

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени государственный
университет им. Петра Стучки

Научно - исследовательский институт физики твердого тела

на правах рукописи

С К У Я Линардс Николаевич

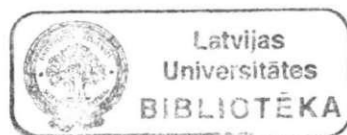
ИССЛЕДОВАНИЕ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ И ИХ РОЛИ
В ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССАХ В СТЕКЛООБРАЗНОМ
И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

01.04.07 - физика твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук
А.Р.Силинь



L. Skujē

Рига - 1980

СО Д Е Р Ж А Н И Е

| | |
|---|----|
| 1. В В Е Д Е Н И Е | 4 |
| 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ | 8 |
| 2.1. СТРОЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗНОГО КРЕМНЕЗЕМА | 8 |
| 2.2. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ..... | 15 |
| 2.2.1. Степень ковалентности связи | 15 |
| 2.2.2. Состав молекулярных орбиталей в приближении ЛКАО и в зонных расчетах | 17 |
| 2.3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КРЕМНЕЗЕМА | 25 |
| 2.3.1. Структура валентной зоны и зоны проводимости | 25 |
| 2.3.2. Ширина запрещенной щели. Экситоны | 26 |
| 2.3.3. Свойства носителей заряда, влияние поляронных эффектов и локализованных состояний | 30 |
| 2.4. СОБСТВЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРЕМНЕЗЕМЕ | 33 |
| 2.4.1. Понятие собственного дефекта в стекле | 33 |
| 2.4.2. Радиационные собственные дефекты в кремнеземе и механизм их образования..... | 34 |
| 2.4.3. E'_I центры | 40 |
| 2.4.4. Другие центры, связанные с дефицитом кислорода | 45 |
| 2.4.5. Междоузельный атом и молекула кислорода | 47 |
| 2.4.6. Немостиковые атомы кислорода | 49 |
| 2.4.7. Пероксидный радикал | 52 |
| 3. М Е Т О Д И К А Э К С П Е Р И М Е Н Т А | 54 |
| 3.1. ВЫБОР ОБРАЗЦОВ И ИХ ПАРАМЕТРЫ | 54 |
| 3.2. УСЛОВИЯ ОБЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ | 57 |
| 3.3. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ | 58 |

| | |
|---|-----|
| 4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ | 64 |
| 4.1. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НЕЙТРОНАМИ ИЛИ ГАММА-ЛУЧАМИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМА | |
| 4.1.1. Оптические свойства образцов перед облучением ... | 64 |
| 4.1.2. Эффекты облучения | 66 |
| 4.1.3. Природа центров наведенной люминесценции | 74 |
| 4.1.4. Выводы главы 4.1. | 78 |
| 4.2. ЦЕНТР КРАСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ - НЕМОСТИКОВЫЙ АТОМ КИСЛОРОДА | |
| 4.2.1. Литературные данные о полосе люминесценции при 1,85 эВ | 79 |
| 4.2.2. Собственный характер центра красной люминесценции | 80 |
| 4.2.3. Эффекты рентгеновского облучения и модель центра | 82 |
| 4.2.4. Спектры ЭПР центров немостиковых атомов кислорода | 89 |
| 4.2.5. Роль водорода в процессах образования немостиковых атомов кислорода | 94 |
| 4.2.6. Выводы главы 4.2. | 97 |
| 4.3. СТРУКТУРА ЦЕНТРА НЕМОСТИКОВОГО АТОМА КИСЛОРОДА | |
| 4.3.1. Спектроскопические параметры центра | 99 |
| 4.3.2. Модель энергетической структуры центра немостико- вого кислорода | 108 |
| 4.3.3. Оценка сил осцилляторов наблюдаемых оптических переходов | 112 |
| 4.3.4. Эффект Яна-Теллера в центре немостикового кис- лорода | 114 |
| 4.3.5. Возможная модель центра немостикового кислорода в силикатных стеклах | 120 |
| 4.3.6. Сравнение модели центра с результатами других авторов | 122 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.7. Выводы главы 4.3. | I24 |
| 4.4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕНТРА НЕМОСТИКОВОГО КИСЛОРОДА С ЭЛЕКТРОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ | I25 |
| 5. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ | I32 |
| 6. ЛИТЕРАТУРА | I34 |

І. В В Е Д Е Н И Е

Двуокись кремния занимает особое место в физике неупорядоченных веществ. Она является одним из немногих простых неорганических соединений, существующих как в стеклообразном, так и в кристаллическом состояниях. Это делает стеклообразный кремнезем модельным материалом для изучения особенностей стеклообразного состояния. Кроме того, стеклообразный кремнезем является основным компонентом в широком классе многокомпонентных силикатных стекол.

Исследования стеклообразного кремнезема и кристаллического кварца имеют огромное значение не только с чисто научной, но и с прикладной точки зрения. Эти материалы широко применяются в оптической промышленности, микроэлектронике, ядерной энергетике, космической технике, оптоэлектронике и др. Это обуславливается рядом ценных физических свойств, присущих этим материалам: высокая прозрачность в широкой спектральной области, высокая температура плавления и малый коэффициент термического расширения, стойкость к химическим и радиационным воздействиям и др.

Особо важной проблемой является возникновение дефектов в стеклообразном кремнеземе под воздействием радиации. Несмотря на относительно высокую радиационную устойчивость этого вещества как оптического и электрического материала, ряд применений выдвигает особо высокие требования, например, интегральные схемы и транзисторы на МОП структурах, волоконные световоды для дальней связи, окна мощных лазеров и др.

В наиболее чистых марках стеклообразного кремнезема, который применяется в указанных областях новой техники, основную роль в радиационных процессах играют собственные дефекты сетки стекла.

Изучение собственных дефектов в стеклообразном кремнеземе начато более чем 20 лет назад [94–98], но до сих пор отсутствуют обоснованные модели даже элементарных дефектов. Широко изучался только один дефект – E'_1 центр [95]. Хотя и доказано, что он образуется на трехкоординированном атоме кремния, тем не менее до сих пор существуют разногласия относительно геометрической структуры центра и области локализации неспаренного спина [108, 156, 157].

При образовании трехкоординированных атомов кремния в чистом стехиометрическом стеклообразном кремнеземе должен образоваться также комплементарный элементарный дефект – однокоординированный или немостиковый атом кислорода. К началу приступа к представляемой работе центры этого типа были изучены значительно меньше E'_1 центров и только по спектрам ЭПР [143]. Оптические свойства этого центра практически полностью не были исследованы. Таким образом основной нерешенной проблемой в области исследования элементарных собственных дефектов в кремнеземе были свойства центров немостиковых атомов кислорода.

Отсюда вытекла цель работы: исследование центров немостиковых атомов кислорода и их взаимодействия с электронными возбуждениями в кремнеземе.

