}^- - \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ выпадает центр $\equiv \text{Si}-\text{O}^- - \text{H}^+$. Ионы не найдены люминес-

центра последнего центра, которая аналогична люминесценции центров рассмотренного ряда, хотя поглощение центра $\equiv\text{Si-O}^--\text{H}^+$ наблюдается в стеклах III типа в области прозрачности стеклообразного диоксида кремния, так как при температуре жидкого азота фотонами с энергией около 7,7 эВ возбуждается свечение немостикового атома кислорода (о центре немостикового атома кислорода см. [9]), разгорающееся почти в два раза при охлаждении от 80 К до 4,5 К. Поскольку в необлученных образцах стекла III типа в области внутрицентрального возбуждения немостикового атома кислорода его люминесценция не возбуждается, то наблюдаемое нами свечение может быть вызвано поглощением $\equiv\text{Si-O}^--\text{H}^+$ -центра. Так как коэффициент добавочного поглощения в области 7,7 эВ мал ($1-2 \text{ см}^{-1}$), хотя и концентрация $\equiv\text{Si-O}^--\text{H}^+$ -центров в стекле III типа высокая, возможно, что природа поглощения этого центра, как и в случае ряда $\equiv\text{Si-O}^--\text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , связана с триплетными разрыхляющими состояниями. По-видимому, имеет место также пересечение возбужденных состояний в системе $\equiv\text{Si-O}^0-\text{H}^0$, и низкими возбужденными состояниями являются излучательные состояния немостикового атома кислорода.

Локализованные состояния свинцово-силикатного стекла

На рис. 6 представлены спектрально-люминесцентные характеристики силикатных стекол, содержащих свинец в различной концентрации (от малых добавок до составов, содержащих свинец как составляющую основного вещества). Примечательно, что такой основной параметр люминесценции как кинетика затухания и ее зависимость от температуры не меняются при столь широком диапазоне изменения концентрации свинца и сопутствующем его изменении спектральных характеристик. В первом приближении кинетика затухания и ее зависимость от температуры хорошо соответствует известному поведению центров люминесценции, образованных свинцом в различных матрицах (см., напр., [10]), и наблюдаемое увеличение длительности затухания люми-



Р и с. 6. Оптические характеристики натриево-силикатного стекла с различным содержанием окиси свинца.

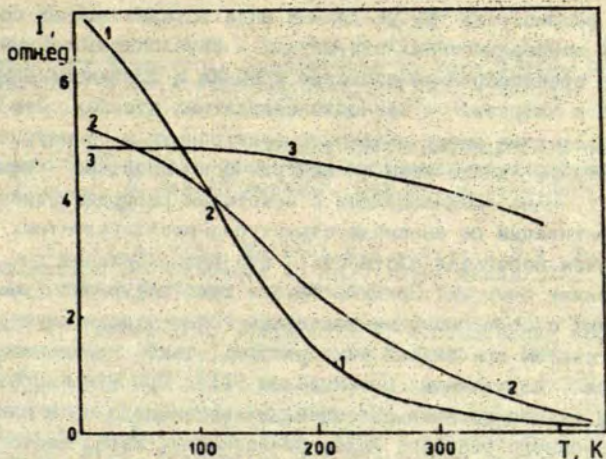
Цифра 1 - спектры поглощения, 2 - спектры фотолуминесценции, 3 - спектры возбуждения фотолуминесценции, 4 - степень поляризации луминесценции при возбуждении поляризованным светом.

Один штрих у цифры - стекло марки ТФ-1, два штриха - стекло № 118, три штриха - стекло № 119.

Измерения проведены при комнатной температуре, кроме отмеченных на рис.

Спектры стекла № 119 мало отличаются от спектров стекла № 118. Указанные стекла изготовлены при двухкратной "отмывке" тигля варкой натриево-силикатного стекла после варки стекла марки ТФ-1.

несценции в условиях понижения температуры связывается с проявлением метастабильности триплетного уровня иона Pb^{2+} в ионном приближении, обозначаемом 3P_0 . Резко зависит от концентрации свинца температурное тушение луминесценции в рассматриваемом ряду. Так, при малых концентрациях свинца (стекло плавки № 119) интенсивность луминесценции практически не зависит от температуры, начиная с комнатной и ниже (рис.7). При больших концентрациях свинца луминесценция потушена при



Р и с. 7. Температурная зависимость фотолуминесценции стекла марки ТФ-1 при энергии свечения 2,8 эВ и энергии возбуждения 4,5 эВ (кривая 1) и при энергии свечения 2,3 эВ и энергии возбуждения 4,5 эВ (кривая 2), а также стекла № 118 (то же для № 119) при энергии свечения 2,9 эВ и при энергии возбуждения 3,9 эВ (кривая 3).

комнатной температуре и сильно разгорается при охлаждении образца марки ТФ-1, т.е. наблюдается характерное для неупорядоченных систем температурное тушение. В свинцово-силикатном стекле марки ТФ-1, в котором свинец является атомом основного вещества, наблюдается полоса в спектре возбуждения, максимум которой не соответствует максимуму в спектре поглощения, т.е. наряду с возбуждением поляризованной люминесценции в области фундаментального поглощения неупорядоченного вещества при увеличении энергии фотонов мы имеем также некоторый тушащий процесс.

З а к л ю ч е н и е

Мы рассмотрели три различные вида локализованных состояний в неупорядоченных структурах - автолокализованный экситон в стеклообразном диоксиде кремния и локализованные состояния в натриево- и свинцово-силикатных стеклах. Эти локальные состояния имеют различную электронную и геометрическую структуру, однако всем им присуще одно свойство - температурное тушение люминесценции с некоторым распределением энергии активации по ансамблю структурно-неэквивалентных центров, причем небольшая плотность - это распределение при малых значениях энергии. Причины такого температурного тушения коррелируют с особенностями поведения теплоемкости неупорядоченных систем при низких температурах; такое поведение моделируется двухъямным потенциалом [11]. При туннелировании между эквивалентными состояниями двухъямного потенциала неупорядоченного твердого тела, по-видимому, имеет место прохождение адиабатического потенциала через точку пересечения основного и возбужденного состояния или близко к ней. Примечательно, что такой механизм тушения "работает" тогда, когда радиус центра таков, что в центр включается несколько атомов. Ярким примером являются различия электронных состояний при одинаковой геометрической структуре в случае ионных центров щелочных металлов по сравнению с центрами ионов благородных металлов в стеклообразном диоксиде кремния. При наличии центров благородных ионов в стеклообразном диоксиде кремния люминесценция во многом определяется внутриионными переходами, и двухъямный потенциал, моделирующий неупорядоченное состояние, не влияет на тушение и вероятности переходов. Во всех других случаях локализованные состояния имеют внутрицентровое тушение, по крайней мере при охлаждении до температуры жидкого гелия.

По-видимому, для выяснения микромеханизмов тушения необходимы подробные исследования тушения люминесценции неупорядоченных структур при сверхнизких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Trukhin A.N., Tolstoy M.N., Glebov L.B., Savel'ev V.L. Elementary Electronic Excitations in Pure Sodium Silicate Glasses. // Phys.status solidi, b. - 1980. - Vol.99. - P.155-162.
2. Трухин А.Н. Экситоны кристаллического и стеклообразного SiO_2 и локализованные состояния стеклообразного $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$. // Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук. - 1984. - № 3. - С.77-92.
3. Kangro A.R., Tolstoy M.N., Vitola I.K. Tunneling Recombination Luminescence in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ Glass // J.Luminescence. - 1979. - Vol.20. - P.349-353.
4. Трухин А.Н., Плаудис А.Э. Исследование собственной люминесценции SiO_2 . // Физ.твёрдого тела. - 1979. - Т.21, вып.4. - С.1109-1113.
5. Griscom D.L. Point Defects and Radiation Damage Processes in α -Quartz // Proc. 32nd Frequency Control Symp. Atlantic city. Washington DC: Electronic Industries Assoc. - 1979. - P.98-108.
6. Higashi G.S. and Kastner M. Charged Defect Pair Luminescence in α - AS_2O_3 . // J.Phys.C: Solid State Phys. - 1979. - Vol.12. - P.L921-L926.
7. Trukhin A.N. Luminescence of Fused Silica Containing Sodium // Phys.status solidi, a. - 1986. - Vol.93, N 2. - P.K185-K190.
8. Трухин А.Н., Интенберг Л.Э., Савельев В.Л., Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Модель электронной структуры локализованных состояний стеклообразного трисиликата натрия // Физ.твёрдого тела. - 1985. - Т.27, вып.10. - С.3101-3104.
9. Skuja L.N., Silin A.R., Bogenov A.G. On the Nature of the 1,9 eV Luminescence Centers in Amorphous SiO_2 . // J. Non-Cryst.Solids. - 1984. - Vol.63. - P.431-436.
10. Зазубович С.Г., Лихняков В.В. Поляризационная люминесценция и новая модель ртутеподобных ионов в ионных кристаллах // Изв.АН СССР. Сер.физ. - 1985. - Т.49, № 10. - С.1874-1879.
11. Black J.L. Relationship Between the Time-Dependent Specific Heat and the Ultrasonic Properties of Glass at Low Temperatures // Phys.Rev.B. - 1978. - Vol.17, N 6. - P.2740-2761.

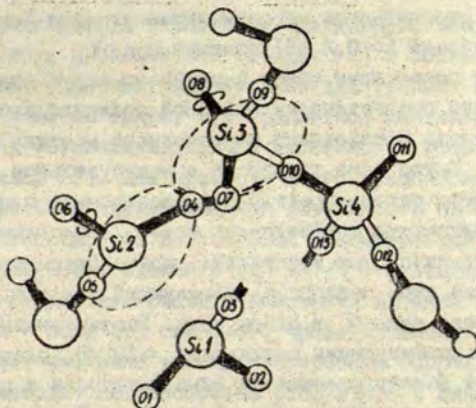
Статья поступила 2 июля 1987 года.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
АВТОЛОКАЛИЗОВАННОГО ЭКСИТОНА В SiO_2

А.Л.Шлюгер

Химический факультет МГУ им. Петра Стучки

В настоящее время можно считать достоверно установленным образование автолокализованных экситонов в диоксиде кремния [1,2]. Различие между стеклообразным и кристаллическим SiO_2 состоит в следующем: в первом распад автолокализованных экситонов приводит к образованию стабильных дефектов, в α -кварце образуются, видимо, только короткоживущие пары, аннигиляция которых приводит к экситонной люминесценции в области 2,8 эВ [1,2], имеющей характерное время ≈ 1 нс и коррелирующей с оптическим поглощением в области 4,7-5,8 эВ [1]. В работах [1,2] предложена модель, согласно которой автолокализованный экситон в α -кварце представляет собой пару ближайших дефектов Френкеля. Детализация моделей образования структуры и распада экситона возможна только с привлечением теоретических методов, что было блестяще продемонстрировано на примере щелочно-галогидных кристаллов [3]. Было однако экспериментально доказано, что в щелочно-галогидных кристаллах, в отличие от SiO_2 , возможно образование автолокализованного экситона в результате захвата электрона автолокализованной дыркой (V_k -центром), что значительно облегчило построение теоретических моделей [3]. В общем же случае создание моделей автолокализованного экситона и его распада на дефекты Френкеля требует решения весьма сложной многоэлектронной задачи с учетом экситон-фононного взаимодействия, что в настоящее время возможно лишь на весьма приближенном уровне. В этой связи возрастает роль предварительных теоретических моделей, допускающих дальнейшую проверку экспериментальными методами.



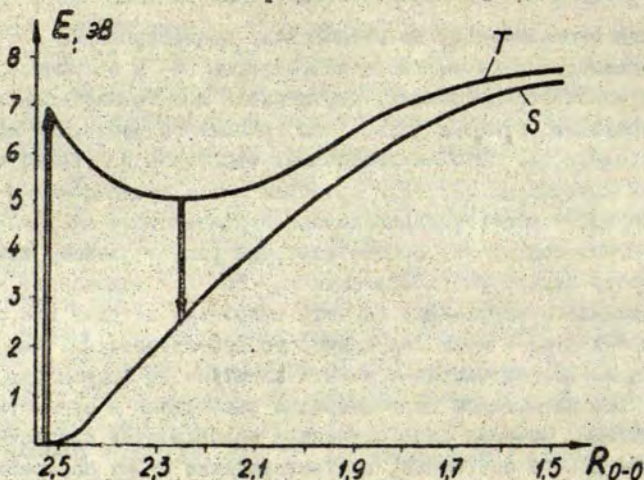
Р и с. 1. Пространственная структура пары дефектов Френкеля в SiO₂: кислородная вакансия - пероксидный мостик.

В работах [1,2] предполагается, что автолокализация экситона происходит в результате кратковременного (на время жизни экситона) разрыва одной из связей Si-O. Для проверки этого положения нами проведено исследование адиабатической поверхности кристалла SiO₂, соответствующей выходу одного из ионов кислорода из регулярного узла решетки в междоузельное положение с разрывом одной из связей с ближайшим ионом кремния на примере структуры идеального β-кristобалита. Расчеты выполнены в рамках модели внедренного молекулярного кластера [4] без учета поляризации остатка кристалла методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием [5]. Для моделирования рассмотрена дефектная область из II структурных элементов O-Si-O [6], фрагмент которой приведен на рис.1. В идеальном β-кristобалите все связи Si-O эквивалентны, однако по аналогии с α-кварцем мы выделили пары "различных" связей. Стрелками показано направление поворота структурного элемента O₆-Si₂-O₄ вокруг связи Si₂-O₆. Сечение адиабатической поверхности кристалла в синглетном состоянии, соответ-

ствущее этому повороту без изменения длин связей и углов в кристалле, рассчитанное методом ограниченного Хартри - Фока, имеет неглубокий ($\approx 0,2$ эВ) минимум при $R_{O_4-O_7} = 1,4$ Å. Дальнейший учет релаксации ионов ближайшего окружения показывает, что более энергетически выгодной является конфигурация, соответствующая образованию пероксидного мостика $Si_2-O_4-O_7-Si_3$ (см. рис. I). Выход иона кислорода в междоузельное положение сопровождается перераспределением электронной плотности в системе. Полученную конфигурацию ионов, аналогично Н-центру в щелочно-галогидных кристаллах, можно рассматривать как междоузельный атом кислорода, образующий связь с другим атомом кислорода типа O_7^- в одном узле. Рассчитанная энергия образования конфигурации составляет ≈ 10 эВ. Электронная плотность, ранее локализованная на ионе кислорода в узле кристалла, оказывается делокализованной по ионам Si_1 и Si_2 ближайшего окружения вакансии. Ион Si_2 незначительно ($\approx 5\%$ R_{Si-O}) релаксирует в плоскость ближайших к нему ионов кислорода. Расстояние Si_2-Si_3 составляет $3,3$ Å, а расстояние $O_4-O_7-1,4$ Å. Однако проведенный анализ матрицы синглет-триплетных возбуждений системы в различных точках адиабатической поверхности показывает, что она содержит переходы с отрицательными значениями энергии, что соответствует триплетной неустойчивости основного состояния и свидетельствует о необходимости учета эффектов электронной корреляции [7]. Следует отметить, что полученная нами связь O_4-O_7 по природе аналогична связи между ионами кислорода в циклическом изомере SiO_7 [8,9]. В последнем случае учет меэлектронной корреляции качественно не изменил результата, однако энергия связи O-O оказалась на ≈ 4 эВ меньше, чем энергия, полученная методом *ab initio* [9]. Поэтому окончательный вывод о стабильности описанной выше конфигурации комплементарных дефектов Френкеля можно сделать только после проведения расчетов с многодетерминантными волновыми функциями.

Триплетный характер неустойчивости свидетельствует также о том, что триплетное состояние системы, возможно, является основным состоянием экситона. На это же указывает резуль-

таты экспериментов по оптическому детектированию ЭПР авто-
локализованного экситона в α -кварце [2] и большое время эк-
ситонной люминесценции, характерное для триплет-синглетных
переходов. Отметим также, что триплетное состояние является
основным для автолокализованных экситонов в щелочно-галогид-
ных кристаллах [3]. Для проверки этого предположения нами
проведены расчеты адиабатической поверхности системы в три-
плетном состоянии, соответствующей рассмотренному выше по-
вороту структурного элемента $O_6-Si_2-O_4$ и релаксации ионов
ближайшего окружения. Расчеты выполнены методом неограничен-
ного Хартри - Фока без спинового проектирования. Данный ме-
тод позволяет частично учесть электронную корреляцию, поэто-
му тем же методом целесообразно рассчитать и синглетный терм
системы. Сечения адиабатических поверхностей синглетного и
триплетного состояний, соответствующие этому повороту без
учета дополнительной релаксации окружения, приведены на рис.2.
Энергия синглет-триплетного возбуждения кристалла, расчи-
танная в молекулярном кластере, моделирующем совершенную ре-
шетку, составляет $\sim 6,8$ эВ, и это несколько меньше эксперимен-
тальной (≈ 9 эВ [1]). Значение этой энергии, рассчитанное в
модели КРЭЯ [5] методом конфигурационного взаимодействия [7],
составляет $\approx 8,5$ эВ, что свидетельствует, в частности, о су-
щественном искажении волновых функций кристалла в модели мо-
лекулярного кластера. Терм триплетного состояния имеет мини-
мум при смещении иона кислорода из узла на $\approx 0,3$ Å. Сливовая
плотность в этой конфигурации на ионах Si_1 и O_4 равна $\approx 0,7e$
на каждом. Полная энергия системы несколько (на $\approx 0,2$ эВ) по-
нижается при смещении Si_1 на $0,02 R_{Si-O}$ в направлении вакан-
сии O_4 , спиновая плотность на нем при этом возрастает на
 $0,06e$. Дальнейшее исследование деформации окружающей решетки
показывает, что описанная конфигурация в пределах точности
расчета является устойчивой. Энергия люминесценции, со-
провождающей переход системы с триплетного термина на синглет-
ный, равна $\sim 2,6$ эВ. Неспаренный электрон на Si_1 локализован
главным образом на $3s$ -орбитали. В спектре одноэлектронных со-
стояний молекулярного кластера с дефектом в области состоя-
ний, соответствующих зоне проводимости кристалла, при смеще-



Р и с. 2. Сечения адиабатической поверхности кристалла идеального β -кristобалита, соответствующее вращению структурного элемента $O_6-Si_2-O_4$ вокруг связи Si_2-O_6 для основного синглетного и триплетного состояний системы.

нии O_4 из узла появляется квазилокальное состояние, локализованное на $3p$ -орбитали Si_1 . Энергия оптического возбуждения на это состояние, рассчитанная в приближении Лонге-Хиггинса и Поппа [10], составляет 5,6 эВ, т.е. близка к энергии оптического поглощения E' -центра [1].

Для проверки зависимости полученных результатов от формы и размера дефектной области нами проведены аналогичные расчеты в молекулярном кластере, содержащем 5 структурных элементов $O-Si-O$. При этом как поведение адиабатических поверхностей, так и энергия люминесценции совпали с приведенными выше.

Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными [1,2] и качественной моделью автолокализованного эк-

ситона в SiO_2 как пары ближайших центра немостикового атома кислорода и E' -центра [1]. Большая величина спин-спинового взаимодействия в триплетном состоянии экситона (константа D спин-гамильтониана составляет 22,6 ГГц [2]) в нашей модели объясняется сильным взаимодействием спинов электронов, локализованных на Si_1 и O_4 . В рассмотренной нами структуре идеального β -квартцита все направления выхода кислорода из регулярного узла решетки эквивалентны, что может приводить к вращению немостикового атома кислорода O_4 вокруг линии, соединяющей Si_1 и Si_2 . Однако в α -кварце, где симметрия ниже, неэквивалентными могут быть даже экситоны, образованные в результате разрыва различных связей Si-O . Отметим, что терм синглетного состояния системы, рассчитанный в приближении неограниченного метода Хартри - Фока, не содержит минимума в области расстояний $\text{O}_4 - \text{O}_7 \approx 1,4 \text{ \AA}$, что также указывает на необходимость учета электронной корреляции для определения стабильности этой конфигурации дефектов.

Приведенные выше результаты позволяют сделать вывод, что автолокализация триплетного экситона в кристаллическом SiO_2 происходит в результате смещения иона кислорода из регулярного узла решетки в междоузельное положение на $\approx 0,3 \text{ \AA}$ и разрыва одной из связей Si-O , причем спиновая плотность локализована на ионах кремния и кислорода разорванной связи. Излучательный переход системы на синглетный терм приводит к восстановлению регулярной решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . - Рига, 1985. 244 с.
2. Hayes W., Kane M.J., Salminen O., Wood R.L., Doherty S.P. ODMR of Recombination Centres in Crystalline Quartz // J.Phys.C. - 1984. - Vol.17, N 12. - P.2943-2953.
3. Itoh N. Creation of Lattice Defects by Electronic Excitation in Alkali Halides // Adv.Phys. - 1982. - Vol.31, N 5. - P.491-551.

4. Жидомиров Г.М., Шлюгер А.Л., Канторович Л.Н. Современные модели теории хемосорбции // Современные проблемы квантовой химии. - Л., 1987. - С.224-281.
5. Shluger A. Application of Molecular Models to Electronic Structure Calculations of Defects in Oxide Crystals.I. Parametrization of Modified INDO Method // Theor.Chim.Acta (Berlin). - 1985. - Vol.66, N 6. - P.355-363.
6. Geisser Ch., Shluger A. Structural Model for Silicon Dioxide // Phys.status solidi,b. - 1986. - Vol.135, N 2. - P.669-679.
7. Местечкин М.М. Нестабильность уравнений Хартри - Фока и устойчивость молекул. - Киев, 1986. - 176 с.
8. Shluger A.L. On the Nonequivalence of Si-O Bonds in Silicon Dioxide // J.Phys.Chem.Solids. - 1986. - Vol.47, N 7. - P.659-664.
9. Luke B.T., Pople J.A., Krogh-Jespersen M.-B. et al. A Theoretical Survey of Unsaturated or Multiply Bonded and Bivalent Silicon Compounds // J.Amer.Chem.Soc. - 1982. - Vol.104, N 10. - P.2797-2803.
10. Longuet-Higgins H.C., Pople J.A. The Electronic Spectra of Aromatic Molecules IV: Excited States of Odd Alternat Hydrocarbon Radicals and Ions // Proc.Phys.Soc. - 1955. - Vol.68, N 427a. - P.591-600.

Статья поступила 22 июня 1987 года.

Д Е Ф Е К Т Ы

УДК 539.213.1:543.422.27

ЭПР ИЗОТОПИЧЕСКИ ОБОГАЩЕННОГО Mo^{5+} В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $\text{BaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$

А.Н.Бальс

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), по сравнению с другими методами структурного анализа твердых тел, обладает особой чувствительностью к ближнему порядку, т.е. к особенностям структурной организации вещества на микроуровне. По характеру изменения формы спектра ЭПР в зависимости от химического состава образца можно сделать вывод о природе структурных изменений. Если скачкообразные изменения формы спектра могут свидетельствовать о перестройках в первой координационной сфере парамагнитного иона, то плавные изменения, по-видимому, обуславливаются структурными преобразованиями во второй и более далеких его сферах.

Настоящая работа посвящена изучению по спектрам ЭПР d^1 -иона Mo^{5+} структурных преобразований в фосфатных стеклах при изменении состава стекла. В оксидных стеклах ион Mo встраивается в позицию модификатора [I], таким образом, исследование спектров Mo^{5+} позволит получить информацию об атомной структуре в этой позиции. Однако наличие в природе наряду с четными изотопами Mo (ядерный спин $I = 0$; 74,52%) нечетных изотопов ($I^{\circ} = 5/2$; 25,39%) приводит к тому, что спектры ЭПР Mo^{5+} представляют собой суперпозицию спектров, описываемых спин-гамильтонианами

$$\hat{H} = \beta \hat{S} \vec{g} \vec{B} \quad (S = 1/2, I = 0), \quad (1)$$

$$\hat{H} = \beta \hat{S} \vec{g} \vec{B} + \hat{S} \vec{A} \vec{I} \quad (S = 1/2, I = 5/2), \quad (2)$$

где обозначения стандартные [2]. Спектры ЭПР четных изотопов обуславливаются взаимодействием электронного спина с внешним магнитным полем (зеемановское взаимодействие), т.е. описываются лишь g -фактором (1), в то время как спектры нечетных изотопов характеризуются взаимодействием магнитных моментов неспаренных электронов с магнитным моментом ядра, обуславливающим сверхтонкую структуру спектра, и описываются двумя тензорными параметрами \vec{g} и \vec{A} (2), в силу чего являются более информативными. Однако преобладающим в спектре ЭПР Mo с природным изотопическим составом является спектр четных изотопов Mo , спектр же нечетных изотопов мал. По этой причине при параметризации такого спектра, во-первых, невозможно извлечь значения параметров \vec{A} , во-вторых, трудно точно определить параметры спектра четных изотопов, так как его форма искажена наложением спектра нечетных изотопов. Поэтому нами использовалось изотопическое обогащение. Образцы стекла легировались оксидом молибдена (MoO_3), в котором изотопическое содержание Mo было обогащено либо четным изотопом ^{96}Mo , либо нечетным изотопом ^{97}Mo .

Результаты измерения спектров ЭПР показывают, что спектры нечетного изотопа ^{97}Mo весьма чувствительны к составу стекла, однако структурную информацию можно извлечь лишь путем их точной параметризации, моделируя форму спектра на ЭВМ.

Параметризация спектров ЭПР в стеклах представляет собой несравненно более сложную задачу, чем в кристаллах, так как требует определения не просто набора параметров спин-гамильтониана, а как минимум набора средних значений параметров спин-гамильтониана, набора их ширин распределений и набора коэффициентов корреляции между параметрами. Следовательно, если строго подходить к решению задачи моделирования спектра ЭПР Mo^{5+} в стекле с учетом сверхтонкой структуры, то необходимо задать 6-мерную функцию совместного распределения [3], задать набор эйлеровых углов, позволяющих учесть взаимную

ориентацию \vec{g} и \vec{A} относительно друг друга, что приводит к необходимости определения 54 величин. При таком подходе решение задачи принципиально невозможно, поэтому при создании программы моделирования использованы некоторые упрощения.

Как показано в работах [2,4], при условии линейности изменения магнитного поля в зависимости от параметров спин-гамильтониана и малости разброса этих параметров вклад в ширину линии ЭПР из-за разброса параметров определяется выражением

$$\Delta B^2(Q, \varphi) = \sum_{ij}^N \left(\frac{\partial B_p(Q, \varphi)}{\partial H_i} \right) \left(\frac{\partial B_p(Q, \varphi)}{\partial H_j} \right) \Delta H_i \Delta H_j \rho_{ij}, \quad (3)$$

где Q, φ - сферические углы вектора магнитной индукции \vec{B} в системе осей спин-гамильтониана; $B_p(Q, \varphi)$ - резонансные значения магнитной индукции; H_i, H_j - параметры спин-гамильтониана; $\Delta H_i, \Delta H_j$ - их среднеквадратичные отклонения (ширины распределения); ρ_{ij} - коэффициенты корреляции.

Условие резонанса, рассчитанное во втором порядке теории возмущения, имеет вид [5,6]

$$B_p = \frac{h\nu}{g\beta} - KM_1 - \frac{g\beta}{2h\nu} \{ (L^2 - K^2)M_1^2 + \frac{1}{2} [Tr(A^2) - L^2][1(1+1) - M_1^2] \}, \quad (4)$$

где $K = f_1(g_i, A_i, Q, \varphi)$, $L = f_2(g_i, A_i, Q, \varphi)$, $Tr(A^2) = f_3(A_i)$, $i = x, y, z$.

Расчет спектров ЭПР ведется в системе главных осей \vec{g} , а система главных осей \vec{A} не всегда с ней совпадает. Поэтому возникает необходимость задания эйлеровых углов взаимной ориентации одной системы относительно другой. В данной работе предполагаем, что \vec{g} и \vec{A} весьма близки к аксиальным (как показал результат дальнейшей параметризации спектров, это предположение оправдано). На основании вышеизложенного можно задать взаимную ориентацию систем осей \vec{g} и \vec{A} одним углом ψ между z -осями. Тогда в системе главных осей \vec{g} матрица A будет иметь вид

$$A = \begin{vmatrix} A_{xx} & 0 & A_{xz} \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ A_{zx} & 0 & A_{zz} \end{vmatrix}, \quad (5)$$

а соответствующая матрица поворота [2] -

$$\begin{pmatrix} \cos \Psi & 0 & \sin \Psi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \Psi & 0 & \cos \Psi \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где $\Psi = \text{const}$.

После проведенных упрощений форма спектра имеет вид

$$J(B) = \int_0^{\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} \sin Q \, dQ \, W(Q, \varphi) F((B - B_p) / \Delta B), \quad (7)$$

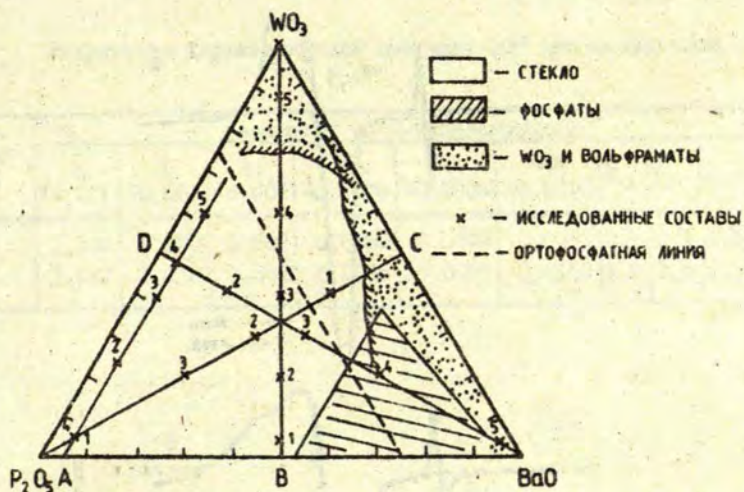
где $W(Q, \varphi)$ - вероятность перехода; $F((B - B_p) / \Delta B)$ - функция формы линии, которая выбирается в виде первой производной функции Гаусса.

Тем не менее задача нахождения всех необходимых параметров остается весьма сложной и требует разработки специального подхода. В данной работе предложен метод последовательной полной параметризации. Сначала параметризуются спектры четных изотопов Mo - определяются средние значения, ширины распределения и коэффициенты корреляции для компонент \bar{g} . Затем, задавая определенные параметры компонент \bar{g} , параметризуются соответствующие спектры нечетных изотопов Mo и определяются прочие параметры.

Убедиться в правильности определенного набора параметров можно с помощью параллельной параметризации спектров, измеренных на другой частоте.

В качестве объекта исследования выбрана трехкомпонентная система BaO-P₂O₅-WO₃. На диаграмме состояний (рис. 1) точки определяют набор химических составов стекол, выбранных для изготовления трех серий образцов. Образцы первой серии легируются MoO₃ с природным изотопическим содержанием Mo (0,005 мол.% сверх 100%). Второй - MoO₃, обогащенным ⁹⁶Mo, и третьей - MoO₃, обогащенным ⁹⁷Mo.

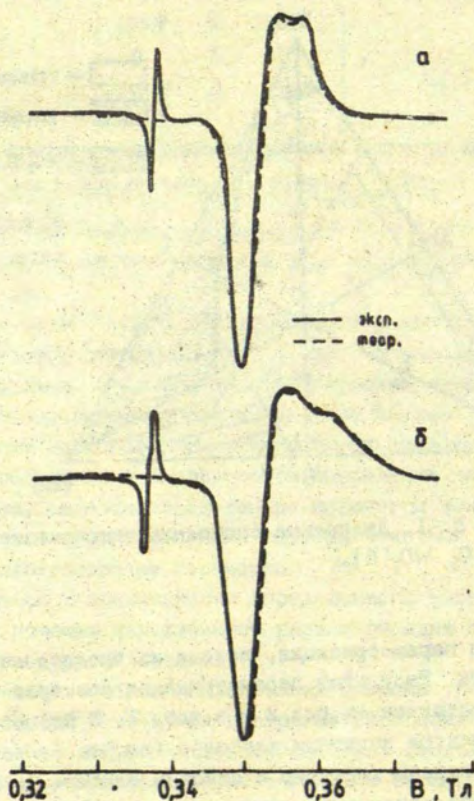
Закономерности стеклообразования в такой трехкомпонентной системе подробно изложены в [7]. На основании анализа [7] можно ожидать наличия нескольких типов центров Mo⁵⁺ с различной структурой ближнего окружения. Следовательно, соответствующие им спектры ЭПР должны существенно отличаться по форме. Из всех измеренных спектров выбрано несколько наиболее ти-



Р и с. 1. Диаграмма состояний трехкомпонентной системы $BaO-P_2O_5-WO_3$ [6].

пичных для параметризации, исходя из предположения их элементарности. Результат параметризации спектров четных изотопов представлен на рис.2 и в табл.1. В процессе параметризации спектра нечетных изотопов (см.рис.1, точку VI) тщательно проверены характер и степень влияния на форму спектра всех без исключения параметров моделирования и определен оптимальный их набор, соответствующий наилучшему согласию с экспериментом. Результат параметризации, проверенный на двух частотах, представлен на рис.3 и в табл.2.

Как видно из рис.3, существует участки рассчитанного спектра, которые не согласуются с участками экспериментального никаким подбором параметров. Естественно предположить, что этот спектр на самом деле неэлементарен, и невоспроизводимые особенности есть следствие суперпозиции его со спектрами других типов центров. Внимательное изучение формы спектров, соответствующих большим концентрациям WO_3 и кон-

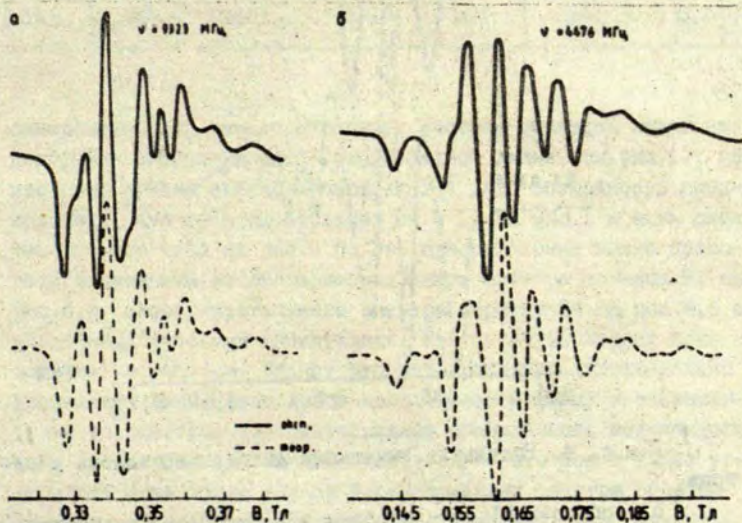


Р и с. 2. Результат параметризации спектров Mo^{5+} четных изотопов ^{96}Mo .
а - образец В1, б - образец В4.

Таблица I

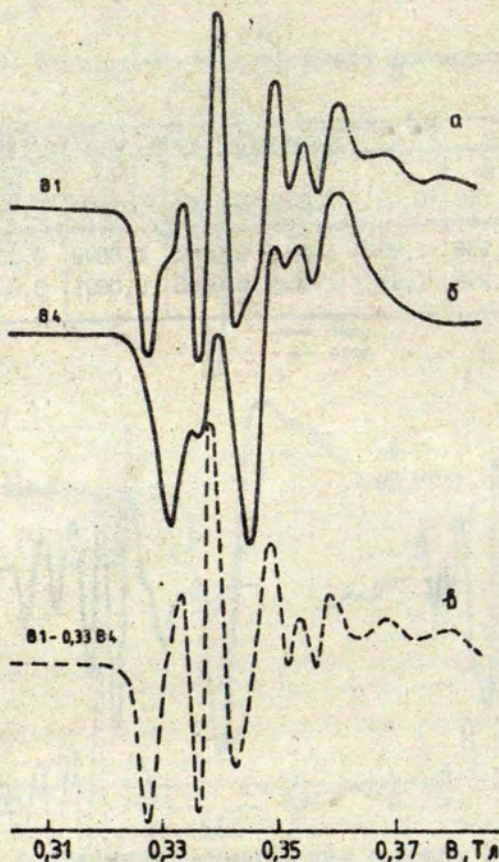
Результаты параметризации спектров ЭПР четных изотопов Mo^{5+}

Образцы	Параметры спин-гамильтониана								
	\bar{g}_x $\pm 0,001$	\bar{g}_y $\pm 0,001$	\bar{g}_z $\pm 0,001$	Δg_x $\pm 0,0005$	Δg_y $\pm 0,0005$	Δg_z $\pm 0,0005$	ρ_{xy}	ρ_{yz}	ρ_{xz}
В1	1,939	1,920	1,887	0,0082	0,0078	0,0093	0,5	0,5	0,5
В4	1,935	1,910	1,862	0,0065	0,0091	0,0182	0,5	0,5	0,5



Р и с. 3. Результат параметризации спектров ЭПР Mo^{5+} нечетных изотопов Mo (образец В1).

а - $\nu = 9323$ МГц; б - $\nu = 4476$ МГц.



Р и с. 4. Результат вычитания экспериментальных спектров.

а - образец В1, б - образец В4, в - разность. Полученную разность надо сравнить с результатом параметризации на рис.3,а (образец В1).

Т а б л и ц а 2

Результат параметризации спектра ЭПР нечетных изотопов Mo^{5+} (образец VI), проверенный на двух частотах ($\psi = 0$; $\rho_{ij}^A = 0$, $i, j = x, y, z$)

Параметры спин-гамильтониана (зеэмановское взаимодействие)								
\bar{g}_x	\bar{g}_y	\bar{g}_z	Δg_x	Δg_y	Δg_z	ρ_{xy}^{gg}	ρ_{yz}^{gg}	ρ_{xz}^{gg}
$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$			
1,939	1,920	1,887	0,0082	0,0078	0,0093	0,5	0,5	0,5
Параметры спин-гамильтониана (сверхтонкое взаимодействие)								
\bar{A}_x (Тл)	\bar{A}_y (Тл)	\bar{A}_z (Тл)	ΔA_x (Тл)	ΔA_y (Тл)	ΔA_z (Тл)	ρ_{xy}^{AA}	ρ_{yz}^{AA}	ρ_{xz}^{AA}
10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}			
55 ± 1	45 ± 1	103 ± 1	8 ± 1	5 ± 1	3 ± 1	0,5	0,5	0,5

центрациям P_2O_5 меньше 25% (т.е. составы образцов лежат на диаграмме состояний выше ортофосфатной линии (см. рис.1), где свойства стекла сильно меняются [7]) дало возможность предположить, что спектры образцов В4 и С1 на рис.1 и есть спектры второго типа на рис.4,б. Это предположение можно проверить вычитанием из экспериментального спектра образца В1 на рис.4,а экспериментального спектра образца В4 на рис.4,б с различными весовыми множителями. Результат вычитания приводится на рис.4,в. Видно, что эта процедура действительно позволяет значительно лучше воспроизвести форму экспериментального спектра, что и подтверждает правильность изложенного выше предположения. Однако окончательно это можно будет утверждать лишь после точной параметризации спектра образца В4 на рис.4,б. Следовательно, надо отметить, что результаты, приведенные в табл.2, не окончательные, однако, исходя из данных, приведенных в литературе, например, [8,9,10], можно заключить, что средние значения параметров спин-га-

милльтонана ($\bar{g}_x, \bar{g}_y, \bar{g}_z, \bar{A}_x, \bar{A}_y, \bar{A}_z$) определены достаточно точно.

Наиболее вероятное объяснение наличия двух видов спектров ЭПР Mo^{5+} - это предположение о существовании двух типов окружения иона Mo^{5+} . Для составов, расположенных на диаграмме состояния ниже ортофосфатной линии (см., напр., В1 на рис.1), наиболее допустимый тип окружения для Mo^{5+} - "мольный" комплекс, что, по-видимому, и соответствует спектрам ЭПР Mo^{5+} первого типа (см.рис.2,а, рис.3 и [11]). Для составов, расположенных на диаграмме состояний выше ортофосфатной линии (см., напр., В4 на рис.1), преобладающим будет окружение Mo^{5+} октаэдрического вида, соответствующее спектрам второго типа (см. рис.2,б и рис.4,б).

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. - М., 1972. - 672 с.
2. Kliava J. EPR of Impurity Ions in Disordered Solids. Distributions of the Spin Hamiltonian Parameters // *Phys.status solidi, b.* - 1986. - Vol.134, N 2. - P.411-455.
3. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. - М., 1968. - 780 с.
4. Bals A., Kliava J. Simulations of EPR Spectra for d^1 Ions with Distributed Spin Hamiltonian Parameters // *J. Magn.Reson.* - 1983. - Vol.53. - P.243-258.
5. Daul C., Schlöpfer C.W., Mohos B., Ammeter I., Gamp E. Simulation of EPR-Spectra of Randomly Oriented Samples // *Computer Phys.Comm.* - 1981. - Vol.21. - P.385-395.
6. Golding R.W., Tennant W.C. A Study of the Effect of Non-Collinear Zeeman, Hyperfine and Fine Structure Tensors on E.S.R. Spectra // *Mol.Phys.* - 1973. - Vol.25, N 5. - P.1163-1171.
7. Биелис И.А., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $\text{BaO-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ // *Физика и химия стеклообразующих систем.* - Рига, 1977. - С.50-60.

8. Elahi M., Hekmat-Shoar M.H., Hogarth C.A., Lott K.A.K. Electron Spin Resonance Study in P_2O_5 - MoO_3 and P_2O_5 - MoO_3 - CaO Glasses // J.Mater.Sci. - 1979. - Vol.14. - P.1997-2000.

9. Lynch G.F., Sayer M. Impurity Effects in Tungsten Phosphate Glasses: I. Magnetic Resonance Properties // J. Phys.C: Solid State Phys. - 1973. - Vol.6. - P.3661-3688.

10. Che M., Mcateer I.C., Tench A.I. Electron Paramagnetic Resonance Study of Molybdenum Supported Catalysts Labelled with ^{95}Mo // J.Chem.Soc.Paraday Trans. - 1978. - Vol.I 74. - P.2378-2384.

И. Клява И.Г., Балъс А.Н. Анализ формы спектров ЭПР ионов Mo^{5+} и W^{5+} в фосфатных стеклах // Физ. и хим. стекла. - 1984. - Т.10, № 1. - С.47-52.