Основными задачами настоящей работы таким образом являлось: 1) получение спектроскопических характеристик центра немостикового кислорода; 2) изучение механизмов образования этих центров в разных образцах при различных видах облучения и их взаимодействия с электронными возбуждениями; 3) определение модели центра.

Диссертация состоит из введения (глава I), четырех глав, выводов и списка литературы.

Вторая глава является обзорной, выводы которой в дальнейшем учитываются в оригинальной части работы при постановке экспериментов и интерпретации полученных результатов.

В третьей главе описаны параметры выбранных образцов, условия их облучения и методики измерений.

Четвертая глава посвящена рассмотрению результатов работы, их анализу и доказательству основных выводов работы.

На основе результатов проведенных исследований выдвигаются следующие положения, которые отражают основное содержание диссертационной работы и выносятся на защиту:

1. Определен новый дефект в двуокиси кремния, который является характерным для стеклообразного состояния и дает полосы оптического поглощения с максимумами при 2,0 эВ и 4,75 эВ, полосу люминесценции с максимумом около 1,85 эВ, а также сигнал ЭПР со значениями g -фактора, $g_1=2,015$, $g_2=2,005$, $g_3=2,0012$. Доказано, что этот дефект обусловлен немостиковым атомом кислорода в сетке стеклообразного кремнезема.

2. Электронные переходы центра , обуславливающие полосу поглощения при 2,0 эВ и полосу люминесценции около 1,85 эВ носят запрещенный характер и происходят между $2p$ состояниями немостикового атома кислорода, расщепленными динамическим эффектом Яна-Теллера.

3. Немостиковый атом кислорода участвует в рекомбинационных процессах и образует локализованное состояние в нижней части запрещенной щели стеклообразного кремнезема с низкой эффективностью захвата носителей заряда.

Проведенные исследования позволили установить, что эффекты ухудшения светопропускания окон газоразрядных ламп [195] и мощных лазеров [167, 168], а также образование центров окраски в волоконных световодах дальней связи [167] обусловлены немостиковыми атомами кислорода в сетке стеклообразного кремнезема. Установлено, что в стеклообразном кремнеземе высокой чистоты именно эти дефекты оказывают наибольшее влияние на светопропускание в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра. Полученный комплекс характеристик центра немостикового атома кислорода может быть использован для оценки рабочих параметров изделий из стеклообразного кремнезема.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

2.1. СТРОЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗНОГО И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНЕЗЕМА

Стеклообразный кремнезем обычно получают охлаждением расплавленного кремнезема. Полученный таким образом материал находится в метастабильном равновесии относительно любой кристаллической модификации кремнезема и обладает макроскопической изотропностью. Возможность образования стеклообразного состояния кремнезема обеспечивается высоким соотношением между энергией, которая необходима для разрыва $Si-O$ связей при кристаллизации и энергией термических колебаний атомов при температуре плавления [1].

Двуокись кремния может существовать в 16 различных кристаллических модификациях [1, 4]. Характерным структурным элементом всех кристаллических модификаций кремнезема, кроме стишовита, является кремний-кислородный тетраэдр: атом кремния в тетраэдрическом окружении четырех атомов кислорода (в стишовите кремний имеет октаэдрическое окружение). Тетраэдры соединены между собой вершинами, атомы кислорода являются мостиковыми, т.е., общими для двух соседних тетраэдров. Кристаллические модификации кремнезема различаются в основном только взаимной ориентацией кремний-кислородных тетраэдров, а параметры самих тетраэдров меняются мало.

Методами рентгеновского структурного анализа установлено, что кремний-кислородные тетраэдры сохраняются при переходе кремнезема в стеклообразное состояние, то есть, относительно атома кремния сохраняется ближний порядок. Дальний порядок не сохраняется, так как стекло изотропно.

Существует две гипотезы, объясняющие макроскопическую изо-

тропность стекла при наличии ближнего порядка [2, 3]. Гипотеза кристаллитов Лебедева предполагает существование в стекле упорядоченных областей с размерами порядка нескольких сотен ангстрем. Гипотеза непрерывной сетки, впервые предложенная Захариасеном, предполагает существование неупорядоченной трехмерной сетки, состоящей из структурных элементов, взаимная ориентация которых в любом месте сетки является случайной величиной в определенном интервале значений. В случае стеклообразного кремнезема таким структурным элементом является кремний-кислородный тетраэдр, а случайно меняющимися величинами являются угол $Si-O-Si$ и угол взаимного поворота соседних тетраэдров при фиксированном значении угла $Si-O-Si$.

Модель непрерывной сетки, очевидно, требует, чтобы энергия кремний-кислородных связей не имела резкой зависимости от угла $Si-O-Si$, т.е. относительно атома кислорода связь должна иметь "шарнирный" характер. Для кремнезема можно ожидать, что это требование выполняется, так как он может существовать в различных кристаллических модификациях с различными углами $Si-O-Si$, но с близкими энергиями. Так, например, при переходе α -кварц- β -кварц выделяется теплота 9,2 кал/г, а угол $Si-O-Si$ меняется с 155° на 144° [4]. Это соответствует изменению энергии связи $Si-O$ на $6 \cdot 10^{-4}$ эВ.

Для изучения структуры стекла широко применяются методы дифракции рентгеновских лучей или нейтронов (см. обзор [2]). Фурье преобразованием кривых рассеивания можно получить кривую радиального распределения соответственно электронных плотностей или ядер. Первые три пика кривой радиального распределения позволяют определить параметры кремний-кислородных тетраэдров, а

также рассчитать распределение углов $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и его среднее значение. Более далекие пики сильно перекрываются и их интерпретация усложняется.

Наиболее точные экспериментальные данные получены в работе [5] и получено среднее значение угла $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ равное 144° . На основе этих же данных в [6] получена кривая радиального распределения, которую, согласно [2], следует считать наиболее точной. Исходя из этой кривой, получено [6] распределение угла $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ от 120° до 180° со средним значением около 152° .

Для изучения особенностей структуры непрерывной сетки рядом исследователей строились объемные модели непрерывной сетки стеклообразного кремнезема с последующим анализом распределения координат атомов (см. работу [7] и ссылки в ней). Основным критерием соответствия моделей реальной структуре стеклообразного кремнезема являлось сходство между экспериментально полученной и рассчитанной по модели кривыми радиального распределения. При этом особо важно совпадение более далеких пиков, так как первые две максимумы определяются расстояниями $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{O}$ в пределах одного тетраэдра и не несет информации о взаимной ориентации тетраэдров. Наилучшей в этом отношении оказалась модель Белла и Дина [7] из 614 атомов, дающая хорошее совпадение рассчитанной и экспериментальной кривых радиального распределения вплоть до 8 \AA . Анализ трех составляющих суммарной кривой радиального распределения-функций распределения расстояний $\text{Si}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{Si}$ и $\text{O}-\text{O}$ - позволил определить происхождение некоторых более отдаленных максимумов суммарной кривой. Углы $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ имели распределение от 120° до 180° со средним значением 153° . Проводился также анализ распределения величины "петлей" из кремний-кислородных связей по их величине на основе модели [7]. Сравнение с

распределениями петель в других моделях показало, что для согласия с экспериментальной функцией радиального распределения наряду с присутствием пятичленных, шестичленных и более длинных петель, необходимо также присутствие значительного количества четырехчленных петель. Различия в величине петель в стекле и в β -кristобалите (шестичленные петли) очевидно является фактором, затрудняющим кристаллизацию при охлаждении расплава кремнезема.