Статья поступила 16 июня 1987 года.

УДК 541.183

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В SiO_2

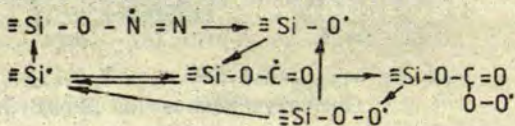
А.А.Бобышев, В.А.Радциг

Институт химической физики АН СССР

Интерпретация полос оптического поглощения дефектов и определение механизма их фотопревращений значительно облегчается в том случае, когда в твердом теле удастся контролируемым способом получать дефекты только одного типа. Это стало возможным в связи с новым подходом к приготовлению образцов диоксида кремния, содержащих на поверхности высокие концентрации дефектов [1,2]. Доступность дефектов для молекул из газовой фазы позволяет при новом подходе проводить направленную модификацию структуры дефектов и получать центры заданной структуры, используя, в частности, химические методы. Таким образом удалось смоделировать различные центры в SiO_2 - как собственные, обусловленные на-

рушением координации атомов кремния и кислорода, так и не-
собственные, связанные с присутствием примесных атомов (Н,
F и др.) и исследовать их свойства и реакционную способ-
ность. В качестве примера можно привести идентификацию пер-
оксидных радикалов $\equiv \text{SiO}^{\bullet}$ [2], двухкоординированных атомов
кремния $= \text{Si}:$ [3,4] и центров типа Н(1) и Н(2) [4]. Аналогич-
ные центры были затем идентифицированы и в объеме аморфно-
го SiO_2 [5]. Полученные экспериментальные данные свидетель-
ствуют о близости структуры и свойств дефектов, стабилизи-
рованных на поверхности и в объеме диоксида кремния. Насто-
ящая работа посвящена изучению оптических характеристик и
путей фотопревращения основных типов парамагнитных центров
в SiO_2 .

На поверхности механически активированного диоксида
кремния стабилизируются различные типы структурных дефек-
тов [1,2,3], в том числе и парамагнитные центры $\equiv \text{Si}^{\bullet}$ и $\equiv \text{SiO}^{\bullet}$.
При взаимодействии этих центров с молекулами CO , O_2 , N_2
зарегистрированы следующие процессы, сопровождающиеся изме-
нениями структуры поверхностных дефектов [2,3,4,7]:

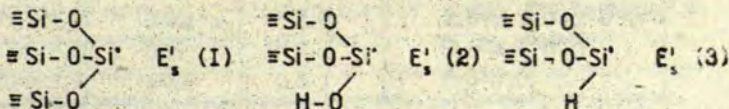


Все представленные на схеме промежуточные комплексы заре-
гистрированы экспериментально. Используя эту схему, можно
получать на поверхности диоксида парамагнитные центры одно-
го определенного типа. Взаимопревращения радикалов можно
проводить многократно без изменения их суммарного количест-
ва. При этом величина хемосорбции соответствующего газа рав-
на количеству прореагировавших парамагнитных центров (в пре-
делах точности использованных методов - ЭПР и волюмометрии,
10%).

Методика приготовления механически активированных об-
разцов описана в [2]. Для регистрации спектров поглощения
порошков диоксида кремния, содержащих на поверхности цент-

ры одного типа, использовали спектрофотометр "Hitachi-340" с интегрирующей сферой, с помощью которого измеряли интенсивность диффузно рассеянного света (диапазон 1,5-6,5 эВ). Эталоном служил механически активированный порошок SiO₂, прогретый в вакууме при 1100 К (при этом происходит полная гибель парамагнитных центров в образце). Фотооблучение порошков производили светом лампы ДРШ-500 через водяной фильтр (hν < 5,2 эВ) в инертной атмосфере.

Трехкоординированный атом кремния. На поверхности SiO₂ экспериментально зарегистрированы три типа E'-центров, в которых неспаренный электрон локализован на гибридной (смесь 3s- и 3p-состояний) орбитали центрального атома кремния. Эти центры отличаются строением координационной сферы [1,2,4,8]:



или H(I)-центр [4]. В спектральном диапазоне 1,5-6,5 эВ они имеют по одной полосе оптического поглощения. Различия в структуре координационной сферы E'-центров отражаются на энергиях оптических переходов и константах изотропного СВВ (сверхтонкого взаимодействия) неспаренного электрона с центральным ядром ²⁹Si (табл. I). Последнее свидетельствует об

Т а б л и ц а I

Оптические и радиоспектроскопические характеристики E'-центров в SiO₂

Характеристики	Ц е н т р ы		
	E'_1 (1)	E'_2 (2)	E'_3 (3)
E _{макс} , эВ	6,3	6,0	4,7
a _{iso} (²⁹ Si), МГц	47,9	42,2	29,5

Таблица 2

Спектроскопические параметры полос оптического поглощения парамагнитных центров

Центр	Положение максимума, $E_{\text{макс}}$, эВ	Ширина на полувысоте, эВ	Коеф. экстинкции, $M^{-1} \text{см}^{-1}$	Сила осциллятора
$\equiv \text{Si} \cdot$	$6,3 \pm 0,2$	1,2	5000	$2 \cdot 10^{-1}$
$\equiv \text{Si}-\text{O} \cdot$	$2,00 \pm 0,02$	0,2	350	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	$4,7 \pm 0,2$	1,2	1100	$4,8 \cdot 10^{-2}$
$\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O} \cdot$	$5,4 \pm 0,2$	1,3	1400	$6,3 \cdot 10^{-2}$
$\equiv \text{Si}-\text{O}-\dot{\text{C}}=\text{O}$	$3,6 \pm 0,1$	0,5	1000	$2,0 \cdot 10^{-2}$
$\equiv \text{Si}-\text{O}-\dot{\text{N}}=\text{N}$	$3,1 \pm 0,1$	1,1	2770	$1,1 \cdot 10^{-1}$
	$5,0 \pm 0,2$	0,7	1200	$3,8 \cdot 10^{-2}$
	6,5	?	> 6600	$> 10^{-1}$
$\equiv \text{Si}-\text{O}-\dot{\text{C}}=\text{O}$	$1,9 \pm 0,1$	0,7	1300	$2,4 \cdot 10^{-2}$
$\text{O}-\text{O} \cdot$	$4,6 \pm 0,2$	1,0	580	$1,7 \cdot 10^{-2}$
	$6,0 \pm 0,3$	1,5	3000	$4,6 \cdot 10^{-2}$

изменении гибридизации центрального атома кремния и, согласно представлениям Коулсона (см., напр., в [9]), указывает на переход от пирамидальной структуры дефекта к более плоской.

Для $E_g(I)$ -центров (симметрия c_{3v}) оптический переход можно связать с возбуждением неспаренного электрона на разрыхляющую молекулярную орбиталь типа \bar{a}_1 , построенную из $3p_z$ атомной орбитали атома кремния (ось z направлена вдоль оси симметрии центра) и орбиталей лигандных атомов кислорода [9]. Такой переход является разрешенным, что подтверждается значением силы осциллятора (табл.2).

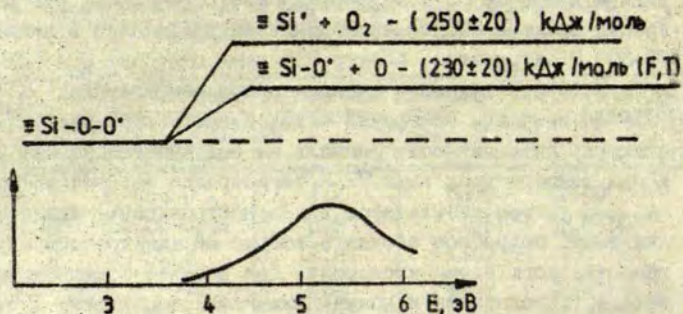
Немостиковый атом кислорода (оксирадикал). Для пара-

магнитных центров $\begin{array}{c} -\text{O} \\ | \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O} \cdot \\ | \\ -\text{O} \end{array}$ на поверхности образца зарегистрированы две полосы оптического поглощения (см. табл.2). Близ-

кие по положению полосы для дефектов подобного типа наблюдали и в объеме [6]. В работах [2,3] отмечалось, что регистрация спектра ЭПР поверхностных оксирадикалов в диапазоне 77-300 К затруднена. Спектр ЭПР этих центров $g_{\perp} = 2,00 \pm 0,01$, $g_{\parallel} = 2,16 \pm 0,01$ удалось наблюдать при температурах ≤ 77 К (низкая точность измерений обусловлена плохой разрешенностью спектра). Интенсивность сигнала не подчиняется закону Кюри, и при температурах выше 77 К регистрация сигнала затруднена.

С учетом результатов радиоспектроскопических измерений можно подробнее обсудить вопрос об электронном строении немолекулярного атома кислорода. Две верхние молекулярные орбитали (заполненная и полужаполненная) построены, в основном, из $2p_x$ и $2p_y$ атомных орбиталей немолекулярного атома кислорода. Величина расщепления между этими двумя молекулярными орбиталями определяет значение компоненты g_{\parallel} -центра [9]. Большая величина g_{\parallel} свидетельствует о том, что расщепление между соответствующими уровнями энергии не превышает десятых долей электрон-вольта. Таким образом, наблюдаемые полосы оптического поглощения в оксирадикале, энергии которых значительно выше, не связаны переходом между этими уровнями, энергии и характер электронных переходов теоретически пока недостаточно проанализированы. Однако в этом направлении сделаны первые шаги [10]. Близость системы уровней к орбитально-вырожденной позволяет связать отклонения от закона Кюри, наблюдаемые на температурной зависимости интенсивности сигнала ЭПР со спецификой релаксационных процессов в спиновой подсистеме оксирадикала [11].

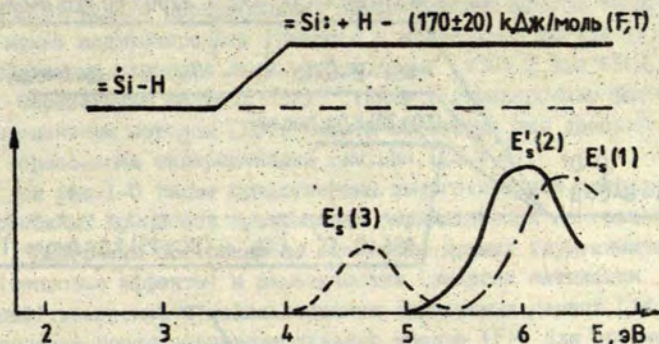
Парамагнитный центр $\equiv \text{SiOO}^{\cdot}$ (пероксидный радикал) образуется в результате взаимодействия молекулярного кислорода с E'_{\perp} -центрами [2]. В диапазоне 1,5-6,5 эВ зарегистрирована одна полоса поглощения этих радикалов с максимумом при 5,4 эВ (табл.2 и рис.1). По положению и величине коэффициента экстинкции эта полоса близка к полосам поглощения радикалов HOO^{\cdot} и пероксидных радикалов углеводородного типа [12]. Ее связывают с возбуждением электрона со связывающей на разрыхляющую молекулярную орбиталь, локализованную на атомах кислорода ($\pi \rightarrow \pi^*$ переход) [13].



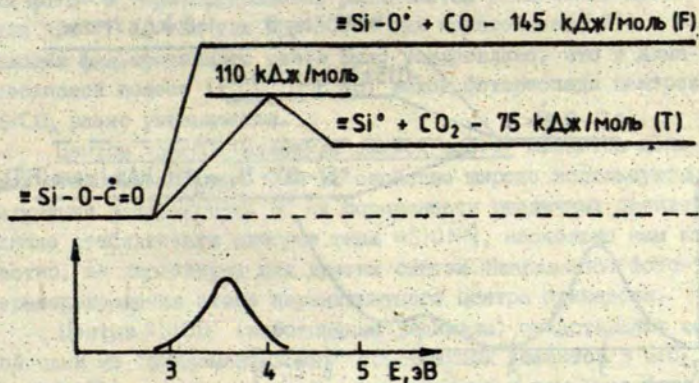
Р и с. 1. Спектр оптического поглощения и энергетическая диаграмма возможных путей превращения парамагнитных центров $\equiv \text{SiOO} \cdot$.

Парамагнитный центры $\equiv \text{SiOCO} \cdot$, $\equiv \text{SiCO} \cdot$, $\equiv \text{SiONN} \cdot$ являются промежуточными продуктами окислительно-восстановительных свободнорадикальных процессов на поверхности диоксида кремния (см. схему на с. 86). Спектры оптического поглощения центров приведены на рис. 2, 3, 4, а их параметры представлены в табл. 2. Оптические и радиоспектроскопические параметры радикалов $\equiv \text{SiOCO} \cdot$ близки к соответствующим параметрам радикалов $\text{ROCO} \cdot$, где R - углеводородный фрагмент [12]. Величина коэффициента экстинкции радикалов $\text{ROCO} \cdot$ была использована нами для оценки спектроскопических параметров полос оптического поглощения парамагнитных центров в SiO_2 (см. табл. 2).

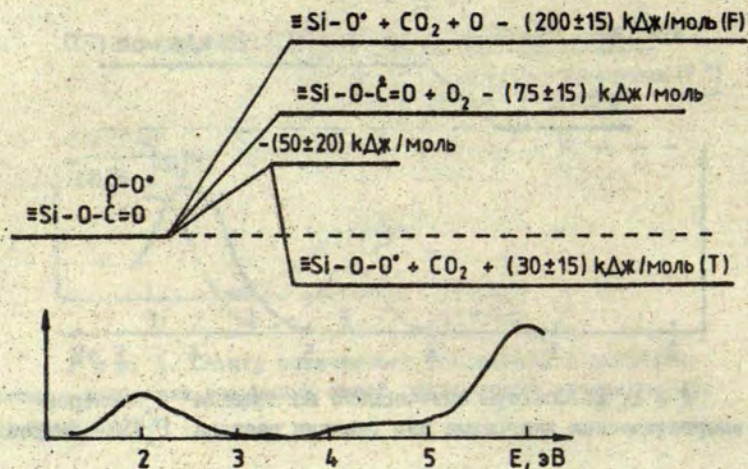
Для всех исследованных парамагнитных центров в спектральном диапазоне $h\nu < 5,2$ эВ имеются полосы поглощения (см. рис. 2, 3, 4, 5). Под действием света зарегистрированы превращения центров. Направление процесса фотопревращения контролировали радиоспектроскопическим методом, состав продуктов в газовой фазе анализировали масс-спектроскопически. Регистра-



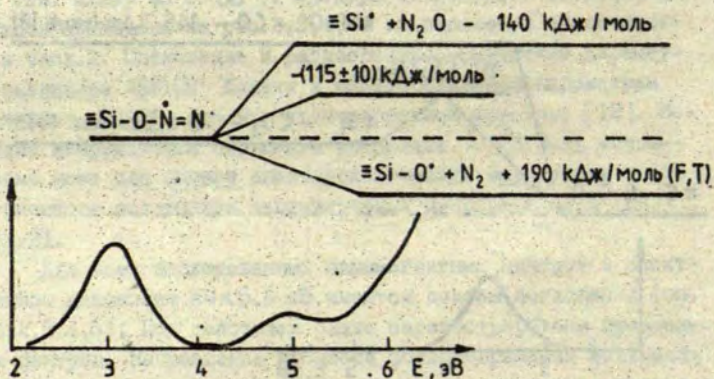
Р и с. 2. Спектры оптического поглощения E_s' -центров и энергетическая диаграмма для реакции распада $E_s'(3)$ -центров.



Р и с. 3. Спектр оптического поглощения и энергетическая диаграмма возможных путей превращения парамагнитных центров $\equiv \text{SiO}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{O}$.



Р и с. 4. Спектр оптического поглощения и энергетическая диаграмма возможных путей превращения парамагнитных центров $\equiv \text{SiCO}_4$.



Р и с. 5. Спектр оптического поглощения и энергетическая диаграмма возможных путей превращения парамагнитных центров $\equiv \text{SiONN}$.

ция сигнала ЭПР парамагнитных центров $\equiv \text{SiO}^\bullet$ затруднена (см. выше). Однако поверхностные парамагнитные центры такого типа можно модифицировать (реакция с молекулами CO или O_2), количественно переводя их в другую форму ($\equiv \text{SiOCO}$ или $\equiv \text{SiOOO}^\bullet$) [21]. Образование центров $\equiv \text{SiO}^\bullet$ также контролировали фотолюминесцентным методом [16]. Такими способами был доказан факт образования оксирадикалов (см. рис. 1, 2, 3, 4).

На рис. 1-5 также представлены энергетические диаграммы возможных процессов превращения парамагнитных центров в SiO_2 . Диаграммы построены на основании прямых термохимических (тепловые эффекты) и кинетических (энергии активации реакций) измерений с использованием справочных данных [14]. Направление фотопревращения указано знаком (F). Для сравнения показан также термический путь превращения радикалов - (T).

E_1^+ (3)-центры (радикалы $\equiv \text{Si}-\text{H}$) образуются при присоединении атомов H к диамагнитным силиленовым центрам [4]. Фото- [16] и термопревращения этих комплексов сопровождаются выбросом атома H (обратная реакция). Отметим низкую прочность Si-H-связи в E_1^+ (3)-центре.

Центры $\equiv \text{SiOCO}$ и $\equiv \text{SiCO}^\bullet$. Для этих центров направления фото- и термопревращений различаются (облучение проводили при 77 K, так как при 300 K они неустойчивы [21]). С помощью фильтрованного света было установлено, что в длинноволновой полосе ($E_{\text{макс}} = 2$ эВ) выход фотораспада центров $\equiv \text{SiCO}^\bullet$ резко уменьшается.

Центры $\equiv \text{SiO}^\bullet\text{NN}$ (молекулы закиси азота) являются донорами атомов кислорода. Это их свойство широко используют для получения центров типа O^- на поверхности различных оксидов. Однако стабилизация центров типа $\equiv \text{SiO}^\bullet\text{NN}$, насколько нам известно, не характерна для других систем. Направления фото- и термопревращения этого парамагнитного центра одинаковы.

Центры $\equiv \text{SiOO}^\bullet$ (пероксидные радикалы) представляют собой одни из "фундаментальных" собственных дефектов в SiO_2 [5, 17]. Полученные данные свидетельствуют о том, что фото- и термопревращения этих центров сопровождаются отщеплением атома кислорода и образованием радикала $\equiv \text{SiO}^\bullet$. Можно пред-

положить, что аналогичные процессы протекают и в случае объемных пероксидных радикалов [17].

Фотораспад центров $\approx \text{SiOO}^\cdot$ можно использовать для получения атомов кислорода в SiO_2 . Эти атомы могут реагировать с различными дефектами в твердом теле. Исследование процессов с участием атомов кислорода (мест и условий их стабилизации, механизма миграции и т.д.) важно для выяснения путей фото-, радиационных и термических превращений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hochstrasser G., Antonini J.P. Surface States of Pristine Silica Surface. 1. ESR Studies of E₁ Dangling Bonds and of CO₂ Adsorbed Radicals // Surface Sci.⁵ - 1972. - Vol.32, N²4. - P.644.
2. Раддиг В.А., Быстриков А.В. Исследование химически активных центров на поверхности кварца методом ЭПР // Кинетика и катализ. - 1978. - Т.19, № 3. - С.713.
3. Раддиг В.А. Парамагнитные центры на поверхности раскола кварца. Взаимодействие с молекулами H_2 и D_2 // Кинетика и катализ. - 1979. - Т.20, № 2. - С.456.
4. Radtsig V.A., Bobyshev A.A. Twofold Coordinated Si and Ge Atoms and "Hydrogen" Paramagnetic Centers in Amorphous SiO_2 and GeO_2 // Phys.status solidi,b. - 1986. - Vol.133. - P. 2621.
5. Griscom D.L. Defect Structure of Glasses // J. Non-Cryst.Solids. - 1985. - Vol.73, N 1-3. - P.51.
6. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . - Рига, 1985. - 244 с.
7. Раддиг В.А. Парамагнитные центры на поверхности раскола кварца. Взаимодействие с молекулами N_2O и CO // Кинетика и катализ. - 1979. - Т.20, № 2. - С.448.
8. Бобышев А.А., Раддиг В.А. Силаноновые $\overset{\ominus}{\text{O}}\text{Si}=\text{O}$ -центры на поверхности механически активированного диоксида кремния // Кинетика и катализ. - 1988. - Т.29, № 2. - С.101-105.
9. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. - М., 1970. - 310 с.

10. Bethkenhagen V., Hübner K. Cluster-Bethe-Lattice Approach to the Electronic Structure of Intrinsic Defects in $v\text{-SiO}_2$ // Phys.status solidi, b. - 1986. - Vol.136. - P.721.

11 Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. - М., 1972. - 651 с.

12. Мельников М.Я., Фок Н.В. Фотохимические реакции свободных радикалов в твердой фазе // Успехи химии. - 1980. - Т.49, № 2. - С.252.

13. McCain D.C., Polke V.E. Theory of Electron Spin g-Values for Peroxy Radicals // J.Magn.Res. - 1975. - Vol.20, № 1. - P.52.

14. Радциг В.А. Структура и реакционная способность дефектов в механически активированных твердых телах: Дис... Д-ра хим.наук.- М., 1985. - 455 с.

15. Стрелецкий А.Н., Пакович А.Б., Бутягин П.Ю., Гачковский В.Ф., Аристов Ю.И., Руфов Ю.Н. Люминесцентные свойства механических дефектов на поверхности кварца // Хим.физика. - 1982. - Т.1, № 7. - С.938.

16. Пакович А.Б., Стрелецкий А.Н., Скуя Л.Н., Бутягин П.Ю. Люминесценция силленовых центров на поверхности механически активированного диоксида кремния // Хим.физика. - 1986. - Т.5, № 6. - С.812.

17. Амосов А.В., Корниенко Л.С., Морозова И.О., Рыбалтовский А.О., Чернов П.В. Термо- и фотостимулированный пострадиационный процесс образования и разрушения пероксирадикалов в кварцевом стекле // Физика и химия стекла. - 1985. - Т.11, № 5. - С.613.

Статья поступила 3 июня 1987 года.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУХКООРДИНИРОВАННОГО АТОМА КРЕМНИЯ В КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ

Е.М.Дианов, В.О.Соколов, В.Б.Сулимов
Институт общей физики АН СССР

В работе [1] для объяснения происхождения в кварцевом стекле полосы поглощения с максимумом при 5,03 эВ (247 нм) и возбуждаемой в этой полосе фотолуминесценции с максимумами при 4,3 эВ (288 нм) и 2,65 эВ (468 нм) была предложена модель собственного дефекта стеклообразного диоксида кремния ($v\text{-SiO}_2$) - двухкоординированного атома кремния (Si_2). Такой дефект, предположительно, создается также на поверхности кварцевого стекла при механическом разрушении [2]. В настоящее время известна лишь одна работа [3], в которой выполнено численное моделирование дефекта Si_2 . Однако использование в ней несамосогласованного метода сильной связи вызывает сомнение в достоверности полученных количественных результатов. Таким образом, дальнейшее исследование дефекта Si_2 представляется весьма актуальным.

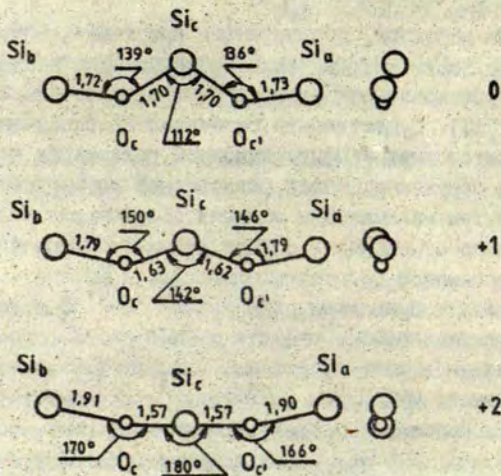
Расчет дефекта Si_2 был выполнен с использованием модели молекулярного кластера квантово-химическим полуэмпирическим методом МЧДП/3 (модифицированный метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием) [4]. Вычисления проведены для трех зарядовых состояний дефекта (Si_2^0 , Si_2^+ , Si_2^{2+}) с помощью молекулярного кластера вида $\text{O}_3\text{Si-O-Si-O-SiO}_3$. Оборванные связи атомов кислорода на поверхности молекулярного кластера насыщались группами $\text{Si}\ddot{\text{H}}_3$, где $\ddot{\text{H}}$ - водородоподобные псевдоатомы. Ранее с помощью этого подхода были выполнены расчеты характеристик бездефектного $v\text{-SiO}_2$ и вакансии кислорода [5-7], примесных дефектов фтора [8-10],

различных дефектов, образованных при взаимодействии водорода с $v\text{-SiO}_2$ [11-12], а также дефектов типа оборванных связей (трехкоординированный атом кремния и немостиновый атом кислорода) [13]. Существенной особенностью выполненных расчетов является учет конфигурационной релаксации атомов дефекта и его окружения. Поиск равновесной конфигурации осуществлялся путем минимизации энергии образования молекулярного кластера по отношению к определенным геометрическим параметрам с помощью процедуры Девидона - Флетчера - Пауэлла [14].

Расчеты были выполнены на ЭВМ ЕС-1045 с использованием программы SEMOCS, представляющей собой существенно переработанную версию программы, которая была составлена авторами метода МЧДП/3 в 1978 году*. В результате программа позволяет работать с молекулярными системами, содержащими до 50 атомов, 135 валентных атомных орбиталей, 74 двукратно заполненных молекулярных орбиталей (МО). Можно рассчитывать системы, имеющие как замкнутые, так и открытые электронные оболочки, причем в последнем случае используется известный метод "половинок электрона" [15]. Вычисляются эффективные заряды атомов, дипольные моменты системы, плотность состояний, энергии взаимодействия атомов и различные вклады в них, значения волновых функций, матрицы g -фактора для дублетных (спин 1/2) состояний, силы осцилляторов одноэлектронных переходов по теории возмущений в дипольном приближении.

В исходной конфигурации дефекта Si_2 атомы кремния Si_a и Si_b , входящие в SiO_4 -тетраэдры, окружающие центральный атом кремния Si_c , находились с ним на одной прямой, так что расстояния $\text{Si}_a\text{-Si}_c$ и $\text{Si}_b\text{-Si}_c$ составляли 3,06 Å. Атомы кислорода O_c и O_{c1} , связывающие эти атомы кремния, располагались в одной плоскости (плоскость xy на рис.1) с ними, причем углы $\text{Si}_a\text{-O}_{c1}\text{-Si}_c$ и $\text{Si}_b\text{-O}_c\text{-Si}_c$ были равны 144° . Миними-

* Авторы искренне благодарны А.Н.Трухину за предоставление исходного текста программы MINDO/3.



Р и с. I. Равновесная конфигурация молекулярного кластера для различных зарядовых состояний двухкоординированного атома кремния (расстояния в ангстремах).

зация полной энергии молекулярного кластера осуществлялась по отношению к трем координатам каждого из атомов Si_c , O_c и $O_{c'}$, расстояниям атомов Si_a и Si_b от центров соответствующих SiO_4 -тетраэдров, а также расстоянию между этими центрами. Таким образом, в процессе минимизации атомы Si_c , O_c , $O_{c'}$ перемещались свободно, атомы Si_a и Si_b - вдоль соответствующих тетраэдрических осей, SiO_4 -тетраэдры поступательно вдоль оси x , (направление Si_a-Si_b).

Оказалось, что конфигурация дефекта Si_2 лишь незначительно изменяется с изменением зарядового состояния (см. рис. I): атомы Si_a , Si_b , Si_c , O_c и $O_{c'}$ располагаются практически в одной плоскости, параллельной оси x (направление Si_b-Si_a), немного поворачивающейся с изменением зарядового состояния, составляя угол 17° с плоскостью xy в зарядовом

состоянии Si_2^0 и совпадая с ней в зарядовом состоянии Si_2^{2+} . Кроме того, происходит некоторое увеличение расстояния между центрами SiO_4 -тетраэдров, сопровождающееся выпрямлением цепочки $Si_a-O_c-Si_c-O_c-Si_b$. А именно, расстояния между центрами SiO_4 -тетраэдров равны 6,67; 6,84; 7,01 Å в зарядовых состояниях Si_2^0 , Si_2^+ , Si_2^{2+} соответственно; атомы Si_a и Si_b смещаются к атомам кислорода O_c и O_c на 0,23; 0,15 и 0,08 Å, так что расстояние Si_a-Si_b равно 6,24; 6,56 и 6,86 Å в тех же зарядовых состояниях (ср. с удвоенным расстоянием $Si-Si$ в регулярной сетке $\gamma-SiO_2$, равным 6,16 Å). Углы $Si_a-O_c-Si_c$ и $Si_c-O_c-Si_b$ составляют $136^{\circ}41'$ и $139^{\circ}49'$, $146^{\circ}10'$ и $150^{\circ}33'$, $166^{\circ}12'$ и $170^{\circ}2'$, а угол $O_c-Si_c-O_c$ - $112^{\circ}52'$, $141^{\circ}59'$, $180^{\circ}0'$ в зарядовых состояниях Si_2^0 , Si_2^+ и Si_2^{2+} , соответственно.

Во всех зарядовых состояниях сохраняется цепочечная структура ковалентных связей между атомами дефекта (табл.1): имеются связи Si_a-O_c , Si_c-O_c , Si_c-O_c и O_c-Si_b , причем в зарядовом состоянии Si_2^0 энергия взаимодействия атомов Si_a-O_c и Si_b-O_c всего на 3% меньше соответствующего значения в регулярной сетке, а взаимодействие Si_c-O_c ослаблено уже на 14%. С переходом к зарядовым состояниям Si_2^+ и Si_2^{2+} происходит ослабление связей Si_a-O_c и Si_b-O_c и одновременное существенное усиление взаимодействия Si_c-O_c , причем эффективные заряды атомов Si_a и Si_b остаются практически постоянными, а заряды атомов Si_c , O_c и O_c становятся более положительными (табл.2). Таким образом, с переходом от зарядового состояния Si_2^0 к зарядовому состоянию Si_2^{2+} происходит некоторое обособление квазимолекул SiO_2 в пространстве между двумя SiO_4 -тетраэдрами (однако даже в зарядовом состоянии Si_2^{2+} связи Si_a-O_c и Si_b-O_c остаются ковалентными и достаточно сильными).

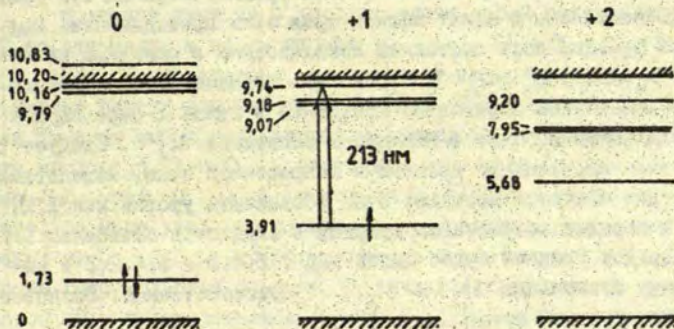
Энергия образования молекулярного кластера для зарядового состояния Si_2^0 несколько ниже (на 0,79 эВ) энергии образования бездефектного молекулярного кластера. Поэтому с энергетической точки зрения образование двухкоординированных атомов кремния достаточно выгодно, и их концентрация

Таблица I

Результаты расчета энергии взаимодействия атомов, эВ

Связи	Зарядовые состояния								
	Si_2^0			Si_2^+			Si_2^{2+}		
	Вклады		Полная энергия	Вклады		Полная энергия	Вклады		Полная энергия
	ионные	ковалентные		ионные	ковалентные		ионные	ковалентные	
Si_a-Si_b	3,56	0,00	3,56	3,48	0,00	3,48	3,36	0,00	3,36
Si_a-Si_c	3,77	-0,42	3,35	5,72	-0,32	5,40	6,98	-0,03	6,95
Si_a-O_c	-2,20	-0,02	-2,22	-1,94	-0,01	-1,95	-1,66	-0,01	-1,67
$Si_a-O_{c'}$	1,03	-18,89	-17,86	0,66	-15,07	-14,41	0,06	-10,67	-10,61
Si_b-Si_c	3,71	-0,38	3,33	5,59	-0,26	5,33	6,92	-0,02	6,90
Si_b-O_c	1,14	-19,06	-17,92	0,61	-15,05	-14,44	0,01	-10,54	-10,53
$Si_b-O_{c'}$	-2,19	-0,02	-2,21	-1,90	-0,01	-1,91	-1,64	-0,01	-1,65
Si_c-O_c	3,71	-19,73	-16,02	3,67	-23,44	-19,77	4,31	-28,98	-24,67
$Si_c-O_{c'}$	3,67	-19,63	-15,96	3,89	-23,75	-19,86	4,26	-28,84	-24,58
$O_c-O_{c'}$	1,73	-0,12	1,61	1,31	-0,15	1,16	1,01	-0,30	0,71

Примечание. Энергии образования молекулярного кластера для зарядовых состояний Si_2^0 , Si_2^+ , Si_2^{2+} равны соответственно -18,02; -12,58; -4,02 эВ.



Р и с. 2. Схема одноэлектронных уровней для различных зарядовых состояний двухкоординированного атома кремния (энергия в электрон-вольтах).

Т а б л и ц а . 2

Эффективные заряды атомов (единицы - |e|)

Атомы	Эффективные заряды		
	Si_2^0	Si_2^+	Si_2^{2+}
Si_a	+1,27	+1,28	+1,29
Si_b	+1,27	+1,28	+1,23
Si_c	+0,65	+1,06	+1,40
O_c	-0,58	-0,52	-0,47
$O_{c'}$	-0,58	-0,52	-0,46

может быть велика. По существу, она ограничена не энергетическими, а комбинаторными соображениями, поскольку дефект Si_2 может рассматриваться как дивалентный кислород. Образование же Si_2^+ и Si_2^{2+} в равновесных процессах маловероятно уже по энергетическим соображениям.

Дефект Si_2 образует четыре уровня в запрещенной зоне $v-SiO_2$ (рис.2), причем в зарядовых состояниях Si_2^0 и Si_2^+

электроны имеются только на нижнем уровне. Верхних три уровня не заполнены и лежат вблизи края зоны проводимости. Волновые функции всех состояний локализованы в основном на атомах Si_a , Si_b , Si_c , O_c и O_c' , и лишь незначительно изменяются с изменением зарядового состояния в связи с переходом к выпрямленной цепочке в зарядовом состоянии Si_2^{2+} . Следует отметить перемещение уровней в запрещенной зоне, вследствие чего они меняются местами: если обозначить уровни как 1, 2, 3, 4 в порядке возрастания энергий в зарядовом состоянии Si_2^0 , то порядок уровней будет иметь вид 1, 2, 4, 3 и 1, 4, 2, 3 в зарядовых состояниях Si_2^+ и Si_2^{2+} , соответственно. Волновые функции уровней суть:

$$\begin{aligned} \Psi_1 = & 0,10 \varphi_s(Si_a) - 0,10 \varphi_{p_x}(Si_a) + 0,10 \varphi_s(Si_b) + 0,10 \varphi_{p_x}(Si_b) + \\ & + 0,56 \varphi_s(Si_c) - 0,39 \varphi_{p_y}(Si_c) - 0,12 \varphi_{p_z}(Si_c) - \\ & - 0,16 \varphi_s(O_c) - 0,24 \varphi_{p_x}(O_c) - 0,40 \varphi_{p_y}(O_c) - 0,11 \varphi_{p_z}(O_c) - \\ & - 0,15 \varphi_s(O_c') + 0,24 \varphi_{p_x}(O_c') - 0,41 \varphi_{p_y}(O_c') - 0,12 \varphi_{p_z}(O_c'); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_2 = & 0,34 \varphi_s(Si_a) - 0,13 \varphi_{p_x}(Si_a) + 0,33 \varphi_s(Si_b) + 0,13 \varphi_{p_x}(Si_b) - \\ & - 0,65 \varphi_s(Si_c) - \\ & - 0,17 \varphi_s(O_c) - 0,10 \varphi_{p_x}(O_c) + 0,13 \varphi_{p_y}(O_c) - \\ & - 0,17 \varphi_s(O_c') - 0,10 \varphi_{p_x}(O_c') + 0,12 \varphi_{p_y}(O_c'); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_3 = & 0,35 \varphi_s(Si_a) - 0,36 \varphi_s(Si_b) + 0,20 \varphi_{p_x}(Si_c) + \\ & + 0,15 \varphi_s(O_c) - 0,17 \varphi_{p_x}(O_c) - 0,15 \varphi_s(O_c') - 0,17 \varphi_{p_x}(O_c'); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_4 = & 0,15 \varphi_{p_z}(Si_a) + 0,14 \varphi_{p_z}(Si_b) + 0,22 \varphi_{p_y}(Si_c) - 0,85 \varphi_{p_z}(Si_c) + \\ & + 0,30 \varphi_{p_z}(O_c) + 0,31 \varphi_{p_z}(O_c'). \end{aligned}$$

Волновая функция Ψ_1 представляет собой несвязывающую МО по отношению к парам атомов $Si_a - O_{c1}$, $Si_b - O_c$, $Si_c - O_c$ и $Si_c - O_{c1}$, и, следовательно, не отвечает за ковалентное взаимодействие внутри цепочки $\equiv Si-O-Si-O-Si \equiv$. Однако эта волновая функция носит связывающий характер по отношению к атомам кислорода O_c и O_{c1} , благодаря чему в зарядовом состоянии Si_2^0 угол $O_c-Si_c-O_{c1}$ всего на $3,5^\circ$ больше тетраэдрического; по мере удаления электронов с уровня I происходит переход от C_{2v} к $D_{\infty h}$ -конфигурации тройки атомов $O_c-Si_c-O_{c1}$. Кроме того, волновая функция Ψ_1 является связывающей трехцентровой МО и по отношению к атомам Si_a , Si_b и Si_c , обеспечивая слабое ковалентное притяжение атомов Si_a-Si_c и Si_b-Si_c , которое также уменьшается с удалением электронов, что приводит к увеличению расстояния Si_a-Si_b и расстояния между центрами SiO_4 -тетраэдров и, в свою очередь, способствует выпрямлению цепочки $\equiv Si-O-Si-O-Si \equiv$.

Связи атомов кремния через мостиковые атомы кислорода O_c и O_{c1} , как и в регулярной сетке $v-SiO_2$, осуществляются через двух- и трехцентровые МО, содержащие вклады пар $Si-O$ и троек $Si-O-Si$, соответствующие энергетические уровни лежат в средней части валентной зоны. Кроме того, существуют четырех- и пятицентровые МО, охватывающие всю цепочку $\equiv Si-O-Si-O-Si \equiv$ (за исключением одного из атомов $Si_{a,b}$ в случае четырехцентровых МО). Например, МО с энергией $-20,61$ эВ имеет вид $0,12 \varphi_s(Si_a) - 0,21 \varphi_{p_x}(Si_a) + 0,10 \varphi_{p_y}(Si_a) + 0,10 \varphi_{p_z}(Si_a) + 0,11 \varphi_s(Si_b) + 0,17 \varphi_{p_x}(Si_b) + 0,32 \varphi_s(Si_c) - 0,16 \varphi_{p_y}(Si_c) + 0,41 \varphi_s(O_c) + 0,56 \varphi_s(O_{c1})$.

Вообще же уровни этих МО лежат в области $-22 \dots -10$ эВ.

В дипольном приближении разрешен переход электрона между уровнями I и 3 (рис.2), который возможен, очевидно, только в зарядовых состояниях Si_2^0 и Si_2^+ . Энергия перехо-

да для Si_2^0 равна 5,27 эВ (236 нм) *, а сила осциллятора 0,51, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, приписываемыми этому дефекту [1].

Зарядовое состояние дефекта Si_2^+ является парамагнитным и может наблюдаться в спектрах ЭПР (однако вероятность образования мала). Главные значения g-фактора равны 1,9998; 2,0015; 2,0019. Неспаренный электрон испытывает сверхтонкое взаимодействие с ядрами трех атомов кремния Si_a , Si_b и Si_c (в отношении 1:1:2) и с ядрами двух атомов кислорода O_1 и O_2 (в отношении 1:1).

Таким образом, из результатов расчетов следует, что дефект Si_2^0 действительно дает поглощение, энергия которого близка к экспериментальной в соответствии с моделью из работы [1]. Однако близкую энергию перехода дает и наш расчет нейтральной вакансии кислорода (5,2 эВ или 240 нм, сила осциллятора $\approx 0,2$). По-видимому, существенное различие между этими дефектами должно проявиться в их взаимодействии с примесями (напр., водородом и хлором).

ЛИТЕРАТУРА

1. Skula L.N., Streletsky A.N., Pakovich A.B. A New Intrinsic Defect in Amorphous SiO_2 : Twofold Coordinated Silicon // Solid State Commun. - 1984. - Vol.50, N 12. - P.1069-1072

2. Стрелецкий А.Н., Пакович А.В., Гачковский Б.Ф. и др. Люминесцентные свойства механических дефектов на поверхности кварца // Хим.физика. - 1982. - №7. - С.938.

3. Bethkenhagen V., Hübner K. Cluster-Bethe-Lattice Approach for Intrinsic Defects in Silica // Phys.stat. solidi, b. - 1984. - Vol.26, N 1. - P.K71-K76.

* Для Si_2^+ энергия перехода равна 5,82 эВ (213 нм). При переходе одного электрона с двукратно заполненного уровня на незаполненный энергия возбуждения отличается от разности одноэлектронных энергий на поправку, равную разности кулоновского и обменного интегралов для этих состояний [16, см. формулу (8.3.14) на с.223]. Энергия перехода для Si_2^+ вычислена с учетом этой поправки.

4. Bingham R., G., Dewar M.J.S., Lo D.H. MINDO/3. An Improved Version of the MINDO Semiempirical SCF MO Method // J.Amer.Chem.Soc. - 1975. - Vol.97, N 6. - P.1285-1311.

5. Соколов В.О., Сулимов В.Б. Полуэмпирический расчет вакансии кислорода в SiO_2 // Вторая Всесоюзная конференция по квантовой химии твердого тела, Лиелупе, 8-11 октября 1985 года: Тез. пленарных и стендовых докл. - Рига, 1985. - С.127.

6. Соколов В.О., Сулимов В.Б. Полуэмпирический расчет геометрических параметров стеклообразного диоксида кремния // Изв. высш. учеб. заведений. Физика. - 1986. - Т.29, № 9. - С.117-118.