В принципе возможно существование и небольшого количества более коротких или более длинных петель, хотя в [7] показано, что это не является существенным для воспроизведения экспериментальной кривой радиального распределения. Около таких петель можно ожидать ослабления некоторых кремний-кислородных связей вследствие "неудобных" углов $Si-O-Si$ и межатомных расстояний. В этих местах вероятно образование собственных дефектов сетки стекла при воздействии радиации. Возможно также существование оборванных связей в необлученном стекле (подробнее см. в разд. 2.4.2.), но это обусловлено термическими флуктуациями и не является принципиально необходимым из геометрических соображений в рамках модели непрерывной сетки [7, 8].

Хотя экспериментальные кривые радиального распределения хорошо согласуются с теорией непрерывной сетки, присутствие в стекле упорядоченных областей при сохранении макроизотропности образца не повлияло бы на наблюдаемую кривую рассеяния [2,3,5]. Авторы работы [9] применили усложненную математическую обработку экспериментальной кривой для получения кривой радиального распределения на расстояниях до 30 \AA . Сравнением полученной кривой с кривыми, полученными "размытием" дебаеграмм различных кристаллических модификаций кремнезема, они пришли к выводу, что стеклообразный кремнезем состоит в основном из областей диаметром около 20 \AA со структурой низкотемпературного тридимита.

Анализ работы [9] проведен в работе [2]. В ней подвергается сомнению примененный способ получения кривой радиального распределения. Более того, утверждается о невозможности получения информации о "среднем порядке" из кривых радиального распределения, так как исходные экспериментальные данные практически не содержат такую информацию вследствие их усредненного характера, а при их математической обработке необходимо вводить приближения, которые могут привести к появлению ложных пиков.

Таким образом, кривые радиального распределения не могут дать ответ на вопрос о существовании кристаллитов в стеклообразном кремнеземе и приходится применять другие, часто косвенные, методы. Гаскел и Джонсон [10] изучением инфракрасных спектров поглощения дефектов, наводимых нейтронным облучением стеклообразного кремнезема, пришли к выводу, что полоса около 620 см^{-1} обусловлена парой немостиковых атомов кислорода в одном кремний-кислородном тетраэдре, а образование таких дефектов в большом количестве можно объяснить только кристаллитной моделью. Однако расчеты [11] показали, что эта полоса может принадлежать другому дефекту - трехкоординированному атому кремния, и нет необходимости пользоваться кристаллитной моделью.

В работе [12] предлагается модель структуры стеклообразного кремнезема, согласно которой стекло состоит из микрокристаллитов со структурой α -кварца, α -кristобалита и α -тридимита, соединенных между собой областями со структурой непрерывной сетки. Главным аргументом в пользу такой модели по мнению [12] служит тенденция кремнезема (и вообще стеклообразующих соединений) к образованию различных кристаллических полиморфов. Но различные кристаллические модификации различаются в основном

лишь значениями угла $Si-O-Si$ и их существование доказывает только слабость зависимости энергии кремний-кислородных связей от этого угла, что существенно для образования непрерывной непорядоченной сетки.

При анализе различных экспериментов, указывающих на существование кристаллитов, необходимо учитывать, что в стеклообразном кремнеземе, наплавленном из натуральных кристалликов часто встречаются "технологические кристаллиты" — области сохранившие кристаллическую структуру вследствие недостаточного проплавления исходного сырья. Удельный объем таких областей согласно [13, 14] может доходить до 9%. Существование таких неоднородностей является технологической, а не принципиальной проблемой, поэтому более надежными являются данные, полученные на синтетических стеклах получаемых окислением тетрахлорида кремния.

Применение метода среднеуглового рассеяния рентгеновских лучей [15, 16] позволяет определить уровень термических флуктуаций плотности в стекле. Согласно [15] уровень термических флуктуаций в стеклообразном кремнеземе остается постоянным до температур около 1000 К, а потом возрастает почти линейно с температурой. Это доказывает, что эти неоднородности действительно являются "замороженными" термическими флуктуациями. Структура нейтронно-облученных стекол по уровню флуктуаций плотности отвечает температуре 2500 К. Эти результаты не могут быть совмещены со существованием кристаллитов в стеклообразном кремнеземе, так как последние должны проявляться именно в этой области углов рассеяния [2].

Исследования растворимости инертных газов в стеклообразном кремнеземе [17] указывают на распределение в размерах молекул в области с λ до 4 Å. Это лучше согласуется с моделью не-

прерывной сетки. Распределение в размерах междоузлий обнаружено также в [18] исследованием спектров комбинационного рассеяния растворенных молекул водорода.

Таким образом, рассмотренные данные позволяют сделать вывод, что теория непрерывной сетки лучше описывает наблюдаемые физические свойства стекол, чем теория кристаллитов. Наблюдаемые в области средних углов рассеяния рентгеновских лучей неоднородности являются замороженными термическими флуктуациями плотности.

2.2. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КРЕМНЕЗЕМЕ

2.2.1. Степень ковалентности связи

Распределение электронной плотности между соседними атомами является характеристикой, важной для интерпретации не только электронной структуры "идеального" материала, но и дефектов, так как иногда приводятся модели дефектов, соответствующие предельным случаям полностью ковалентной [19] или ионной [20] связи.

Низкие координационные числа и "рыхлость" структуры всех кристаллических и стеклообразной форм кремнезема указывают на неприменимость чисто ионного приближения, так как для последнего вследствие ненаправленности химических связей характерны плотно упакованные структуры. С другой стороны, строгая направленность полностью ковалентных связей не разрешало бы вариаций угла $Si-O-Si$, существенных для образования стекла. Таким образом, уже геометрическая структура кремнезема указывает на "смешанный" характер кремний-кислородной связи. Согласно [1], для стеклообразующих веществ вообще характерен смешанный тип связи (т.н. критерий смешанной связи Смекала) [1].

В настоящее время большинство исследователей сходятся во мнении, что кремний-кислородная связь имеет промежуточный характер (см. обзор [21] и ссылки в нем), однако имеются исключения. Так в работе [22] изучением комптоновского рассеяния гамма-лучей получено 100% ионность кремний-кислородных связей, а в расчете [23] получена почти полная ковалентность связи. В работе [24] показано, что в случае невозможности учета смешанного характера связи в кремнеземе лучше пользо-

ся ковалентным приближением с поправками на ионность, а не наоборот.

Точная количественная оценка ионности связи затрудняется отсутствием однозначных критериев. Так в работе [25] вводится параметр ионности связи, зависящий от ковалентных радиусов атомов кремния и кислорода, их валентностей и межатомного расстояния, однако в той же работе показана неоднозначность этого параметра. Обычно пользуются эффективным статическим зарядом, равным разнице между зарядами ядра и электронной плотности, локализованной около данного ядра; в случае чисто ионной связи заряд кремния был бы $+4e$, а кислорода $-2e$. Степень ионности связи тогда обычно оценивается как $Z_{\text{эф.}}^{\text{Si}}/4e$ или $Z_{\text{эф.}}^{\text{O}}/2e$. Однако эффективный статический заряд невозможно определить однозначно даже в случае знания точной волновой функции системы, так как нельзя однозначно разделить по атомам электронную плотность, соответствующую делокализованным состояниям. В случае расчета электронной структуры методами ЛКАО или ЛКЛО (линейных комбинаций атомных /или локализованных/ орбиталей) величина эффективных зарядов на атомах обычно оценивается по коэффициентам при орбиталях, локализованных на данном атоме [24, 26].

Различные расчеты дают значения статического эффективного заряда на кислороде (в единицах отрицательного заряда электрона) 1, 2 [26], 1,5 [27], 0,72 [24], 0,85 [28], 0,60 [29]. Определение эффективного заряда из экспериментов по аннигиляции позитронов дали эффективный заряд на кислороде 0,96 [30], 0,73 - 1,09 [31].

Следует отметить, что дипольные моменты, наводимые в полярных решетках и экспериментально наблюдаемые в ИК поглощении и

измерениях диэлектрической проницаемости [32], определяются динамическим зарядом, который вследствие переноса заряда между соседними атомами отличается от статического заряда [24].

Таким образом, учитывая неоднозначность определения статического эффективного заряда, можно считать, что его значение на кислороде равно примерно $-1e$ и кремний-кислородная связь имеет примерно 50% ионный и 50% ковалентный характер.

2.2.2. Состав молекулярных орбиталей в приближении ЛКАО и в зонных расчетах

Свободные атомы кремния и кислорода имеют в основных состояниях электронную конфигурацию соответственно $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ и $1s^2 2s^2 2p^4$. Почти во всех модификациях кремнезема атом кремния находится в тетраэдрическом окружении (группа точечной симметрии T_d). Это дает основу полагать, что со стороны атома кремния в химической связи участвуют в основном гибридные sp^3 орбитали.

Атом кислорода при углах $Si-O-Si$ отличных от 180° находится в окружении с симметрией C_{2v} . Значения угла $Si-O-Si$ в кристаллических модификациях кремнезема ($144^\circ - 155^\circ$, см. раздел 2.1.) не соответствуют как полной sp гибридизации (угол связи 180°), так и связи с помощью двух негибридизованных p орбиталей (угол связи 90°). В [33] значение угла $Si-O-Si$ объясняется частичной sp^2 гибридизацией, а в работе [34] наоборот, предполагается образование связи с участием двух "чистых" $2p$ орбиталей кислорода и отклонением их направлений от направления $Si-O$ связей.

Возможность участия различных атомных орбиталей в образовании кремний-кислородной связи удобно рассмотреть с точки зрения теории групп [21]. В таблице 2.2.-1 приведены атомарные орбитали (или их комбинации) кремния и кислорода, образующие базисные функции неприводимых представлений точечной группы симметрии T_d для тетраэдрического комплекса SiO_4 . 4-размерное приводимое представление, по которому преобразуются σ -связи между центральным атомом и лигандами состоит из неприводимых представлений A_1 и T_2 . Поэтому, согласно таблице 2.2.-1 в образовании σ -связи могут участвовать S и p_x, p_y, p_z состояния кремния и S и p_x состояния (по отдельности или вместе) атома кислорода. Соображения симметрии в принципе не противостоят образованию дополнительных связей с участием заполненных S и p состояний кислорода и пустых d -орбиталей кремния (представления E и T_2).

Симметрия комплекса SiO_4 недостаточно хорошо характеризует условия, в которых находится атом кислорода, так как пренебрегается его связь с другим атомом кремния и влияние угла $Si-O-Si$

. Поэтому необходимо рассмотреть также локальную симметрию окружения кислорода в комплексе Si_2O , соответствующую точечной группе C_{2v} . В таблице 2.2.-2 приведены орбитали кислорода, соответствующие неприводимым представлениям группы C_{2v} . Если учитывать только взаимодействие с двумя $S p^3$ гибридными орбиталями атомов кремния, имеющим симметрию A_1 или B_2 , то $2p_z$ орбиталь получается полностью несвязывающей, а $2p_y$ орбиталь - слабосвязывающей (так как $S p^3$ орбитали кремния одновременно перекрываются с областями противоположного знака $2p_y$ орбитали; интеграл перекрывания увеличивается с уменьшением угла $Si-O-Si$).

Таблица 2.2.-I

Атомарные орбитали кремния и кислорода, образующие базис неприводимых представлений группы симметрии

T_d комплекса SiO_4

| Неприводимые представления | Атомные орбитали кремния | Атомные орбитали кислорода |
|----------------------------|---|---|
| A_1 | s | s, p_x } σ |
| A_2 | - | - |
| E | d_z, d_{x-y} | p_z, p_y } π |
| T_1 | - | p_z, p_y } π |
| T_2 | d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} p_x, p_y, p_z | s, p_x } σ p_z, p_y } π |

В системе координат, связанной с центральным атомом, оси координат совпадают с 3 осями симметрии C_2 тетраэдра. В системах координат лигандов X-оси совпадают с осями симметрии тетраэдра C_3 . Таблица составлена на основе данных [21].

Таблица 2.2.-2

Атомные орбитали кислорода, образующие базис неприводимых представлений группы симметрии

 C_{2v}

| Неприводимое представление | Атомные орбитали кислорода | Образование связи с Sp^3 гибридами кремния |
|----------------------------|----------------------------|--|
| A_1 | s p_y | связывающая слабо связывающая |
| A_2 | - | |
| B_1 | p_z | несвязывающая |
| B_2 | p_x | связывающая |

Ось z направлена перпендикулярно плоскости $Si-O-Si$,
а ось x — параллельна направлению $Si-Si$.

Приводимое представление, по которому преобразуются σ -связи в группе симметрии C_{2v} состоит из A_1 и B_2 . Следовательно, в принципе в образовании кремний-кислородных σ -связей могут участвовать $2s$, $2p_y$, и $2p_x$ орбитали кислорода. Вопрос о том, существует ли sp гибридизация орбиталей кислорода [33, 34], может решить только количественный расчет ЛКАО.