7. Sokolov V.O., Sulimov V.B. Semiempirical Calculation of Oxygen Vacancy in Vitreous Silica // Phys.status solidi, b. - 1986. - Vol.135, N 1. - P.369-377.

8. Соколов В.О., Сулимов В.Б. Полуэмпирический расчет примеси замещения фтора в SiO_2 // Вторая Всесоюзная конференция по квантовой химии твердого тела, Лиелупе, 8-11 октября 1985 года: Тез. докл. - Рига, 1985. - С.86.

9. Sokolov V.O., Sulimov V.B. Semiempirical Calculation of Fluorine Substitutional Impurity in Vitreous Silicon Dioxide // Phys.status solidi, b. - 1986. - Vol.137, N 2. - P.K167-K170.

10. Дианов Е.М., Соколов В.О., Сулимов В.Б. Молекула F_2 в кислородной вакансии сетки стеклообразного диоксида кремния // Физ. и хим. стекла. - 1987. - Т.13, № 3. - С.478-481.

11. Соколов В.О., Сулимов В.Б. Численное моделирование дефектов в кварцевом стекле. - М., 1986. - 36 с. (Препринт № 149, Ин-т общ. физ. АН СССР.)

12. Дианов Е.М., Соколов В.О., Сулимов В.Б. Взаимодействие водорода с собственными дефектами кварцевого стекла. М., 1986. - 23 с. (Препринт № 260, Ин-т общ. физ. АН СССР.)

13. Дианов Е.М., Соколов В.О., Сулимов В.Б. Численное моделирование дефектов типа оборванных связей и их взаимодействие с примесями в стеклообразном диоксиде кремния // Труды Ин-та общей физики АН СССР. Т.15. Проблемы волоконной оптики. - М., 1988. - 160 с.

14. Computer Simulation of Solids: Lecture Notes Phys. - Berlin, 1983. - Vol.168. - P.16-17.

15. Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. М., 1984. - 304 с.

16. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. - М., 1983. - 461 с.

Статья поступила 22 апреля 1987 года.

ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЭПР В ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ

А.О.Меднис, Я.С.Трокш, Л.А.Чугунов

Физико-математический факультет ЛГУ им.Петра Стучки

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) ионов переходных и редкоземельных элементов в неупорядоченных твердых телах, в том числе и в стеклах, на протяжении длительного времени является предметом исследований, цель которых состоит в получении данных о симметрии поля лигандов, действующего на парамагнитные ионы-зонды, и в определении численных значений параметров спинового гамильтониана, описывающего спектры ЭПР (параметризация спектров).

Информация, заключенная в спектрах ЭПР, связана со структурой нижних энергетических уровней иона. Для ионов со спином $S > 1/2$ имеет место начальное (в нулевом магнитном поле) расщепление уровней, обусловленное электростатическим полем лигандов [1]. Этот эффект приводит к появлению тонкой структуры энергетических уровней, проявляющейся в спектрах ЭПР.

В наиболее "чистом" виде тонкая структура проявляется в спектрах ЭПР ионов с конфигурацией $3d^5$ (Mn^{2+} , Fe^{3+}) и $4f^7$ (Eu^{2+} , Gd^{3+}), так как их результирующий орбитальный момент L в первом приближении равен нулю и действие поля лигандов сводится к косвенному расщеплению электронных состояний в нулевом поле [1]. Полный гамильтониан таких ионов записывается в виде

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}_{кр} + \hat{H}_z, \quad (1)$$

где \hat{H}^0 - основная часть гамильтониана, описывающая взаимодействия, не зависящие от спиновых переменных, а $\hat{H}_{кр}$ и \hat{H}_z - члены, описывающие взаимодействие с полем лигандов и внешним магнитным полем (зеemanовский член) соответственно. Га-

мильтониан ионов с отличным от нуля ядерным спином, кроме того, должен содержать член сверхтонкого взаимодействия, что однако для дальнейшего рассмотрения не имеет принципиального значения.

Таким образом, собственно спин-гамильтониан ионов с $L = 0$ (ионов S) имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сн}} = g_0 \beta \vec{B} \vec{S} + \sum_{n,m} b_n^m \hat{O}_n^m, \quad (2)$$

где g_0 - изотропный g-фактор, близкий к g-фактору свободного электрона, \hat{O}_n^m - спиновые операторы-эквиваленты, b_n^m - параметры тонкой структуры спин-гамильтониана, подлежащие экспериментальному определению. Наиболее общее требование к числу параметров спин-гамильтониана, связанное с величиной спина иона, состоит в необходимости учета членов спин-гамильтониана вплоть до четвертой степени по спиновым операторам для $S = 5/2$ и до шестой степени для $S = 7/2$ [1]. Однако даже для параметризации спектров ионов S в монокристаллах обычно используют не более девяти параметров [2]. Вопрос о необходимости учета тех или иных параметров в каждом отдельном случае решается в зависимости от степени согласия между теорией и экспериментом. Для стекол задача параметризации спектров ионов S в первом приближении сводится к определению параметров b_2^0 и b_2^2 , которые, по-видимому, оказывают наибольшее влияние на форму спектра [3]. При этом надо иметь в виду вероятностный характер описания вышеуказанных параметров. Каждый парамагнитный центр из статистического ансамбля описывается гамильтонианом вида

$$\hat{\mathcal{H}} = g_0 \beta \vec{B} \vec{S} + (D/3) \hat{O}_2^0 + E \hat{O}_2^2, \quad (3)$$

где D и E - параметры тонкой структуры ($D = 3b_2^0$, $E = b_2^2$), имеющие определенную функцию распределения. Основным методом параметризации спектров ЭПР в стеклах является метод моделирования на ЭВМ. Поскольку величины параметров D и E, которые могут быть использованы в качестве пробных при моделировании спектров, заранее неизвестны, весьма желательно иметь

дополнительные данные, ограничивающие область возможных значений величин D и E . Одним из источников таких данных может быть интегральный спектр ЭПР. Вопросам получения и интерпретации интегральных спектров ЭПР для ионов Mn^{2+} , Fe^{3+} , Eu^{2+} и Gd^{3+} и посвящена настоящая работа.

В принципе интегральный спектр может быть получен путем интегрирования получаемого экспериментально спектра первой производной. Однако даже в случае одиночных линий интегрирование связано с известными трудностями [4]. Поэтому более подробно остановимся на проблемах интегрирования спектров сложной формы и на достоверности получаемых при этом результатов.

Для интегрирования можно использовать либо метод аналогового интегрирования, либо метод численного интегрирования на ЭВМ. Нами был использован второй метод. Первая производная спектра поглощения в ходе эксперимента записывалась непосредственно в память ЭВМ. Весь спектр для магнитных полей $B = 0-0,7$ Тл в памяти ЭВМ был представлен 400 точками. Восстановление спектра поглощения по измеренной первой производной проводилось путем численного интегрирования по методу Эйлера [5].

Достоверность результатов, получаемых при интегрировании первой производной, существенно зависит от правильного выбора нулевой линии [4]. Неправильный выбор нулевой линии проявляется в виде линейно меняющейся составляющей, которая искажает спектр поглощения и может привести к появлению ложного "поглощения в нулевом поле". В случае одиночных симметричных линий критерием правильности выбора нулевой линии считают совпадение начала и конца кривой поглощения [4]. Но именно несовпадение начала (нулевое магнитное поле) и конца кривой (сильные магнитные поля) несет информацию о поглощении в нулевом поле. Поэтому вышеуказанный критерий в рассматриваемом нами случае не применим. В настоящей работе за нулевое принято экспериментально измеренное значение первой производной поглощения в точке при $B = 0$: В этой точке первая производная должна равняться нулю, так как спектр поглощения симмет-

ричен относительно направления магнитного поля. Поскольку значение первой производной определяется экспериментально, то имеет место некоторая погрешность выбора нулевой линии. Степень влияния этой погрешности на результат интегрирования зависит от конкретного вида кривой первой производной. Оцененная нами погрешность выбора нулевой линии не превышает 3% от максимального абсолютного значения первой производной поглощения. Численные эксперименты показали, что при указанной вариации положения нулевой линии для рассматриваемых спектров ошибка в результате интегрирования не превышает порядка 10%.

Результаты интегрирования спектров Mn^{2+} , Fe^{3+} в фосфатных стеклах, Eu^{2+} в алумосиликатном и Gd^{3+} в германатных стеклах представлены на рис. 1, 2. Все интегральные спектры, кроме спектра Fe^{3+} с $g_{эфф} \approx 4,3$ (см. рис. 1, кривая 3), свидетельствуют о наличии поглощения в нулевом поле. Поглощение при $B = 0$ в спектрах ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} в стеклах было обнаружено сравнительно давно [6, 7, 8]. Однако объяснения его происхождения весьма противоречивы.

Анализ возможных причин появления такого поглощения проведем для предельных случаев $E = 0$ и $E = D/3$, между которыми заключены все физически возможные случаи [9, 10]. Для спина $S = 5/2$ основной уровень иона расщепляется на три дважды вырожденных уровня с энергиями

$$\varepsilon_1 = \frac{8}{3}D, \quad \varepsilon_2 = \frac{2}{3}D, \quad \varepsilon_3 = \frac{10}{3}D \quad \text{при } E = 0 \quad (4)$$

и

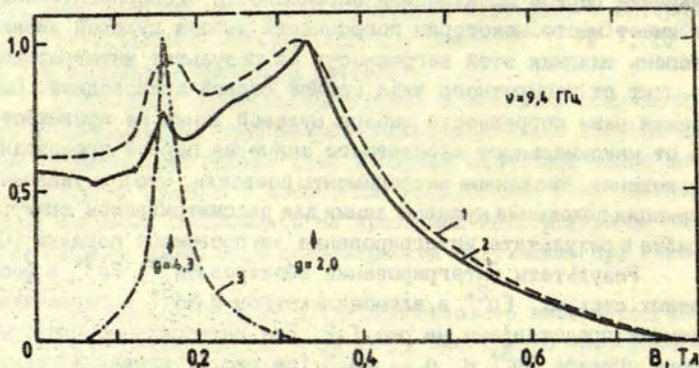
$$\varepsilon_1 = -3,53D, \quad \varepsilon_2 = 0, \quad \varepsilon_3 = 3,53D \quad \text{при } E = \frac{1}{3}D.$$

А для спина $S = 7/2$ имеем четыре дважды вырожденных уровня:

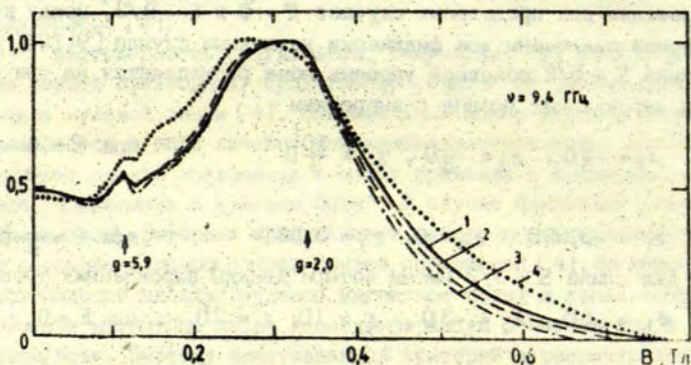
$$\varepsilon_1 = -5D, \quad \varepsilon_2 = -3D, \quad \varepsilon_3 = 1D, \quad \varepsilon_4 = 7D \quad \text{при } E = 0, \quad (5)$$

$$\varepsilon_1 = -7,24D, \quad \varepsilon_2 = -1,89D, \quad \varepsilon_3 = 1,89D, \quad \varepsilon_4 = 7,24D \quad \text{при } E = \frac{1}{3}D.$$

Вероятность переходов между этими уровнями под действием периодического возмущения (линейно поляризованное магнитное СВЧ-поле \vec{B}_1) с усреднением по ориентациям рассчитывалась нами по формуле



Р и с. 1. Интегральные спектры Mn^{2+} в системе $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_3$ (1) и Fe^{3+} в системе $\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (2) и $\text{PbGeO}_3 \cdot \text{PbF}_2$ (3).



Р и с. 2. Интегральные спектры Gd^{3+} в системе $\text{GeO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ при различных концентрациях Gd_2O_3 (кривые: 1 - 1,5; 2 - 1,0; 3 - 0,25 мас.%) и Eu^{2+} в системе $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (4).

$$\bar{P}_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha, \beta} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |\langle \Psi_i^{\alpha} | \vec{B}_1 \hat{S} | \Psi_j^{\beta} \rangle|^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi, \quad (6)$$

где $\alpha, \beta = 1, 2$ (нумеруют волновые функции i -го (j -го) спинового уровня после снятия крамерсова вырождения), $i, j = 1, 2, \dots, S+1/2$ (S - полуцелый спин), N - нормировочный коэффициент, \vec{B}_1 - вектор СВЧ-поля. Расчет показывает, что наибольшую вероятность имеют переходы между уровнями

$$\begin{aligned} 1 - 2; \quad 2 - 3 \quad \text{для } S = 5/2 \quad \text{и} \\ 1 - 2; \quad 2 - 3; \quad 3 - 4 \quad \text{для } S = 7/2. \end{aligned} \quad (7)$$

Вероятности остальных переходов на один-два порядка меньше при $E \neq 0$ и равны нулю при $E = 0$. Следовательно, поглощение СВЧ-кванта $h\nu$ может иметь место в случае выполнения хотя бы одного из следующих условий (в скобках даны относительные вероятности переходов):

$$h\nu = 2D (0,615); \quad h\nu = 4D (0,386) \quad \text{при } E = 0, \quad (8)$$

$$h\nu = 3,53D (1) \quad \text{при } E = D/3$$

для $S = 5/2$ и

$$h\nu = 2D (0,441); \quad h\nu = 4D (0,353); \quad h\nu = 6D (0,206) \quad \text{при } E = 0,$$

$$h\nu = 3,78D (0,442); \quad h\nu = 5,35D (0,524) \quad \text{при } E = D/3$$

для $S = 7/2$, соответственно.

Принимая во внимание величину кванта 3-сантиметрового диапазона, в котором проводились измерения ($h\nu \approx 0,3 \text{ см}^{-1}$), можно получить следующие оценочные значения:

$$D \approx 0,075 - 0,15 \text{ см}^{-1} \quad \text{для } S = 5/2 \quad \text{и} \quad D \approx 0,05 - 0,15 \text{ см}^{-1} \quad (9)$$

для $S = 7/2$.

Рассмотрим, как согласуются эти значения с полученными при моделировании спектров. Для Mn^{2+} и Fe^{3+} принято считать, что сигналы с $g_{\text{эфф}} = 4,3$ и $2,0$ обусловлены различными типами центров [9]. В первом случае ионы Zn^{2+} находятся в сильном поле лигандов, характеризующемся средними значениями

$D_0 \approx 0,24 \text{ см}^{-1}$ (Mn^{2+}) и $D_0 \approx 0,5 \text{ см}^{-1}$ (Fe^{3+}), а во втором - в слабом поле: $D_0 \approx 0,02 \text{ см}^{-1}$ (Mn^{2+}) и $D_0 \approx 0,1 \text{ см}^{-1}$ (Fe^{3+}) [10]. Следовательно, поглощение в нулевом поле может быть обусловлено ионами $3d^5$, находящимися в слабом поле лигандов. Это предположение подтверждается отсутствием поглощения при $B = 0$ в спектре Fe^{3+} с единственным сигналом $g_{\text{эфф}} = 4,3$. В отличие от ионов $3d^5$ установлено, что спектры Eu^{2+} и Gd^{3+} связаны с одним типом изолированных центров [11,12]. Сохранение формы кривых поглощения при изменении концентрации активатора указывает, что поглощение в нулевом поле обусловлено изолированными центрами, а не кластерами. Тогда, согласно [9], эти центры могут характеризоваться параметром $0,05 \text{ см}^{-1} \leq D_0 \leq 0,15 \text{ см}^{-1}$. Величина параметра D , полученная нами для ионов $4f^7$, согласуется с величиной $D_0 \approx 0,051-0,056 \text{ см}^{-1}$, приведенной в [12] для Gd^{3+} в натриево-силикатном стекле. Вместе с тем, поглощение в нулевом поле, наблюдаемое в трехсантиметровом диапазоне, не исключает возможности описания спектров ионов $4f^7$ в других стеклах, например, германатных или фосфатных, большими средними значениями, чем приведенные в работе [12]. На это указывают частотные зависимости спектров в диапазоне 4,5-18 ГГц [13].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Абрагам А., Блيني Е. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. - М., 1972. - Т.1. - 651 с.
2. Мейльман М.Л., Самойлович М.И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. - М., 1977. - 266 с.
3. Griscom D.L. Electron Spin Resonance in Glasses // J.Non-Cryst.Solids. - 1980. - Vol.40, N 1-3. - P.211-272.
4. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. - М., 1970. - 557 с.
5. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. - М., 1973. - 831 с.

6. Carnevale A., Peterson G.E., Kurkjian C.R. Some Examples of H to g Transformations as Applied to Fe³⁺ EPR in Glass // J.Non-Cryst.Solids. - 1976. - Vol.22. - P.268-275.

7. Nicklin R.C. et al. EPR of Mn²⁺ in As-S-I and As-Fe-As-Te-I Glasses // J.Chem.Phys. - 1973. - Vol.58, N 6. - P.2579-2584.

8. Nicklin R.C. et al. Electron Spin Resonance of Gd³⁺ in Glasses of the Soda-Silica-Yttria System // J.Chem.Phys. - 1973. - Vol.59, N 4. - P.1652-1668.

9. Kliava J. EPR of Impurity Ions in Disordered Solids // Phys.status solidi,b. - 1986. - Vol.134. - P.411-455.

10. Вайдава М.А., Клява Я.Г., Трошк Я.С. Структурное положение и неупорядоченность ближнего окружения Fe³⁺ в оксидных стеклах // Тез.докл. VIII Всесоюз. совещания по стеклообразному состоянию. - Л., 1986. - С.128-129.

11. Čugunov L., Kliava J. "Simulation" of Randomness in the Environment of Rare-Earth S-ions in Glasses: EPR of Gd³⁺ in YAlG:Sc // J.Phys.C:Solid State Phys. - 1984. - Vol.17. - P.5795-5797.

12. Brodbeck C.M., Iton L.E. The EPR Spectra of Gd³⁺ and Eu²⁺ in Glassy Systems // J.Chem.Phys. - 1985. - Vol.83, N 9. - P.4285-4299.

13. Чугунов Л.А. ЭПР ионов Eu²⁺ и Gd³⁺ в неупорядоченных кислородосодержащих твердых телах: Автореф.дис. ... канд. физ.-мат. наук. - Тарту, 1984. - 16 с.

Статья поступила 12 июня 1987 года.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТРИДА КРЕМНИЯ

П.А.Пундур

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Нитрид кремния известен давно. В последние десятилетия, помимо как материал для огнеупорных изделий, он стал широко использоваться в электронике в качестве диэлектрика со специфическими функциями. Наряду с диоксидом кремния нитрид кремния в настоящее время входит в конструкции значительной части интегральных микросхем и других электронных изделий. Почти все новейшие базовые технологические процессы изготовления интегральных микросхем основываются на использовании специфических свойств нитрида кремния. Этим дополняются возможности локальной маскировки диоксида кремния. Благодаря эффекту памяти нитрид кремния также используется для создания памяти современных ЭВМ [1].

Пленки нитрида и оксинитрида кремния обычно аморфны. Идеальная структура аморфного нитрида кремния $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ образована из непрерывной сетки неупорядоченно расположенных кремний-азотных тетраэдров, соединенных между собой вершинами. В центре тетраэдра находится кремний. В кристаллическом состоянии стабильны две модификации (α и β) нитрида кремния. Они отличаются расстояниями Si-N между центрами соседних тетраэдров, а также величиной углов N-Si-N. Для обеих кристаллических модификаций Si_3N_4 характерны неодинаковые расстояния Si-N в тетраэдре. В аморфной форме размер областей с сохранением ближнего порядка зависит от условий синтеза пленок. Для образцов, синтезированных при температурах 700–800 °С, это около 1 нм, при 1000 °С – 1–1,5 нм [1]. Расстояния Si-N в тетраэдрах 1,7–1,8 Å, N-N – 2,6–3,0 Å; угол Si-N-Si около 120° [1].

Кремний имеет $3s^2 3p^2$ валентных электрона, которые дают sp^3 -гибридизацию и соответственно тетраэдрическую координацию. Азот имеет $2s^2 2p^3$ валентных электрона, образующих sp^2 -гибридизацию. Это приводит к тройной координации азота. В Si_3N_4 химическая связь в первом приближении образуется путем перекрывания sp^3 -орбиталей кремния и sp^2 -орбиталей азота, что дает σ -связь. В нитриде кремния преобладает главным образом ковалентная связь и небольшое количество ионной связи [1,2].

Реальная структура аморфного нитрида кремния не бывает идеальной, она всегда имеет нарушения структуры из-за собственных и примесных дефектов. Концентрация этих дефектов зависит не только от чистоты исходных материалов, но и очень существенно от условий синтеза пленок. В качестве неконтролируемой примеси обычно присутствует кислород, который в тетраэдре замещает азот. В большом количестве присутствует водород. Присутствие водорода улучшает "память" пленок Si_3N_4 . Особенно много его, когда в качестве исходных материалов синтеза используют моносилан и аммиак [1]. Из собственных дефектов характерны трехкоординированный атом кремния $\equiv Si^0$ и мостиковый атом кремний - кремний $\equiv Si-Si \equiv$, немостиковый атом азота $= N^0$ и $= N^-$ [1-3].

Целью нашей работы было исследование спектроскопических характеристик пленок аморфного нитрида кремния.

Образцы и методики исследований

Пленки нитрида кремния из смеси моносилана с аммиаком наносились на кремний в реакторе пониженного давления при температуре $870^\circ C$. Обогащение Si_3N_4 кремнием проводилось путем изменения соотношения $SiH_4: NH_3$.

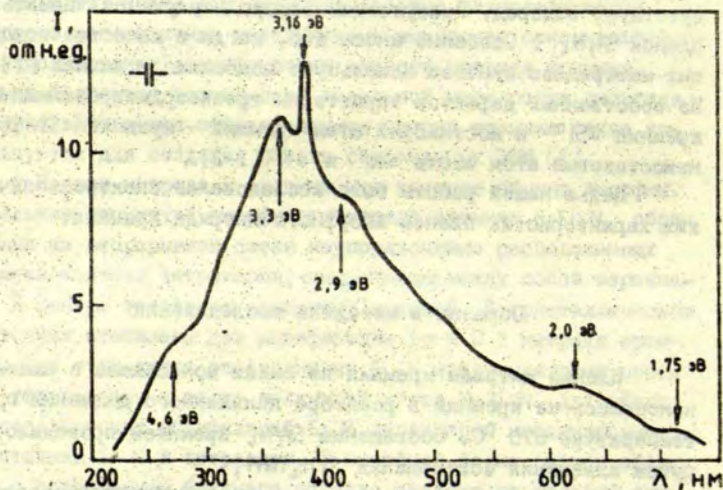
Для катодоллюминесцентных исследований использовалась установка, состоящая из вакуумного криостата с безмасляными насосами, электронной пушки и дифракционного монохроматора МДР-23. Регистрация люминесцентного излучения проводи-

лась фотоэлектронным умножителем (ФЭУ-106, 39А, 79) в режиме счета фотонов.

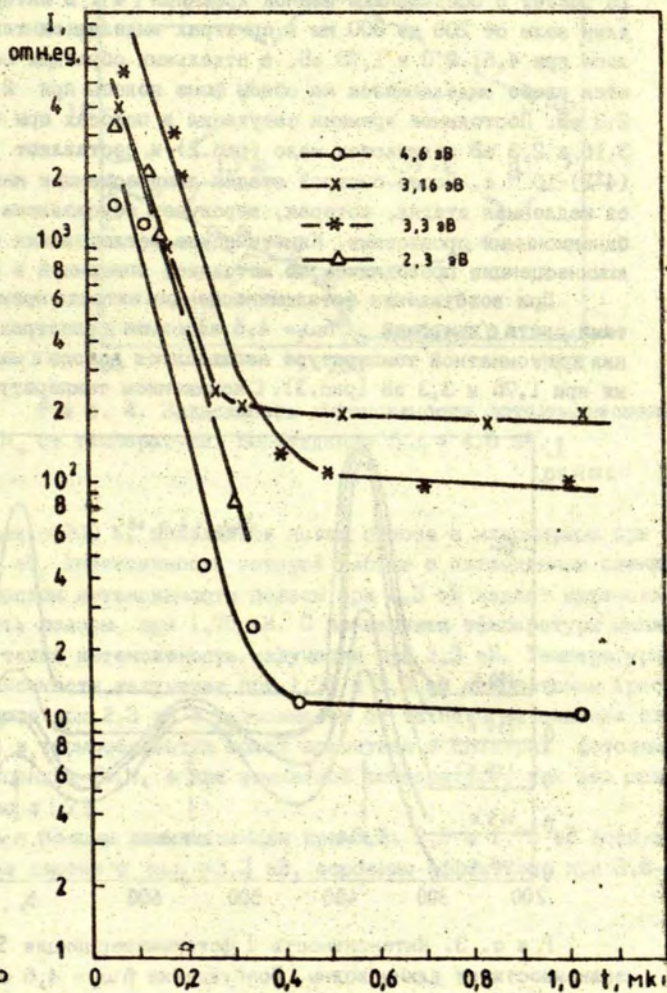
При измерении спектров фотолуминесценции излучение лампы ДДС-400 после прохода через световой фильтр разлагалось дифракционным монохроматором МДР-2. Для регистрации фотолуминесценции использовался призменный монохроматор ВРМ-1 и фотоэлектронный умножитель в режиме счета фотонов.

Луминесценция пленок

Интенсивность луминесценции пленок нитрида кремния невысокая, квантовый выход мал. Наибольшей в спектрах катодолуминесценции нитрида кремния (рис.1) обычно обладает



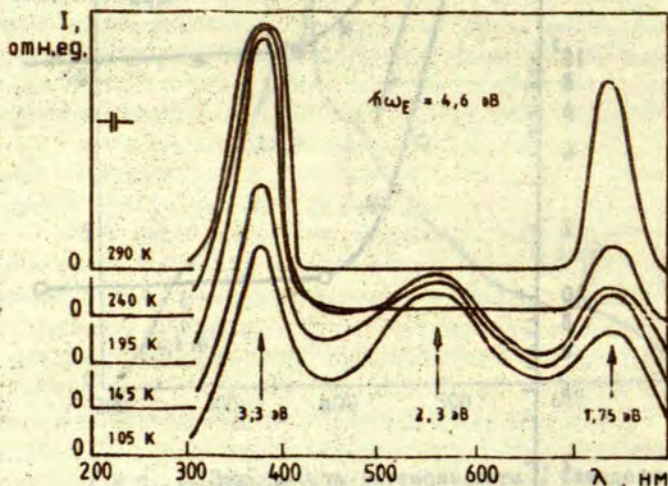
Р и с. 1. Зависимость интенсивности I катодолуминесценции Si_3N_4 от длины волны. Энергия возбуждения 3 кэВ, ток 20 мкА, ФЭУ-106.



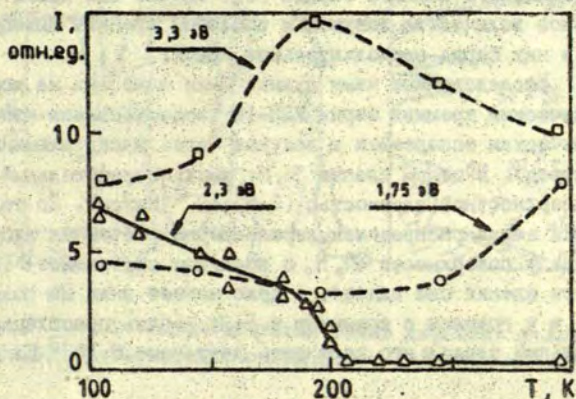
Р и с. 2. Кинетика затухания катодолуминесценции.

полоса излучения с максимумом при 3,3 эВ. В зависимости от условий получения пленок максимум перемещается в пределах $\pm 0,1$ эВ. В ряде партий пленок на фоне вышеупомянутой полосы появляется узкий пик при 3,16 эВ, интенсивность которого растет с обогащением пленок кремнием [4]. В интервале длин волн от 200 до 800 нм в спектрах выделяются также полосы при 4,6; 2,0 и 1,75 эВ, в отдельных образцах появляются слабо выделяющиеся на общем фоне полосы при 2,9 и 2,3 эВ. Постоянные времени затухания в полосах при 4,6; 3,3; 3,16 и 2,3 эВ отличаются мало (рис.2) и составляют $(4 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ с. После быстрой стадии люминесценции наблюдается медленная стадия, которая, вероятно, обусловлена рекомбинационными процессами. Кинетические исследования катодоллюминесценции проводились по методике, описанной в [6].

При возбуждении фотоллюминесценции нитрида кремния квантами света с энергией $h\nu_{\text{э}} = 4,6$ эВ и выше в спектрах излучения при комнатной температуре наблюдаются полосы с максимумами при 1,75 и 3,3 эВ (рис.3). С понижением температуры, на-



Р и с. 3. Интенсивность I фотоллюминесценции Si_3N_4 в зависимости от длины волны. Возбуждение $h\nu_{\text{э}} = 4,6$ эВ, ФЭУ-83.



Р и с. 4. Зависимость интенсивности фотолюминесценции Si_3N_4 от температуры. Возбуждение $\hbar\omega_{\xi} = 4,6$ эВ.

чая с 200 К, появляется новая полоса с максимумом при 2,3 эВ, интенсивность которой растет с охлаждением пленки. С ростом интенсивности полосы при 2,3 эВ падает интенсивность полосы при 1,75 эВ. С понижением температуры меняется также интенсивность излучения при 3,3 эВ. Температурные зависимости излучения при 1,75 и 3,3 эВ немонотонны (рис.4). Полоса при 2,3 эВ в зависимости от технологии синтеза пленок и термообработки может появиться в спектрах фотолюминесценции Si_3N_4 и при комнатной температуре, как это показано в [7].

Полосы люминесценции при 3,3; 2,3 и 1,75 эВ возбуждаются светом с $\hbar\omega_{\xi} \geq 3,3$ эВ, особенно эффективно при 3,8–4,8 эВ.

Зарядовое состояние пленок

Тонкие пленки нитрида кремния являются хорошей маской от подвижного ионного заряда [1]. Однако они имеют значительное количество ловушек и способны хранить ионизированный в них заряд продолжительное время.

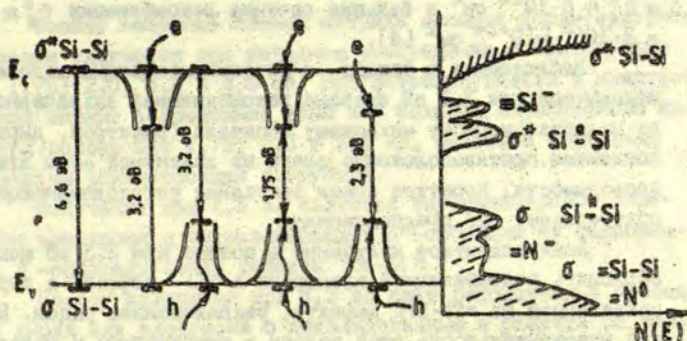
Исследованные нами пленки были нанесены на монокристаллический кремний марки КДВ-10 (использовался напыленный термическим испарением в вакууме через маску алюминевый электрод). В целом пленки Si_3N_4 имели отрицательный заряд с поверхностной плотностью $(2-5) \cdot 10^{-2}$ Кл/см². По толщине пленки заряд распределен неравномерно. Объемная плотность заряда у поверхности Si_3N_4 с воздухом составляет $8 \cdot 10^{-3}$ Кл/см³. Внутри пленки она падает, и даже меняет знак на положительный, а у границы с кремнием в Si_3N_4 опять преобладает отрицательный заряд, и его плотность достигает $8 \cdot 10^{-3}$ Кл/см³.

Модели дефектов

Нами в [8] была выдвинута гипотеза, которая далее развита в [4,5], о том, что в нитриде кремния на точечном нейтральном дефекте $\equiv Si-Si \equiv$ по поляризационному механизму происходит захват электронов и дырок. Эти же самые центры (электроны и дырки) ответственны за эффект памяти в пленках и участвуют в люминесценции. Однако в ранее рассмотренной модели не найдено отражения полоса люминесценции при 2,3 эВ и нами не обсуждались причины существования в тонких пленках нитрида кремния объемного заряда.

Приведенные нами характеристики по фото- и катодолюминесценции, а также существующие в литературе данные по оптическим и другим исследованиям можно объяснить, если принять энергетическую схему дефектов структуры нитрида кремния, приведенную на рис.5.

Согласно теоретическим расчетам [3], в нитриде кремния присутствует большая концентрация дефектов $\equiv Si-Si \equiv$



Р и с. 5. Энергетическая схема дефектов и люминесцентных переходов в нитриде кремния.

($10^{20}-10^{21}$ см⁻³). Расчеты энергетической структуры дефекта в Si_3N_4 показывают, что связывающие σ -орбитали дают уровень у края валентной зоны, а антисвязывающие σ^* -орбитали находятся у дна зоны проводимости. Наблюдаемая в люминесценции полоса при 4,6 эВ нам представляется внутризонным переходом в дефекте $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ электрона с антисвязывающей σ^* -орбитали на связывающую σ -орбиталь. Это подтверждается малым временем затухания люминесценции.

Локализация электрона и дырки осуществляется благодаря выигрышу в энергии, получаемому при поляризации решетки. Согласно [9], при захвате носителя на нейтральный центр образуется потенциальная яма глубиной $V_p = -q^2 / \chi_p R_0$, где R_0 - радиус дефекта, $\chi_p^{-1} = \chi_\infty^{-1} - \chi^{-1}$ - поляронная диэлектрическая проницаемость в Si_3N_4 , $\chi_\infty = 4$, $\chi = 6,5$, соответственно, $\chi_p = 10$. Характерная энергия локализации $E^{*h} \approx 1,5$ эВ. Это дает радиус дефекта $R_0 \approx 10^{-8}$ см [4]. Нами предполагается, что захват электронов осуществляется на антисвязывающей σ^* -орбитали, а захват дырок на связывающей σ -орбитали дефекта $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$. Такая модель центров захвата электронов и дырок

объясняет большие сечения захвата электронов и дырок $\sigma_n^e = \sigma_n^h \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^2$ и большие сечения рекомбинации $\sigma_R^h \approx \sigma_R^e = 3 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^2$ [4].

Наблюдаемая в катодо- и фотолуминесценции полоса с максимумом при 3,3 эВ вызвана рекомбинацией захваченного по поляризационному механизму носителя (электрон, дырка) с носителем противоположного знака из валентной зоны или зоны проводимости. Короткое время затухания катодолуминесценции подтверждает это предположение.

Луминесцентное излучение в полосе при 2,3 эВ можно объяснить рекомбинацией электрона с $\equiv \text{Si}^-$ дефекта с дыркой, захваченной на $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ дефекте, расположенном рядом. Большая чувствительность этой полосы к температуре и условиям синтеза пленок объясняется влиянием водорода на концентрацию центров $\equiv \text{Si}^-$. В сильно легированных водородом пленках интенсивность полосы при 2,3 эВ низкая [7]. Ход температурной зависимости этой полосы дает основание предположить, что конфигурационные координаты участвующих в луминесценции центров частично перекрываются и тушение луминесценции происходит по закону Мотта. Излучение в полосе при 1,75 эВ, на наш взгляд, вызвано рекомбинацией локализованных в решетке по поляризационному механизму электрона и дырки, расположенных рядом. Судя по температурной зависимости катодолуминесценции, полосы при 1,75 и 3,3 эВ являются конкурирующими.

В Si_3N_4 большая концентрация связей Si-N и N-N. Они не дают уровней в запрещенной зоне [3].

Наличие большой концентрации отрицательно заряженных центров нестикового атома азота $=\text{N}^-$ в нитриде кремния [3], по нашему мнению, является основной причиной существования отрицательного объемного заряда в пленках Si_3N_4 . Полученные нами концентрации заряда $5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-3}$ по порядку величины совпадают с теоретически рассчитанной концентрацией $=\text{N}^-$ дефектов [3].

З а к л ю ч е н и е

Тонкие аморфные пленки нитрида кремния характеризуются полосами излучения при катодном возбуждении с максимумами при 1,75; 2,0; 3,3 и 4,6 эВ. При фотовозбуждении с энергией, равной ширине запрещенной зоны или большей, характерными являются полосы при 1,75; 2,3 и 3,3 эВ. Наиболее вероятные механизмы люминесценции следующие.

Излучение при 4,6 эВ является внутрицентровым переходом электрона с антисвязывающей b^* -орбитали на связывающую b -орбиталь связей дефекта $\equiv Si-Si \equiv$.

Полосу излучения при 3,3 эВ дает рекомбинация свободной дырки или электрона с локализованным в решетке по поляризационному механизму электроном или дыркой.

Рекомбинация электрона с дефекта $\equiv Si^-$ с локализованной дыркой, расположенной рядом, сопровождается излучением при 2,3 эВ, а с локализованными в решетке по поляризационному механизму электронами и дырками полосу при 1,75 эВ.

В тонких пленках нитрида кремния имеется встроенный отрицательный объемный заряд, причиной существования которого является большая концентрация нестикового атома азота $= N^-$.

Автор благодарит Д.Г.Шавалгина, В.Я.Баркана и М.Е.Спрингиса за оказание помощи при измерениях и А.Р.Силина за полезную дискуссию при обсуждении результатов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Белый В.И., Васильева Л.Л., Гриценко В.А. и др. Нитрид кремния в электронике. - Новосибирск, 1982. - 180 с.
2. Брытов И.А., Гриценко В.А., Романенко В.Н. Электронная структура аморфного нитрида кремния. - Новосибирск, 1986. - 142 с. (Препринт 6-84 Института физики полупроводников СО АН СССР.)
3. Robertson G., Powell M.I. Gap States in Silicon Nitride. // J.Appl.Phys. - 1984. - Vol.44, N 4. - P.415-417.

4. Pundur P.A., Shavalgin J.G., Gritsenko V.A. On the Nature of Deep Centres Responsible for the Memory Effect and Luminescence of $-SiH_3$ with $x \approx 4/3$ // *Phys.status solidi*, a. - 1986. - Vol.94. - P. k107-k112.

5. Пундур П.А. Шавалгин Ю.Г. О структуре аморфных пленок оксинитрида кремния по данным люминесценции // *Изв.АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук.* - 1985, №2. - С.58-61.

6. Janson J.L., Rachko Z.A. Nature of Impurity Induced UV Luminescence of MgO Crystals // *Phys.status solidi*, a. - 1979. - Vol.53. - P.121-126.

7. Vasiliev V.V., Mikhailovskiy I.P. Effect of High-Temperature Annealing on PL Spectra of Silicon Nitride // *Phys. status solidi*, a. - 1985. - Vol.90. - P.355-358.

8. Гриценко В.А., Пундур П.А. Катодолуминесценция аморфного нитрида кремния // *Физ. твердого тела.* - 1983. - Т.25, вып.5. - С.1560-1562.

9. Mott N.F., Davis E.A. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials.* - Oxford: Clarendon Press, 1979.

Статья поступила 15 июня 1987 года.

УДК 539.213:546.284

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ

Л.Н.Скул

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В работах [1,2] были исследованы оптические характеристики двухкоординированных по кислороду атомов Si и Ge (так называемых Si_2^0 - и Ge_2^0 -центров^{*}) в кварцевом стекле. Длинноволновые полосы фотолуминесценции (ФЛ) этих центров при 2,65 и 3,05 эВ соответственно были отнесены к триплет-

* Нижний индекс - координация, верхний - общий электрический заряд центра.

синглетным переходам. Целью нашей работы было изучение вопроса о существовании изоэлектронного с Si_2^0 - и Ge_2^0 -центрами дефекта на олове - Sn_2^0 -центра. Совместное исследование параметров длинноволновых полос ФЛ Si_2^0 -, Ge_2^0 - и Sn_2^0 -центров может окончательно подтвердить интеркомбинационный характер этих полос. Вопрос является принципиальным, так как, согласно альтернативной модели [3], указанные полосы относятся к переходам с переносом заряда в околопримесных вакансиях кислорода.

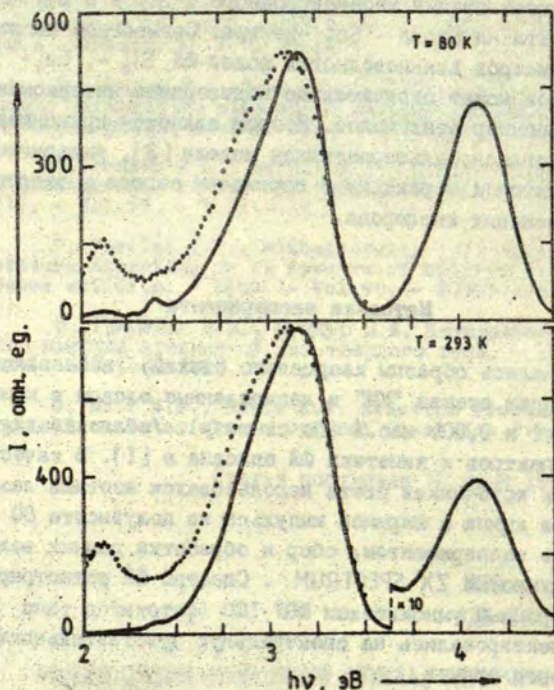
Методика эксперимента

Изучались образцы кварцевого стекла, наплавленные по технологии стекла "КМ" и легированные оловом в концентрациях 0,1 и 0,006 мас.% (по синтезу). Установка для измерения спектров и кинетики ФЛ описана в [1]. В качестве импульсных источников света использовался азотный лазер и ксеноновая лампа с шириной импульса на полувысоте 80 нс. Управление экспериментом, сбор и обработка данных велись с помощью микроЭВМ ZX SPECTRUM. Спектры ФЛ регистрировались фотоэлектронным умножителем ФЭУ-100 (фотокатод типа S-20) и не корректировались на спектральную чувствительность измерительного тракта.