Расчеты, выполненные в работах [26, 36], показали, что гибридизация $2s$ и $2p$ орбиталей кислорода практически незначительна (менее 1%). Этот результат подтверждается также многими зонными расчетами, например [27, 37-42].

Принципиально важным является вопрос об участии пустых $3d$ орбиталей атома кремния в образовании связи. Вместе с неподеленной парой $2p$ электронов атома кислорода они в принципе могут образовать донорно-акцепторную связь π -характера. Образование таких связей должно способствовать уменьшению углов $Si-O-Si$ и уменьшению эффективного статического заряда на кислороде, т.е. увеличению ковалентности связи [35, 43].

Как заметно из таблицы 2.2.-1, в образовании такой связи со стороны кислорода по соображениям симметрии могут участвовать в основном $2p_z$ и $2p_y$ орбитали кислорода (непривод. представления E и T_2). Участие $2p_x$ орбиталей (T_2) ожидается минимальным, так как им энергетически более выгодно образовать σ -связь.

В группе точечной симметрии C_{2v} , соответствующей окружению атома кислорода (табл. 2.2.-2) в образовании донорно-акцепторной связи могут участвовать состояния $2p_z$ и $2p_y$, которые, при учете только перекрывания с $3p^3$ гибридными орбиталями кремния, являются соответственно полностью несвязывающими и слабо-связывающими.

Экспериментальным методом, позволяющим оценить вклад атомар-

ных состояний различного типа в электронную плотность валентной зоны является эмиссия рентгеновских лучей [21]. Правила отбора рентгеновских переходов и малая вероятность переходов с переносом заряда между соседними атомами [26] позволяют связывать K_{α} спектры кислорода (переходы с валентной зоны на $1S$ уровень) с плотностью $2p$ состояний кислорода, K_{β} спектры кремния (переходы на $2S$ уровень) с плотностью $3p$ состояний кремния, $L_{2,3}$ спектры кремния (переходы на $2p$ уровень) — с плотностью $3s$ или $3d$ состояний кремния в валентной зоне кремнезема.

Спектры эмиссии рентгеновских лучей кремнезема приведены на рис. 2.2.-1. Учитывая вышесказанное, имеется хорошее качественное согласие между этими спектрами и плотностями состояний, рассчитанными в [27, 46, 47]. Исключением является высокоэнергетический пик в $Si L_{2,3}$ спектре, интенсивность которого резко не согласуется с расчетами, использующим в качестве базисных функций только орбитали s и p типов (например [21, 26, 27, 37, 46-48]), так как согласно этим расчетам в этом районе энергий отсутствуют состояния кремния типа. Некоторые авторы [39, 46-48] объясняют расхождение с расчетами наличием кластеров кремния или образование таких под электронным пучком во время измерения. Однако, если имеет место образование кластеров кремния в концентрациях, достаточных для наблюдения в рентгеновских спектрах эмиссии, то должны проявляться характерные изменения в спектрах оптического поглощения [49], что не наблюдается при облучении мягкими рентгеновскими лучами [50].

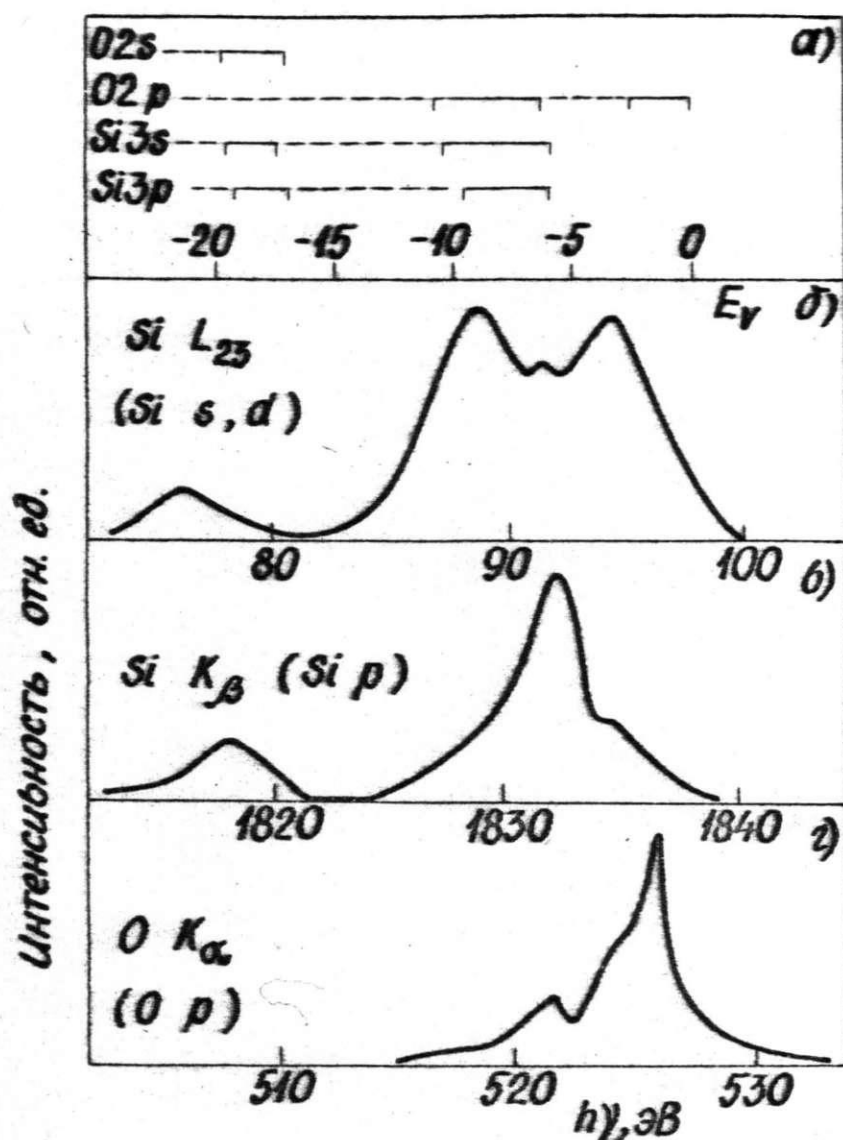


Рис. 2.2.-I

Спектры эмиссии рентгеновских лучей кремнезема /б, в, г/ по работам [44, 45, 21] и области энергий, соответствующие вкладу различных *s* и *p* состояний кремния и кислорода в плотность состояний валентной зоны / а / по работе [27] .

Другим объяснением причины расхождения между рассчитанной плотностью состояний и $L_{2,3}$ спектрами кремния является вклад $3d$ орбиталей кремния в электронную плотность верхней части валентной зоны [21, 37, 38]. Учет в расчетах $3d$ орбиталей может сильно изменить вероятности переходов даже в случае малого влияния на энергию состояний зоны [21].

Таким образом, несмотря на разногласия между различными интерпретациями [39, 46–48] и [26, 37], наиболее вероятно, что наряду со состояниями $2p$ кислорода и $3s$ и $3p$ кремния, ощутимый вклад в образовании кремний–кислородных связей дает $3d$ орбитали кремния.

2.3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КРЕМНЕЗЕМА

2.3.1. Структура валентной зоны и зоны проводимости

Ширина валентной зоны, определенная из спектров фотоэлектронной эмиссии [51-53], равна около 10 - 12 эВ. Значения ширины валентной зоны хорошо согласуются с данными эмиссии рентгеновских лучей [44,45,54] /см. рис. 2.2.-I/ и с зонными расчетами [46,47,53]. Характерной чертой валентной зоны, проявляющейся как в экспериментальных спектрах, так и в расчетах, является существование минимума в плотности состояний на расстоянии около 5 эВ с верхнего края валентной зоны [38,46,51,52]. Ниже этого минимума основной вклад в плотности состояний валентной зоны дают связывающие орбитали 2p характера кислорода и 3s и 3p - кремния [37,38,46-48]. Относительно природы состояний выше этого минимума существуют две различающиеся точки зрения. Авторы работ [39,46,48] считают, что основной вклад дают несвязывающие 2p орбитали кислорода и в небольшой степени - 3p состояния кремния /соответствующие несвязывающим и слабосвязывающим состояниям, описанным в разд. 2.2.2./. Другая группа авторов [37,38,42] считают, что заметный вклад дают также 3d состояния кремния, что дает лучшее согласие с $L_{2,3}$ спектрами эмиссии рентгеновских лучей. Но представители обоих взглядов сходятся в том, что самый верхний край валентной зоны обусловлен чисто несвязывающими 2p орбиталями кислорода. Дисперсия в верхней части зоны обеспечивается взаимным перекрыванием этих состояний [46].

Относительно зоны проводимости доступно значительно меньше экспериментальной информации [21,54,61]. Из-за

трудностей интерпретации спектров поглощения рентгеновских лучей [44,54] или спектров неупругого рассеяния электронов [52] исследована только нижняя часть зоны проводимости. Согласно расчету [37] основной вклад в нижнюю часть зоны проводимости в Γ -точке дают состояния $3s$ кремния и $2s$ и $2p$ кислорода, а расчеты [47,72] дают также значительный вклад $3s$ состояний кислорода, что не противоречит экспериментальными данными.

2.3.2. Ширина запрещенной зоны. Экситоны.

Спектры отражения или фундаментального поглощения, спектры неупругого рассеяния электронов малых энергий и спектры фотопроводимости являются наиболее информативными при исследовании ширины запрещенной щели и экситонов в стеклообразном кремнеземе [21].

К настоящему времени проведено много экспериментальных исследований спектров отражения в области фундаментального поглощения кремнезема [55-60] и установлено, что они имеют близкую форму для кристаллических и стеклообразных модификаций кремнезема [59,60]. Это указывает, что определяющую роль в формировании электронной структуры кремнезема играет ближний порядок в кремний-кислородном тетраэдре. Спектры отражения приведены на рис. 2.3.-I. Характерные для них пики при 10,4 эВ и 11,6 эВ наблюдаются также в спектрах неупругого рассеяния электронов [52,61].

Спектры фундаментального поглощения пленок двуокиси кремния [58,62] хорошо согласуются со спектрами отражения /рис. 2.3.-I/. Сопоставление измерений начальной части края фунда-

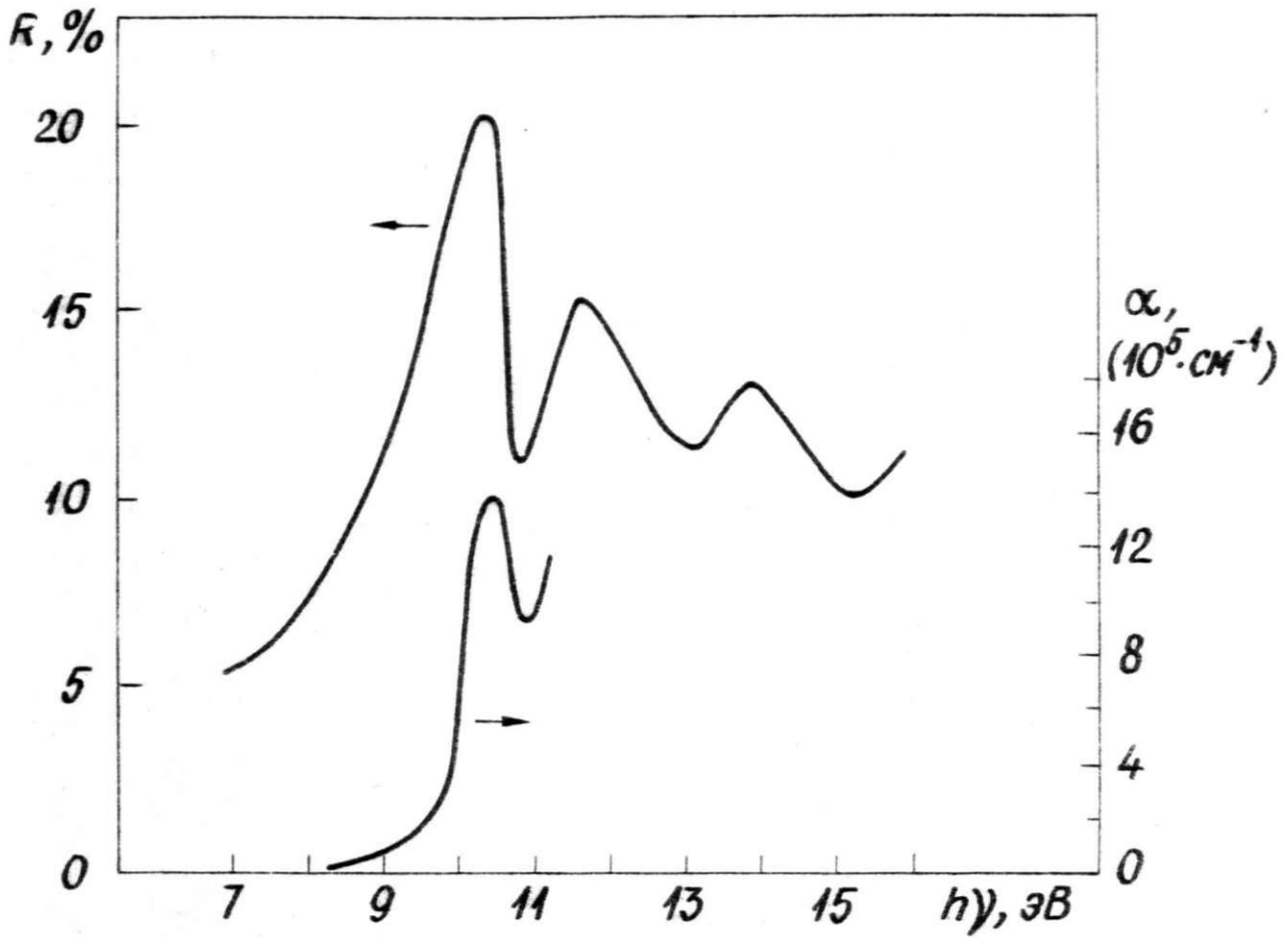


Рис. 2.3.-I

Спектр отражения стеклообразного кремнезема /по данным [56], левая шкала/ и спектр поглощения пленки двуокиси кремния /из [62], правая шкала/.