Результаты

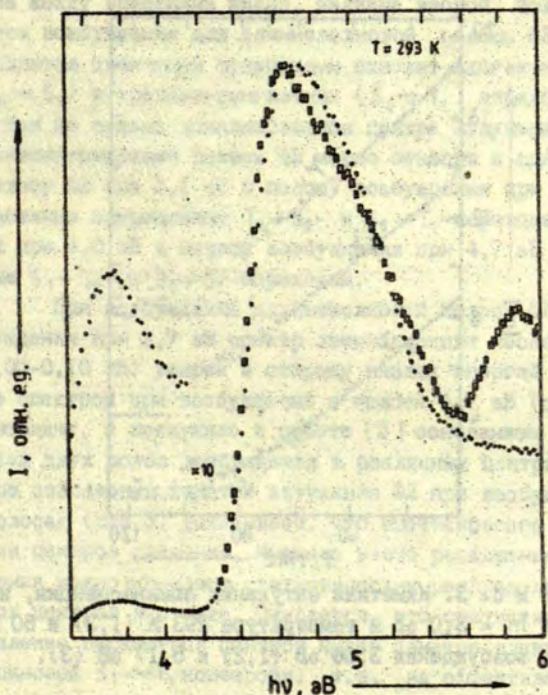
В спектрах ФЛ легированных оловом стекол появляются полосы с максимумами около 4,1 и 3,1 эВ (рис.1). Они примерно в 4 раза интенсивнее в образце с более высоким содержанием олова. Интенсивность полосы при 4,0 эВ растет примерно в 11 раз при понижении T от 293 до 80 К. Полоса ФЛ при 3,1 эВ имеет полосы возбуждения при 3,75 и 4,7 эВ^{*}, а полоса ФЛ при 4,0 эВ - полосу возбуждения при 4,66 эВ^{*} (рис.2).

* Измеренные полосы возбуждения при 4,7 эВ могут быть несколько искажены из-за значительной оптической плотности образца в районе максимума полосы.



Р и с. 1. Спектры фотолуминесценции кварцевого стекла, легированного 0,1 мас.% Sn, измеренные при $T = 80 \text{ К}$ и $T = 293 \text{ К}$. Энергия возбуждения 3,7 эВ (пунктир) и 4,8 эВ. Разрешение луче 65 мкВ.

В спектрах оптического поглощения наблюдаются соответственно интенсивная полоса при 4,8 эВ ($\alpha = 22 \text{ см}^{-1}$ для образца с 0,1 мас.% Sn) и слабое "плечо" в районе 3,7 эВ. Кинетика затухания полосы $\Phi\lambda$ при 3,1 эВ хорошо описывается экспонентой с $\tau = 10,0 \text{ мкс}$ (рис.3). Она практически не зависит от

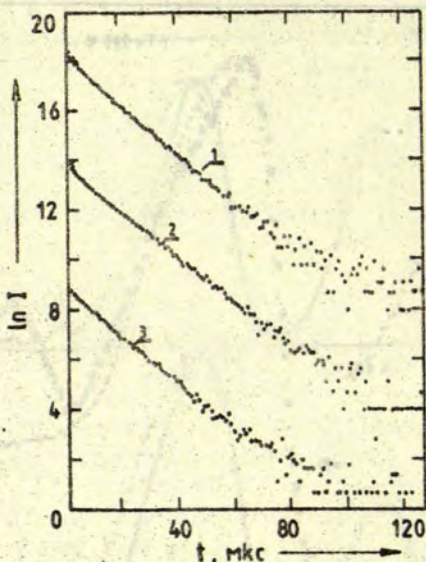


Р и с. 2. Спектры возбуждения кварцевого стекла, легированного 0,1 мас.% Sn, измеренные при энергиях излучаемых фотонов 3,0 эВ (точки) и 4,0 эВ (квадратики). Разрешение лучше 60 мэВ.

температуры с районе 80–300 К и одинакова при возбуждении в любой из обеих полос возбуждения. Затухание полосы ФЛ при 4,1 эВ короче возбуждающего импульса света, т.е. $\tau < 20$ нс ($T = 80$ К).

Обсуждение

Рассматриваемые полосы ФЛ, очевидно, связаны с Sn, так как таких полос нет в нелегированных образцах и их интенсивность коррелирует с содержанием Sn. Хотя полоса ФЛ



Р и с. 3. Кинетика затухания люминесценции, измеренная при $h\nu = 3,0$ эВ и температуре 293 К (1,3) и 80 К (2). Энергия возбуждения 3,68 эВ (1,2) и 5,17 эВ (3).

при 3,1 эВ близка по спектру к полосе ФЛ примесного центра на германии [2], резко отличающиеся кинетики затухания ($\tau = 10,0$ и 109 мкс) показывают, что в нашем случае эта полоса имеет иную природу. Измеренное значение $\tau = 10,0$ мкс является излучательным временем жизни и не искажено термическим тушением, так как τ не зависит от температуры.

Почти полное совпадение коротковолновых полос возбуждения для полос ФЛ при 3,1 и 4,1 эВ (см.рис.2) дает основание предполагать, что между этими полосами ФЛ существует связь или, даже, что они обусловлены одним центром. Относительное спектральное расположение этих полос ФЛ, соотноше-

ние между временами жизни, наличие второй, более слабой полосы возбуждения для длинноволновой полосы ФЛ - все это является типичными признаками синглет-синглетных (усл.обозн. $S_0 \rightleftharpoons S_1$) и триплет-синглетных ($S_0 \rightleftharpoons T_1$) переходов в одном и том же сильно локализованном центре излучения [4]. Поэтому рассматриваемые полосы ФЛ можно отнести к одному центру: полосу ФЛ при 3,1 эВ и полосу возбуждения при 3,7 эВ - к частично запрещенным $T_1 \rightarrow S_0$ - и $S_0 \rightarrow T_1$ -переходам, а полосу ФЛ при 4,0 эВ и полосу возбуждения при 4,7 эВ - к разрешенным $S_1 \rightarrow S_0$ - и $S_0 \rightarrow S_1$ -переходам.

При возбуждении длинноволновой полосы ФЛ в полосе возбуждения при 3,7 эВ спектр люминесценции несколько (на 0,05-0,10 эВ) уширен в сторону низких энергий по сравнению со спектром при возбуждении в полосе 4,7 эВ (см.рис.1). Это, очевидно, и послужило в работе [3] основанием для отнесения этих двух полос возбуждения к различным центрам. Однако точное совпадение кинетик затухания ФЛ при возбуждении в обеих полосах (рис.3) доказывает, что имеется всего только один тип центров свечения. Имеющее место расширение полосы свечения можно объяснить статистическим распределением параметров центров в стекле. Ожидается, что статистическое распределение параметров центров будет заметно влиять на скорость спиновой $S_1 \rightleftharpoons T_1$ конверсии, т.е. на эффективность заселения излучательного T_1 -уровня при возбуждении в $S_0 \rightarrow S_1$ -полосе при 4,7 эВ. Действительно, скорость $S_1 \rightleftharpoons T_1$ -конверсии зависит от интеграла перекрывания вибронных функций состояний S_1 и T_1 [4], и таким образом даже небольшие возмущения, изменяющие энергию терма на величину, соответствующую нескольким колебательным квантам, могут ощутимо повлиять на скорость $S_1 \rightleftharpoons T_1$ конверсии. Уширение полосы ФЛ при 3,1 эВ (см.рис.1) показывает, что существует корреляция между энергией терма T_1 и скоростью $S_1 \rightleftharpoons T_1$ -конверсии.

По своим спектрально-кинетическим характеристикам обсуждаемый центр является полным аналогом изученных в [1,2] Si_2^0 - и Ge_2^0 -центров. Поэтому мы по аналогии предполагаем, что он обусловлен двухкоординированным по кислороду атомом

олова с симметрией локального окружения C_{2v} . Возбужденным состояниям S_1 и T_1 тогда будут соответствовать термы 1B_1 и 3B_1 . В эти состояния заселяется пустая орбиталь b_p (b_1) олова, направленная перпендикулярно плоскости O-Sn-O.

Проведем анализ изменения кинетики затухания длинноволновых полос ФЛ в ряду Si_2^0 -, Ge_2^0 - и Sn_2^0 -центров. Вероятность оптического перехода $1/\tau$ в дипольном приближении равна [4]

$$1/\tau = \frac{4E^3}{3\hbar^4 c^3} |\langle \Psi_f | e\vec{r} | \Psi_i \rangle|^2, \quad (1)$$

где τ - излучательное время жизни возбужденного состояния, E - энергия перехода, Ψ_i и Ψ_f - волновые функции конечного и исходного состояний, $e\vec{r}$ - оператор дипольного момента. Для триплет-синглетной люминесценции $\Psi_i \equiv T_1$ и $\Psi_f = S_0$.

В отсутствие спин-орбитального взаимодействия матричный элемент $\langle S_0 | e\vec{r} | T_1 \rangle$ равен нулю и $T_1 \rightarrow S_0$ -переход строго запрещен, так как оператор $e\vec{r}$ действует только на орбитальную часть T_1 , а спиновые части S_0 и T_1 ортогональны. Спин-орбитальное взаимодействие можно рассматривать как возмущение, которое примешивает к состоянию T_1 некоторое близлежащее синглетное состояние (так называемый возмущающий синглет) S_p :

$$T_1^{(1)} = T_1^{(0)} + \frac{\langle S_p | H' | T_1 \rangle}{E(T_1) - E(S_p)} S_p, \quad (2)$$

где H' - оператор спин-орбитальной связи, $E(T_1)$, $E(S_p)$ - энергии состояний T_1 , S_p .

Подстановка (2) в (1) дает

$$1/\tau = \frac{4E^3 |\bar{M}_{op}|^2}{3\hbar^4 c^3 [E(T_1) - E(S_p)]^2} |\langle S_p | H' | T_1 \rangle|^2, \quad (3)$$

где $\bar{M}_{op} = \langle S_p | e\vec{r} | S_0 \rangle$.

Для оценки матричного элемента в правой части уравнения (3) можно использовать равенство [4]

$$\langle S_p | H' | T_1 \rangle = \langle \varphi_\alpha | H' | \varphi_\beta \rangle, \quad (4)$$

где ψ_α и ψ_β - неодинаково заселенные молекулярные орбитали (МО) в двух конфигурационных (двухэлектронных) волновых функциях, представляющих состояния S_p и T_1 .

Далее, МО можно представить как линейную комбинацию атомных орбиталей (АО):

$$\psi_\alpha = \sum_N \sum_\mu C_{\alpha\mu N} \chi_{\mu N}, \quad (5)$$

где N нумерует атомные ядра, на которых локализована МО, μ - тип АО, $\chi_{\mu N}$ - АО типа μ , центрированная на ядре N , $C_{\alpha\mu N}$ - коэффициенты разложения.

Подставляя (5) в (4) и отбрасывая двухцентровые интегралы, получаем

$$\langle \psi_\alpha | H' | \psi_\beta \rangle = \sum_N \sum_\mu \sum_\gamma C_{\alpha\mu N}^* C_{\beta\gamma N} \langle \chi_{N\mu} | H' | \chi_{N\gamma} \rangle. \quad (6)$$

Интегралы по АО в правой части уравнения отличны от нуля только для пар АО с такими индексами μ, γ , которым соответствуют одинаковые квантовые числа n и l , но различные m_l . Известно [4], что для таких АО

$$\langle \chi_{N\mu} | H' | \chi_{N\gamma} \rangle = \frac{1}{2} \xi_{(\mu\gamma)N}, \quad (7)$$

где $\xi_{(\mu\gamma)N}$ - фактор спин-орбитальной связи для АО типа μ или γ на ядре N .

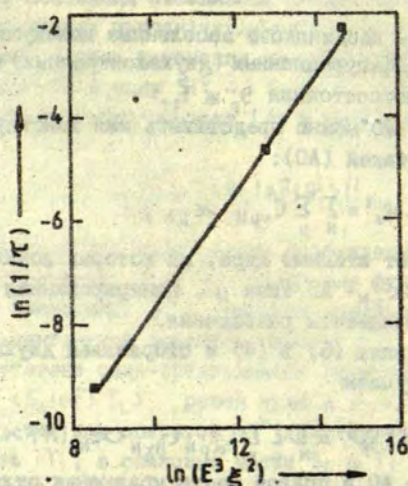
Подставляя (7), (6) и (4) в (3), получаем

$$1/\tau = \frac{2E^3 |\vec{M}_{op}|^2}{3h^4 c^3 [E(T_1) - E(S_p)]^2} \left| \sum_N \sum_\mu \sum_\gamma C_{\alpha\mu N}^* C_{\beta\gamma N} \xi_{(\mu\gamma)N} \right|^2. \quad (8)$$

Если только две АО $\chi_{N\mu}$ и $\chi_{N\gamma}$ дают основной вклад в сумму уравнения (8), т.е. если спин-орбитальная связь определяется в основном только АО типа μ и γ на N -м ядре, то из (8) следует, что

$$1/\tau \sim \frac{E^3 |\vec{M}_{op}|^2}{[E(T_1) - E(S_p)]^2} \left| C_{\alpha\mu N}^* C_{\beta\gamma N} \xi_{(\mu\gamma)N} \right|^2. \quad (9)$$

Если имеется изоэлектронный ряд центров люминесценции с близкими спектральными параметрами, как это имеет место в



Р и с. 4. Корреляция между экспериментально измеренными вероятностью излучательного перехода $1/\tau$, энергией максимума полосы люминесценции E и константами спин-орбитального взаимодействия ξ в ряду Si_2^0 -, Ge_2^0 - и Sn_2^0 -центров (см. формулу 10).

случае Si_2^0 -, Ge_2^0 - и Sn_2^0 -центров, то можно предположить, что коэффициенты разложения $C_{\alpha\mu N}$ и матричный элемент синглетного перехода \bar{M}_{op} в этом ряду остаются приблизительно постоянными. Возмущающим синглетом S_p в нашем случае, вероятно, является S_2 , так как смешивание S_1 и T_1 в группе симметрии C_{2v} запрещено. Разницу энергий $E(S_p) - E(T_1)$ можно оценить по разнице энергий максимумов полос поглощения $S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow T_1$. Для Si_2^0 и Ge_2^0 она равна $\sim 3,6$ и $\sim 3,2$ эВ. Будем полагать, что $E(S_p) - E(T_1) = \text{const}$. Тогда

$$1/\tau \sim E^3 \xi^2. \quad (10)$$

В качестве ξ можно брать ξ p-электрона в np^2 конфигурации атомов Si, Ge и Sn (17,6; 109,1; и 260 мэВ соответственно [4]), а в качестве E — энергию максимума полосы $T_1 \rightarrow S_0$.

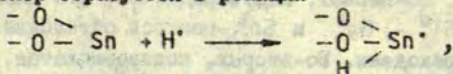
τ для Si_2^0 , Ge_2^0 и Sn_2^0 -центров равно 10,2 мс, 109 мкс и 10 мкс соответственно. Зависимость $\ln(1/\tau)$ от $\ln(E^3\xi^2)$ приведена на рис.4. Коэффициент наклона прямой равен 1,14, т.е. экспериментально наблюдаемая зависимость близка к линейной в хорошем соответствии с уравнением (10).

Полученный результат позволяет сделать несколько твердых заключений. Во-первых, подтверждается, что длинноволновые полосы ФЛ Si_2^0 , Ge_2^0 и Sn_2^0 -центров обусловлены триплет-синглетными переходами. Во-вторых, подтверждается, что все три упомянутых центра имеют аналогичную структуру и образуют изоэлектронный ряд.

Изложенное заставляет пересмотреть известную модель "кислородных вакансий", предложенную ранее [3] для объяснения рассмотренных примесных и собственных полос ФЛ. Наличие двух типов полос ФЛ для каждой примеси по этой модели обусловлено существованием вакансий различного типа и локализацией возбуждения в одной или другой половине околопримесной вакансии. Для объяснения наличия двух полос возбуждения для длинноволновой полосы ФЛ в работе [3] постулируется некоторый переход электрона с одной стороны вакансии на другую. Однако из изложенного ясно, что присутствие двух полос ФЛ для каждой примеси объясняется просто обменным расщеплением. В частном случае примеси Sn в модели "кислородных вакансий" полоса возбуждения при 3,75 эВ приписывается вакансии кислорода между двумя атомами Sn (обознач. $\equiv \text{Sn Sn} \equiv$), а полоса при 4,8 эВ - вакансии типа $\equiv \text{Sn Si} \equiv$. Если бы это имело место, то ввиду большого различия в константах спин-орбитальной связи Si и Sn кинетика затухания для центра $\equiv \text{Sn Si} \equiv$ должна была бы быть примерно в 4 раза более медленной, чем для центра $\equiv \text{Sn Sn} \equiv$ (см. формулу (8), суммирование по двум ядрам). Однако кинетика затухания при возбуждении в обеих полосах практически идентична (см. рис.3). Аналогичное про-

тиворечие между моделью "вакансий кислорода" [3] и экспериментом наблюдается и в случае примеси германия.

В реакции Sn_2^0 -центра с атомарным водородом образуется парамагнитный так называемый Н(III)-центр, дающий дублет в спектре ЭПР со сверхтонким расщеплением 15 мТл [3,6]. Н(III)-центр является изоэлектронным аналогом известных Н(I)- и Н(II)-центров, имеющих структуру $\begin{matrix} -\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix} \text{Si}^{\cdot}$ и $\begin{matrix} -\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix} \text{Ge}^{\cdot}$ [7]. По аналогии с Н(I)- и Н(II)-центрами можно предположить, что Н(III)-центр образуется в реакции



т.е. Н(III)-центр соответствует E' -центру на олове, у которого один лигандный атом кислорода заменен на атом водорода. Увеличение константы расщепления в ряду Н(I), Н(II), Н(III) (7,4; 11,9 и 15 мТл) указывает на ослабление связи с водородом в рассматриваемом ряду. Эта закономерность соответствует наблюдаемому в эксперименте уменьшению термической стабильности [6,7] в ряду Н-центров.

Таким образом, данные ЭПР также согласуются с данными в предложенной здесь модели Sn_2^0 -центра.

Автор благодарит А.В.Шендрика за предоставление образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Skuja L.N., Streletsky A.N., Pakovich A.B. A New Intrinsic Defect in Amorphous SiO_2 ; Twofold Coordinated Silicon // Solid State Commun. - 1984. - № Vol.50, N 12. - P.1069-1072.
2. Skuja L.N., Trukhin A.N., Plaudis A.E. Luminescence in Germanium-Doped Glassy SiO_2 // Phys.stat. solidi, a, - 1984. - Vol.84, N 2. - P.1153-1157.
3. Амосов А.В. Кислородные вакансии в сетке кварцевого стекла и их спектроскопические проявления // Стеклообразное состояние. - Л., 1983. - С.155-159.

4. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. - М., 1972. - 448 с.

5. Гурьянов А.Н., Гусовский Д.Д., Дианов Е.М., Машинский В.М., Неуструев В.Б., Хопин В.Ф. Параметры люминесценции в кварцевом стекле с добавкой двуокиси германия // Докл. АН СССР. - 1982. - Т.264, № 1. - С.90-93.

6. Шендрик А.В. Структура водородных парамагнитных центров в стеклообразном кремнеземе по данным ЭПР // Оптические и спектральные свойства стекол: Тез.докл. У1 симпозиума. - Рига, 1986. - С.189-190.

7. Radtsig V.A., Bobyshev A.A. Twofold Coordinated Si and Ge Atoms and "Hydrogen" Paramagnetic Centers in Amorphous SiO₂ and GeO₂ // Phys.status solidi, b. - 1986. - Vol.133, N 2. - P.621-627.

Статья поступила 2 июня 1987 года.

УДК 546.34.226:541.124.128

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ И ПРОДУКТЫ РАДИОЛИЗА
В КЕРАМИКЕ ОРТОСИЛИКАТА ЛИТИЯ

Д.Е.Тиликс, Т.И.Горбовицкая, Г.К.Кизане, Д.Д.Тиликс,
Я.А.Малнач*, В.Я.Грабовскис**

Химический факультет ЛГУ им. Петра Стучки

* Институт физики АН Латвийской ССР

** НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Радиационные дефекты (РД) и продукты радиолитза (ПР) в неорганических керамических материалах исследованы меньше, чем в кристаллическом и стеклообразном состояниях тех же соединений. Причиной этого является как меняющийся состав и структура спеченной керамики, представляющей смесь микрокристаллитов и стеклообразной фазы, так и трудность применения

традиционных методов исследования РД (напр., абсорбционной спектроскопии). С другой стороны, вопросы радиационной стойкости керамики приобретают все большее значение [1]. Прогнозирование эксплуатационных свойств таких материалов требует знания механизмов протекающих в них сложных радиационно-химических процессов, что, в свою очередь, связано с применением комплекса методов качественного и количественного определения всего спектра РД и ПР в таких материалах.

В данной работе на примере керамики из ортосиликата лития сделана попытка связать результаты исследования РД и ПР, полученные различными методами - оптическими (термостимулированная люминесценция (ТСЛ), радиолуминесценция (РЛ), фотолуминесценция (ФЛ), методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и химическими методами. При этом необходимо отметить, что оптические методы и ЭПР позволяют однозначно определить ряд РД в неизменной матрице, а химические методы основаны на разрушении матрицы (растворении) и переводе РД и ПР в химически активные частицы, отличающиеся по своим окислительно-восстановительным свойствам. Следует отметить, что при использовании химического метода некоторые различающиеся по структуре и составу РД и ПР при растворении образуют одинаковые химически активные частицы, что вызывает необходимость объединения этих РД и ПР в группы с одинаковыми окислительно-восстановительными свойствами. Но даже такой групповой анализ позволяет следить за кинетикой и механизмом образования РД и ПР.

Методика работы

Для приготовления керамики использовались исходные поликристаллические порошки Li_4SiO_4 и Li_2SiO_3 марки х.ч., из которых спрессовывались таблетки (10x5 мм) и спекались при 1223 К в течение 1-2 часов. Стеклообразные материалы готовились путем расплавления шихты из SiO_2 и Li_2CO_3 соответствующих составов при 1673 К, варки массы в течение часа и быстрого охлаждения разлитой массы. Химический состав (содержание лития, кремния) контролировался по методи-

кам, описанным в работе [2]; фазовый состав определялся рентгеноструктурным анализом. Примеси в готовых материалах не превышали 10^{-4} мас. % (напр., железо - $3 \cdot 10^{-5}$, алюминий - $1 \cdot 10^{-4}$ мас. % и т.д.). РД и ПР создавались облучением образцов быстрыми электронами и гамма-излучением (температура облучения не выше 310 К, доза поглощения до 20 МГр).

Оптические исследования облученных и необлученных образцов (в основном стеклообразных) включали измерение и анализ спектров УФ-поглощения, ТСЛ, РЛ и ФЛ стандартными методами. Спектры люминесценции измерялись при помощи монохроматора МДР-2 и ФЭУ-106. Возбуждение РЛ осуществлялось излучением рентгеновской лампы с вольфрамовым анодом (ток 10 мА, напряжение 60 кВ). Селективное возбуждение ФЛ проводилось лампой ДДС-400. Спектры ЭПР порошкообразных образцов регистрировались на установке РЭ-1306 трехсантиметрового диапазона. В качестве эталона для определения концентрации парамагнитных РД использовался образец MgO с известной концентрацией примесных ионов Mn^{2+} . Для расчета g-факторов пользовались известными значениями g для третьей и четвертой линий Mn^{2+} в MgO ($g = 2,0301$ и $1,981$ соответственно) и расщеплением между ними ($H = 8,68$ мГл).

Определение РД и ПР химическими методами проводилось по конечным продуктам реакций химически активных частиц - гидратированных РД и ПР - с соответствующими акцепторами после растворения образцов [3]. Продукты реакций в основном измерялись газохроматографически - H_2 (электронные РД и ПР) и O (дырочные РД и ПР) и спектрофотометрически - Fe^{3+} и I_3^- (дырочные РД и ПР). В качестве селективных растворителей использовались:

- 1) 0,4 М $H_2SO_4 + 2M C_2H_5OH$;
- 2) 0,4 М $H_2SO_4 + 1$ М $NaNO_3$ - для разделения одно- и многоэлектронных РД и коллоидального лития;
- 3) 0,1 М $NaOH + 1$ М $KCNS$ - для определения элементарного кремния;
- 4) 0,4 М $H_2SO_4 + 0,5$ М $K_4[Fe(CN)_6]$;

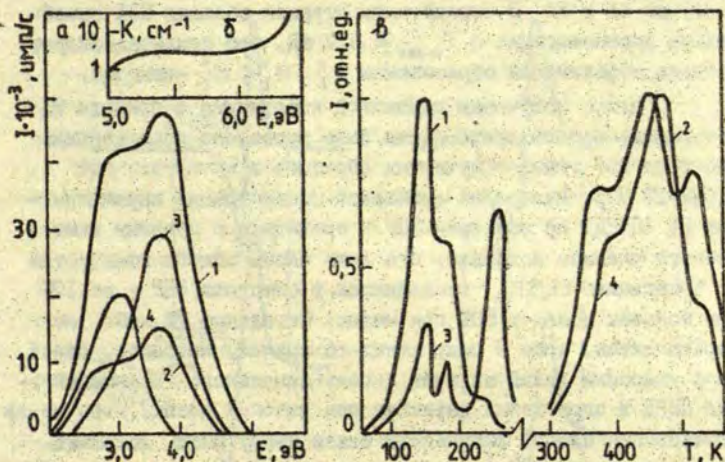
* М - молярная концентрация растворов, моль/л.

- 5) 0,4 М H_2SO_4 + 0,5 М $CuSO_4$;
- 6) 0,4 М H_2SO_4 + 0,5 М $K_2Cr_2O_7$;
- 7) 0,4 М H_2SO_4 + 0,1 М $KMnO_4$ - для разделения отдельных видов дырочных РД и ПР ;
- 8) 0,2 М H_2SO_4 + 10^{-2} М $FeSO_4$;
- 9) 0,2 М H_2SO_4 + 0,6 М KI - для определения общего количества дырочных РД и ПР.

Чувствительность химических методик равнялась 10^{17} отдельных РД или ПР на 1 г образца (при максимальной навеске 50 мг и минимальной растворимости вещества 10^{-2} М), точность $\pm 10\%$.

Результаты и их обсуждение

Основной задачей оптических исследований стеклообразного ($2Li_2O \cdot 3SiO_2$) и кристаллического ($Li_2O \cdot SiO_2$) силиката лития было выяснение элементарных процессов образования и свойств локализованных электронных возбуждений и РД с последующим переносом этих процессов на промежуточное состояние - керамику. Согласно [4], в стеклообразных силикатах щелочных металлов воздействие квантов с энергией вблизи края фундаментального поглощения приводит к созданию локализованных электронных возбуждений (L-центров), которые могут релаксировать путем высвечивания или распада на дефекты (E_1^- и H_1^+ -центры). В стеклообразном силикате лития полоса фундаментального поглощения перекрывается с дополнительной полосой при 5,3 эВ, связанной с неравномерным распределением лития (рис.1, врезка) [4]. Возбуждение такого силиката энергией 6,0 и 5,3 эВ приводит к возникновению двух полос фотолуминесценции, отвечающих, возможно, двум центрам различной природы с $E_{макс} = 2,9$ эВ и $E_{макс} = 3,7$ эВ (см.рис.1, а). Луминесценцию с $E_{макс} = 2,9$ эВ, по аналогии с натриево-силикатными стеклами, можно отнести к свечению L-центров [4]. Возбуждение луминесценции с $E_{макс} = 3,7$ эВ происходит в основном светом 5,3 эВ и может быть связано с неравномерным распределением ионов лития (т.е. создание цен-



Р и с. 1. Оптические исследования силикатов лития:
 а - спектр люминесценции при 77 К (1 - РЛ кристаллического $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$; 2 - РЛ стеклообразного $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$; 3 - ФЛ стеклообразного $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ при возбуждении 5,3 эВ; 4 - ФЛ стеклообразного $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ при возбуждении 6,1 эВ; врезка - спектр поглощения стеклообразного $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ при 77 К;
 б - спектры ТСД (1, 2 - стеклообразный $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$; 3, 4 - кристаллический $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$).

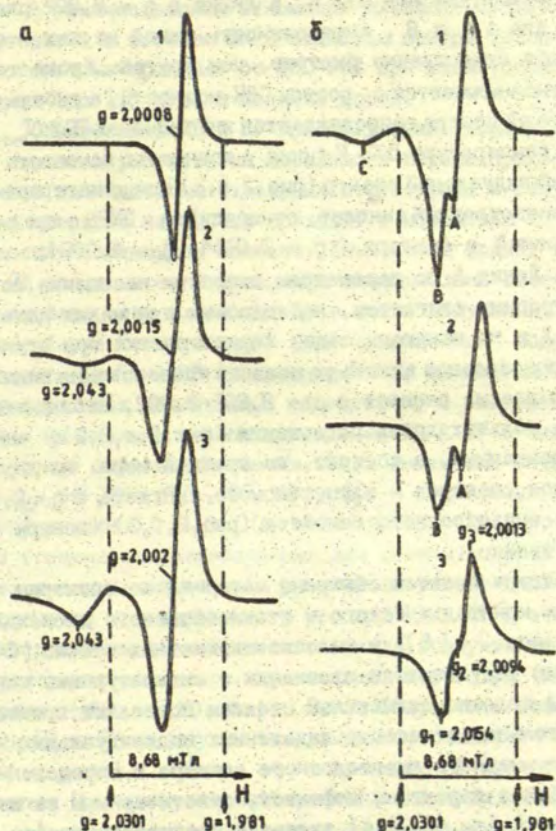
тров типа $^{\circ}\text{E}_2^-$, H_2N_3^- [4]). РЛ исследовалась и на стеклообразном, и на кристаллическом силикате лития. Поскольку спектры свечения обоих видов силикатов были одинаковы (рис. 1, а) и идентичны спектрам ФЛ, можно полагать, что радиационное создание дефектов как в стеклообразных, так и в кристаллических силикатах осуществляется через электронные возбуждения. Совпадение положения основных полос в спектрах ТСД стеклообразного и кристаллического силикатов лития (см. рис. 1, б) свидетельствует о наличии в них одинаковых типов дефектов. Спектральный состав люминесценции при этом такой же, как и

в случае ФЛ и РД. В высокотемпературной области ТСЛ преобладает люминесценция с $E_{\text{макс}} = 3,7$ эВ, что свидетельствует о более эффективном образовании E_2^- , N_2^+ , N_3^+ -центров.

С целью получения первичной информации о природе РД в керамике ортосиликата лития было проведено исследование спектров ЭПР гамма-облученных образцов в интервале доз 0,002-17 МГр. Измерение суммарной концентрации парамагнитных РД (ПМРД) по спектрам ЭПР и сравнение с данными химического анализа показало, что лишь часть общего количества РД в керамике Li_2SiO_4 проявляется в спектрах ЭПР - от 10% при больших дозах и 50% при малых. Остальные РД либо не парамагнитны, либо в силу каких-то причин, например, сильного уширения линий за счет диполь-дипольного взаимодействия ПМРД в агрегатных дефектах при высоких дозах, либо из-за образования слабой химической связи между ПМРД, локализованными в соседних узлах кристаллической решетки (напр., $Si^0 \dots Si [7]$), не дают спектров ЭПР. Спектры ЭПР гамма-облученного Li_2SiO_4 показаны на рис.2, а, б. При дозах облучения 0,002-0,01 МГр это изотропный синглет с $g = 2,0008 \pm 0,0004$ и шириной между точками максимального наклона $1,1 \pm 0,05$ мТл. С ростом дозы спектр уширяется и g -фактор несколько смещается в сторону больших значений (см. рис. 2, а, 2, 3). При высоких дозах облучения появляется также дополнительная низкополевая линия с $g = 2,043$. Подная концентрация ПМРД, рассчитанная по суммарным спектрам, достигает предельного значения уже при дозе облучения 0,5 МГр и составляет $(5-7) \cdot 10^{17}$ деф./г. Интервал термической стабильности ПМРД простирается до 623 К, однако уже при комнатной температуре в процесс хранения образцов наблюдалась медленная гибель ПМРД, ответственных за изотропный синглет.

В результате изучения термического отжига ПМРД и эффектов насыщения с ростом СВЧ-мощности в наблюдаемом при больших поглощенных дозах суммарном спектре ЭПР удалось выделить индивидуальные составляющие.

На рис.2 показано изменение спектра ЭПР образца, облученного дозой 1,5 МГр (см. рис.2, а, 3), в процессе термического отжига. По мере повышения температуры образца кон-



Р и с. 2. Спектры ЭПР гамма-облученного Li_2SiO_4 при комнатной температуре:

а - $D_{\text{погл}} = 0,002$ МГр (1), 0,2 МГр(2) и 1,5 МГр(3);

б - после последовательного термоотжига образца с $D_{\text{погл}} = 1,5$ МГр при 425 К (10 мин) (1), при 473 К (10 мин) (2), при 573 К (15 мин) (3).

центрация ПМРД уменьшается. При этом линия с $g = 2,043$ (С) полностью исчезает уже при 473 К, а линия с $g = 2,002$ расщепляется на две - А и В, интенсивность одной из них, а именно А, падает существенно быстрее, чем другой. Кроме того, линия А заметно насыщается с ростом СВЧ-мощности, а гибель соответствующего ей центра сопровождается интенсивной ТСЛ ($T_{\text{макс}} = 383$ К). При температуре 573 К линия А полностью исчезает. Оставшийся индивидуальный спектр (рис. 2, а, 3) можно интерпретировать как анизотропный синглет, относящийся к ПМРД с трехосной анизотропией g -фактора ($g_1 = 2,0154$; $g_2 = 2,0094$; $g_3 = 2,0013$). Линия А по параметрам скорости насыщения совпадает с изотропным синглетом, наблюдаемым при малых дозах (см. рис. 2, а, 1) и не меняющим своих характеристик при отжиге соответствующих образцов вплоть до полного исчезновения линии.

Таким образом, синглет с $g = 2,001-2,002$, наблюдаемый при средних и больших дозах поглощения (рис. 2, а, 2, 3), не является элементарным, а состоит, по крайней мере, из двух перекрывающихся спектров - элементарного синглета с $g = 2,008$ (рис. 2, а, 1) и анизотропного синглета (рис. 2, б, 3) (центры А и В, соответственно).

В литературе имеется обширный материал по спектрам ЭПР облученных кристаллического и стеклообразного диоксида кремния (см., напр., в [5]) и щелочно-силикатных стекол [6]. Полученные нами результаты в сравнении с литературными данными по SiO_2 и щелочно-силикатным стеклам позволяют провести предположительное отнесение выделенных индивидуальных составляющих суммарного высокодозного спектра к определенным ПМРД. Наиболее вероятным дефектом, ответственным за изотропный синглет А (см. рис. 2, б), является трехкоординированный атом кремния, т.е. центр типа $\equiv \text{Si}$, аналогичный Е-центру в диоксиде кремния [7]. Спектр В по форме и параметрам совпадает со спектром, отнесенным в облученном SiO_2 и в щелочно-силикатных стеклах к дырочному центру, связанному с немостиковым атомом кислорода (напр., [6-8]). Это РД типа $\equiv \text{Si}-\text{O}^0$, образующийся в результате ионизации силикат-иона. Линия С (см. рис. 2, б), вероятно, является частью хорошо изученного спектра частицы O^- (анизотропный синглет с аксиально-симметричным g -фактором: $g_1 = 2,03-2,05$, $g_2 = 2,01-2,001$ [9]).

В количественном отношении наиболее представительной компонентой в составе ПМРД являются центры трехкоординированного атома кремния: от 100-90% при малых дозах до 50% при средних (до 1,5 МГр) и больших дозах.

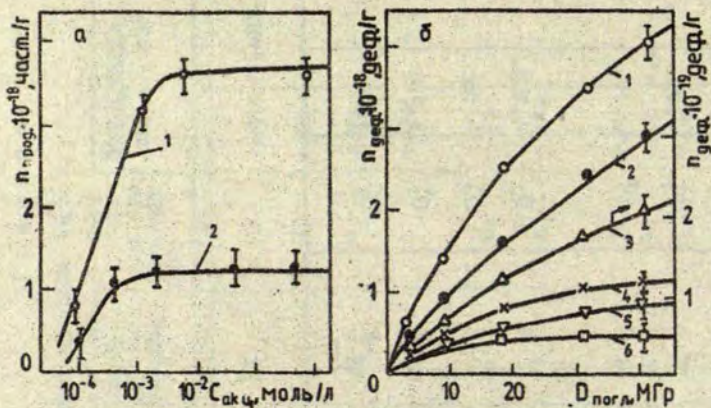
Образование РД и ПР при облучении твердых диэлектриков является результатом локального перераспределения электронной плотности на отдельных структурных и составных частях твердого тела, что приводит к изменению их окислительно-восстановительных свойств. Химический подход к определению РД заключается в сравнении окислительно-восстановительных свойств этих элементов до и после облучения. При растворении облученного твердого тела окислительно-восстановительные свойства РД и ПР проявляются в их взаимодействии с растворителем или селективным акцептором, в результате чего, исходя из анализа возможных моделей РД и ПР в силикатах лития, можно ожидать появления таких химически активных частиц, как e_{aq}^- , H^0 , OH , O_2^- , O^- , HO_2 , $O_2^{\cdot-}$ и стабильных продуктов трансформации H_2 , H_2O_2 , O_2 . Было последовательно использовано 9 специально разработанных для силиката лития систем растворитель - акцептор с различными редокс-свойствами [10]. Постоянство и селективность реакций РД и ПР в этих системах подтверждались независимостью выхода продукта реакций от концентрации акцептора, превышающей пороговую (напр., для системы $H_2SO_4 + FeSO_4$ на рис.3,а). Результаты такого разделения РД и ПР на группы в керамике ортосиликата лития показаны на рис.3,б. Видно, что в качестве ПР при облучении образуются O_2 , элементарный кремний, коллоидальный литий, а из РД - междоузельный атомарный кислород, дефекты с "перекисным мостиком", ион-радикалы $\equiv Si-O^0$, $\equiv Si^0$, $\equiv Si-O-O^0$ и др. На основе таких исследований составлен перечень возможных РД и ПР в силикатах лития, подлежащих анализу химическими методами и методом ЭПР (табл.)

Т а б л и ц а

Модели возможных РД и ПР в облученной керамике Li_2SiO_4

№ п.п.	Структурная формула	Обозначение РД	Химический состав	Окисл.-восст.эквивалент	Промеж. прод. при растворении	Метод опред.	
						хим.	ЭПР
1	2	3	4	5	6	7	8
	<u>I. Электронные РД</u>						
1.	$[\equiv\text{Si}^0]$	E_4	Элемент. кремний	+1	H^0	+, инд.	+, инд.
2.	$[\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv]$	Кислородная вакансия	Элемент. кремний	+2	H_2	+, гр.	-
3.	$[\equiv\text{Si}-\text{O}^-]\text{Li}_2$	E_2^-	Молекула лития	+2	H_2	+, гр.	-
4.	$[\text{Li}_1^0]$	Междоуз. атом лития	Атомарный литий	+1		+, инд.	-
	<u>II. Электронные ПР</u>						
5.	$[\text{Li}_n]$	Коллоидальн. литий	Металлич. литий	+1	H_2	+, гр.	-
6.	$[\text{Si}_n^0]$	Коллоидальн. кремний	Свободный кремний	+4	H_2	+, инд.	-
	<u>III. Дырочные РД</u>						
7.	$[\equiv\text{Si}-\text{O}^0-\text{Si}\equiv]$	H_1^+	Ион-радикал	-1	OH^0	+, гр.	-
8.	$[\equiv\text{Si}-\text{O}^0]$	$\text{H}_{\text{C}_1}(\text{H}_2^+)$	Ион-радикал	-1	OH^0	+, гр.	+, инд.
9.	$[\text{O}_1]$	Междоуз. атом кислорода	Атомарный кислород	-2	H_2O_2	+, гр.	-
10.	$[\text{O}^0-\text{Li}]$	-	Ион-радикал	-1	OH^0	+, гр.	-

1	2	3	4	5	6	7	8
01.	[≡Si-O-O ⁰]		Перокс. радикал	-3	O ₂ ⁻	+, гр.	-
I2.	[O ⁰ -O-Li]		Перокс. радикал	-3	O ₂ ⁼	+, гр.	-
<u>IV. Дырочные ПР</u>							
I3.	[O ₂]	Междоуз. газ	Молекул. кислород	-4	O ₂	+, инд.	-
I4.	[≡Si-O-O-Si≡]	Пероксидн. мостик	Перекисл. анион	-2	O ₂ ⁼	+, гр.	-
I5.	[≡Si-O-O-Li]	Пероксидн. мостик	Перекисл. анион	-2	O ₂ ⁼	+, гр.	-
I6.	Li ₂ O ₂	-	Перекись лития	-2	O ₂ ⁼	+, гр.	-



Р и с. 3. Химический анализ гамма-облученного Li_4SiO_4 :
 а - зависимость выхода Fe^{3+} при определении дырочных РД и ПР от концентрации акцептора - Fe^{2+} (1-я доза 5 МГр; 2-я - 1 МГр); б - количество различных групп РД и ПР от дозы облучения (1 - $\text{O}^{\text{раг}}$, 2 - O^- , 3 - общее количество электронных РД и ПР; 4 - O_2^- , 5 - $\text{O}_2^=$ и O_1 ; 6 - Si^0).

Выводы

1. Идентичность спектрального состава фото-, рентгено- и термостимулированной люминесценции стеклообразных кристаллических и керамических силикатов лития свидетельствует об одинаковой природе радиационных дефектов, образование которых возможно в результате распада высокоэнергетических электронных возбуждений с последующими ионными перемещениями.

2. Наиболее вероятным механизмом образования продуктов радиолитиза в силикатах лития является агрегатизация первичных радиационных дефектов.