ментального поглощения для кристаллического [23,60] и стеклообразного кремнезема [63] показывает, что переход в стеклообразное состояние вызывает смещение края фундаментального поглощения на 0,3 эВ в длиноволновую сторону.

Пик в спектре отражения при 10,4 эВ, начало которого определяет край фундаментального поглощения, был приписан экситонам на основе его малой полуширины [55] и температурной зависимости [64]. Изучением спектров возбуждения различных центров люминесценции в области фундаментального поглощения Трухин [65] показал, что в области энергий фотонов выше 9 эВ происходит генерация подвижных электронных возбуждений, которые передают свою энергию центрам свечения. Сравнение со спектром фотопроводимости позволило сделать выводы [65], что пик поглощения и отражения при 10,4 эВ обусловлен генерацией экситонов.

Эксперименты, прямо доказывающие возможность генерации экситонов в кремнеземе проведены Уейнбергом и Рублофом [66, 67]. Как известно [68], воздействие ионизирующей радиации различных типов на полевые МОП транзисторы приводит к образованию положительного объемного заряда в переходном слое между кремнием и двуокисью кремния. Ионизирующее излучение вакуумно-ультрафиолетового (ВУФ) диапазона с энергией фотонов больше 10 эВ практически полностью поглощается в поверхностном слое двуокиси кремния глубиной меньше 1000 Å. Тогда образование объемного заряда в переходном слое под облучением ВУФ фотонами в более толстых образцах может быть обусловлено движением образованных дырок [68]. Но в [66, 67] этот эффект получен даже при отрицательном напряжении

смещения на МОП структуре, т.е. в условиях, препятствующих диффузии дырок к переходному слою. Этот результат объясняется генерацией экситонов, способных диффундировать через слой двуокиси кремния и приводящих к образованию объемного заряда в переходном слое путем диссоциации на существующих там дефектах [66,67]. Спектральная зависимость интенсивности образования объемного заряда [66] указывает на генерацию экситонов фотонами с энергией с 9 до 14 эВ. Это согласуется с предположениями [65], что максимум при 11,6 эВ в спектре фундаментального поглощения также обусловлен экситонами.

Спектры фотопроводимости кремнезема, полученные различными авторами [62, 65, 69, 70], не являются одинаковыми. Все же для всех полученных кривых характерен примерно экспоненциальный рост фотопроводимости в районе 8-9 эВ. В [70] наблюдался более резкий рост фотопроводимости, чем в других работах, и плато в районе 10-11 эВ, что может объясняться [21] малой толщиной образца.

Фотопроводимость в районе энергий ниже экситонного пика при 10,4 эВ возможна только если имеются состояния в зоне проводимости, вырожденные по энергии с экситонными состояниями. Случай термической ионизации экситона также требует присутствия близких по энергии зонных состояний. Сложная форма края фундаментального поглощения [62, 69] (правило Урбаха выполняется только в небольшой области энергий фотонов) также может указать на присутствие зонных состояний ниже 10,4 эВ. Относительно малые коэффициенты поглощения может указать на участие непрямых переходов или переходов, запрещенных по симметрии.

Не-эмпирический расчет зонной структуры по методу псевдо-потенциалов Челиковски и Шлютера [47] дает результаты, хорошо согласующиеся с результатами экспериментов [65, 66, 69, 71], приведенных выше. Ширина запрещенной щели получается 9,2 эВ, она обусловлена непрямыми переходами. Расчет частотной зависимости $\epsilon_2(\omega)$ [72] показал, что пик при 10,4 эВ не может быть обусловлен межзонными переходами, следовательно, имеет экситонную природу. Непрямая запрещенная щель шириной 9,2 эВ получена для кварца также в [39].

На основе изложенных данных можно предполагать, что в стеклообразном кремнеземе ширина запрещенной щели для непрямых переходов равна 9 - 9,5 эВ, для прямых переходов - 10,65 + 12 эВ, а пик в спектрах фундаментального поглощения при 10,4 эВ обусловлен прямым экситоном.

2.3.3. Свойства носителей заряда, влияние поляронных эффектов и локализованных состояний

Согласно расчетам электронной структуры кристаллических форм кремнезема [37, 38, 47] верхняя валентная зона образованная из несвязывающих $2p$ орбиталей кислорода, обладает малой дисперсией, следовательно, дырки в этой зоне имеют большую эффективную массу. Оценки [42, 47] для дырки на потолке валентной зоны α -кварца дают анизотропную эффективную массу $m_{h^*} = (5 + 10)m_e$ (m_e - масса свободного электрона). Для электронов на дне зоны проводимости эффективная масса почти изотропна и равна $\approx 0,3m_e$ [47]. Таким образом, можно ожидать, что в кремнеземе электроны значительно подвижнее дырок, что подтверждается экспериментами [73-75]. Подвижность электронов оценивается равной $20 \text{ см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{сек})^{-1}$ [75],

а дырок - $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 (\text{В} \cdot \text{сек})^{-1}$ и ниже [74]. Такая разница в подвижностях не может быть обусловлена только отличием рассчитанных в [47] эффективных масс электронов и дырок. Другой причиной малой подвижности дырок могут быть образование поляронов или влияние локализованных состояний на потолке валентной зоны.

Основные экспериментальные данные относительно поведения дырок в кремнеземе собраны в серии работ Хьюза [73-76]. В них исследована кинетика проводимости в высоких электрических полях после возбуждения наносекундными импульсами рентгеновских лучей. Результаты получены в основном на пленках, толщиной 1000-5000 Å, полученных окислением кремния. В полях $10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ электроны в зоне проводимости уходят из образца за время короче 10^{-10} сек. [75], после чего вклад в кинетику проводимости дает только движение дырок. В кинетике можно выделить два участка, соответствующие дыркам с различной подвижностью: до и после 10^{-7} сек. с момента возбуждения. Проводимость в обоих этих участках термически стимулируется с энергиями активации соответственно 0,17 эВ и 0,37 эВ [74]. Кроме того, сравнение зарядов, протекающих в первые наносекунды после возбуждения и после этого, позволяет заключить, что существует также еще один более быстрый дырочный процесс, происходящий за время, короче по крайней мере 10^{-9} сек [76].