3. Применение в комплексе химических методов и методов ЭПР позволяет идентифицировать в силикатах лития 2 вида электронных РД (Li^0 , $\equiv\text{Si}^0$), 2 вида дырочных РД ($\equiv\text{Si}-\text{O}^0$,

$\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}^0$), 2 вида электронных ПР (коллоидальный литий, элементарный кремний), 2 вида дырочных ПР (кислород, перекисные соединения).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кадомцев Б.Б., Пустиневич В.И. Международный токамак - реактор ИНТОР, фаза I. // Атомная энергия. - 1983. - Вып.2. - С.83-98.
2. Шарло Г. Методы аналитической химии. - М., 1965. - 980 с.
3. Бугаенко Л.Т., Тиликс Д.Е., Шварц К.К. Возможность изучения электронных и дырочных продуктов радиолиза щелочно-галогидных кристаллов методом растворения // Радиационная физика.-Рига, 1973. - Вып.7. - С.197-225.
4. 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, N 1. - P.155-162.
5. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . - Рига, 1985. - 244 с.
6. Griscom D.L. Defects in Amorphous Insulators // J. Non-Cryst.Solids. - 1978. - Vol.31, N 2. - P.241-266.
7. Скуя Л.Н., Стрелецкий А.Н. Корреляция свойств объемных и поверхностных дефектов стеклообразного диоксида кремния // Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук. - 1985. - № 4. - С.47-56.
8. Силинь А.Р., Скуя Л.Н., Шендрик А.В. Радиационные собственные дефекты в стеклообразном кремнеземе: немостиковый кислород // Физ.и хим.стекла. - 1978. - Т.4. - С.406-410.
9. Эльвих Л.П., Горбовицкая Т.И., Бугаенко Л.Т., Тиликс Д.Е. Радикальные продукты γ -радиолиза нитрата бария при комнатной температуре // Химия высоких энергий. - 1977. - Т.11, № 5. - С.313-316.
10. Тиликс Д.Е., Кизане Г.К., Малнач Я.А., Лея Г.В. Определение радиационных дефектов в силикатах лития химическими методами // Тез.докл. IУ Всесоюз.совеш.по гетерогенным процессам в радиационной химии. - Кемерово, 1986. - С.30-36.

Статья поступила 28 июня 1987 года.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДОЛМИНЕСЦЕНЦИИ ТОНКИХ СЛОЕВ ОКСИНИТРИДА КРЕМНИЯ

Ю.Г.Шавалгин, Ю.И.Чихал

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

Возросший интерес к тонким слоям оксинитрида кремния обусловлен их все более широким применением в микроэлектронике и интегральной оптике [1,2].

Оксинитрид кремния $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$ имеет промежуточный состав между диоксидом кремния SiO_2 и нитридом кремния Si_3N_4 . В настоящее время принято считать, что оксинитрид кремния состоит из тетраэдров SiN_zO_u , где $z+u=4$, а не является смесью кластеров SiO_2 и Si_3N_4 [2,3]. Из этого следует, что, изменяя содержание кислорода в пленках, можно в широких пределах менять оптические, электрические и другие свойства $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$.

Однако модельные представления о локальных состояниях в запрещенной зоне аморфного нитрида кремния $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, обусловленных дефектами в этом материале, часто носят противоречивый характер [4,5], а для оксинитрида кремния, практически, не развиты.

Целью нашей работы являлось исследование катодолюминесценции (КЛ) оксинитрида кремния и механизмов, обуславливающих ее особенности.

Образцы и методика исследований

Исследуемые слои оксинитрида кремния были получены методом плазмохимического осаждения, описанным в [1].

Для осаждения слоев α - Si_3N_4 использовалась смесь SiH_4 и NH_3 , для α - SiN_xO_y - SiH_4 : NH_3 : NO . Характеристики исследуемых образцов приведены в таблице. С использованием измеренного эллипсометрически коэффициента преломления n и данных, приведенных в [1], определен состав слоев.

Т а б л и ц а

Состав слоев оксинитрида кремния

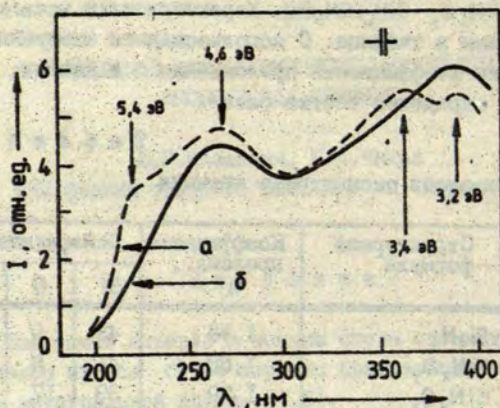
Образец	Структурная формула	Коэффициент преломл., n	Содержание, ат.%		
			Si	O	N
1	Si_3N_4	1,98	43	0	57
2	SiN_xO_y	1,88	41	8	51
3	SiN_xO_y	1,79	39	17	44
4	SiN_xO_y	1,66	37	32	31

Толщина исследуемых образцов составляла 2600-2900 нм. Спектры КЛ измеряли с помощью монохроматора МДР-23. Источником возбуждения служила электронная пушка. Регистрацию люминесценции производили фотоэлектронным умножителем ФЭУ-39А. Кинетику затухания КЛ измеряли аналогично методике, описанной в [6]. Режим измерения спектров КЛ: энергия возбуждающего пучка электронов 2,5 кэВ, ток на образец 30 μA .

Результаты и их обсуждение

Спектр КЛ α - SiN_xO_y (содержание кислорода 8 ат.%) в области 190-430 нм имеет сложный вид и состоит из полос с максимумами при 230 нм (5,4 эВ), 270 нм (4,6 эВ), 365 нм (3,4 эВ), 390 нм (3,2 эВ) (см. рис. 1, а).

Для α - Si_3N_4 , как видно из рис. 1, б, наблюдаются полосы КЛ с максимумами при 270 нм (4,6 эВ) и при 390 нм (3,2 эВ).



Р и с. 1. Спектры КЛ.

а - $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$; б - $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Полосу КЛ при 4,6 эВ в $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$ и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, используя ранее предложенную модель глубоких центров в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [7], сопоставим с внутрицентровыми переходами в дефекте $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ между b^* -антисвязывающими и b -связывающими орбиталями этого дефекта, которые, возможно, отвечают за наличие хвостов зон проводимости и валентной зоны в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Нами проведены кинетические исследования этой полосы. Кинетика полосы КЛ при 4,6 эВ в $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$ при возбуждении короткими (10^{-7} с) импульсами пучка электронов с энергией 2,5 кэВ носит экспоненциальный характер с постоянной времени затухания $\tau = 2,6 \cdot 10^{-7}$ с. Силу осциллятора этого перехода оценивали, комбинируя выражения [8]:

$$\tau = \frac{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3}{e^2 \omega^3 |D|^2},$$

$$f = (2m\omega / 3\hbar) |D|^2,$$

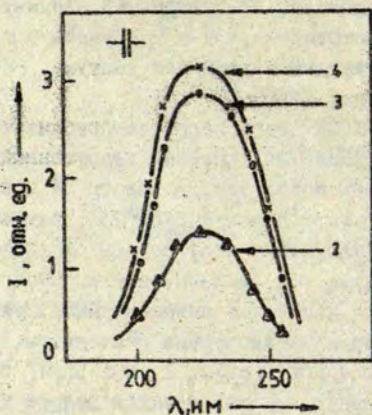
где f - сила осциллятора, D - матричный элемент электрического перехода с частотой ω , m и e - масса и заряд электрона, ϵ_0 - диэлектрическая постоянная вакуума, c - скорость света, \hbar - постоянная Планка.

Сила осциллятора этого перехода приблизительно равна $4,5 \cdot 10^{-3}$, что указывает на частично запрещенный его характер.

Подтверждением соответствия полосы КЛ при 4,6 эВ внутривалентным переходам в дефекте $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ служат экспоненциальный характер затухания этой полосы и независимость положения максимума от ширины запрещенной зоны $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$, которая, как будет показано ниже, увеличивается с увеличением содержания кислорода в слоях.

Помимо наблюдаемой в $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$ и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ полосы КЛ при 4,6 эВ, в обоих материалах наблюдается полоса при 3,2 эВ, которая, согласно работе [7], в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ также связана с дефектом $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$. Таким образом, все вышеизложенное доказывает существование в тонких слоях $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$ характерного для $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [4,5,7] и, возможно, отвечающего в этом материале за эффект памяти дефекта $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$.

При переходе от $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ к $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$ и по мере увеличения содержания кислорода в слоях заметно повышается интенсивность КЛ этих слоев в области 200-250 нм. Как известно [9], по мере обогащения $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$ кислородом наблюдается увеличение оптической ширины запрещенной зоны $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$, объясняемой тем, что состояния, генетически связанные с $2p$ -орбиталями N, формирующими края зон в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, отодвигаются от краев зон в направлении разрешенных зон. Таким образом, можно было предположить, что увеличение интенсивности КЛ $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$ в этом районе связано с "краевой" люминесценцией, максимум которой должен сдвигаться в сторону больших энергий, но при обработке наблюдаемых спектров КЛ $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$ мы получаем полосу с максимумом при 230 нм (5,4 эВ), положение которого не зависит от содержания кислорода в слоях, а интенсивность растет с ростом содержания кислорода (см. рис.2). Окончательный вывод о природе этой полосы КЛ в слоях $\alpha\text{-SiN}_x\text{O}_y$ сделать затруднительно, однако она, возможно, генетически связана с кислородом.



Р и с. 2. Полоса КД α - SiN_xO_y при 5,4 эВ. Содержание кислорода, ат. %:
 2 - 8; 3 - 17; 4 - 32. (Образец 1 кислорода не имеет.)

В спектре КД, показанном на рис. 1, кривая а, наблюдается полоса с максимумом при 365 нм (3,4 эВ). При обогащении слоев кислородом максимум этой полосы сдвигается в коротковолновую сторону: для образца 3 максимум имеет место при 355 нм (3,5 эВ), а для образца 4 - при 340 нм (3,65 эВ). Сдвиг этой полосы коррелирует с увеличением ширины запрещенной зоны α - SiN_xO_y . По мере обогащения слоев кислородом ширина запрещенной зоны составляет для образцов 2 - 5,0; 3 - 5,4; 4 - 5,9 эВ (определена с использованием измеренного коэффициента преломления и данных [1]). Возможно, эта полоса обусловлена рекомбинацией локализованных электронов на дефекте $\equiv\text{Si}^*$, который, согласно расчетам [10], лежит на 1,7 эВ ниже дна зоны проводимости в α - Si_3N_4 , со свободными дырками. Наблюдаемый сдвиг полосы подтверждает участие свободных носителей в этом переходе.

З а к л ю ч е н и е

1. Исследована катодоллюминесценция α - SiN_xO_y в области 190-430 нм.

2. Предполагается, что σ^* -антисвязывающая и σ -связывающая орбитали дефекта $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ лежат в запрещенной зоне α - SiN_xO_y . Расстояния между σ^* -орбиталью и дном зоны проводимости, а также между σ -орбиталью и потолком валентной зоны растут по мере увеличения содержания кислорода. Предполагается, что плотность состояний в α - SiN_xO_y , обусловленных σ^* - и σ -орбиталями дефекта $\equiv\text{Si-Si}\equiv$, мало отличается от плотности соответствующих состояний в хвостах зон α - Si_3N_4 .

3. Предложены модели, объясняющие наличие ряда полос в спектрах КЛ α - SiN_xO_y .

Авторы благодарят А.Р.Силина за полезные замечания при обсуждении результатов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Белый В.И., Васильева Д.Л., Гриценко В.А. и др. Нитрид кремния в электронике. - Новосибирск, 1982. - 200 с.

2. Eidelman F.L., Latuta V.Z. et. al. The Structure of Si_3N_4 II // *Phys.status solidi*, a. - 1978. - Vol.50. - P.573-579.

3. Пундур П.А., Шавалгин Д.Г. О структуре аморфных пленок оксинитрида кремния по данным люминесценции // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. - 1985. - № 2. - С.58-61.

4. Агафонов А.И., Долгов М.В. и др. Фотоллюминесценция аморфного нитрида кремния // Письма в ЖТФ. - 1986. - Вып.12, № 1. - С.10-15.

5. Пундур П.А., Шавалгин Д.Г., Пундур П.А. Катодоллюминесценция аморфного нитрида кремния // Физ. твердого тела. - 1983. - Т.25, с. вып.5. - С.1562.

6. Jansons J.L., Rachko Z.A. Nature of Impurity Induced UV Luminescence of MgO Crystals // *Phys.status solidi*, a. - 1979. - Vol.53. - P.121-126.

7. Fundur P.A., Shavalgin J.G., Gritsenko V.A. On the Nature of Deep Centers Responsible for the Memory Effect and a-SiN_x Luminescence, where $x \approx 4/3$ // Phys.status solidi, a. - 1986. - Vol.94, N 2. - P.107-112.

8. Лоудон Р. Квантовая теория света. - М., 1976. - 488 с.

9. Брытов И.А., Гриценко В.А. и др. Электронная структура нитрида кремния переменного состава // Нитриды: методы получения, свойства и области применения: Тез.докл.5-го Всесоюзного семинара. - Рига, 1984. - С.49-50.

10. Robertson J., Powell M.I. Gap States in Silicon Nitride // Appl.Phys.Lett. - 1984. - Vol.44, N 4. - P.415-417.

Статья поступила 29 мая 1987 года.

УДК 543.53

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПАРАМАГНИТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ

А.В.Шендрик

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Тепловая история кварцевых стекол, наплавленных электротермическим способом, в значительной степени определяет многие их важнейшие эксплуатационные характеристики, в том числе вязкость [1] и потемнение в процессе термической обработки [2]. В работе [3] установлено, что после наплавления особо чистого диоксида кремния в графитовом тигле в стекле наряду с окрашиванием наблюдается парамагнитное поглощение. Спектр ЭПР представляет широкую линию, появление которой обусловлено образованием кислородных парамагнитных центров типа O_2^- . Образование кислородных центров отражает тот факт, что при наплавлении кварцевого стекла происходит термическая диссоциация диоксида кремния и общее содержание кислорода, увязанного в сетке кварцевого стекла, становится меньше сте-

хиометрического. Чтобы подчеркнуть это, формулу для кварцевых стекол, синтезированных в сильно восстановительных условиях, записывают в виде SiO_{2-x} , где x порядка 10^{-3} мол. % [4].

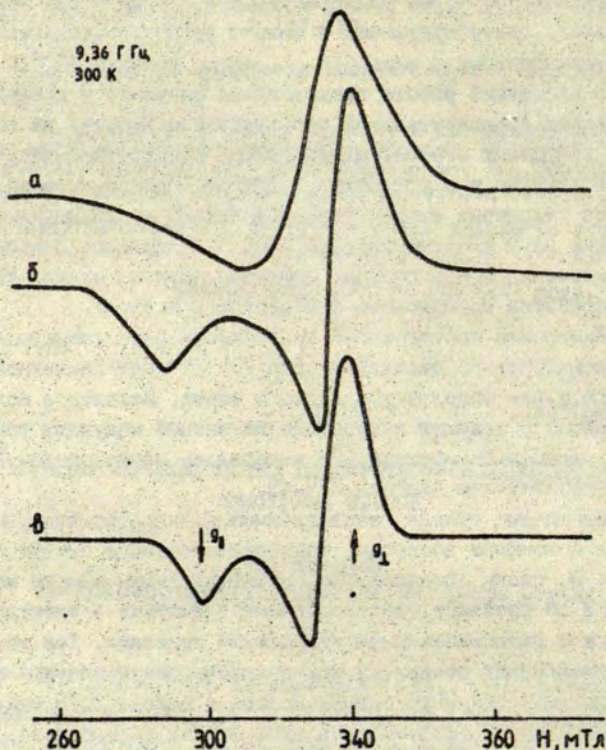
В настоящей работе предлагаются результаты исследования влияния предварительной термической обработки на спектры ЭПР кварцевых стекол, наплавленных электротермическим способом в вакууме и в атмосфере водорода. Изотермический отжиг образцов кварцевых стекол размером $2 \times 2 \times 20$ мм проводился в силитовой печи при температуре 1200°C в течение 8 часов. Для исключения поверхностных эффектов образцы стекол после термообработки промывались в плавиковой кислоте.

Измерение спектров ЭПР проводилось радиоспектрометром трехсантиметрового диапазона типа РЭ-1307 при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Магнитное поле калибровалось с помощью измерителя магнитной индукции типа Ш 1-9, частота генератора СВЧ измерялась частотомером ЧЗ-54 с преобразователем частоты ЯЗЧ-43.

Кварцевые стекла, наплавленные электротермическим способом в атмосфере водорода, представляют собой особую группу стекол. По своим спектральным характеристикам они во многом сходны и со стеклами, наплавленными в вакууме в электрических печах, и с газоплавленными кварцевыми стеклами. Так же, как у газоплавленных стекол, у них в инфракрасном спектре поглощения наблюдается интенсивная полоса в районе $2,73$ мкм. Однако характерной особенностью этих стекол является то, что в процессе термообработки на воздухе при температурах выше 1100°C указанная полоса поглощения может быть удалена полностью [5].

Проведенные исследования показали, что наиболее интенсивное разрушение полосы в районе $2,73$ мкм происходит при температурах отжига $1100-1200^\circ\text{C}$. Изотермический отжиг исследованных образцов проводился при этих температурах в течение шести часов.

Исходные образцы исследованных кварцевых стекол парамагнитных центров не содержат. В спектрах ЭПР термообработанных образцов регистрируются сигналы парамагнитного поглощения. На рисунке представлены спектра ЭПР термообработанных



Р и с. Спектры ЭПР образцов кварцевого стекла, наплав-
ленных электротермическим способом при различных давлениях
водорода.

а - 400-700 Па; б - 5,0 кПа; в - в вакууме. Спектры а
и б получены после термообработки на воздухе при 1200 °С в
течение 8 часов. Спектр в получен после термообработки на
воздухе при 1200 °С в течение 24 часов.

ных образцов, наплавленных в вакууме и при различных давлениях водорода. Интенсивность сигналов ЭПР в процессе термообработки растет, достигая максимума при полном разрушении полосы поглощения в районе 2,73 мкм, которая связана с наличием в кварцевых стеклах гидроксильных групп. На некоторых образцах исследованных кварцевых стекол концентрация термически индуцированных парамагнитных центров достигает $10^{18}-10^{19}$ см⁻³.

В образцах кварцевых стекол, наплавленных при невысоких давлениях водорода (400-700 Па), после термообработки в спектрах ЭПР наблюдается сигнал парамагнитного поглощения со слабо выраженной аксиальной анизотропией и $g_{cp} = 2,067$ (см.рис., спектр а), а в образцах, наплавленных при давлении водорода 5,0 кПа и выше, после термообработки в спектрах ЭПР регистрируется сигнал с хорошо выраженной аксиальной анизотропией и с $g_{||} = 2,31$ и $g_{\perp} = 1,95$ (см.рис., спектр б). Близкий по форме спектр ЭПР можно получить после термообработки кварцевых стекол, наплавленных электротермическим способом в вакууме. После изотермической выдержки при температуре 1200 °С в течение 20-30 часов у таких стекол наблюдается слабое желто-коричневое окрашивание и в спектре ЭПР регистрируется аксиально-симметричный сигнал с $g_{||} = 2,24$ и $g_{\perp} = 1,97$ (см.рис., спектр в).

При облучении термообработанных образцов гамма-источником Co^{60} при комнатной температуре сигналы в спектрах ЭПР, приведенных на рисунке, ведут себя совершенно по-разному. После интегральной дозы 10^8 Р сигнал в спектре ЭПР, приведенном на рисунке (спектр а), исчезает полностью, интенсивность сигнала в спектре б практически не меняется, а интенсивность сигнала в спектре в падает примерно на порядок. После гамма-облучения термообработанных стекол наряду с сигналами в спектрах, приведенных на рисунке, в спектрах ЭПР регистрируются обычные для кварцевых стекол радиационные парамагнитные центры [5].

Все сигналы в спектрах ЭПР, приведенных на рисунке, исчезают из спектров после термической обработки образцов в водороде. При этом наблюдается частичное восстановление интенсивности полосы поглощения в районе 2,73 мкм. При последующей термообработке эту полосу можно вновь убрать.

Полученные нами экспериментальные данные показывают, что в результате термообработки кварцевых стекол, наплавленных электротермическим методом в вакууме и в атмосфере водорода, в них образуются парамагнитные центры. Концентрация центров и форма спектров ЭПР зависят как от температуры, при которой производится изотермическая выдержка, так и от давления водорода при синтезе стекол. Анализ экспериментальных данных по исследованию кислородных парамагнитных центров в различных матрицах [6] показывает, что наблюдаемые в термообработанных кварцевых стеклах парамагнитные центры обусловлены кислородом. В стеклах, наплавленных при различных давлениях водорода, в процессе термообработки образуются ионы O_2^- . Аналогичные сигналы ионов O_2^- необлученных образцов кварцевых стекол были зарегистрированы в спектрах ЭПР авторами работы [3].

Для парамагнитных центров кислорода, регистрируемых методом ЭПР, в различных неорганических матрицах компоненты g_{xx} и g_{yy} обычно мало отличаются. Небольшое отклонение g_{\perp} от чисто спинового значения обусловлено неполным погашением орбитального момента. Положительное отклонение g_{\parallel} от чисто спинового значения определяется степенью локализации неспаренного электрона на разрыхляющем π^* -уровне атома кислорода [6].

Образование в процессе термообработки кислородных парамагнитных центров можно представить как результат разрушения гидроксильных групп. Действительно, большая энергия активации диффузии атома кислорода в кварцевом стекле (в интервале температур 925-1225 °С - 71,2 ккал/моль [7]) по сравнению с энергиями активации диффузии молекулярного водорода (в интервале температур 600-1000 °С - 15,8 ккал/моль [4]) или гидроксильной группы OH (в интервале температур

700-1200 °C - 17,3 ккал/моль [8]) способствует тому, что избыточные атомы кислорода в процессе термообработки не успевают выйти из объема стекла. Этот механизм качественно объясняет образование кислородных центров в процессе термической обработки кварцевых стекол, наплавленных в сильно восстановительных условиях. Частичное восстановление интенсивности полосы поглощения в районе 2,73 мкм свидетельствует о том, что часть гидроксильных групп в процессе термообработки уходит из объема стекла.

Водород в сетке кварцевых стекол может находиться, по крайней мере, в трех различных формах: молекулярный водород, метастабильные и стабильные гидроксильные группы. Было показано [5], что стабильные гидроксильные группы не могут быть удалены из парофазных кварцевых стекол III типа даже после переплавления стекла в электрической печи в вакууме при температуре 1800 °C. В то же время метастабильные группы удаляются из объема стекла уже в процессе изотермической выдержки образцов на воздухе при температурах выше 900 °C. Общая концентрация гидроксильных групп в различных кварцевых стеклах III типа может сильно меняться от образца к образцу, но концентрация метастабильных гидроксильных групп в них незначительна. В то же время в кварцевых стеклах, наплавленных электротермическим способом в атмосфере водорода, концентрация гидроксильных групп может быть близка к содержанию в парофазных кварцевых стеклах III типа, но в них практически все гидроксильные группы являются метастабильными. Газоплавленные кварцевые стекла II типа занимают промежуточное положение, поскольку при термообработке часть гидроксильных групп из них может быть удалена. В спектрах ЭИР таких стекол после термообработки наблюдаются сигналы, аналогичные приведенным на рисунке, но значительно меньшей интенсивности.

Различие в характере вхождения гидроксильных групп в сетку кварцевых стекол объясняется в работе [5] различной степенью проплавленности разных типов стекол. Однако учитывая экспериментальные данные, полученные нами, различие в характере вхождения гидроксильных групп можно объяснить

тем, что в процессе наплавления кварцевого стекла водород образует гидроксильные группы с атомами кислорода, занимающими различные структурные положения. Стабильные гидроксильные группы образуются за счет присоединения атома водорода к концевым немостиковым атомам кислорода. Гидроксильные группы, связанные непосредственно с кремнием, являются стабильными и не удаляются из объема стекла в процессе его термической обработки.

Метастабильные гидроксильные группы образуются присоединением водорода к междоузельным атомам кислорода, растворенным в сетке стекла, которые образуются при наплавлении в результате термической диссоциации диоксида кремния. В процессе термообработки такие гидроксильные группы разрушаются, водород выходит из объема стекла, и в спектрах ЭПР регистрируются кислородные парамагнитные центры. При последующей обработке таких стекол в атмосфере водорода гидроксильные группы можно частично восстановить.

В ы в о д ы

1. В процессе изотермической выдержки образцов кварцевого стекла, наплавленного электротермическим способом в вакууме и в атмосфере водорода, в них образуются кислородные парамагнитные центры. Концентрация центров и форма спектров ЭПР зависят как от температуры, при которой производится изотермическая выдержка, так и от давления водорода при синтезе стекол.

2. Кислородные парамагнитные центры образуются в результате разрушения метастабильных гидроксильных групп, в которых атом водорода присоединен к междоузельному атому кислорода, возникающему вследствие термической диссоциации диоксида кремния в процессе наплавления кварцевого стекла. Стабильные гидроксильные группы, которые не разрушаются при термообработке кварцевых стекол, связаны с водородом, локализованным около концевых немостиковых атомов кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лeko В.К., Мещерякова Е.В. Исследование особенностей влияния окислительно-восстановительных условий плавки на вязкость электронаплавленных кварцевых стекол // Физ.и хим.стекала. - 1975. - Т.1. - С.264-271.
2. Лeko В.К., Степанова А.И. Исследование термического потемнения электронаплавленных кварцевых стекол // Опτικο-механ.промышленность. - 1973. - № 3. - С.44-46.
3. Телькин В.А., Сидоров Т.А., Янчевская Е.А. Отклонение от стехиометрии и междоузельные парамагнитные ионы O_2^- в кварцевом стекле // Изв.АН СССР. Неорган.материалы. - 1973. - Т.9. - С.466-469.
4. Bell T., Hetherington G., Jack K.H. Water in Vitreous Silica. P.2; Some Aspects of Hydrogen-Water-Silica Equilibria // Phys.Chem.Glass. - 1962. - Vol.3. - P.141-146.
5. Васильев Б.А., Шендрик А.В., Юдин Д.М. Термическая обработка стеклообразного кремнезема и ее влияние на оптические спектры и спектры ЭПР // Физика и химия стеклообразующих систем. - Рига, 1976. - С.56-63.
6. Lunsford J.H. ESR of Adsorbed Oxygen Species // Catalys.Rev. - 1973. - Vol.8. - P.135-157.
7. Suvov E.E. Diffusion of Oxygen in Vitreous Silica // J.Amer.Ceram.Soc. - 1963. - Vol.46. - P.14-20.
8. Roberts G.J., Roberts J.P. An Oxygen Tracer Investigation of the Diffusion of "Water" in Silica Glass // Phys. Chem.Glass. - 1966. - Vol.7. - P.82-89.

Статья поступила 16 июня 1987 года.

О ПАРАМАГНЕТИЗМЕ СОБСТВЕННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ
НАТРИЕВО-СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

М. А. Элертс

Физико-математический факультет ЛГУ им. Петра Стучки

Известно, что воздействие ионизирующего излучения на щелочно-силикатные стекла приводит к образованию парамагнитных радиационных центров [I-II]. В указанных стеклах обнаружены как дырочные парамагнитные радиационные центры двух типов - HC_1 и HC_2 (по номенклатуре [10]), так и электронный центр [12]. Было предложено несколько моделей этих парамагнитных радиационных центров [2,3,5,8-12].

Ссылаясь на качественную корреляцию интенсивностей сигналов ЭПР HC_1 , HC_2 и полос наведенного поглощения дырочных центров окраски H_2^+ и H_3^+ , некоторые авторы [3,4,6,12] приписывают эти полосы указанным парамагнитным центрам. Однако ни в одной из перечисленных работ не приводятся никакие кривые, свидетельствующие о количественной корреляции интенсивностей спектров ЭПР и наведенного поглощения. Только в [6] приведены спектры ЭПР и наведенного поглощения стекла $Na_2O \cdot 3SiO_2$ с различным содержанием воды (до 17 мас.%) после облучения рентгеновскими лучами, которые иллюстрируют влияние содержания воды на интенсивность полос наведенного поглощения и ЭПР дырочных центров. В спектре ЭПР этого стекла проявляется сигнал только от парамагнитного радиационного центра HC_2 , характерный для стекол с большим содержанием щелочного металла. Однако в спектрах наведенного поглощения, кроме полосы поглощения центров окраски H_3^+ (2,0 эВ), приписываемой парамагнитному радиационному центру HC_2 , явно присутствует и полоса поглощения центров окраски H_2^+ (2,7 эВ),

приписываемая парамагнитному центру HC_1 , хотя в спектре ЭПР сигнал от этого центра отсутствует. Кроме того, в [10] указано, что, нагревая стекло до 420 К, парамагнитный радиационный центр HC_2 можно перевести в HC_1 , характерный для малощелочных стекол. Однако термообесцвечивание в широком интервале температур показывает, что перераспределения интенсивностей полос дырочных центров окраски не происходит и эти полосы уменьшаются пропорционально [13]. Следует указать и на противоречия в работах [3,4,12] и [6] по поводу приписания полос наведенного поглощения разным дырочным парамагнитным радиационным центрам.

Нельзя исключить возможность того, что перечисленные центры окраски, имеющие полосы поглощения в видимой и УФ-областях, не парамагнитны. В таком случае уменьшение поглощения центров окраски в том же температурном интервале, в котором распадаются парамагнитные радиационные центры, может быть обусловлено тем, что рекомбинация термически освобожденных электронов или дырок должна вызвать уменьшение концентрации центров противоположного знака.

Для разрешения перечисленных проблем, очевидно, требуется применять методы, позволяющие исследовать магнитные свойства центров в их полосах оптического поглощения. Одним из таких методов является метод магнитного циркулярного дихроизма (МЦД). Теоретические основы этого метода изложены в [14-18]. Там же показано и преимущество МЦД перед другими проявлениями магнитооптической активности вещества, например, фарадеевским вращением плоскости поляризации света. Преимущество МЦД заключается в более узкой спектральной области проявления эффекта, ограниченной самой полосой оптического поглощения центра, что во многих случаях исключает наложение поглощения от нескольких центров.

Для рассматриваемого случая поиска соответствия парамагнитных радиационных центров и полос оптического поглощения центра окраски можно показать, что парамагнитные центры должны давать сигнал МЦД в спектральной области своих полос оптического поглощения. Как известно, явление ЭПР

можно наблюдать только в том случае, если наложение магнитного поля на исследуемый центр вызывает эффект Зеемана - расщепление основного состояния на энергетические неравноценные подуровни. В случае только одного неспаренного электрона один подуровень соответствует ориентации спина электрона параллельно внешнему магнитному полю, другой - антипараллельно. Явление МЦ наблюдается в циркулярно поляризованном свете, у которого направление распространения параллельно силовым линиям магнитного поля (векторы $\vec{k} \parallel \vec{H}$) [14]. При переходе на возбужденный уровень по правилу отбора $\Delta M = \pm 1$ (где M - квантовое число проекции полного магнитного момента центра на направление \vec{H}) изменение квантового числа $\Delta M = +1$ происходит при поглощении кванта света одной круговой поляризации (σ^+) с одного подуровня, а переход с $\Delta M = -1$ может произойти только при поглощении кванта другой круговой поляризации (σ^-) [14]. Можно предположить, что форму полосы поглощения описывает контур Гаусса [14]

$$D(h\nu) = D^{(0)} \exp\left(\frac{-4 \ln 2 (h\nu - W)^2}{U^2}\right), \quad (1)$$

где ν - текущая частота, W - положение максимума полосы поглощения, U - ширина полосы на половине высоты, а

$$D^{(0)} = \sigma n^{(0)l}, \quad (2)$$

l - толщина образца, σ - сечение поглощения одного центра, $n^{(0)}$ - концентрация центров на основном уровне. В отсутствие магнитного поля основной уровень энергетически вырожден и заселенности подуровней одинаковы. В магнитном поле из-за энергетической неэквивалентности подуровней их заселенности отличаются [15]

$$n(M) = \frac{n^{(0)} \exp\left(-\frac{g\beta M H_z}{2kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{g\beta M H_z}{2kT}\right)}, \quad (3)$$

где $n(M)$ - заселенность подуровня с квантовым числом M в магнитном поле, $n^{(0)}$ - заселенность подуровня в отсутствие поля, g - „ g “ - фактор парамагнитного центра, β - магнетон Бора. Разница заселенностей расщепленных подуровней основ-

ного состояния является причиной различий в интенсивностях поглощения света, циркулярно поляризованного в противоположных направлениях. Иначе говоря, $D_+ \neq D_-$, так как различаются $n(M)$ при различных M . Поэтому в спектре МЦД в области полосы поглощения (I) наблюдается сигнал, пропорциональный напряженности магнитного поля. Такого типа вклад в сигнал МЦД от расщепления основного состояния обычно называется парамагнитным членом (или членом C) МЦД [16]. Форма полосы МЦД такого типа совпадает с формой полосы поглощения (I), так как сдвиг по оси энергий максимумов полос поглощения W_+ и W_- (I) незначителен - несколько обратных сантиметров при реально достигаемых значениях H_2 .

Расщепление верхних возбужденных уровней, т.е. появление диамагнитного члена A в сигнале МЦД может только усилить эффект, при этом появляется характерная S-образная форма кривой МЦД.

С целью обнаружения новых аргументов в пользу связи между оптическими центрами окраски и парамагнитными радиационными центрами или опровержения такой связи были предприняты исследования спектров МЦД собственных центров окраски неактивированных и активированных ионами Tb^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} стекол в диапазоне 1,8-4,1 эВ. Стекла состава $Na_2O \cdot 3SiO_2$ синтезировались в восстановительных и в окислительных условиях.

Спектры МЦД были записаны на установке, описанной в [19]. После записи спектров МЦД необлученных стекол образцы, укрепленные в держателе из магнитооптического криостата, облучались при комнатной температуре. Затем облученные образцы погружались в жидкий гелий в магнитооптическом криостате. В некоторых экспериментах образцы облучались в криостате.

Спектрально-селективным УФ-облучением в активированных стеклах создавались только дырочные или только электронные центры окраски [20,21], а в неактивированных стеклах - центры окраски обоих знаков. В спектрах МЦД были обнаружены полосы, расположенные в спектральной области полос f-d поглощения парамагнитных ионов-активаторов как исходно существ-

вующих в стекле, так и полученных путем их перезарядки [22, 23, 24]. Спектры МЦД имели интенсивность сигнала (разность оптических плотностей) ΔD в пределах от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-1}$.

В отличие от этого в неактивированных стеклах, синтезированных в разных окислительно-восстановительных условиях, и в необлученных, и в облученных полосы МЦД, превышающие предел чувствительности установки $\Delta D \approx 5 \cdot 10^{-5}$, не были обнаружены. В облученных активированных стеклах сигналы МЦД в области поглощения собственных электронных и дырочных центров окраски тоже не были обнаружены.

В [20, 21] показано, что сечение поглощения центров окраски и полос f-d редкоземельных ионов одного порядка, а концентрации центров окраски и перезаряженных ионов активатора равны. Это означает, что сигналы МЦД парамагнитных центров окраски должны регистрироваться в наших условиях, постольку поскольку регистрируются сигналы от перезаряженных редкоземельных ионов.

Попытаемся оценить интенсивность сигнала МЦД, которую в этом случае должны были бы иметь центры окраски в своих полосах поглощения. Если примем для дырочных центров окраски N_2^+ или N_3^+ одну из моделей парамагнитных радиационных центров [2, 3, 5, 8-12], то центр будет иметь один неспаренный спин. В таком случае ориентация спина может быть параллельна или антипараллельна магнитному полю. Тогда, при пренебрежении расщеплением верхних уровней, сигнал МЦД определяется расщеплением основного уровня на два подуровня. При этом из экспериментов ЭПР известен g-фактор дырочных парамагнитных радиационных центров: $g = 2,01$.

Мерой сигнала кругового дихроизма ΔD по определению является разность оптических плотностей дихроичного вещества для света, поляризованного по правому кругу D^- и по левому D^+ :

$$\Delta D = D^+ - D^- \quad (4)$$

Подставляя (2), получаем

$$\Delta D = 16 (n_+ - n_-), \quad (5)$$

где n_+ и n_- - концентрации центров на соответствующих подуровнях расщепленного основного уровня. Вместо n_+ и n_- можно подставить (3) при $M = \pm 1/2$. После преобразования получим

$$\Delta D = D \frac{\exp\left(-\frac{g\beta H_z}{4kT}\right) - \exp\left(\frac{g\beta H_z}{4kT}\right)}{\exp\left(-\frac{g\beta H_z}{4kT}\right) + \exp\left(\frac{g\beta H_z}{4kT}\right)} \quad (6)$$

Подставляя численные значения $g = 2,01$; $\beta = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$; $H = 1 \text{ Тл}$ - относительно небольшая величина поля по сравнению с применяемым в магнитооптике величинами полей - получаем

$$\Delta D = D \frac{e^{0,08} - e^{-0,08}}{e^{0,08} + e^{-0,08}} = 0,08 D.$$

В экспериментах наблюдалась оптическая плотность наведенного поглощения в полосах поглощения собственных центров окраски порядка $1 \cdot 10^{-2} < D < 1 \cdot 10^{-1}$. В таком случае парамагнитные собственные центры окраски должны были бы обнаруживать сигнал МЦД $1 \cdot 10^{-3} < \Delta D < 1 \cdot 10^{-2}$. Однако во всех исследованных стеклах состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ в спектральном диапазоне 1,8-4,1 эВ (300-650 нм), в котором поглощают центры окраски $E_2^-, N_3^+, N_2^+, N_4^+$, сигналы МЦД интенсивности более $\Delta D = 5 \cdot 10^{-5}$ отсутствуют. Следовательно, перечисленные собственные центры окраски не парамагнитны (не имеют неспаренных электронов) и обнаружены в [6,10,25] парамагнитные радиационные центры не обладают полосами поглощения в видимой области спектра. Так как использованная установка не позволяла исследовать спектры МЦД при $\lambda < 260 \text{ нм}$, то остается открытым вопрос о парамагнетизме центров окраски E_4^- .

Полученные результаты указывают на то, что, кроме парамагнитных центров, модели которых описаны в [6,10,25], существуют и более сложные, элементарные собственные центры окраски. В теоретической работе [26] было показано, что в аморфных полупроводниках электронам и дыркам энергетически выгодно автолокализоваться попарно. Возможно, что и собственные оптические центры окраски стекла содержат 2 электрона или дырки.

Таким образом, в неактивированных облученных натриево-силикатных стеклах отсутствуют полосы МЦД в видимой и ближней УФ-областях спектра. Поэтому можно выдвинуть предположение, что центры окраски, обуславливающие полосы оптического наведенного поглощения в видимой области в стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ не могут описываться моделями, предложенными для парамагнитных центров в [6,10,25]; эти центры окраски не парамагнитны как в неактивированном, так и в активированном стекле.

В противоположном случае - если все-таки допустить тождественность центров окраски H_2^+ и H_3^+ и парамагнитных радиационных центров HC_1 и HC_2 - следует найти объяснение факту отсутствия полос МЦД у этих центров окраски.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бебих Л.Г., Корниенко Л.С., Литвин Б.Н., Рыбалтовский А.О., Тихомиров В.А. Радиационные парамагнитные центры в стеклообразном и кристаллическом ультрафосфате лантана // Физ. и хим. стекла. - 1984. - Т.10, № 2. - С.139-144.
2. Griscom D.L., Friebele E.J., Long K.J., Fleming J.W. Fundamental Defect Centers in Glass: Electron Spin Resonance and Optical Absorption Studies of Irradiated Phosphorus-doped Silica Glass and Optical Fibers // J.Appl.Phys. - 1983. - Vol.54, N 7. - P.3743-3762.
3. Бреховских С.М., Викторова Д.Н., Тьлькин В.А. Влияние окислов щелочноземельных элементов на оптический и ЭПР спектры облученного щелочно-силикатного стекла // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. - 1972. - Т.8, № 9. - С.1659-1664.
4. Бреховских С.М., Тьлькин В.А. Радиационные центры парамагнитного и оптического поглощения в лантаносодержащих силикатных стеклах // Ж. прикл. спектроскопии. - 1973. - Т.18, № 1. - С.111-116.
5. Образцова Е.В., Луценко Б.П., Кузьмин И.И. Оптическое и парамагнитное поглощение в облученных электронами калиевобариевосиликатных стеклах // Физ. и хим. стекла. - 1980. - Т.6, № 3. - С.344-345.
6. Wolf A.A., Friebele E.J., Griscom D.L., Accocella J., Tomozawa M. Radiation Induced Defects in Glasses with High Water Content // J.Non-Cryst.Solids. - 1983. - Vol.56, N 1-3. - P.349-354.

7. Каралетян Г.О., Юдин Д.М. Изучение действия ионизирующей радиации на стекла системы $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ методом электронного парамагнитного резонанса // Физ. твердого тела. - 1962. - Т.4, № 10. - С.2647-2655.

8. 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.

9. Kordas G., Camara B., Oel H.J. Electron Spin Resonance Studies of Radiation Damage in Silicate Glasses // J. Non-Cryst. Solids. - 1982. - Vol.50, N 1. - P.79-95.

10. Griscom D.L. Electron Spin Resonance Studies of Trapped Hole Centers in Irradiated Alkali Silicate Glasses: a Critical Comment on Current Models for HC_2 and HC_3 // J. Non-Cryst. Solids. - 1984. - Vol.64, N 1/2. - P.229-247.

11. Cases R., Griscom D.L. On the Structure of Defect Centers in γ -Irradiated Alkali Silicate Glasses // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. - 1984. - Vol. B1, N 2/3. - P.503-510.

12. Бреховских С.М. Радиационные эффекты, их связь с матрицей и дефектами структуры стекла // Физ. и хим. стекла. - 1975. - Т.1, № 6. - С.484-489.

13. Глебов Л.Б., Канунников Л.А., Толстой М.Н., Шехмаметьев Р.И. Высокотемпературная термоллюминесценция стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ // Физ. и хим. стекла. - 1978. - Т.4, № 2. - С.185-187.

14. Старостин Н.В., Феофилов П.П. Магнитная циркулярная анизотропия в кристаллах // Успехи физ. наук. - 1969. - Т.97, № 4. - С.621-655.

15. Букингам А., Стефанс П. Магнитная оптическая активность // Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии. - М., 1970. - С.399-428.

16. Бадос М. Оптическая активность, индуцированная магнитным полем // Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии. - М., 1970. - С.388-398.

17. Залаский В.С., Старостин Н.В. Магнитооптические исследования f-d-переходов иона Yb^{2+} в кристаллах типа флюорита // Оптика и спектроскопия. - 1972. - Т.32, № 6. - С.1245-1247.

18. Залаский В.С., Феофилов П.П. Развитие магнитооптической поляризационной спектроскопии кристаллов // Спектроскопия кристаллов. - Л., 1978. - С.80-91.

19. Карисс Я.Э., Озолс Ю.Я., Пржеvusкий А.К., Чугунов Л.А., Элертс М.А. Установка для измерения спектров магнитного кругового дихроизма // Приборы и техн.эксперимента. - 1983. - № 2. - С.186-188.

20. Арбузов В.И., Толстой М.Н., Элертс М.А. Влияние термобия на образование центров окраски в стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ под действием УФ-излучения // Физ.и хим.стекла. - 1985. - Т.11, № 4. - С.461-471.

21. Арбузов В.И., Толстой М.Н., Элертс М.А. Влияние Eu^{3+} на образование центров окраски в стекле состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ под воздействием УФ-излучения // Физ.и хим.стекла. - 1985. - Т.11, № 5. - С.547-555.

22. Арбузов В.И., Озолс Ю.Я., Толстой М.Н., Элертс М.А. Исследование парамагнетизма собственных и примесных центров окраски в натриево-силикатном стекле методом магнитного циркулярного дихроизма // Физ.и хим.стекла. - 1986. - Т.12, № 5. - С.608-611.

23. Арбузов В.И., Толстой М.Н., Элертс М.А. Абсолютные характеристики центров окраски в стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ // Изв.АН СССР. Сер.физ. - 1986. - Т.60, № 3. - С.551-555.

24. Арбузов В.И., Раабен Э.Л., Элертс М.А. Исследование парамагнетизма радиационных и примесных центров окраски в стеклах методом МД // Оптические и спектральные свойства стекол: Тез.докл. VI симпозиума.-Рига, 1986. - С.17.

25. Бреховских С.М., Викторова Ю.Н., Ланда Л.М. Радиационные эффекты в стеклах. - М., 1982. - 182 с.

26. Клинигер М.И. Автолокализованные состояния электронов и дырок // Успехи физ.наук. - 1985. - Т.146, № 1. - С.106-142.

Статья поступила 3 июня 1987 года.

КОРОТКОЖИВУЩЕЕ ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В КВАРЦЕ

А.Э.Алукер, В.В.Гаврилов, Р.Г.Дейч,
Г.С.Думбадзе, А.М.Ситдинов
Институт физики АН Латвийской ССР

Как известно, импульсные методы исследования в настоящее время играют большую роль в изучении первичных собственных дефектов в кварце и механизмов их создания ионизирующими излучениями. Достаточно указать на работы последних лет [1-4]. Применение метода абсорбционной спектроскопии с временным разрешением при возбуждении наносекундными импульсами электронов, особенно в сочетании с исследованием изменения объема [2,4], позволило получить большой объем информации о радиационном дефектообразовании в кварце, обнаружить эффективное подпороговое образование короткоживущих френкелевских пар дефектов в диоксиде кремния. Необходимо отметить, однако, что основное внимание исследователей было сосредоточено на изучении наведенного оптического поглощения в коротковолновой области спектра (4,0-6,0 эВ).

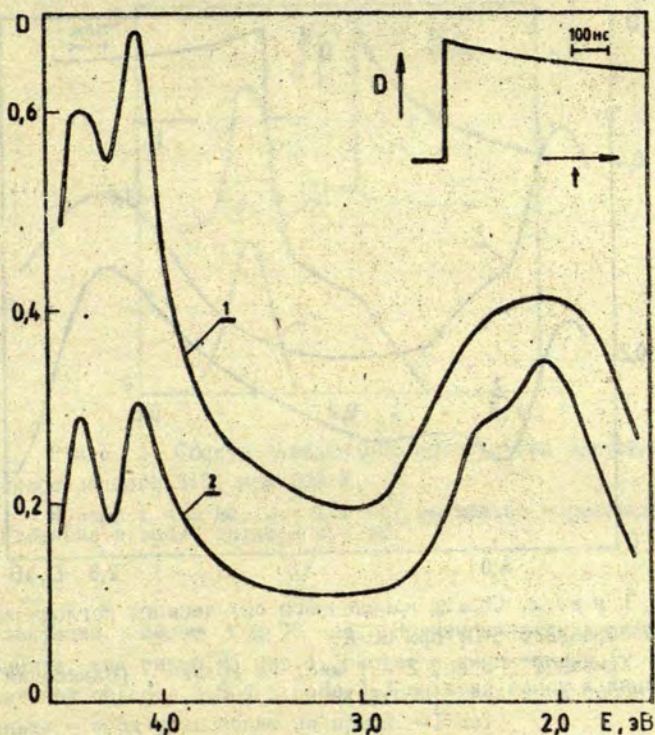
Целью проведенного эксперимента было изучение спектров наведенного импульсом электронов оптического поглощения кристаллического и стеклообразного SiO_2 в длинноволновой области спектра (1,5-4,5 эВ) в широком интервале температур выше гелиевых.

Эксперимент

Исследовались образцы кристаллического SiO_2 высокой чистоты и стеклообразного SiO_2 III типа. Образцы размером $10 \times 5 \times 2$ мм помещались в гелиевой криостат и подвергались воздействию одиночных импульсов сильноточного ускорителя электронов (длительность импульса тока на полувывоте 5 нс, плотность тока в импульсе 100 А/см^2 , максимальная энергия электронов 300 кэВ). Импульс возбуждения создавал в образце концентрацию электронно-дырочных пар $N \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Зондирующий свет ксеноновой лампы, работающей в режиме дежурной дуги, проходил через образец под малым ($\sim 7^\circ$) углом к грани, подверженной облучению, и, испытывая полное внутреннее отражение от нее, попадал на систему регистрации, состоящую из монохроматора МДР-2, фотоэлектронного умножителя ЭЛУ-184М и скоростного осциллографа С7-19. Временное разрешение измерительного тракта 1 нс. Чувствительность измерения наведенного поглощения составляла $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 1-3 представлены спектры наведенного поглощения в стеклообразном SiO_2 при различных температурах. В спектрах присутствуют полосы поглощения с максимумами при 2,0 эВ и в области 4,0-4,5 эВ. При низких температурах за 1 мкс (см. рис. 1 и 2) спектры заметно релаксируют. Релаксация поглощения в области 4,0-4,5 эВ при 12 К происходит быстрее, нежели в области 2,0 эВ, что обусловлено значительным вкладом компонентов спада с $\tau \sim 100$ нс в области 4,0-4,5 эВ (200 нс при 4,28 эВ, 300 нс при 4,13 эВ). Полоса в области 2,0 эВ релаксирует в основном со временем 5 мкс. В точке 2,5 эВ присутствует быстрая компонента с $\tau \approx 130$ нс. Это указывает на сложный характер полосы поглощения, что и проявляется на рис. 1 (см. кривую 2).

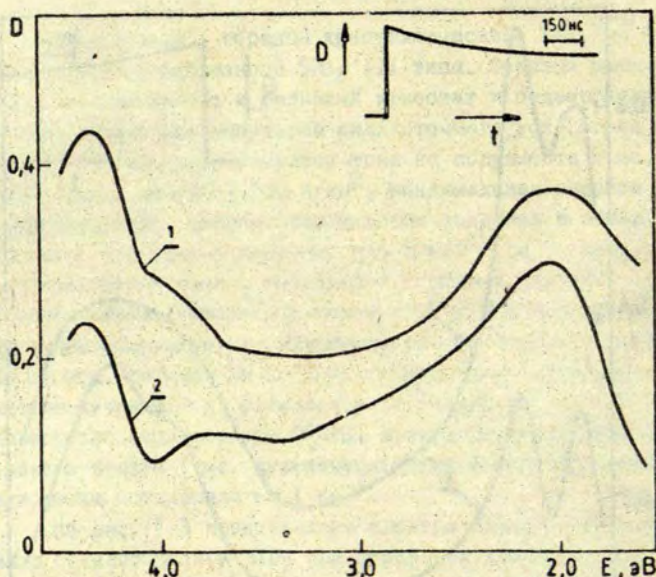
Спектр поглощения при 80 К (см. рис. 2) отличается от спектра при 12 К отсутствием в области 4,0-4,5 эВ дублетной структуры. Амплитуда поглощения в этой области падает при 80 К на 30%, а в области 2,0 эВ остается примерно такой же. Как в области 4,0-4,5 эВ, так и в области 2,0 эВ основной



Р и с. 1. Спектр наведенного оптического поглощения стеклообразного SiO_2 при 20 К.

Кривая 1 - через 5 нс после начала импульса облучения, кривая 2 - через 1 мкс; на врезке - релаксация поглощения в точке спектра 2,1 эВ.

вклад в релаксацию вносят компоненты с $\tau \approx 10$ мкс. Небольшой ($\sim 10\%$) вклад в спад поглощения после окончания импульса возбуждения вносят компоненты с $\tau \sim 100$ нс (320 нс при 4,20 эВ, 200 нс при 2,14 эВ).

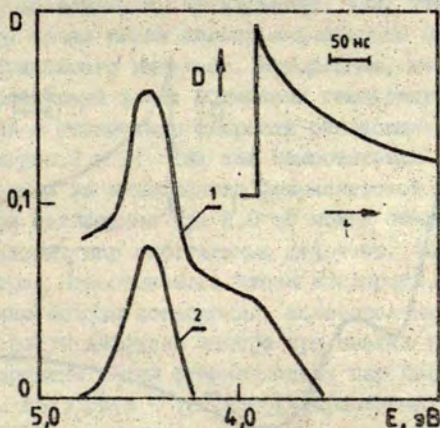


Р и с. 2. Спектр наведенного оптического поглощения стеклообразного SiO_2 при 80 К.

Кривая 1 - 5 нс, 2 - 1 мкс; на врезке - релаксация поглощения в точке спектра 2,1 эВ.

При комнатной температуре скорость релаксации спектра наведенного поглощения увеличивается. В области $E < 3,5$ эВ нам не удалось зарегистрировать наведенное поглощение. В коротковолновой области (рис.3) выделяются две полосы - с максимумом 4,5 эВ (основной компонент релаксации с $\tau \approx 140$ нс) и быстро релаксирующая полоса с максимумом в районе 4,0 эВ ($\tau \approx 80$ нс). Амплитуда поглощения в районе 4,5 эВ при 300 К приблизительно в 4 раза меньше, нежели при 12 К.

В спектре наведенного поглощения кристаллического кварца при 80 К (рис.4) в области 1,5-3,5 эВ основной компонент

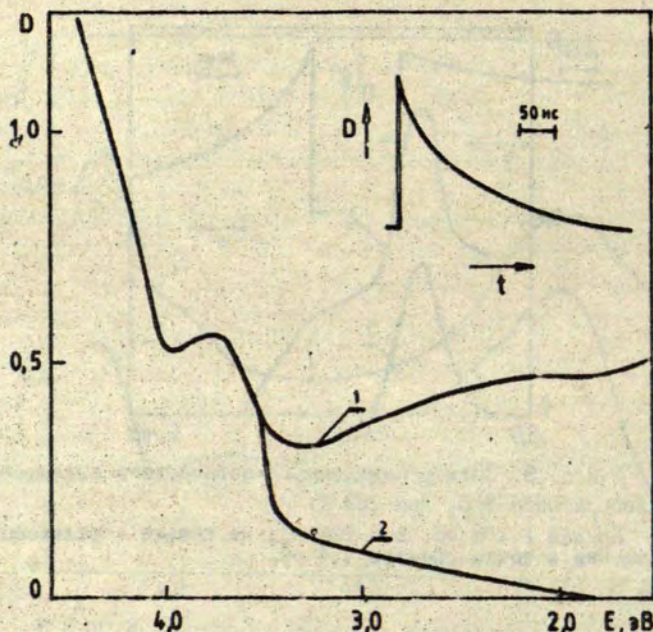


Р и с. 3. Спектр наведенного оптического поглощения стеклообразного SiO_2 при 293 К.

Кривая 1 - 5 нс, 2 - 100 нс; на врезке - релаксация поглощения в точке спектра 4,4 эВ.

релаксации имеет $\tau \approx 70$ нс. Причем амплитуда этого компонента, как видно из рис.4, растет с уменьшением E. В спектральной области 3,5-4,5 эВ скорость релаксации значительно меньше - спад происходит за время ~ 1 мс.

При температуре 300 К в спектре поглощения кристаллического SiO_2 наблюдаются полосы с максимумами при 4,8 эВ и в районе 4,0 эВ. В компонентах с $\tau \approx 20$ нс спадает около 90% амплитуды наведенного импульсом возбуждения оптического поглощения.



Р и с. 4. Спектр наведенного оптического поглощения кристаллического SiO_2 при 80 К.

Кривая 1 - 5 нс, 2 - 300 нс; на врезке - релаксация поглощения в точке спектра 2,0 эВ.

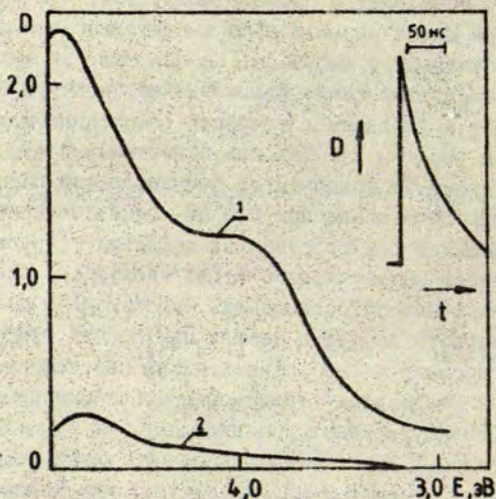
Обсуждение

Остановимся на некоторых наиболее существенных из полученных экспериментальных результатах.

Согласно [5], полоса поглощения при 2,0 эВ в стекловидном SiO_2 обусловлена центром нестикового атома кислорода и наблюдается в облученных нейтронами и гамма-лучами образцах. Как видно из рис.1-3, в условиях нашего эксперимента полоса при 2,0 эВ нестабильна и наблюдается лишь при низких температурах. Отсутствует полоса в спектре, измеренном

при 300 К, объясняется, по-видимому, тем, что при высокой температуре время жизни полосы значительно меньше длительности возбуждающего импульса. Интересным, на наш взгляд, является следующий факт: повышение температуры от 12 до 80 К не приводит к увеличению скорости релаксации полосы при 2,0 эВ (см. рис. 1 и 2). Так как немостиковый атом кислорода является одним из компонентов френкелевской пары [5], то спад полосы поглощения при 2,0 эВ можно объяснить "захлопыванием" близких пар собственных дефектов. (Другие каналы стока центров немостикового атома кислорода, приводящие к исчезновению полосы поглощения, маловероятны из-за ограниченной скорости диффузии центра при низких температурах.) Близость времени жизни френкелевских пар дефектов (немостиковый атом кислорода - трехкоординированный атом кремния) при 12 и 80 К указывает, по-видимому, на туннельный характер аннигиляции пар. Естественно, что такой процесс возможен лишь при условии создания близких пар дефектов. Такие нестабильные пары собственных дефектов могут возникать в кварце в результате подпорогового дефектообразования [2]. При повышении температуры включаются термически активированные процессы, и аннигиляция пар дефектов происходит быстрее - при 300 К время жизни пар значительно меньше 1 нс.

В длинноволновом участке спектра наведенного поглощения α -SiO₂ (рис. 4) наблюдается широкая бесструктурная полоса поглощения. Амплитуда поглощения растет с уменьшением энергии E. Кинетика релаксации поглощения в диапазоне 1,5-3,5 эВ одинакова - экспоненциальный спад с $\tau \approx 70$ нс. В [6] короткоживущее поглощение кварца при 80 К было приписано внутрисеточному поглощению света на свободных носителях заряда. В рамках такой интерпретации время релаксации поглощения представляет собой время жизни носителей заряда в зоне относительно захвата на ловушки. Если принять для сечения захвата нейтрального центра значение $\sigma \approx 10^{-16}$ см², то в рамках газокинетических представлений экспериментально наблюдаемое $\tau \approx 70$ нс соответствует концентрации ловушек $\sim 3 \cdot 10^{16}$ см⁻³. В [7] для стеклообразного SiO₂ при импульсном рентгеновском



Р и с. 5. Спектр наведенного оптического поглощения кристаллического SiO_2 при 293 К.

Кривая 1 - 5 нс, 2 - 100 нс; на врезке - релаксация поглощения в точке спектра 4,4 эВ.

облучении для времени жизни электронов было получено значение 10-14 нс. Меньшие времена жизни электронов в стеклообразном SiO_2 обусловлены, по-видимому, наличием в неупорядоченных материалах локализованных состояний, которые можно рассматривать как ловушки для свободных носителей заряда.

При комнатной температуре в кристаллическом кварце широкополосное короткоживущее поглощение отсутствует (рис.5). Это может объясняться двумя обстоятельствами: 1) времена жизни носителей относительно захвата при 300 К существенно меньше длительности возбуждающего импульса (быстрое сокращение времени жизни может быть обусловлено наличием отталкивающего барьера у центров захвата, что приводит к температурной зависимости сечения захвата); 2) сечение внутримолекулярного поглощения света при комнатной температуре уменьшается. В на-

стоящее время у нас нет экспериментальных данных, которые позволили бы выбрать одну из перечисленных причин.

В кристаллическом кварце в отличие от стеклообразного при температуре 80 К не наблюдается полоса поглощения немостикового атома кислорода при 2,0 эВ (см. рис. 2 и 4). Согласно представлениям, развиваемым в [5], в кристаллической структуре SiO_2 такой дефект стабилизироваться не может. Возможно, короткоживущее поглощение немостикового атома кислорода в кристаллическом SiO_2 будет обнаружено при гелиевых температурах.

В стеклообразном SiO_2 мы не обнаружили эффектов, связанных с поглощением на свободных носителях заряда. Принципиальная возможность осуществления такого рода явлений в неупорядоченных веществах пока не ясна.

Авторы благодарны М.И.Самойловичу и А.Р.Силину за предоставление образцов кварца, использованных в проведенных экспериментах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гриценко В.П., Лисицын В.М., Степанчук В.Н. Поглощение и люминесценция кристаллического кварца при наносекундном облучении электронами // Физ. твердого тела. - 1981. - Т. 23, вып. 2. - С. 393-396.

2. Tanimura K., Tanaka T., Itoh N. Creation of Quasi-stable Lattice Defects by Electron Excitation in SiO_2 // Phys. Rev. Lett. - 1983. - Vol. 51, E 5. - P. 423-426.

3. Гриценко В.П., Лисицын В.М. Собственные короткоживущие дефекты в кварце // Физ. твердого тела. - 1985. - Т. 27, вып. 7. - С. 2214-2216.

4. Tanaka T., Eshita T., Tanimura K., Itoh N. Transient Optical Absorption and Luminescence Centers in Amorphous SiO_2 c Induced by Electronic Excitation // Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. - 1985. - Vol. 11. - P. 221-228.

5. Силин А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарно возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . - Рига, 1985. - 244 с.

6. Адукер Э.Д., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., Чернов С.А. Короткоживущее оптическое поглощение в кристаллическом кварце, наведенное наносекундными импульсами электронов // Физ. твердого тела. - 1985. - Т.27, вып. II. - С.3448-3450.

7. Hughes R.C. Charge Carrier Transport Phenomena in Amorphous SiO_2 ; Direct Measurement of the Drift Mobility and Lifetime // Phys Rev.Lett. - 1973. - Vol.30, N 26. - P.1333-1336.

Статья поступила 5 июня 1987 года.

УДК 646.28.21+539.216.22

ВЛИЯНИЕ ОКОНЧАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ
ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА
КРЕМНИЙ - ДИОКСИД КРЕМНИЯ

А.В.Бельский, М.Р.Ванага, В.В.Сумров
Рижский НИИ микроприборов

Необходимость повышения степени интеграции и быстродействия сверхбольших интегральных схем на основе структур металл - оксид - полупроводник и снижения напряжения их питания выдвигает задачу получения высококачественных пленок диоксида кремния толщиной 20-30 нм. Однако уже на стадии измерения толщины таких пленок термически выращенного SiO_2 возникают определенные трудности, связанные [1,2] с фактом влияния неучитываемого тонкого переходного слоя на границе раздела системы пленка - подложка. Этот слой может существенно исказить результаты измерения толщины методом эллипсометрии.

В настоящей работе сообщаются результаты исследования влияния окончания процесса окисления, т.е. стандартного процесса выгрузки пластины из печи на формирование переходного слоя.

Пленки оксида кремния получались окислением от 2 до 26 минут пластины кремния n-типа с удельным сопротивлением

4,5 Ом·см в смеси азота и кислорода при температуре 1000 °С и восьмиминутной выгрузке.

Измерения толщины пленок проводились при помощи эллипсометра ЛЭФ-3М на длине волны $\lambda = 0,6328$ мкм при трех углах (70°, 71°, 72°). Результаты обрабатывались на ЭВМ по программам, составленным для моделей однослойной и двухслойной пленки на подложке.

Соответствие структуры Si-SiO₂ модели однослойной системы пленка - подложка определялось путем сравнения решения прямой эллипсометрической задачи с расчетом эллипсометрических параметров Ψ и Δ , однозначно характеризующих форму и ориентацию эллипса, который описывает конец электрического вектора и плоскости, нормальной к направлению распространения света при отражении от структуры. Первый параметр Ψ определяется соотношением $\text{tg } \Psi = |R_p| / |R_s|$, где R_p и R_s - комплексные коэффициенты отражения для компонентов, поляризованных в плоскости падения и перпендикулярно ей. Второй параметр Δ равен разности между фазами этих компонентов, возникшей вследствие отражения. Расчет проводился с использованием заданных значений показателя преломления n , толщины d и показателя поглощения k , и результат сравнивался с реально полученными значениями Ψ , Δ . Соответствие расчетных Ψ , Δ , d экспериментальным свидетельствовало об адекватности выбранной однослойной модели. В случае несоответствия использовалась модель двухслойной пленки на подложке с поиском на ЭВМ параметров d_1 , d_2 , n_1 , n_2 , k . За исключением пластины, окислившейся за 26 минут, полученные структуры Si-SiO₂ не представляли собой одно- или двухслойные системы диэлектрика с четко выраженными границами на кремневой подложке.

Причиной возникновения неравномерного слоя (очевидно, на границе раздела системы Si-SiO₂) могут служить как минимум два фактора. Во-первых, при достаточно большом времени выгрузки на границе раздела успевает нарасти слой оксида, свойства которого отличаются от свойств объема оксида, так как выгрузка проходит в условиях понижения температуры в ат-

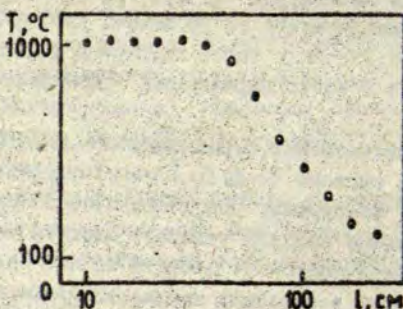
мосфере, загрязненную неконтролируемыми примесями. Во-вторых, на границе раздела может присутствовать слой, состоящий из пор, кристаллитов и, возможно, фаз Si_xN_y . Измерения толщины пленок термически выращенного SiO_2 могут усложняться и в случае структурных изменений, происходящих в процессе роста [3,4].

Оценим толщину слоя, который может нарасти за время выгрузки. Учтем, что скорость роста слоя оксида зависит от температуры, которая, в свою очередь, определяется положением пластины в печи, а положение пластины является функцией скорости выгрузки. Тогда, считая, что при достаточно медленном движении тонкий слой успевает прийти в термодинамическое равновесие со средой, мы можем записать

$$d_0 = a \int_0^{\tau} \exp \left(- \frac{b}{k \left(T_0 - \frac{dT(l)}{dt} v_{\text{выгр}} t \right)} \right) dt,$$

где d_0 - толщина слоя оксида, нарастающего за время выгрузки; $a \cdot \exp \left(\frac{b}{kT} \right) = 7 \cdot 35 \cdot 10^7 \exp (-2,22 \text{ эВ}/kT)$ - скорость роста слоя оксида как функция температуры для линейного участка кинетической кривой (для тонких слоев), для (100) кремния и $T < 1273 \text{ К}$ по [5]; τ - время выгрузки; $T(l)$ - распределение температуры по пути выгрузки; $v_{\text{выгр}}$ - скорость выгрузки; T_0 - температура окисления (1273 К); k - постоянная Больцмана.

Распределение температуры в печи показано на рисунке.



Падение ее происходит вне рабочей зоны, на отрезке от 50 до 130 см (см.рис.). Аппроксимируем кривую $T(l)$ прямой линией на этом отрезке. Следовательно, для постоянной скорости вынимания можем записать

$$\frac{dT(l)}{dl} v_{\text{выгр}} = \frac{dT(l)}{dl} \frac{dl}{dt} = \frac{dT(l)}{dt}$$

Отсюда после интегрирования получаем

$$d_0 = \frac{ab}{k} \frac{dT(l)}{dt} \left[\frac{1!}{\left(\frac{b}{kT_0}\right)} - \frac{2!}{\left(\frac{b}{kT_0}\right)^2} + \dots \right] \frac{\exp(-b/(kT_0))}{\frac{b}{kT_0}}$$

$$- \left(\frac{1!}{\left[\frac{b}{k(T_0 - dT(l)\tau/dt)}\right]} - \frac{2!}{\left[\frac{b}{k(T_0 - dT(l)\tau/dt)}\right]^2} + \dots \right) \frac{\exp(-b/[k(T_0 - dT(l)\tau/dt)])}{\frac{b}{k(T_0 - dT(l)\tau/dt)}} \Bigg]$$

Зная, что $dT(l)/dT = 125$ К/мин, $\tau = 6,4$ мин, $a = 7 \cdot 35 \cdot 10$, $b = 2,22$ эВ, мы получаем $d_0 = 0,5$ нм. Таким образом, даже при учете неконтролируемого роста в атмосфере этот слой не дает существенного вклада в общую толщину.

Для экспериментальной проверки результатов было проведено окисление в течение 14 мин пластин марки КЭФ 5,4 и КДБ 7,5. При этом часть пластин из рабочей зоны вынималась за 5 секунд, а часть - за 8 минут. Измерения показали, что независимо от времени выгрузки эллипсометрия не подтверждает соответствие расчетных данных опытным данным, за исключением образца кремния р-типа при восьмиминутной выгрузке.

Эти данные можно считать опровержением предположения о влиянии выгрузки на формирование особого слоя на границе раздела Si-SiO₂; в случае его правильности пленки, вынутые за 8 минут, имели бы такой слой, а вынутые за 5 секунд - нет.

Существенная разница в толщине пленки оксида медленно и быстро вынутых пластин (1-2 нм) возникает из-за того, что какое-то время лодочка с пластинами движется по рабочей зоне, где поддерживаются параметры процесса окисления. Оценка на основе конкретных величин технологии окисления дает $d \approx 1,6$ нм.

Пластины р- и п-типа, выдержанные в азоте 15 минут при температуре окисления, по результатам эллипсометрии тоже имели неравномерный слой оксида, выросший, очевидно, из-за присутствия в азоте окисляющих агентов. Но они, по данным

Оже-спектроскопии, не имели азота ни в связанном, ни в свободном состоянии. Это, принимая во внимание неравномерность (в смысле эллипсометрии) слоев, полученных в чистом кислороде, позволяет отбросить версию о фазе $Si_x N_y$ как причине наблюдаемого несоответствия между моделями и структурой $Si-SiO_2$.

Полученные результаты дают основание считать, что образование слоя оксида со свойствами, отличными от свойств объема оксида на границе раздела $Si-SiO_2$, характерно самому процессу термического окисления. В этой связи представляется интересным сравнить этот вывод с выводами в работах [3,6], в которых показано, что в определенных условиях в структуре тонких пленок, растущих в сухом кислороде, присутствуют кристаллические фазы, аморфизующиеся при увеличении толщины пленки оксида. Там отмечается также, что аморфизация для кремния p-типа наступает раньше, чем для кремния n-типа. В результате наших экспериментов получены две пластины с равномерными слоями на кремнии p-типа при 14-минутном окислении и на кремнии n-типа при 26-минутном окислении. Это при учете данных эллипсометрии может дать новый метод определения момента аморфизации по разбросу решений эллипсометрической задачи для каждого из углов, используемых при проведении трехугловых измерений.

Авторы выражают благодарность Калначу Я.В. за проведение Оже-анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ged Fh., Varcille A. and Bois D. Ellipsometric Analysis of Thin Silicon Dioxide Layers // Thin Solid Films. - 1982. - Vol.91. - P.327-334.

2. Биленко Д.И., Дворкин Б.А. Эллипсометрический контроль неоднородных диэлектрических слоев // Эллипсометрия - метод исследования поверхности. - Новосибирск, 1983. - С.93-96.

3. Румак Н.В., Хатько В.В., Плотников В.Н. Структура и свойства термических пленок двуокиси кремния на начальных стадиях роста // Докл. АН БССР. - 1984. - Т.28, № 10. - С.887-890.

4. Jakubowski A., Rużyłło J. Cienkie Warstwy Henkowe dla Układów MOS VLSI // Elektronika [PRL]. - 1984. - Т.25, № 7. - S.15-19.

5. Massoud H.Z., Plummer J.D., Irene E.A. Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen // J.Electrochem.Soc. - 1985. - Vol.132. - P.1745-1753.

6. Румак Н.В. Двухзонная физическая модель процесса термического окисления кремниевых подложек // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. - 1983. - № 3. - С.38-42.

Статья поступила 17 сентября 1988 года.

УДК 535.377;539.2;666.11

РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАТРИЕВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 300-700 К

Д.И.Брице, И.К.Витол, В.Я.Грабовский, У.Т.Рогоулис
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

Исследованию радиационных дефектов в активированных щелочно-силикатных стеклах посвящено большое количество работ [1,2,3, и др.]. Несмотря на обширный экспериментальный материал, полученный к настоящему времени, ряд вопросов остаются неизученными. Имеются, например, разногласия в интерпретации спектров наведенного поглощения. Мало известно о рекомбинационных процессах и об отжиге центров окраски в стеклах. Видимо, решение этих вопросов затруднено в связи с тем, что при возбуждении образца ионизирующим излучением в матрице стекла одновременно создаются электронные и дырочные цент-

ры окраски. Задача облегчается, если в стекло ввести активаторы, склонные к перемене валентности, т.е. ионы переходных и редкоземельных металлов. Обычно электронными акцепторами в матрице силикатных стекол являются Eu^{3+} и Fe^{3+} , а в роли донора электронов выступает Tb^{3+} .

Известно, что в стекле $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$, активированном Tb^{3+} , при УФ-возбуждении в максимум полосы f-d поглощения Tb^{3+} (5,5 эВ), происходит ионизация тербия [4] и образование электронных центров окраски и дырочного центра (Tb^{3+})^{*} [1]. В модельных биактивированных стеклах состава $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ с Tb^{3+} и Fe^{3+} при облучении в максимум полосы f-d поглощения ионов Tb^{3+} , происходит ионизация Tb^{3+} с образованием центров (Tb^{3+})^{*} и (Fe^{3+})⁻ путем фотопереноса электрона от ионов Tb^{3+} к ионам Fe^{3+} .

Целью проведенных исследований явилось изучение механизмов рекомбинационных процессов при отжиге электронных центров окраски в температурном интервале 300-700 К. Процессы, связанные с образованием и разрушением собственных дырочных центров окраски, нами не рассматриваются.

М е т о д и к а

Исследовались особо чистые стекла составов $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ с 0,02-0,1 мол.% Tb_2O_3 и $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ с 0,05 мол.% Tb_2O_3 и 0,004-0,04 мол.% Fe_2O_3 , синтезированные методом, близким к изложенному в [5]. Образцы среднего размера 1x5x5 мм возбуждали УФ-светом ламп ДДС-400 или СВД-120 через кварцевый призмный монохроматор и фильтр KCl-RbCl (10 мол.%) или рентгеновским излучением трубки с вольфрамовым анодом. Для измерения кривых термостимулированной люминесценции при температуре от 300 до 700 К. использовался нагреватель, управляемый терморегулятором ВРТ, и ФЭУ-79 или ФЭУ-39 с синхродетектором. Спектры наведенного поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-8, управляемом с помощью микроЭВМ "Электроника БК-0010". Они представлены в виде графиков, отражающих

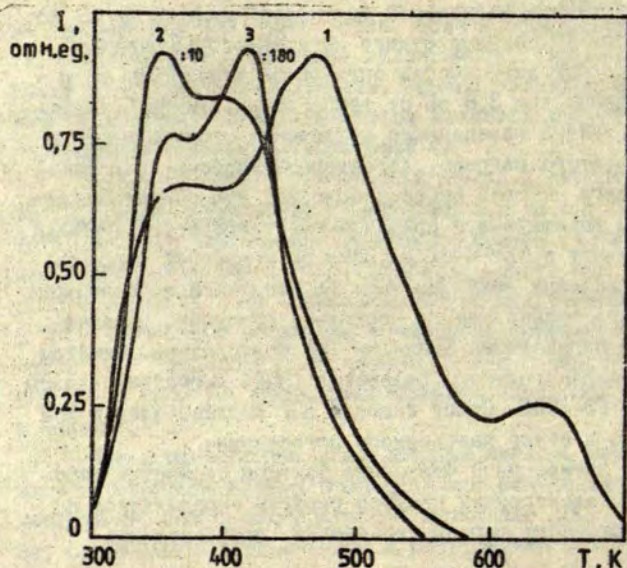
зависимость величины наведенной оптической плотности ΔD от энергии кванта E . Кривые отжига наведенного поглощения представляют собой зависимости оптической плотности ΔD в полосе поглощения при 3,8 эВ от температуры отжига T . Измерение кривых отжига наведенного поглощения производилось в режиме ступенчатого нагрева. Характерной особенностью такого режима отжига центров окраски было то, что облученный при 300 К образец выдерживался при заданной температуре $T_i > 300$ К в течение 5 минут и затем охлаждался до комнатной температуры для определения величины ΔD . На следующей ступени температура отжига повышалась на несколько градусов, и далее вся процедура определения значения ΔD повторялась. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались спектрометром РЭ-1306. Отжиг сигнала ЭПР исследовался в том же режиме, что и отжиг наведенного поглощения.

Энергия активации и частотные факторы термостимулированного отжига электронных центров окраски определялись по методике фракционного термовысвечивания, разработанной И.А.Тале [6].

Результаты

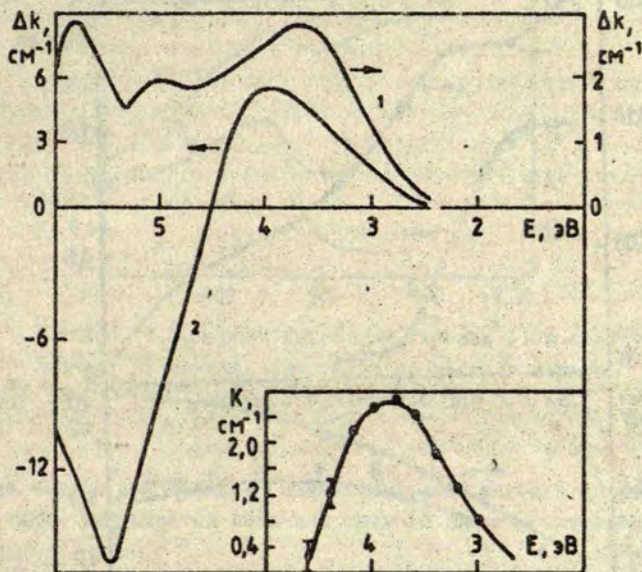
На рис. I приведена кривая термостимулированной люминесценции (ТСЛ) стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ с 0,02 мол. % Tb_2O_3 , облученного УФ-светом с $h\nu \sim 5,5$ эВ при 300 К. Излучение имеет несколько перекрывающихся пиков, что затрудняет их выделение. По данным целого ряда экспериментов можно выделить по крайней мере пять пиков ТСЛ. Введение в стекло примесных ионов Fe^{3+} , которые эффективно захватывают электроны, приводит к подавлению этих пиков (см. кривые 2 и 3 на рис. I) образца с Tb^{3+} , в особенности в области выше 450 К. Спектры ТСЛ моноактивированных и биактивированных стекол во всем температурном интервале содержат только линии излучения ионов $(\text{Tb}^{3+})^*$.

Нами установлено, что в стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, активированном Tb^{3+} , наводится сигнал ЭПР с $g = 1,999$, который ис-



Р и с. 1. Кривые термостимулированной люминесценции стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Tb}^{3+}$ с различной концентрацией Fe^{3+} после возбуждения с $h\nu \sim 5,5$ эВ.

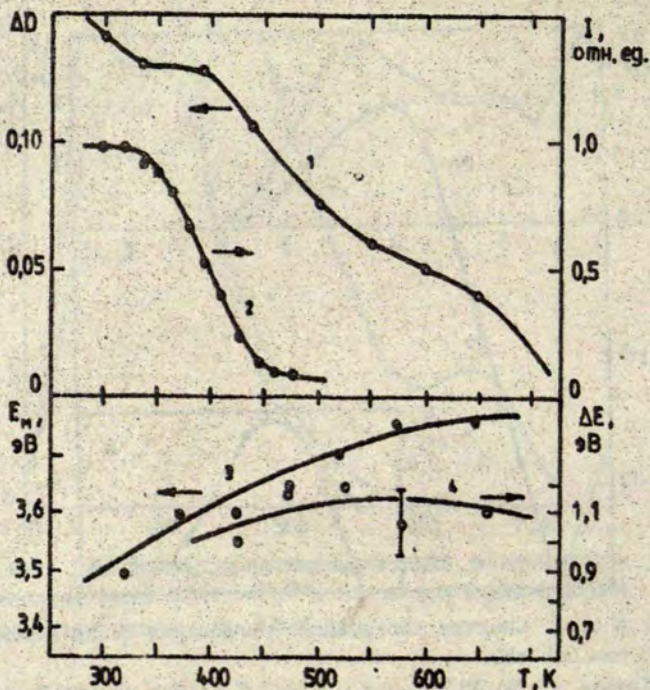
чезает при оптической стимуляции светом с $h\nu = 3,7$ эВ. Оптическая стимуляция светом в полосу поглощения центра окраски E_4 не приводит к уменьшению сигнала ЭПР. На рис.2 приведены спектры наведенного поглощения моноактивированного стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ с Tb^{3+} (кривая 1) и биактивированного стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ с Tb^{3+} и Fe^{3+} (кривая 2), которые при 300 К облучались УФ-светом с $h\nu = 5,5$ эВ. При оптической стимуляции моноактивированных и биактивированных стекол с $h\nu = 3,7$ эВ обесцвечивается полоса наведенного поглощения с $E_{ii} = 3,7$ эВ (см.разностный спектр на врезке рис.2). Аналогичная картина наблюдается и в особо чистых неактивированных стеклах $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$.



Р и с. 2. Спектры наведенного поглощения после возбуждения с $h\nu \sim 5,5$ эВ.

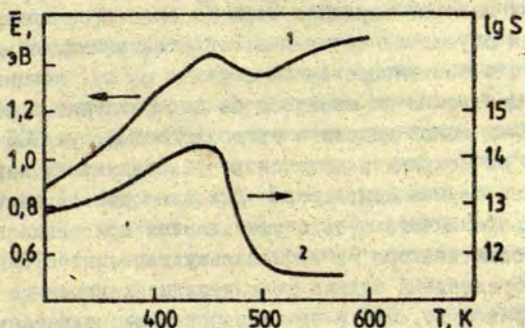
Кривая 1 - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ с 0,1 мол. % Tb_2O_3 ; кривая 2 - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ с 0,05 мол. % Tb_2O_3 и 0,004 мол. % Fe_2O_3 ; на врезке - разностный спектр облученных с $h\nu \sim 5,5$ эВ стекол после стимуляции с $h\nu \sim 3,7$ эВ.

На рис.3 приведены кривые отжига наведенного поглощения (кривая 1) и сигнала ЭПР с $g = 1,999$ (кривая 2) особо чистого стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Tb}^{3+}$. Отжиг наведенного поглощения представляет многостадийный процесс, который имеет три выраженных стадии. Сигнал ЭПР с $g = 1,999$ коррелирует с отжигом дефектов в интервале температур от 350 до 450 К. В процессе отжига монотонно смещается максимум (кривая 3 на рис.3) и полуширина (кривая 4 на рис.3) разностного спектра.



Р и с. 3. Отлиг наведенного поглощения при 3,8 эВ (кривая 1) и сигнала ЭПР с $g = 1,999$ (кривая 2), максимум (кривая 3) и полуширина (кривая 4) разностного спектра поглощения электронных центров окраски в зависимости от температуры стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Tb}^{3+}$ после возбуждения с $h\nu \sim 5,5$ эВ.

На рис.4. изображена средняя энергия активации E (кривая 1) и частотный фактор S (кривая 2) термического разрушения электронных центров окраски, определенные по методике фракционного термовысвечивания. Обнаружено, что при температуре, превышающей 450 К, резко (бо-



Р и с. 4. Энергия активации (кривая 1) и частотный фактор (кривая 2) рекомбинационного процесса в стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Tb}^{3+}$ после возбуждения с $h\nu = 5,5$ эВ.

лее чем на два порядка) падает значение частотного фактора, а также уменьшается величина средней энергии активации.

Обсуждение

Как показано в работе [1], в стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, активированном Tb^{3+} , при УФ-возбуждении в максимум полосы f-d поглощения Tb^{3+} происходит ионизация тербия и образование электронных центров окраски E_2^- и E_4^- и дырочного центра $(\text{Tb}^{3+})^+$. Однако, если следовать выше представленной модели, то столь сложный процесс ТСЛ (см. кривую 1 на рис. 1) мы должны объяснить термическим разрушением лишь одних E_4^- -центров или термической делокализацией дырки с центра $(\text{Tb}^{3+})^+$, что, на наш взгляд, невозможно сделать по следующим причинам. Спектры ТСЛ моноактивированных и биактивированных стекол во всем температурном интервале содержат только линии излучения ионов $(\text{Tb}^{3+})^+$. Это свидетельствует о том, что до температуры 700 К не происходит термическое разрушение дырочного центра

$(Tb^{3+})^*$ и все пики ТСЛ обусловлены термическим разрушением электронных центров окраски. Если бы высокотемпературные пики ТСЛ были обусловлены термической делокализацией дырки с $(Tb^{3+})^*$, то в биактивированном образце с Fe^{3+} концентрация $(Tb^{3+})^*$ существенно не менялась бы по сравнению с образцом без примесных ионов железа и предполагаемый пик ТСЛ $(Tb^{3+})^*$ должен был бы сохранить интенсивность, близкую к первоначальной. В нашем случае (см. кривые 2 и 3 на рис.1) светосумма ТСЛ биактивированного стекла уменьшается при повышении концентрации соактиватора Fe^{3+} . В пользу того, что ТСЛ не может быть обусловлена только термическим разрушением E_4^- -центров, говорит и то, что в неактивированных натриево-силикатных стеклах наряду с E_4^- -центрами наводятся собственные электронные центры окраски, поглощающие при энергии 5,8 и 3,7 эВ [7]. Изложенные выше результаты по изучению ТСЛ и оптического обесцвечивания, так же как по отжигу нагретого поглощения и сигнала ЭПР, указывают на то, что за высокотемпературную ТСЛ (до 450 К), полосу поглощения 3,6-3,8 эВ (частично), сигнал ЭПР с $g = 1,999$ ответственны электронные центры окраски.

Рассмотрим с учетом полученных экспериментальных данных процессы рекомбинации при температуре от 300 до 700 К. До температуры 450 К частотный фактор термостимулированного отжига достигает порядка $10^{13}-10^{14}$, что соответствует делокализации электронов с электронных центров захвата. При температуре, превышающей 450 К, частотный фактор падает на два порядка (до $10^{11}-10^{12}$) и приближается к значениям, характерным для ионных процессов (см. рис.4). Ионная проводимость натриево-силикатных стекол растет во всем интервале температуры (от 300 до 700 К), но, по-видимому, при 450 К достигает значений, достаточных для определяющего участия ионов в рекомбинационных процессах. Энергия активации диффузии ионов Na^+ составляет 0,6 эВ [8, т.4, ч.1, с.169], а значения энергии активации термического отжига при температуре выше 450 К находятся в интервале 1,3-1,5 эВ, т.е. они более чем два раза выше.

На наш взгляд, возможны по меньшей мере два механизма участия ионных процессов в термостимулированной рекомбинации. Предположим такую ситуацию, когда атомная структура вокруг дефекта меняется во время наблюдения термоактивационного перехода системы из одного равновесного состояния в другое. Тогда, в рамках модели [9], изменение структуры центра окраски проявится как изменение с температурой эффективной величины активационного барьера. Если пертурбант имеет отрицательное зарядовое состояние, то высота эффективной величины активационного барьера для электронных центров захвата с температурой будет понижаться и это, в свою очередь, приведет к дополнительному росту интенсивности ТСЛ, следовательно возрастет величина эффективной энергии термической ионизации и значение частотного фактора [10].

В нашем случае, по-видимому, пертурбантом является Na^+ , который увеличивает энергетическую глубину электронного центра захвата, и это проявляется как уменьшение эффективной энергии термической ионизации (см. рис. 4). Возможно другое предположение. Наблюдаемая энергия активации термического отжига (порядка электрон-вольта) сравнима с энергией активации термической диссоциации [11] или ионизации [12] небольших молекул щелочных атомов. Такая модель соответствует тому, что в натриево-силикатных стеклах некоторую часть электронных центров захвата представляют электроны, захваченные молекулами (кластерами) щелочных ионов.

Обнаруженное нами сильное подавление эффективности излучательных рекомбинационных процессов в биактивированных стеклах (см. кривые 2 и 3 на рис. 1), в особенности при температуре, превышающей 450 К, на наш взгляд, объяснимо большим сечением захвата электронов ионами Fe^{3+} . Из-за этого резко падает концентрация образовавшихся при ионизации Tb^{3+} собственных электронных центров окраски натриево-силикатного стекла, причем этот эффект наиболее сильно сказывается на образовании глубоких центров, имеющих наименьшее сечение захвата. При рекомбинации $(\text{Fe}^{3+})^-$ центров с $(\text{Tb}^{3+})^+$ излучательная рекомбинация не осуществляется.

Авторы благодарны В.Г.Тале за помощь при проведении экспериментов по фракционному термовысвечиванию и И.А.Тале за участие при обсуждении некоторых результатов.

В ы в о д ы

1. Рекомбинационные процессы в натриево-силикатных стеклах при температуре 300-700 К, обусловленные термическим разрушением электронных центров захвата, можно разделить на две группы: при температуре ниже 450 К происходит термостимулированная делокализация электронов с центров захвата, а при температуре выше 450 К в термостимулированной рекомбинации принимают участие ионные процессы.

2. В температурном интервале до 450 К выявлен отжиг парамагнитных электронных центров окраски, поглощающих в диапазоне 3,6-3,8 эВ.

3. Введение в натриево-силикатные стекла примесных ионов железа приводит к резкому подавлению эффективности излучательных рекомбинационных процессов при температуре выше 450 К.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арбузов В.И., Толстой М.Н., Элертс М.А. Влияние термобия на образование центров окраски в стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ под действием УФ-излучения // Физ.и хим.стекла. - 1985. - Т. II, № 4. - С.461-471.

2. Арбузов В.И., Толстой М.Н., Элертс М.А. Влияние Eu^{3+} на образование центров окраски в стекле состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ под действием УФ-излучения // Физ.и хим.стекла. - 1985. - Т. II, № 5. - С.547-555.

3. Глебов Л.Б., Докучаев В.Г., Петровский Г.Г. Спектры поглощения силикатных стекол высокой чистоты с переменным содержанием Fe^{3+} , окрашенных γ -излучением // Физ.и хим.стекла. - 1985. - Т. II, № 1. - С.79-86.

4. Арбузов В.И., Витол И.К., Кангро А.Р., Топова Л.Б., Толстой М.Н. Туннельная рекомбинационная люминесценция стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, активированного Tb^{3+} // Физ.и хим.стекла.- 1986. - Т.8, № 1. - С.82-87.

5. 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.
6. Тале И.А. Термоактивационная спектроскопия люминесцирующих твердых тел // Изв.АН СССР. Сер.физ. - 1981. - Т.45, № 2. - С.245-252.
7. Докучаев В.Г., Петров М.А. Новые полосы поглощения центров окраски в натриево-силикатных стеклах // Оптические и спектральные свойства стекол; Тезисы докл. 6-го симпозиума. - Рига. - 1986. - С.70.
8. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. - Л. - 1980. - 462 с.
9. Тале И.А. Термостимулированная люминесценция LiF-Mg, Ti, возмущенная ионной подвижностью // Изв.АН СССР. Сер.физ. - 1986. - Т.50, № 3. - С.556-562.
10. Тале В.Г., Гурдзиелс П.Я. Ионно-стимулированное разрушение активированных центров захвата в KCl-Tl // Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн. наук. - 1987. - № 2. - С.37-42.
11. Martins J.L., Buttet J., Car R. Electronic and Structural Properties of Sodium Clusters // Phys.Rev.B.: Solid State. - 1985. - Vol.31, N 4. - P.1804-1816.
12. Saunders A., Clemenger K., de Beer W.D. Photoionization and Shell Structure of Potassium Clusters // Phys.Rev.B.: Solid State. - 1985. - Vol.32, N 2. - P.1366-1368.

Статья поступила 4 июня 1987 года.

УДК 548.162:539.16:666.II.01

ВЛИЯНИЕ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ НА РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Д.К. Миллерс

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

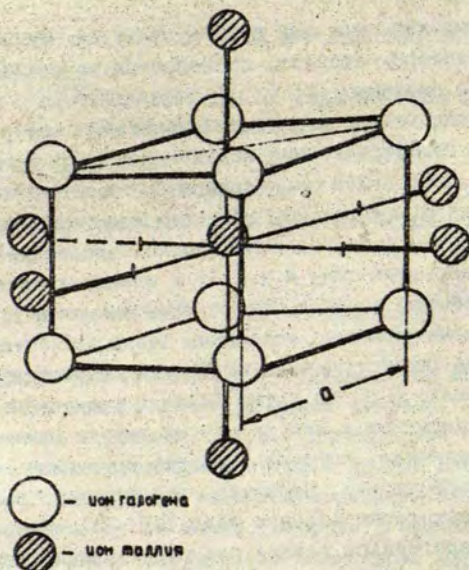
Неупорядоченность в твердых телах

Неупорядоченность структуры твердых тел может быть рассмотрена в двух аспектах. Это, с одной стороны, неупорядоченность, связанная с геометрическими искажениями структурных элементов и их взаимным расположением, с другой стороны, неупорядоченность, обусловленная наличием примесей (химическим составом). В последнем случае можно говорить о наличии и в твердом теле нескольких типов структурных элементов. Для стеклообразного состояния может иметь место и та, и другая неупорядоченность структуры. Например, в стеклообразном SiO_2 неупорядоченность обусловлена как геометрическими искажениями структурных элементов - кислородных тетраэдров, содержащих атом кремния, так и наличием связей, отличающихся от кремний-кислородных связей (кремний-кремниевые, кислород-кислородные связи, связи кремния с примесью, связи кислорода с примесью [1,2]). Последний вид неупорядоченности можно рассматривать как наличие структурных элементов другого химического состава.

Принято считать, что в стеклообразном SiO_2 , так же, как и в других стеклах, геометрические искажения большинства структурных элементов незначительны и из-за этого обеспечивается сохранение ближнего порядка. Предполагается, что отсутствие дальнего порядка и вместе с тем периодической структуры при наличии большого числа структурных элементов является следствием "накопления" небольших искажений. Представление о таком "накоплении" структурных искажений может оказаться не

всегда правильным, так как подразумевается чисто аддитивное сложение некоторых свойств, пренебрегая качественными изменениями всей системы.

Неупорядоченность в кристаллах также может быть обусловлена как геометрическими искажениями структурных элементов, так и отсутствием или избытком некоторых атомов или ионов в структурных элементах, а также наличием примесей. В таком случае говорят о дефектах в кристаллах (дислокациях, поверхностных блоках, вакансиях и т.п.). В ионных кристаллах отсутствие или избыток ионов в структурном элементе вызывает значительные геометрические искажения этого элемента, а наличием примеси такие геометрические искажения создаются далеко не во всех случаях. В то же время понятия примесь и примесные дефекты по отношению к кристаллам не всегда применимы. Существуют соединения, которые образуют кристаллы непрерывного ряда твердых растворов, например, ряд твердого раствора $TlCl - TlBr$ и некоторая область ряда $TlBr - TlI$. Относительно кристаллов галогенидов таллия под структурным элементом мы понимаем совокупность, включающая 9 ионов - один ион таллия в окружении 8 ионов галогена. Взаимное расположение ионов схематически изображено на рис. I. Свойства кристаллов упомянутого ряда [3] показывают, что не имеет места система, представляющая механическую смесь двух веществ, а образуется новая однородная (с макроскопической точки зрения) система. Кроме того, в областях ряда со сравнимыми концентрациями обоих компонентов теряет смысл понятие примесь. Рассмотрение возможной структуры этих систем приводит к двум альтернативным предположениям: либо ионы двух отличающихся галогенов по структурным элементам расположены статистически (хаотическое взаимное распределение ионов галогенов), либо взаимное расположение этих ионов отличается от статистического (например, каждый структурный элемент содержит в строго определенном соотношении ионов отличающихся галогенов). Кристалл, соответствующий первому предположению, можно рассматривать как менее упорядоченную систему по сравнению с кристаллом, соответствующим второму предположению.



Р и с. 1. Взаимное расположение ионов в структурном элементе галогенидов таллия.

$a = 3,84 \text{ \AA}$ для TlCl ; $3,99 \text{ \AA}$ для TlBr ; $3,90 \text{ \AA}$ для КРС-6 (70,2% TlCl , 29,8% TlBr); $4,12 \text{ \AA}$ для КРС-5 (45,7% TlBr , 54,3% TlI).

Упорядоченность твердого тела должна заметно сказываться на протекании радиационных процессов и на свойствах электронных возбуждений. Исследованию свойств электронных возбуждений и образованию радиационных дефектов в SiO_2 различной упорядоченности (кристаллический и стеклообразный SiO_2) посвящено много работ, основные положения которых обобщены в [4]. Влияние неупорядоченности на процесс создания и свойства радиационных дефектов в стеклах III типа, содержащих значительное количество примеси гидроксила (вплоть до 10^{-1} мас. % [5-7]), исследовано в меньшей степени.

Проведены исследования по изучению влияния примесей на свойства электронных возбуждений и накопления радиационных дефектов в ионных кристаллах. В этом отношении наиболее исследованы щелочно-галогидные кристаллы, однако непосредственное влияние примеси на процесс радиационного дефектообразования рассмотрено лишь в немногих работах, например, [8,9]. Также в единичных работах [3,10-12] обсуждаются свойства электронных возбуждений и радиационное дефектообразование в кристаллах $TlCl-TlBr$ и $TlBr-TlI$ при различных концентрациях компонентов. В настоящее время нам не известна ни одна работа, в которой шла бы речь о свойствах электронных возбуждений, о процессах радиационного дефектообразования и процессах рекомбинации радиационных дефектов в кристаллах $TlCl-TlBr$ и $TlBr-TlI$, имеющих постоянное количественное соотношение компонентов, но различное распределение отличающихся ионов галогена по структурным элементам, т.е. учитывалось бы наличие упорядоченности структуры кристалла.

Образование радиационных дефектов в стеклообразном SiO_2 III типа

Известно, что в стеклообразном SiO_2 III типа собственные радиационные дефекты могут быть созданы электронным возбуждением в процессе их локализации [4]. При этом необходимо выполнение двух условий - энергия электронного возбуждения должна быть достаточной для создания радиационных дефектов, и это возбуждение должно достаточно сильно взаимодействовать с колебаниями атомной подсистемы стекла. Выполнение последнего условия обеспечивает передачу энергии электронного возбуждения атомной подсистеме. Если при этом процесс передачи локализован в пространстве, то вся энергия электронного возбуждения передается весьма малому числу атомов и может происходить образование радиационных дефектов.

В твердых телах устойчивые, долгоживущие радиационные дефекты, как правило, бывают пространственно значительно раз-

деленными и локализованными, что предотвращает их рекомбинацию. Таким образом, при оценке влияния неупорядоченности на накопление радиационных дефектов следует учитывать и влияние неупорядоченности на условия дефектообразования, и влияние неупорядоченности на условия пространственного разделения и локализации дефектов.

Исходя из этих предпосылок, проанализируем возможный вклад гидроксильных групп в накоплении радиационных дефектов в стеклообразном SiO_2 III типа. Электронные состояния, определяемые связью между атомами кислорода и водорода, в стеклах III типа, вероятно, представляют собой квазилокальные или локальные состояния, слабо взаимодействующие с электронными состояниями, обусловленными связями $\text{Si}-\text{O}$. На это указывают результаты [13], полученные при изучении миграции релаксированных экситонов в стеклообразном SiO_2 III типа. Следовательно, возбуждение связи между атомами кислорода и водорода в этих стеклах должно привести к электронному возбуждению, локализованному на этой связи. Энергия, необходимая для разрыва связи $\text{Si}-\text{O}$ и образования первичной пары дефектов в стеклообразном SiO_2 , составляет примерно 8 эВ [4]. Энергия, необходимая для разрыва связи между атомами кислорода и водорода в стеклах III типа, вероятно, несколько меньше 8 эВ, что следует из сопоставления значений энергии диссоциации свободных молекул. Так, для молекулы SiO_2 энергия диссоциации 8,26 эВ [14], а для молекулы OH имеем значения энергии диссоциации в зависимости от зарядового состояния примерно в пределах от 4,4 до 5,1 эВ [14]. В частности, для молекулы OH , не имеющей избыточного электрического заряда, эта энергия равна 4,39 эВ [14]. Следовательно, для образования радиационных дефектов необходимо, чтобы электронное возбуждение, локализованное на связи между атомами кислорода и водорода в стеклообразном SiO_2 III типа, имело энергию, превышающую 5,1 эВ.

Ввиду того, что энергия колебаний OH -группы находится в щели между разрешенными энергиями колебательных состояний [4] при передаче энергии электронного возбуждения молекулярной подсистеме эта энергия будет сосредоточена на нескольких атомах [4], а ее основная доля - на атоме кислорода, свя-

занном с атомом водорода и с атомом кремния. Это может привести к разрыву связи между атомами кислорода и водорода и значительному пространственному смещению последнего, т.е. может произойти образование дефектов - немостикового атома кислорода и нейтрального атома водорода. Последний с сеткой стекла связан слабо, на что указывает малое значение - всего 0,07 эВ - энергии термической активизации делокализации [15].

Таким образом, искажения, обусловленные примесью гидроксида в стеклообразном SiO_2 III типа, могут служить причиной эффективного образования дефектов в области низких температур. Действительно, известно, что при температуре, которая ниже примерно 100 К, в этих стеклах под действием продолжительного облучения рентгеновскими лучами происходит образование и накопление немостиковых атомов кислорода в больших концентрациях [4], вплоть до 10^{18} см^{-3} . Однако, ожидается более эффективная генерация и накопление немостиковых атомов кислорода и нейтральных атомов водорода в случае непосредственного возбуждения электронов на связях между атомами кислорода и водорода. Причины этого следующие. Во-первых, концентрация OH-групп около 10^{19} см^{-3} в стеклообразном SiO_2 III типа [4] и, так как действие ионизирующего излучения (рентгеновских лучей) неселективно, то ожидается, что таким воздействием возбужденных связей OH будет примерно на три порядка меньше, чем возбужденных связей Si-O. Во-вторых, известно, что мигрирующие электронные возбуждения основного вещества в стеклообразных SiO_2 III типа свою энергию OH-группам передают крайне слабо [4]. В-третьих, неизвестно, что в стеклообразном SiO_2 III типа при температуре выше 80 К происходили бы процессы излучательного распада электронных возбуждений, локализованных на связи между атомами кислорода и водорода. Это дает основания предполагать, что такие электронные возбуждения преимущественно распадаются безизлучательно, передавая свою энергию колебательной подсистеме.

Как в настоящем сборнике сообщается ^{*}, эффективное накопление немостиковых атомов кислорода происходит при облучении стеклообразного SiO_2 III типа квантами из области энергии примерно 7,5-8,0 эВ. Не исключено, что эти кванты создают электронные возбуждения, локализованные на связях OH . Энергия таких электронных возбуждений значительно превосходит энергию диссоциации свободных OH -групп, следовательно, избыток энергии может способствовать пространственному разделению дефектов, что предотвращает их рекомбинацию.

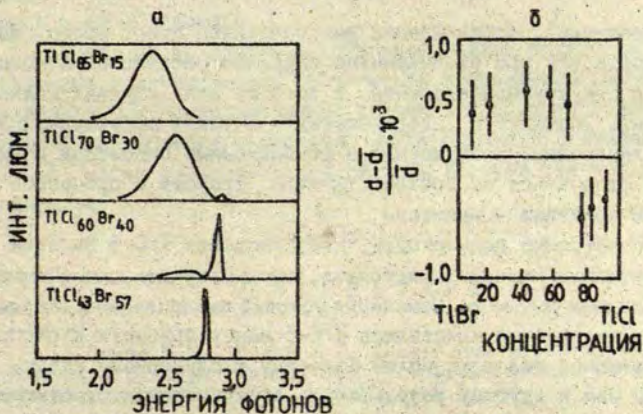
Люминесценция кристаллов КРС-6 и КРС-5

Создание радиационных дефектов в кристаллах галогенидов таллия связано с распадом низкоэнергетических электронных возбуждений [16]. Эти возбуждения генетически связаны с электронными состояниями в ионе Tl^+ [11], а галогенное окружение иона таллия лишь до некоторой степени влияет на их свойства [17]. Кристаллы галогенидов таллия (в том числе КРС-6 и КРС-5) имеют структуру типа CsCl . Исключение составляют кристаллы TlI , имеющие структуру типа CsCl лишь при температуре, превышающей 433 К, однако эти кристаллы мы рассматривать не будем.

Ближайшее окружение каждого иона таллия составляют 8 ионов галогена (см. рис. 1). В кристаллах КРС-6 на 8 ионов галогена приходится 6 ионов хлора и 2 иона брома, а в кристаллах КРС-5 ионы брома и ионы иода содержатся в равных количествах [18].

В [3] приводятся данные об изменении постоянной решетки и спектров люминесценции в кристаллах $\text{TlCl}_x\text{Br}_{1-x}$ в зависимости от количественного состава этих кристаллов (рис. 2). Предполагается, что широкая полоса люминесценции в кристаллах TlCl , имеющая максимум при 2,6 эВ [16], обусловлена рекомби-

^{*} См. статью Хиноверовой И.А. "Радиационные эффекты в стеклообразном SiO_2 с примесью гидроксила", с. 217.



Р и с. 2. Изменение спектра люминесценции и относительные изменения постоянной решетки твердых растворов кристаллов $TlCl-Br$ по данным работы [3].

нацией радиационных дефектов и что люминесцентное излучение порождено электронными переходами в ионах таллия. При малых концентрациях ионов Br^- в $TlCl$ в спектрах люминесценции наблюдается сдвиг и уширение этой полосы [17], что связано главным образом с разупорядочением окружения ионов таллия. Такая ситуация может быть рассмотрена и вполне истолкована в понятиях системы кристалл - примесь, что и сделано в [19]. Однако, в области концентрации обоих компонентов, близкой к составу КРС-6, обнаружены качественные изменения - появляется новая узкая полоса люминесценции и происходит скачок в изменении постоянной кристаллической решетки (см.рис.2) [3]. Эти изменения могут быть объяснены изменением упорядоченности системы. Возможно, что в определенных условиях в кристаллах КРС-6 расположение ионов галогена становится настолько регулярным, что в ближайшем окружении подавляющего большинства ионов таллия оказывается по 6 ионов хлора и по 2 иона брома. При этом в кристалле существует своеобразная

"сверхрешетка", определенная расположением ионов брома. Можно представить три отличающихся варианта расположения ионов брома в структурном элементе, и во всех этих случаях можно построить упомянутую "сверхрешетку". В таких структурах свойства электронных возбуждений и радиационных процессов должны сильно отличаться от соответствующих свойств и процессов в системе кристалл - примесь.

Необходимо подчеркнуть, что кристаллы КРС-6 высокой степени упорядоченности, вероятно, можно получить лишь в строго определенных условиях. Изменения условий выращивания и последующего охлаждения кристаллов КРС-6 может привести к распределению ионов галогена, более близкому к случайному распределению или к другому результату - агрегатизации однотипных ионов галогена. Это значит, что соответствующая термическая обработка этих и подобных кристаллов может привести к резкому изменению их свойств и что при одном и том же количественном составе возможны системы различной упорядоченности. Действительно, для кристаллов КРС-5 обнаружено [19], что спектр их люминесценции при 80 К, состоящий из двух полос, зависит от предварительной термической обработки кристалла. В спектре люминесценции закаленного кристалла преобладает коротковолновая полоса, а отожженного кристалла - длинноволновая полоса, т.е. меняется взаимное отношение интенсивности полос. Возможно, изменения спектра люминесценции свидетельствуют об изменениях в степени упорядоченности системы.

З а к л ю ч е н и е

Структурная неупорядоченность, обусловленная изменением химического состава структурных элементов, заметно сказывается на протекании радиационных процессов в твердых телах.

В стеклообразном SiO_2 с примесью водорода возбуждение электронов, находящихся на связях между атомами кислорода и водорода, приводит к созданию локализованных электронных возбуждений, в актах безызлучательного распада которых могут

образовываться радиационные дефекты - немостиковый атом кислорода и атом водорода.

Смешанные кристаллы галогенидов таллия только до определенных количественных соотношений компонентов можно рассматривать как неупорядоченные системы. В области количественного соотношения компонентов, соответствующего составам КРС-6 и КРС-5, могут образовываться системы высокой степени упорядоченности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Закис Ю.Р., Клява Я.Г. Дискретные и континуальные нарушения структуры твердых тел // Вопросы физики стеклообразного состояния. - Рига. - 1985. - С.51-73.
2. Robertson J. Defect Mechanisms in d-SiO₂ // Philos. Mag. B. - 1985. - Vol.52, № 3. - P.371-377.
3. Kenichiro Takahai, Koichi Kobayashi. Impurity-Induced Self-Trapping of Holes and Minority-Ion Percolation in TlCl-TlBr Mixed Crystals // J.Phys.Soc.Jap. - 1978. - Vol.44, № 6. - P.1850-1860.
4. Силян А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. - Рига, 1985. - 244 с.
5. Силян А.Р., Скуя Л.Н. Влияние гидроксидов на генерацию радиационных дефектов в стеклообразном SiO₂ // Тезисы докл. Всесоюзного семинара по радиационным явлениям в широкозонных опт. материалах. - Самарканд, 1979. - С.56-57.
6. Griscom D.L. Thermal Bleaching of X Ray Induced Defect Centers in High Purity Fused Silica by Diffusion of Radiolytic Molecular Hydrogen. // J.Non.Cryst.Solids. - 1984. - №.68. - P.301-325.
7. Shelby J.E. Radiation Effects in Hydrogen-Impregnated Vitreous Silica // J.Appl.Phys. - 1979. - Vol.50, № 5. - P.3702-3706.
8. Даулетбекова А.К., Акилбеков А.Т., Эланго А.А. Влияние примесей лития и натрия на радиационное дефектообразование в области температур 4,2-300 К в кристалле KBr // Физ.твердого тела. - 1982. - Т.24, вып.10. - С.2920-2924.

9. Миллерс Д.К., Гриффелдс Я.К. Влияние примеси Ni на создание радиационных дефектов в кристалле KBr // Учен. зап. Латв. ун-та. - 1973. - Т.193. - С.131-137.

10. Artysenko V.G., Voitsekhovskii V.K., Kornienko L.S., Lisitskii I.S., Rybalovskii A.O. Effects of Ionizing Radiation on Optical Properties of Thallium Halides in the 0,36 to 15 μm Range // Phys. status solidi, a. - 1984. - Vol.85. - P.167-171.

11. Григорьева Л.Г. Радиационные дефекты в галогенидах таллия // Электронные процессы и дефекты в ионных кристаллах. - Рига, 1985. - С.63-84.

12. Григорьева Л.Г., Миллерс Д.К. Распад электронных возбуждений в TlCl и TlCl-TlBr на радиационные дефекты // Тезисы докл. 5-ого всесоюз. совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. - Рига, 1983. - С.264-266.

13. Трухин А.Н. Диффузия экситонов в SiO₂ // Радиационные явления в широкозонных оптических материалах: Тезисы докл. Всесоюз. семинара. - Ташкент, 1979. - С.60-61.

14. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. - М., 1984. - 366 с.

15. Silin A.R., Skuja L.N. Spectroscopic Properties and Mutual Conversion Reactions of Quasimolecular Hydroxyl and Non-Bridging Oxygen Defects in Vitreous Silica // J. Molecular Structure. - 1980. - Vol.61. - P.145-148.

16. Григорьева Л.Г. Процессы создания и рекомбинации радиационных дефектов в галогенидах таллия и щелочных металлов: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата наук. - Саласпилс, 1986. - 16 с.

17. Григорьева Л.Г., Миллерс Д.К., Лисицкий И.С., Лихолетова Т.Л. Край фундаментального поглощения и люминесценция в системе TlCl-TlBr // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. - 1985. - № 6. - С.37-41.

18. Акустические кристаллы / Под ред. М.П. Шаскольской. - М., 1982. - 602 с.

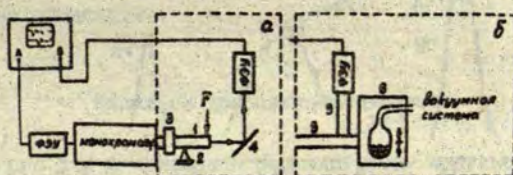
19. Закис Ю.Р., Григорьева Л.Г., Миллерс Д.К. Исследование композиционной упорядоченности смешанных кристаллов TlBr-TlI по их спектрам люминесценции // Всесоюзное совещание "Люминесценция молекул и кристаллов", Таллин, 27-29 октября 1987 г.: Тезисы докладов. - Таллин, 1987. - С.112.

Статья поступила 2 июля 1987 года.

ТРИБОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА

А.Н.Стрелецкий, С.И.Панов, А.Б.Пакович
Институт химической физики АН СССР

Механическое разрушение плавленного кварца сопровождается возбуждением свечения в видимой области спектра [1-6]. При интенсивных механических воздействиях, например, в ударных волнах [4] наблюдается широкий непрерывный спектр, который можно связать с тепловым излучением. При разрушении в вибромельнице [2,5] или расколе кварцевых волокон [6] в спектрах свечения зарегистрированы две полосы люминесценции собственных дефектов структуры материала с максимумами при 1,95 и 2,8 эВ [5-7]. В настоящей работе сопоставлены закономерности триболоминесценции при двух способах механического воздействия: расколе кварцевых стержней при их одноосном нагружении (рис.1,а) и механической обработке порошков кварца в вибрационной мельнице (рис.1,б). В обоих случаях измерения проводили по двухлучевой схеме регистрации спектра реального состава и кинетики триболоминесценции.



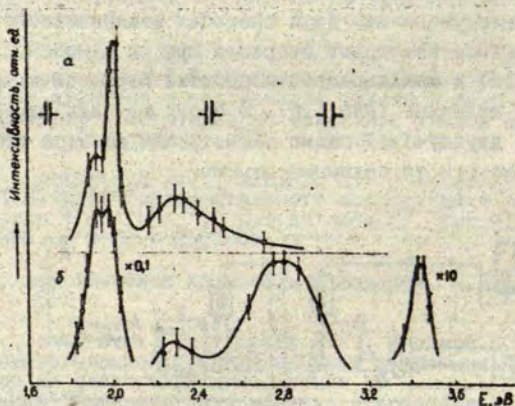
Р и с. 1. Схемы установок для изучения триболоминесценции при расколе кварцевых стержней (а) и механической обработке порошка в вибрационной мельнице (б).

1 - кварцевый стержень-образец; 2 - нож; 3-зажим; 4 - зеркало; 5 - светопроводы; 6 - вибромельница.

Спектры триболюминесценции и центры свечения

В спектрах триболюминесценции (рис.2) зафиксированы четыре полосы свечения: красная с максимумами при 1,91 и 2,0 эВ (соответственно 650 и 620 нм); зеленая с максимумом при 2,3 эВ (540 нм); синяя - при 2,8 эВ (440 нм) и фиолетовая - при 3,45 эВ (360 нм).

Соотношение интенсивности различных полос в спектрах люминесценции зависит от способа механического воздействия. При одноосном нагружении кварцевых цилиндров со специально нанесенным надрезом образуется магистральная трещина, и стержень раскалывается зеркально на две части. При этом фиксируются красная и зеленая полосы триболюминесценции (см.рис. 2,а). На начальной стадии механической обработки порошка в



Р и с. 2. Спектры триболюминесценции плавленого кварца, возникающей при расколе стержней (а) и механической обработке порошка в вибрационной мельнице (б).

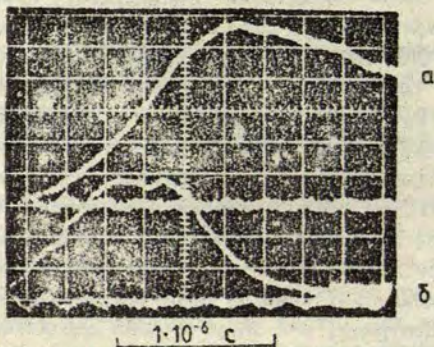
Спектр б соответствует 2-минутной обработке образца. Спектральное разрешение показано вертикальными полосами.

вибрационной мельнице происходят преимущественно множественные расколы частиц, и в спектре люминесценции регистрируются все четыре полосы излучения (см. рис. 2, б). Люминесценция в красной области спектра связана с излучением свободных радикалов $\approx \text{SiO}^*$ (немостиковых атомов кислорода) [5]. Их время жизни в электронно-возбужденном состоянии $(1-3) \cdot 10^{-5}$ с [9]. Синяя люминесценция с характерным временем затухания $1,6 \cdot 10^{-2}$ с обусловлена триплет-синглетным переходом в силилановом центре (двухкоординированном атоме кремния) $= \text{SiO}^*$ [7, 10]. Более слабые зеленая и фиолетовая полосы обнаружены впервые, и их природа пока не установлена; однако они наблюдаются при механической обработке плавяного кварца различного происхождения, и можно полагать, что они связаны не с примесными центрами, а с собственными дефектами.

При механической обработке основная часть дефектов образуется на поверхности образца и доступна молекулам газа окружающей среды. Поэтому интенсивность триболюминесценции некоторых полос (в частности, красной и синей) в химически активной среде зависит от давления газа. Тушение люминесценции может быть связано с химическими реакциями поверхностных центров свечения (например, с водородом: $= \text{Si}^* + \text{H}_2$ [11], $\approx \text{SiO}^{* *} + \text{H}_2$ [5]) или с обратным химическим взаимодействием с молекулами газовой среды (например, $= \text{SiO}^{* *} + \text{O}_2$ [12]). В большинстве случаев тушение люминесценции проявляется в сокращении характерного времени затухания свечения. В инертной среде (He, Ar) тушение не происходит.

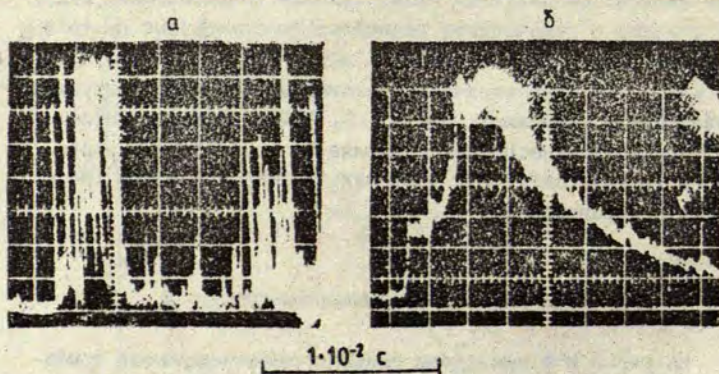
Импульсы триболюминесценции

На рис. 3 и 4 приведены осциллограммы импульсов триболюминесценции при расколе и механической обработке порошка плавяного кварца. Видно, что продолжительность и формы импульсов различны для различных спектральных полос и зависят от способа разрушения. При анализе кинетических закономерностей импульсов триболюминесценции необходимо учитывать соотношение



Р и с. 3. Импульсы триболюминесценции при зеркальном расколе кварцевого стержня диаметром 6 мм.

Верхний луч (а) - красная полоса; нижний луч (б) - зеленая полоса свечения.



Р и с. 4. Импульсы красной (а) и синей (б) триболюминесценции при продолжительной (более 30 минут) обработке кварца в вибрмельнице. Частота колебаний рабочей ампулы 50 Гц (а) и 10 Гц (б).

между временем механического воздействия τ_m и временем жизни центров свечения в электронно-возбужденном состоянии τ_e : при $\tau_m \ll \tau_e$ фронт разгорания импульса определяется накоплением центров, а затухание - их излучением; при $\tau_m \gg \tau_e$ кинетика импульсов связана с характеристиками механического воздействия. Соотношение указанных времен зависит как от типа центров свечения, так и от способа механического воздействия, т.е. раскола кварцевых стержней, или обработки порошка кварца в вибрационной мельнице.

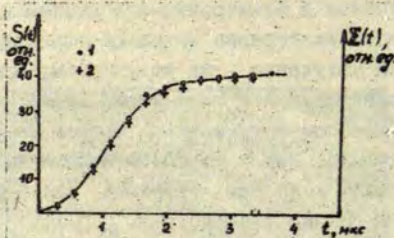
При зеркальном расколе магистральная трещина распространяется со скоростью $\sim 0,3V$ (где V - скорость звука) [13] и для кварцевых стержней диаметром несколько миллиметров время прорастания трещины составляет $\sim 10^{-6}$ с. Это значительно меньше времени жизни радикалов $\equiv SiO^*$ в электронно-возбужденном состоянии ($\tau_{SiO^*} \approx 10^{-5}$ с). Поэтому фронт разгорания импульса люминесценции в красной полосе (см.рис.3,а) определяется в основном накоплением на поверхности раскола радикалов $\equiv SiO^*$ по мере роста магистральной трещины. Действительно, продолжительность фронта разгорания импульса красной люминесценции пропорциональна диаметру стержня. Участок спада интенсивности свечения подчиняется экспоненциальному закону с характерным временем затухания, равным τ_{SiO^*} , не зависит от размера образца и соответствует высвечиванию накопившихся к моменту завершения раскола центров люминесценции в возбужденном состоянии.

Можно полагать, что скорость образования центров в электронно-возбужденном состоянии dN^*/dt прямо пропорциональна скорости роста поверхности раскола dS/dt . Тогда, считая, что время жизни центров в электронно-возбужденном состоянии равно τ , для концентрации возбужденных центров справедливо уравнение:

$$\frac{dN^*(t)}{dt} = k \frac{dS(t)}{dt} - \frac{N^*}{\tau}, \quad (I)$$

где k - константа. Из (I), учитывая, что интенсивность свечения $I(t) = \beta N^*(t) / \tau$, где β - выход свечения, получаем

$$S(t) = A [I(t)\tau + \int_0^t I(t') dt'], \quad (2)$$



Р и с. 5. Зависимость величины поверхности раскола $S(t)$ (1) и светосуммы $\Sigma(t) = \int_0^t I(t') dt'$ (2) зеленой полосы люминесценции при распространении магистральной трещины. Размер поперечного сечения образца $5,3 \times 3,2$ мм.

где $A = 1/(k\beta)$. По уравнению (2) из формы импульсов красной люминесценции легко установить зависимость $S(t)$. На рис.5 приведена зависимость $S(t)$, построенная по уравнению (2) для образца с сечением прямоугольной формы размером $3,2 \times 5,3$ мм. Трактографическое исследование поверхности скола показало, что в этом случае фронт трещины распространялся параллельно большой стороне прямоугольника. Следовательно, ось ординат на рис.5 соответствует длине пробега трещины при расколе образца. Видно, что примерно $0,5$ мкс трещина разгоняется, затем около 1 мкс движется с постоянной скоростью, а потом скорость роста трещины резко замедляется. Максимальная скорость роста трещины в этом опыте составляет $1,9$ км/с, что хорошо соответствует литературным данным [13].

Импульсы зеленой люминесценции при расколе кварцевых стержней (см. рис.3,6) почти симметричны. Оказалось, что интенсивность зеленой полосы прямо пропорциональна скорости роста поверхности раскола. Действительно, как видно из рис.5, зависимость светосуммы зеленой люминесценции: $\Sigma(t) = \int_0^t I(t') dt'$ полностью повторяет кривую роста поверхности раскола:

$S(t) = A \Sigma(t)$ и в уравнении (2) для этих центров $I(t)\tau \ll \int_0^t I(t') dt'$. Отсюда следует, что время жизни воз-

бужденного состояния для центров этого типа τ меньше чем $5 \cdot 10^{-7}$ с. Таким образом, исследование триболюминесценции при расколе стержней плавленого кварца позволяет получить детальную информацию о скорости распространения трещины.

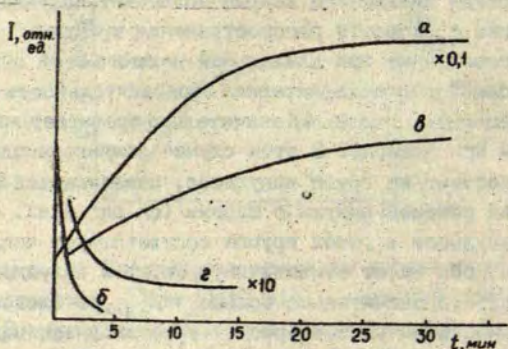
В вибромельнице при длительной механической обработке порошка в рабочей ампуле характерная продолжительность импульсов триболюминесценции (см. рис. 4) значительно превышает время пробега трещины при расколе. В этом случае люминесценция в красной полосе состоит из групп импульсов, появляющихся с частотой колебаний рабочей ампулы с шарами (см. рис. 4, а). Число единичных импульсов в одной группе соответствует числу шаров в ампуле; они имеют симметричную форму и полуширину порядка 10^{-4} с, что значительно больше τ_{SiO^*} . Следовательно, продолжительность импульсов красной триболюминесценции определяется временем удара шара о слой порошка. Отсюда можно оценить и среднее давление шара на материал [14].

Время жизни триплетного состояния в силиденовом центре τ_{Si^*} , с которым связана синяя полоса триболюминесценции, составляет $\sim 10^{-2}$ с. Поэтому при обычной частоте колебаний рабочей ампулы 50 Гц единичные импульсы сливаются в сплошной фон; при снижении частоты до 10 Гц удается выделить отдельные импульсы (см. рис. 4, б) с участками спада интенсивности свечения между ними, соответствующими τ_{Si^*} .

Процессы возбуждения триболюминесценции

Возбуждение люминесценции при расколе массивных стержней и механической обработке порошка плавленого кварца связано, по-видимому, с различными процессами.

При зеркальных расколах происходит разрыв кремний-кислородных связей, и можно полагать, что часть образовавшихся при этом дефектов (например, радикалов $\equiv SiO^*$) возникает в электронно-возбужденном состоянии. Этот вывод подтверждается анализом кинетических закономерностей импульсов люминесценции при расколе. На начальной стадии механической обработки так-

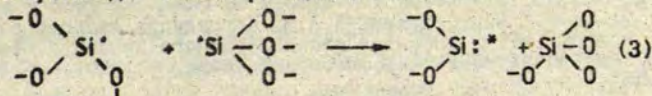


Р и с. 6. Зависимость интенсивности красной (а) при $E = 1,91$ эВ, зеленой (б) при $E = 2,3$ эВ, синей (в) при $E = 2,8$ эВ и фиолетовой (г) при $E = 3,45$ эВ полос трибolumинесценции от продолжительности механической обработки кварца в вибромельнице.

же в основном происходят расколы частиц [8]. При этом, как и в случае зеркальных расколов, наиболее интенсивными являются красная и зеленая полосы излучения. Так как интегральная интенсивность свечения порошка в вибромельнице значительно выше, чем при расколе отдельного стержня, то в этом режиме удастся зафиксировать первоначально более слабые синюю и фиолетовую полосы люминесценции (см.рис.2,б).

После нескольких минут обработки в вибромельнице, когда удельная поверхность порошка достигает нескольких квадратных метров на грамм, скорость роста удельной поверхности резко уменьшается и основную роль начинают играть процессы трения [8]. В этих условиях по мере увеличения продолжительности механической обработки наблюдается быстрое уменьшение интенсивности зеленой и фиолетовой полос люминесценции (кривые б, г на рис.6). Поэтому можно предположить, что эти полосы люминесценции возбуждаются в основном при расколах частиц.

В режиме трения механическая обработка порошка не сопровождается расколами частиц и ростом удельной поверхности образца. Тем не менее интенсивность красной и синей полос свечения увеличивается (кривые а, в на рис.6). Следовательно, люминесценция при трении возбуждается по другому механизму. В этих условиях интенсивность полос зависит от состояния сформированной поверхности, прежде всего от концентрации на ней различных поверхностных дефектов. Так, например, интенсивность синей полосы после предварительной обработки порошка в водороде увеличивается в несколько раз [15]. Можно предположить, что возбуждение триболюминесценции в режиме трения обусловлено вторичными свободно-радикальными реакциями, инициированными перемешиванием и трением частиц порошка в вибромельнице. Например, возбуждение синей полосы триболюминесценции, за которую ответственен силиленовый центр, может происходить в ходе реакций (3) и (4):



Аналогичные реакции предложены и для возбуждения красной полосы триболюминесценции [15].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Hochstrasser G., Antonini J.F. Surface States of Pristine Silica/Surface Sci. - 1972. - Vol.32, N 3. - P.644-664.
2. Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю. Люминесценция и адсорбция при перестройке свежей поверхности раскола кварца // Докл. АН СССР. - 1975. - Т.225, № 5. - С.1118-1120.
3. Chapman G.N., Walton A.J. Triboluminescence of Glasses and Quartz // J.Appl.Phys. - 1983. - Vol.54, N 10. - P.5961-5965.

4. Kondo. K., Ahrens T.J., Sawaoka A. Shock-Induced Radiation Spectra of Fused Quartz // J.Appl.Phys. - 1983. - Vol.54, N 8. - P.4382-4385.

5. Стрелецкий А.Н., Пакович А.Б., Гачковский В.Ф., Аристов Ю.И., Руфов Ю.Н., Бутягин П.Ю. Люминесцентные свойства механических дефектов на поверхности кварца // Химическая физика. - 1982. - Т.1, № 7. - С.938-946.

6. Zink J.I., Beese W., Schindler J.W., Smiel A.J. Triboluminescence of Silica Core-Optical Fibers // Appl.Phys. Lett. - 1982. - Vol.40, N 2. - P.110-112.

7. Пакович А.Б., Стрелецкий А.Н., Скуя Л.Н., Бутягин П.Ю. Люминесценция силиленовых центров на поверхности механически активированного диоксида кремния // Химическая физика. - 1986. - Т.5, № 6. - С.812-821.

8. Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю. Механохимия поверхности кварца. II. Роль трения // Кинетика и катализ. - 1980. - Т.21, № 3. - С.770-775.

9. Скуя Л.Н., Стрелецкий А.Н. Корреляция свойств объемных и поверхностных дефектов стеклообразного диоксида кремния // Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук. - 1985. - № 4. - С.47-56.

10. Skuja L.N., Streletsky A.K., Pakovich A.B. A New Intrinsic Defect in Amorphous SiO₂: Twofold Coordinated Silicon // Solid State Commun. - 1984. - Vol.50, N 12. - p.1069-1072.

11. Пакович А.Б., Стрелецкий А.Н., Скуя Л.Н. Кинетика взаимодействия водорода с центрами синей люминесценции на поверхности кварца // Кинетика и катализ. - 1984. - Т.25, № 3. - С.753-756.

12. Пакович А.Б. Триболлюминесценция кварца: Дисс. на соиск.ученой степени канд.физ.-мат.наук. - М., 1984.

13. Пух В.П. Прочность и разрушение стекла. - Л., 1973. - 155 с.

14. Павлычев И.К., Пакович А.Б., Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю. Динамика работы и энергонапряженность вибрационной мельницы // УДА-технология: Тезисы докладов 3-го семинара. - Тамбов, 1984. - С.34-36.

15. Стрелецкий А.Н., Пакович А.Б., Бутягин П.Ю. Структурные дефекты и возбуждение триболлюминесценции в аморфном диоксиде кремния // Изв.АН СССР. Сер.физ. - 1986. - Т.50, № 3. - С.477-482.

Статья поступила 2 июня 1987 года.

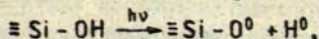
РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СТЕКЛООБРАЗНОМ SiO_2
С ПРИМЕСЬЮ ГИДРОКСИЛА

И.А.Хиноверова

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Благодаря высокой химической, термической и радиационной стойкости, а также широкой области прозрачности стеклообразный SiO_2 применяется во многих отраслях промышленности, в частности, в таких как микроэлектроника, лазерная техника, волоконная оптика и т.п. Стеклообразный диоксид кремния является к тому же одним из простейших по составу стекол, поэтому используется в качестве удобной модели для изучения стеклообразного состояния вещества. Актуальным вопросом в исследовании физических свойств стеклообразного SiO_2 является изучение собственных дефектов и их взаимодействия с неметаллическими примесями.

При выяснении роли примесных дефектов в изменении физических свойств стеклообразного SiO_2 особое место занимает примесь гидроксила, так как гидроксил присутствует в промышленных стеклах всех марок. Стекла с большим содержанием гидроксила наиболее радиационно-стойкие при комнатной температуре [1]. При температуре жидкого азота под действием ионизирующей радиации гидроксил распадается, образуя собственный дефект - немостиковый атом кислорода и атомарный водород [1]:



Исследование эффективности радиационного образования центров окраски в стеклообразном SiO_2 различных типов показало, что именно в стеклах, содержащих в высокой концентрации гидроксил, происходит наиболее эффективное образование немостиковых атомов кислорода при температуре жидкого азота

[1]. Для этих собственных дефектов характерна красная люминесценция (максимум полосы излучения при 1,9 эВ), возбуждаемая в полосах поглощения этих центров при 2,0 и 4,75 эВ [1-6]. Кроме немостиковых атомов кислорода, образуются F^+ -центры, т.е. собственные дефекты, ответственные за полосу поглощения с максимумом при 5,75 эВ [7-9].

Изучение влияния собственных дефектов на физические свойства стеклообразного SiO_2 имеет важное прикладное значение, так как известно, что их присутствие является основной причиной уменьшения светопропускания изделий из стеклообразного SiO_2 в видимой и ультрафиолетовой областях. Эти дефекты ухудшают рабочие параметры окон мощных разрядных труб и лазеров, волоконных световодов и других оптических элементов. Там, при вытягивании световодов из безгидроксильного стекла образуется полоса поглощения при 2,0 эВ, обусловленная немостиковыми атомами кислорода, а при фотовозбуждении в этой полосе замечено красное свечение [10]. При облучении световодов в них наводится поглощение с максимумом при 2,0 эВ [11]. Облучение нейтронами создает собственные дефекты во всех типах стекла [12-14].

Цель настоящей работы - обсуждение результатов исследования процессов образования и накопления собственных дефектов в стеклообразном SiO_2 с большим содержанием примеси гидроксила при температуре жидкого азота под действием рентгеновских лучей и излучения из области вакуумного ультрафиолета (ВУФ).

Методика эксперимента

Исследовались образцы синтетического стеклообразного диоксида кремния (стекло III типа) марок КУ-1 и Корнинг 7940 размером $10 \times 10 \times 10$ мм³ с содержанием примеси гидроксила 10^{-1} мас.%. Суммарное содержание металлических примесей составило $< 10^{-4}$ мас.%.

Облучение образцов и измерения проводились при температуре жидкого азота.

В качестве источников облучения использовались рентгеновская трубка БСВ2-W (напряжение на трубке 50 кВ, анодный ток 11 мА), встроенная в вакуумную камеру газоразрядная лампа с дейтериевым наполнением и с кварцевым окном. Спектральный диапазон излучения лампы в ВУФ-области $\leq 8,0$ эВ.

Процесс накопления немоستيковых атомов кислорода и E'-центров контролировался по изменению поглощения, обусловленного этими центрами, в точках спектра, где перекрывание полос поглощения незначительно.

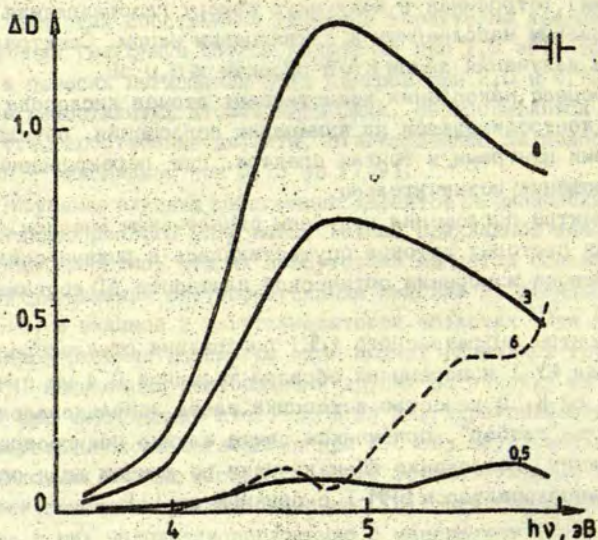
Спектры поглощения получены однолучевым методом. Регистрация световых потоков осуществлялась в режиме счета фотонов. Ошибка измерения оптической плотности ΔD составляет $\pm 0,01$.

Спектры инфракрасного (ИК) поглощения стеклообразного SiO_2 марки КУ-1 измерены на образце толщиной 0,4 мм при температуре 62 К. В качестве источника света использовался ИК-излучатель-"глобар", приемником света служил подупроводниковый детектор. Разложение ИК-излучения по длинам волн осуществлялось монохроматором SPM-1 с призмой из LiF.

Результаты и их обсуждение

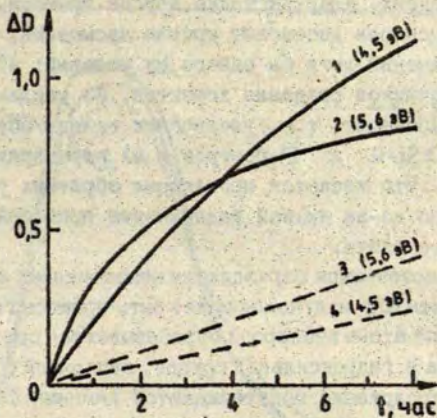
До настоящего времени было известно, что в стеклообразном SiO_2 с большим содержанием примеси гидроксила при температуре жидкого азота немоستيковые атомы кислорода эффективно генерируются ионизирующим излучением [1]. При комнатной температуре как ионизирующим излучением, так и фотонами с энергией из ВУФ-области [15,16] наводятся лишь незначительные изменения в спектрах поглощения этих стекол; при облучении также наблюдается слабое красное свечение, которое с прекращением облучения пропадает [16].

Как показывают спектры наведенного поглощения (рис.1), эффективность накопления собственных дефектов в случае их создания светом намного выше, чем в случае создания дефектов рентгеновскими лучами (интенсивность излучения рентгеновской трубки и дейтериевой лампы примерно одинакова).



Р и с. 1. Спектры наведенного поглощения SiO_2 : рентгеновскими лучами (---) и ВУФ-излучением (—). Цифры у спектров указывает длительность облучения в часах.

Результаты исследования кинетики накопления собственных дефектов приведены на рис.2. В случае создания дефектов рентгеновскими лучами кинетика накопления и немостиковых атомов кислорода, и E' -центров линейна, т.е. источник генерации дефектов в этом случае можно считать неиссякающим, а процессы генерации дефектов превалирующими над процессами рекомбинации. Кинетика накопления немостиковых атомов кислорода была определена и по изменению интенсивности красной люминесценции [17]: на протяжении 35 часов облучения рентгеновскими лучами эта кинетика линейна; максимально достигнутая концентрация немостиковых атомов кислорода были порядка 10^{17} см^{-3} , что составляет примерно одну сотую долю от общей концентрации гидроксила.



Р и с. 2. Кинетика накопления нестиковых атомов кислорода (кривые 1 и 4) и E' -центров (кривые 2 и 3) под действием рентгеновских лучей (---) и ВУФ-излучения (—).

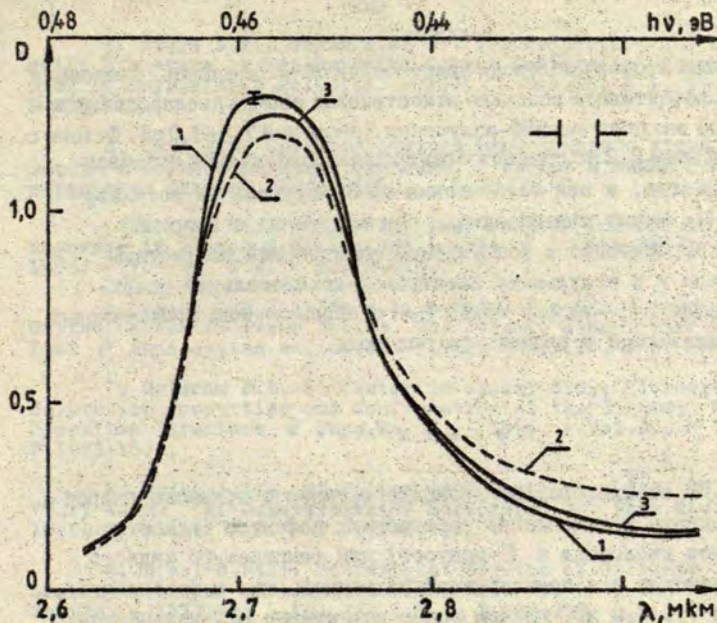
Образование собственных дефектов в случае их создания рентгеновскими лучами возможно из различных источников, так как энергия возбуждения достаточно велика: возможен как разрыв регулярной кремний-кислородной связи, так и образование собственных дефектов за счет разрыва связи кремния или кислорода с технологическими примесями (такими как водород, хлор, фтор и др.); кроме того, нестиковые атомы кислорода могут создаваться при разрыве связи $O-O$ в пероксидном мостике, а E -центры — и при разрыве связи $Si-Si$.

В случае создания собственных дефектов фотонами из ВУФ-области кинетика накопления E' -центров выходит на насыщение (см. рис. 2), а число нестиковых атомов кислорода продолжает расти и в спектре наведенного поглощения после длительного облучения наблюдается лишь широкая полоса с максимумом около $4,8 \text{ эВ}$. При создании собственных дефектов путем ВУФ-излучения источником E' -центров могут быть образования типа $\equiv Si-R$, где в роли R может выступать преимущественно

водород, гидроксил, хлор, а также другие примеси. Кинетика накопления E' -центров достигает уровня насыщения, что возможно при выполнении хотя бы одного из условий: а) наличия иссякающих источников создания дефектов, б) усиления роли процессов рекомбинации, т.е. увеличения вклада обратной реакции - создания $\equiv Si-R$ из E' -центров и в) перезарядки созданных E' -центров. Что касается протекания обратных реакций, то это маловероятно из-за низкой подвижности примесей при температуре жидкого азота.

Основным источником образования немостиковых атомов кислорода под действием ВУФ-излучения может быть примесь гидроксила, т.е. немостиковые атомы кислорода образуются при отрыве атомарного водорода в гидроксильной группе, связанной с атомом кремния. Такое предположение подтверждается данными ЭПР облученных стекол: в спектре ЭПР, кроме сигнала от немостиковых атомов кислорода и E' -центров, наблюдается сигнал и от атомарного водорода*. Концентрация немостиковых атомов кислорода, определенная по формуле Смакулы (сила осциллятора $0,1 [14]$ в полосе поглощения с максимумом при $4,8$ эВ), после ВУФ-облучения в течение 8 часов составляет 10^{18} см⁻³, и, как видно из рис.3, при увеличении длительности облучения концентрация этих атомов будет продолжать расти. Для стекла III типа концентрация любой примеси, "кроме" гидроксила, намного ниже 10^{18} см⁻³ [18]. Кроме того, были проведены исследования влияния ВУФ-излучения на поглощение гидроксила в ИК-области спектра (полоса поглощения с максимумом при $0,46$ эВ, или $2,7$ мкм [14]. В результате облучения в максимуме полосы наблюдается уменьшение амплитуды поглощения, соответствующее уменьшению концентрации гидроксила приблизительно на 10^{18} см⁻³, т.е. в таком же количестве, в каком образуются немостиковые атомы кислорода. В районе $0,45-0,42$ эВ ($2,77-2,95$ мкм) происходит увеличение поглощения, причем после отжига при комнатной температуре происходит прирост поглощения в максимуме полосы,

* Автор благодарит А.В.Шендрика за измерение спектров ЭПР.



Р и с. 3. Изменения ИК-поглощения гидроксила под действием ВУФ-излучения.

Кривая 1. - необлученный образец, кривая 2 - образец, облученный в течение 10 часов, 3 - образец, отожженный при комнатной температуре 12 часов.

а в районе 0,45-0,42 эВ (2,77-2,95 мкм) уровень поглощения восстанавливается до первоначального.

Представляет интерес определение области создания не-мостиковых атомов кислорода, так как до сих пор не было известно, возможно ли создать собственные дефекты фотонами из ближней ВУФ-области при температуре жидкого азота. Для определения спектральной области создания не-мостиковых атомов кислорода образцы стекла облучались фильтрованным светом. При облучении фотонами с энергией из области 1,5-7,5 эВ образование не-

мостиковых атомов кислорода практически не наблюдалось. Следовательно, эффективное создание немостиковых атомов кислорода происходит при воздействии ВУФ-излучения с энергией 7,5-8,0 эВ. Фотоны с энергией выше 8,2 эВ создадут электронные возбуждения собственного вещества, и эти возбуждения на ОН-группах не локализуются [14]. Можно предположить, что излучение с энергией 7,5-8,0 эВ приводит к возбуждению электронной подсистемы гидроксила и в результате электронно-колебательной релаксации происходит разрыв связи О-Н с образованием немостиковых атомов кислорода и атомарного водорода.

В ы в о д ы

1. В стеклообразном диоксиде кремния с примесью гидроксила создание и накопление собственных дефектов (немостиковых атомов кислорода и E' -центров) при температуре жидкого азота возможно как ионизирующей радиацией, так и фотонами с энергией 7,5-8,0 эВ, причем более эффективно ВУФ-излучением.

2. Немостиковые атомы кислорода в стекле SiO_2 III типа под действием ВУФ-излучения при температуре жидкого азота образуются при разрыве связи О-Н.

Автор благодарит А.Р.Силиня и Д.К.Миллера за консультации и ценные замечания.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Силинь А.Р., Скуя Л.Н., Шендик 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., Mareš I. Decay Time and Polarization Properties of Luminescence Centers in Vitreous Silica // Phys.status solidi, a. - 1978. - Vol.50, N 2. - P.K149-K152.

3. 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, N 1. - P.K11-K13.
4. Скуя Л.Н. Свойства центров немостикового атома кислорода в стеклообразном кремнеземе // Физика и химия стеклообразующих систем. - Рига, 1980. - С.70-78.
5. Primak W., Uphaus R.A. Fast Neutron Induced Luminescence in Vitreous Silica and Quartz // J.Chem.Phys. - 1958. - Vol.29, N 4. - P.972-973.
6. Skuja L.N., Silin A.R. A Model for the Non-Bridging Oxygen Center in Fused Silica. The Dynamic Jahn-Teller Effect // Phys.status solidi, a. - 1982. - Vol.70, N 1. - P.43-49.
7. Griscom D.L. E'-Center in Glassy SiO_2 ; Microwave Saturation Properties and Confirmation of the "Primary" ^{29}Si Hyperfine Structure // Phys.Rev.B. - 1979. - Vol.20, N 5. - P.1823-1834.
8. Griscom D.L. E'-Center in Glassy SiO_2 ; ^{17}O , ^1H and "Very Weak" ^{29}Si Superhyperfine Structure // Phys.Rev.B. - 1980. - Vol.22, N 9. - P.4192-4202.
9. Sigel G.H., Jr. Ultraviolet Spectra of Silicate Glasses: A Review of Some Experimental Evidence // J.Non-Cryst. Solids. - 1973/74. - Vol.13, N 1. - P.372-398.
10. Kaiser P. Drawing-Induced Coloration in Vitreous Silica Fibers // J.Opt.Soc.Amer. - 1974. - Vol.64, N 4. - P.475-481.
11. Гурьянов А.Н., Гусовский Д.Д., Дианов Е.М. и др. Радиационно-оптическая устойчивость стеклянных волоконных световодов с малыми потерями // Квантовая электроника. - 1979. - Т.6, № 6. - С.1310-1319.
12. Силинь А.Р., Скуя Л.Н., Лапенас А.А. Влияние нейтронного облучения на люминесценцию стеклообразного кремнезема // Тезисы докл. 4-го всесоюзного симпозиума по оптическим и спектральным свойствам стекла. - Рига, 1977. - С.8-9.
13. Силинь А.Р., Трухин А.Н., Скуя Л.Н. Природа и особенности структуры центров люминесценции в SiO_2 // Тезисы докл. 25-го совещания по люминесценции. - Львов, 1978. - С.200.
14. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 // Рига, 1985. - 244 с.

15. Скуя Л.Н., Силинь А.Р. Генерация дефектов в кварцевом стекле под ВУФ-облучением // Тезисы докл. 6-й Всесоюзной конференции по физике ВУФ-излучения и взаимодействию излучения с веществом. - М., 1982. - С.160.

16. Stathis I.N., Kastner M.A. Vacuum-Ultraviolet Generation of Luminescence and Absorption Centers in α -SiO₂ // Philos.Mag.B. - 1984. - Vol.49, N 4. - P.357-362.

17. Силинь А.Р., Миллерс Д.К., Хиноворова И.А. Влияние радиации на стеклообразный диоксид кремния с примесью гидроксила // Физ.и хим.стекла. - 1987. - Т.13, № 3. - С.425-428.

18. Лео В.К., Мазурин О.В. Свойства кварцевого стекла. - Л., 1985. - 165 с.

Статья поступила 18 июня 1987 года.

З а к л ю ч е н и е

Научные данные спектроскопических исследований стеклообразующих систем однозначно показывают, что стеклообразующие твердые тела имеют широкие практические и научные перспективы. Физические свойства таких веществ многогранны и поддаются управлению. Стеклообразующие системы в неупорядоченном состоянии, как правило, находят наиболее широкое и всестороннее практическое применение. Наряду со свойствами, общими для этих веществ и в кристаллическом, и в стеклообразном состояниях, имеются и такие, и это особые свойства, которые весьма чувствительны к технологии изготовления. Таким образом стеклообразующими системами можно перекрывать широкие диапазоны интересных и нужных характеристик.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Введение.....	3
---------------	---

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

ЗАКИС Ю.Р. Формальная энергетическая (термодинамическая) схема описания взаимодействия электромагнитного излучения со стеклом.....	4
КАНТОРОВИЧ Л.Н. Учет континуальной неупорядоченности в расчетах оптических характеристик стекол в модели молекулярного кластера.....	12
ЮЛЯВА Я.Г. Метрика пространства случайного вектора в теории спектров ЭПР неупорядоченных твердых тел.....	21
ПРАУЛИНЫШ А.М., ЛИПСКИС Я.А. Фотоэлектронная эмиссия тонких пленок SiO_2 , возбужденная фотонами с энергией в области прозрачности.....	30
РАМАНС Г.М., ГАБРУСЕНКО Е.В., ВИДДЕ Г.Я. Структура некристаллических материалов с октаэдрическим ближним порядком типа WO_3 и MoO_3	36
СИЛИНЬ А.Р. Спектроскопические исследования особенностей структуры стеклообразного диоксида кремния.....	46
ТРУХИН А.Н. Исследование локализованных состояний диоксида кремния, натриево- и свинцово-силикатных стекол.....	54
ШЛОГЕР А.Л. Квантово-химическое моделирование структуры автолокализованного экситона в SiO_2	68

Д Е Ф Е К Т Ы

БАЛЬС А.Н. ЭПР изотопически обогащенного Mo^{5+} в стеклах системы $\text{BaO-P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$	75
БОБЫШЕВ А.А., РАДЦИГ В.А. Оптические свойства и фотопревращения парамагнитных центров в SiO_2	85
ДИАНОВ Е.М., СОКОЛОВ В.О., СУЛИМОВ В.Б. Численное моделирование двухкоординированного атома кремния в кварцевом стекле.....	96
МЕДНИС А.О., ТРОКШ Я.С., ЧУГУНОВ Л.А. Тонкая структура спектров ЭПР в оксидных стеклах.....	105

ПУНДУР П.А. Спектроскопические характеристики нитрида кремния.....	114
СКУЯ Л.Н. Люминесценция кварцевого стекла, легированного оловом.....	124
ТИЛИКС Ю.Е., ГОРБОВИЦКАЯ Т.И., КИЗАНЕ Г.К., ТИЛИКС Ю.Ю., МАЛНАЧ Я.А., ГРАБОВСКИС В.Я. Радиационные дефекты и продукты радиолиза в керамике ортосиликата лития.....	135
ШАВАЛГИН Ю.Г., ЧИХАЛ Ю.И. Исследование катодolumинесценции тонких слоев оксинитрида кремния.....	148
ШЕНДРИК А.В. Влияние термообработки на парамагнитное поглощение кварцевых стекол.....	154
ЭЛЕРТС М.А. О парамагнетизме собственных центров окраски натриево-силикатного стекла.....	162

ПРОЦЕССЫ

АЛУКЕР А.Э., ГАВРИЛОВ В.В., ДЕЙЧ Р.Г., ДУМБАДЗЕ Г.С., СИТДИКОВ А.М. Короткоживущее оптическое поглощение в кварце.....	171
БЕЛЬСКИЙ А.В., ВАНАГА М.Р., СУМРОВ В.В. Влияние окончания процесса окисления на формирование переходного слоя на границе раздела кремний - диоксид кремния.....	180
БРИЦ Д.И., ВИТОЛ И.К., ГРАБОВСКИС В.Я., РОГУЛИС У.Т. Рекомбинационные процессы в натриево-силикатных стеклах при температуре 300-700 К.....	185
МИЛЛЕРС Д.К. Влияние неупорядоченности на радиационные процессы в твердых телах.....	196
СТРЕЛЕЦКИЙ А.Н., ПАНОВ С.И., ПАКОВИЧ А.Б. Триболюминесценция плавленного кварца.....	207
ХИНОВЕРОВА И.А. Радиационные эффекты в стеклообразном SiO_2 с примесью гидроксила.....	217
Заключение.....	226

СПЕКТРОСКОПИЯ СТЕКЛОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Межведомственный сборник научных трудов

Рецензенты: Л. Экманис, зам. директора по научной работе ФЭИ АН ЛатвССР, д-р физ.-мат. наук;

А. Симановский, доц. кафедры физики полупроводников ЛГУ им. П. Стучки, канд. физ.-мат. наук;

А. Убелис, зав. лаб. оптически инициированных процессов ЛГУ им. П. Стучки, канд. физ.-мат. наук.

Редакторы: А. Силинь, В. Полмяне
Технический редактор и корректор М. Дреймане

Подписано к печати 18.08.1988. ЛТ 05407 Ф/б 60x84/16.
Бумага №1. 15,3 физ. печ. л. 14,0 усл. печ. л. 10,5 уч.-изд. л.
Тираж 500 экз. Зак. № 1077 Цена 2 р. 20 к.

Латвийский государственный университет им. П. Стучки
226098 Рига, б. Райниса, 19
Отпечатано на ротэпринте, 226050 Рига, ул. Вейденбуума, 5
Латвийский государственный университет им. П. Стучки

РЕФЕРАТЫ

УДК 539.2.22

Закис Д.Р. ФОРМАЛЬНАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ) СХЕМА ОПИСАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СО СТЕКЛОМ.

Предложено рассматривать поглощение потока фотонов стеклом как переход термодинамической системы в равновесное или новое метастабильное состояние в адиабатических и изотермических условиях. Показана невозможность применения модели локального расплавления и возможность образования локальных изменений структуры (дефектов) как с повышенной, так и с пониженной энтропией.

УДК 539.213.2

Канторович Л.Н. УЧЕТ КONTИНУАЛЬНОЙ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ В РАСЧЕТАХ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТЕКОЛ В МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КЛАСТЕРА.

Предложена модель внедренного молекулярного кластера для расчета электронной структуры точечных дефектов в стеклах. В качестве модели стекла рассматривается узкозонный диэлектрик со случайной сеткой атомов, образованной хаотическими сдвигами атомов из узлов идеального кристалла. Получено эффективное уравнение Шредингера для электронов кластера, учитывающее (самосогласованно) отклик остатка стекла на поле дефекта. Поляризация стекла описывается в рамках экситонного представления. Рассмотрены предельные случаи сильной и слабой неупорядоченностей.

УДК 537.535

Клява Я.Г. МЕТРИКА ПРОСТРАНСТВА СЛУЧАЙНОГО ВЕКТОРА В ТЕОРИИ СПЕКТРОВ ЭПР НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.

Предложен метод анализа спектров ЭПР в неупорядоченных твердых телах, основанный на введении римановой метрики в пространстве случайного вектора спектроскопических параметров, причем в качестве контравариантных компонент метрического тензора выбираются коэффициенты корреляции между этими параметрами. Метод позволяет получить общее выражение ширины линии ЭПР как функции ширины распределений параметров спин-гамильтониана. Предсказано существование сингулярностей спектров, соответствующих "аморфным" стационарным точкам гиперповерхности постоянных значений резонансной магнитной индукции.

УДК 637.312.53

Праулинш А.М., Липскис Я.А. ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК SiO_2 , ВОЗБУЖДЕННАЯ ФОТОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ В ОБЛАСТИ ПРОЗРАЧНОСТИ.

Определено, что механизм фотоэлектронной эмиссии из тонких пленок SiO_2 на Si имеет сложный характер. Это означает, что происходит ионизация дефектов пленки SiO_2 , ионизация состояний на границах Si-SiO₂ и SiO₂-вакуум, а также фундаментальная фотоэлектронная эмиссия из кремния.

УДК 539.213;548.313.25

Раманс Г.М., Габрусенок Е.В., Вилде Г.Я. СТРУКТУРА НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ОКТАЭДРИЧЕСКИМ БЛИЖНИМ ПОРЯДКОМ ТИПА WO_3 И MoO_3 .

Проводилось исследование спектров комбинационного рассеяния света тонких аморфных пленок WO_3 и MoO_3 , полученных катодно-реактивным распылением. Проведено сравнение этих спектров со спектрами комбинационного рассеяния кристаллических образцов известных структурных модификаций этих соединений. Результаты свидетельствуют об одинаковой топологии строения некристаллических пленок WO_3 и MoO_3 , образованной сочлененными по вершинам октаэдрами. Установлено, что при переходе из некристаллического состояния в кристаллическое образовывается микрокристаллическая фаза, которая в случае MoO_3 имеет структуру, подобную структуре объемной модификации WO_3 .

УДК 539.2:535.3

Силинь А.Р. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ СТЕКЛООБРАЗНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ.

Рассмотрена основная структура и ее особенности в стеклообразном диоксиде кремния. Систематизированы варианты нарушения ближнего порядка - собственные дефекты. Приведены спектроскопические характеристики изученных собственных дефектов. Анализируется развитие спектроскопических исследований. Прогнозируется расширение применения оптических методов исследования.

УДК 535.34:555.37:666.19

Трухин А.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, НАТРИЕВО- И СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ.

Выявлено, что общим свойством люминесцирующих локализованных состояний исследованных неупорядоченных веществ является температурная зависимость интенсивности люминесценции, по которой интенсивность возрастает при понижении температуры вплоть до 4 К и ниже. По литературным данным, такая зависимость соответствует внутрицентровому тушению с максимумом в распределении энергии активации вблизи нуля. Возможная причина такого распределения - "мягкие" колебательные моды, присущие всем неупорядоченным системам и описываемые двухъямным адиабатическим потенциалом. Получены новые свойства исследованных локализованных состояний. Низкий квантовый выход (0,01-0,05) фотолюминесценции автолокализованного экситона в кристаллическом кварце связан с разупорядочением приповерхностного слоя полированных образцов. Влияние разупорядочения согласуется с низким (0,001) квантовым выходом фотолюминесценции автолокализованного экситона стеклообразного диоксида кремния и при температурах жидкого гелия. Подтверждена модель локализованных состояний в виде кремний-кислородного тетраэдра с ионом натрия у иона немостикового кислорода для стеклообразного трисиликата натрия путем сопоставления люминесцентных свойств чистого трисиликата натрия и стеклообразного диоксида кремния, активированного натрием. Выделены локализованные состояния свинцово-силикатных стекол, люминесцентные свойства которых в нулевом приближении объясняются уровнями двухзарядного катиона свинца.

УДК 539.2;548.4

Шлюгер А.Л. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АВТОЛОКАЛИЗОВАННОГО ЭКСИТОНА В SiO_2 .

Самосогласованным полуэмпирическим методом INDO в рамках модели молекулярного кластера показано, что автолокализация триплетного экситона в кристаллическом SiO_2 происходит в результате смещения иона кислорода из регулярного узла решетки в междоузельное положение на $\approx 0,3$ Å и разрыва одной из Si-O-связей, причем спиновая плотность локализована на ионах кремния и кислорода разорванной связи.

УДК 539.213.1;543.422.27

Бальс А.Н. ЭПР ИЗОТОПИЧЕСКИ ОБОГАЩЕННОГО Mo^{5+} В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$.

Рассмотрен метод последовательной полной параметризации спектров ЭПР Mo^{5+} в стеклах $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$, основанный на использовании изотопического обогащения Mo^{5+} . Приведены результаты параметризации спектров четных и нечетных изотопов Mo^{5+} . Обнаружены два вида спектров ЭПР Mo^{5+} , которые соответствуют двум различным типам центров.

УДК 541.183

Бобышев А.А., Радциг В.А. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В SiO_2 .

В диоксиде кремния зарегистрированы спектры оптического поглощения парамагнитных центров $\equiv\text{Si}^{\cdot}$, $\equiv\text{SiO}^{\cdot}$, $\equiv\text{SiOO}^{\cdot}$, $\equiv\text{SiOCO}^{\cdot}$, $\equiv\text{SiONN}$, $\equiv\text{SiCO}_2^{\cdot}$. Установлены пути их фотопревращения.

УДК 537.2:530.145:518.12

Дианов Е.М., Соколов В.О., Сулимов В.Б. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУХКООРДИНИРОВАННОГО АТОМА КРЕМНИЯ В КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ.

С помощью квантово-химического полуэмпирического метода МЧДП/3 в модели молекулярного кластера приведены результаты численного моделирования характеристик двухкоординированного атома кремния в кварцевом стекле. Для различных зарядовых состояний этого дефекта найдена оптимальная конфигурация атомов, соответствующая минимуму энергии образования кластера. Рассчитаны энергии оптических переходов, вычислены параметры спектра ЭПР.

УДК 537.635

Меднис А.О., Трохи Я.С., Чугунов Л.А. ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЭПР В ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ.

Получены интегральные спектры ЭПР 3-сантиметрового диапазона ионов Mn^{2+} , Fe^{3+} , Eu^{2+} и Gd^{3+} в оксидных стеклах. В большинстве случаев установлено наличие поглощения СВЧ-излучения в нулевом магнитном поле. Проведен расчет вероятностей переходов, определяющих величину поглощения, и установлены значения параметров тонкой структуры центров, дающих вклад в наблюдаемое явление.

УДК 535.376:539.21

Пундур П.А. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТРИДА КРЕМНИЯ.

Методами катодо- и фотолуминесценции и высокочастотных вольт-фарадных характеристик исследованы тонкие аморфные пленки нитрида кремния на кремнии. В диапазоне энергий квантов излучения от 1,6 до 6,3 эВ в спектрах катодолуминесценции наблюдаются полосы при 1,75; 2,0; 3,3 и 4,6 эВ. При фотовозбуждении с $h\nu \geq E_g$ характерны полосы при 1,75; 2,3; 3,3 эВ. В пленках существует отрицательный объемный заряд. Предложены модели центров луминесценции и захвата заряда.

УДК 539.213:546.284

Скуя Л.Н. ЛУМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ.

В кварцевом стекле, легированном Sn, наблюдаются полосы фотолуминесценции при 3,1 эВ (полосы возбуждения при 3,7 и 4,8 эВ) и при 4,0 эВ (возбуждение при 4,8 эВ). Они обусловлены переходами из триплетных и синглетных возбужденных состояний двухкоординированного по кислороду олова (Sn^0 -центра). Sn^0 -центр является изоэлектронным аналогом известных Si^0 - и Ge^0 -центров. Времена жизни триплетных состояний этих центров хорошо коррелируют с изменением энергий спин-орбитальной связи в ряду атомов Si, Ge, Sn.

УДК 546.34.226:541.124.128

Тиликс Д.Е., Горбовицкая Т.И., Кизане Г.К., Тиликс Д.Д., Малнач Я.А., Грабовскис В.Я. РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ И ПРОДУКТЫ РАДИОЛИЗА В КЕРАМИКЕ ОРТОСИЛИКАТА ЛИТИЯ.

Рассматривается возможность применения таких методов, как оптические, радиоспектроскопические, химические для качественного и количественного определения радиационных дефектов и продуктов радиолиза в керамике силикатов лития различного химического и структурного состава. Показано, что совместное применение этих методов позволяет идентифицировать до двух видов электронных и до двух видов дырочных радиационных дефектов, по два вида электронных и дырочных продуктов радиолиза, а также селективно определять группы радиационных дефектов и продуктов радиолиза, имеющих одинаковые окислительно-восстановительные свойства.

УДК 539.21

Шавалгин Ю.Г., Чихал Ю.И. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТОНКИХ СЛОЕВ ОКСИНИТРИДА КРЕМНИЯ.

Установлено, что спектр катодолюминесценции тонких слоев оксинитрида кремния в области 190-430 нм имеет сложный характер и состоит из полос с максимумами при 230, 270, 365 и 390 нм. По мере увеличения содержания кислорода в слоях ряд полос претерпевает изменения. Предложены модели, объясняющие наличие соответствующих полос в спектрах катодолюминесценции.

УДК 543.53

Шендрик А.В. ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПАРАМАГНИТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ.

Исследовано влияние предварительной термической обработки на спектры ЭПР кварцевых стекол, наплавленных электротермическим способом в вакууме и в атмосфере водорода. Установлено, что в процессе изотермической выдержки на воздухе при температуре 1200 °С в кварцевых стеклах образуются кислородные парамагнитные центры типа O_2^- . Концентрация центров и форма спектров ЭПР зависят как от температуры, при которой производится изотермическая выдержка, так и от давления водорода при синтезе стекол. Кислородные парамагнитные центры образуются за счет разрушения метастабильных гидроксильных групп.

УДК 537.636:666

Элертс М.А. О ПАРАМАГНЕТИЗМЕ СОБСТВЕННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ НАТРИЕВО-СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА.

Вычислена интенсивность сигналов магнитного циркулярного дихроизма. Эти сигналы должны были бы иметь парамагнитные собственные центры окраски натриево-силикатного стекла, если бы те поглощали в видимой области спектра. На основании отсутствия магнитного циркулярного дихроизма в областях полос поглощения центров окраски натриево-силикатного стекла в видимой области спектра сделан вывод о непарамагнитности этих центров окраски.

УДК 548:539.12.04

Алукер А.Э., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., Думбадзе Г.С.,
Ситдигов А.М. КОРОТКОЖИВУЩЕЕ ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В КВАРЦЕ.

Исследуемое короткоживущее оптическое поглощение в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 наведено мощным наносекундным пучком электронов в интервале температур 12-300 К. Обсуждается возможная природа наблюдаемого короткоживущего поглощения.

УДК 546.28.21+539.216.22

Бельский А.В., Ванага М.Р., Сумров В.В. ВЛИЯНИЕ ОКОНЧАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА КРЕМНИЙ - ДИОКСИД КРЕМНИЯ.

Использованные методы эллипсометрии показали наличие на границе раздела кремний - диоксид кремния слоя, исчезающего при дальнейшем окислении. Свойства этого исчезающего слоя отличаются от свойств толстых пленок. Расчетами и экспериментально показано, что причиной образования такого слоя не может быть выгрузка. Данные Оже-анализа подтвердили предположение о непричастности азотной атмосферы к присутствию исчезающего слоя.

УДК 535.377;539.2;666.11

Брице Д.И., Витол И.К., Грабовский В.Я., Рогоулис У.Т.
РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАТРИЕВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 300-700 К.

Проведены комплексные исследования спектров наведенного оптического поглощения, ЭПР, термостимулированной люминесценции чистых и активированных Tb^{3+} и Fe^{3+} натриево-силикатных стекол в интервале температур от 300 до 700 К. Выявлен отжиг электронных парамагнитных центров окраски с $g = 1,999$, поглощающих в спектральном диапазоне 3,6-3,8 эВ. Определены два интервала температуры, характеризующиеся различными частотными факторами рекомбинационного процесса. Обнаружено, что введение примеси Fe^{3+} приводит к резкому подавлению эффективности излучательного рекомбинационного процесса при температуре, превышающей 450 К.

УДК 548.162:539.16:666.11.01

Миллерс Д.К. ВЛИЯНИЕ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ НА РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ.

Рассмотрена неупорядоченность твердого тела, обусловленная геометрическими искажениями структурных элементов и наличием примесей. Обсуждены возможности создания локализованных электронных возбуждений на связях между атомами кислорода и водорода в стеклах SiO_2 III типа и образования радиационных дефектов при распаде этих возбуждений. Предполагается, что некоторые смешанные кристаллы таллиевых галогенидов обладают высокой степенью упорядоченности, что сказывается на их люминесцентных свойствах.

УДК 535.378+541.124.16

Стрелецкий А.Н., Панов С.И., Пакович А.Б. ТРИБОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА.

Обобщаются результаты исследования триболюминесценции плавленого кварца. Сопоставляются спектральный состав, кинетика отдельных импульсов и интегральной интенсивности излучения при расколе стержней и механической обработке материала в вибрационной мельнице. Рассматривается природа центров свечения. Обсуждаются возможные механизмы возбуждения триболюминесценции.

УДК 539.213

Хиноверова И.А. РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СТЕКЛОБРАЗНОМ SiO_2 С ПРИМЕСЬЮ ГИДРОКСИЛА.

Рассматривается кинетика накопления собственных дефектов стеклообразного SiO_2 с примесью гидроксила под действием рентгеновского и вакуумного ультрафиолетового излучения при температуре жидкого азота. Обсуждаются возможные механизмы образования собственных дефектов при рентгеновском и ВУФ-облучении. Определена спектральная область создания нестиковых атомов кислорода под действием ВУФ-излучения. Показано, что основным источником образования нестиковых атомов кислорода является примесь гидроксила.

80216

LU bibliotēka



948009858

524

Цена 2.20