Такая ситуация объясняется следующим путем [76]. В начальный период после возбуждения в проводимости участвуют дырки с высокой подвижностью (порядка $1 \text{ см}^2 (\text{В} \cdot \text{сек})^{-1}$). В течении $10^{-13} - 10^{-12}$ сек образуется полярон малого радиуса, перескоки которого требуют энергию активации 0,17 эВ. После $\approx 10^{-7}$ сек все дырки захвачены на дефектах структуры и в дальнейшем проводимость определяется дефектами. Для образования поляронов в

кремнеземе таким образом не существует заметного активационного барьера, замедляющего переход дырки в поляронное состояние.

Другая интерпретация изложенных экспериментальных результатов предлагается Моттом [71]. Проводимость в течении $\approx 10^{-7}$ сек после возбуждения с энергией активации 0,17 эВ объясняется перескоками между локализованными состояниями на потолке валентной зоны, а после этого времени образуется молекулярный полярон, дающий проводимость с энергией активации 0,37 эВ. Задержка по времени в формировании поляронов обусловлена существованием активационного барьера для их образования.

Несмотря на различия интерпретаций [76] и [71], можно сделать общий вывод, что дырки в валентной зоне кремнезема образуют поляроны. В [71, 76] указано, что неупорядоченность вещества способствует образованию поляронов, облегчая локализацию состояний.

Согласно [71] и экспериментальным результатам [73], глубина локализованных состояний на дне зоны проводимости аморфного кремнезема меньше по крайней мере 0,01 эВ, и следовательно, неупорядоченность стеклообразного кремнезема влияет на подвижность электронов значительно меньше, чем на подвижность дырок.

2.4. СОБСТВЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРЕМНЕЗЕМЕ

2.4.1. Понятие собственного дефекта в стекле

Перенесение понятия собственного дефекта от кристалла к стеклу сталкивается с некоторыми трудностями, так как в кристаллах дефектом обычно называют статическое нарушение периодичности идеальной кристаллической решетки. В стеклообразном состоянии, где отсутствует дальний порядок, возникает проблема проведения границы между собственным дефектом стекла и просто флуктуациями геометрической упорядоченности, которые свойственны стеклообразному состоянию.

Эта трудность проявляется и в энергетическом плане. В кристалле любому дефекту соответствует повышение энергии в области, занимаемой дефектом, по отношению к области кристалла, не содержащей дефекты. Поэтому дефекты обнаруживаются методами, чувствительными к энергетическому спектру вещества, например, спектроскопическими. В стеклообразном состоянии вместе с исчезновением трансляционной симметрии появляется разброс энергетических состояний. В частности, это проявляется как "хвосты" локализованных состояний на краях запрещенной щели [77].

Вопрос об возможности определения собственного дефекта в стекле рассмотрен в работе [78]. Согласно [78] о собственном дефекте в стекле можно говорить, если ему соответствует отдельный максимум в функции распределения плотности энергетических состояний, хорошо различимый на фоне монотонно спадающего "хвоста" плотности состояний, соответствующего "бездефектному" стеклу. Такая ситуация возникает в областях, где нарушен ближний порядок в сетке стекла.

В стеклообразном кремнеземе разброс энергий кремний-кислородных связей обусловлен в основном разбросом в значениях угла $Si-O-Si$. Зависимость энергии связи от этого угла можно оценить по энергии, которая выделяется при полиморфных переходах между различными кристаллическими формами кремнезема с известными значениями угла $Si-O-Si$. Энергия связи изменяется на $6 \cdot 10^{-4}$ эВ при изменении угла $Si-O-Si$ с 155° на 144° (см. раздел 2.1). Учитывая теоретические соображения [26] относительно зависимости энергии связи от угла $Si-O-Si$, можно предполагать, что и для более широкого разброса этого угла, соответствующему стеклу [6], изменение средней энергии связи, а также ее разброс не будет значительно больше 0,1 эВ. С таким предположением хорошо согласуется глубины "хвостов" локализованных состояний в запрещенной щели стеклообразного кремнезема, которые меньше 0,01 эВ на дне зоны проводимости и 0,17 эВ или меньше на потолке валентной зоны (см. раздел 2.3.3.).

Таким образом, можно ожидать, что все собственные дефекты в кристаллическом кремнеземе, дающие состояния, более чем на 0,2 эВ отличающиеся от состояний бездефектного кристалла, будут различными и в стеклообразном кремнеземе.

2.4.2. Радиационные собственные дефекты в кремнеземе и механизмы их образования

Простейшими точечными собственными дефектами, образование которых можно ожидать в кристаллических формах кремнезема, являются вакансии кислорода и междуузельный атом кислорода, вакансии и междуузельный атом кремния. В принципе возможным является также образование вакансии $Si-O$ и междуузельной молеку-

лы $Si-O$. Все эти дефекты, возможно, могут иметь различные зарядовые состояния. Но до сих пор экспериментально подтверждено существование только части этих дефектов.

Все перечисленные дефекты связаны с нарушением ближнего порядка, следовательно могут быть определены и в стеклообразном кремнеземе. Но в непрерывной сетке стеклообразного кремнезема возможно также образование дефектов, характерных только для стекла, стабилизация которых невозможна внутри регулярной решетки кристалла из-за геометрических соображений. Такими дефектами являются немостиковый (т.е. однокоординированный) атом кислорода и трехкоординированный атом кремния.

Более подробный анализ моделей и наблюдаемых свойств дефектов в кремнеземе приведен ниже, а здесь рассмотрены возможные механизмы образования радиационных дефектов в кремнеземе.

Универсальным механизмом, работающим в любом материале, является механизм смещения атомов при упругих столкновениях с бомбардирующими частицами (см. монографии [79, 80]). При этом необходимо [79], чтобы при столкновении атом вещества получил энергию, которая больше определенной пороговой энергии, называемой энергией смещения E_d . Для веществ, состоящих из атомов различных элементов, каждому сорту атомов существует свое значение E_d . Энергия, передаваемая атому при соударении с бомбардирующей частицей зависит от массы атома и характеристик частицы.

В случае нейтронного облучения, максимальная энергия, которую может получить атом при соударении E_M равна [80]:

$$E_M = \frac{4A}{(A+1)^2} E_n \quad (2.4.-I)$$

где E_n - энергия падающего нейтрона, A - масса атома в единицах углерода.

Для стеклообразного кремнезема определено [81], что энергия смещения для атомов кислорода равна 16,5 эВ, а для атомов кремния — 33 эВ. Подстановка этих значений в (2.4.-1) дает минимальную энергию нейтронов для смещения атома кислорода ($A=16$) равную 74 эВ, а для смещения атома кремния ($A=28$) — 248 эВ.

При более высоких энергиях нейтронов выбитые атомы могут приобрести энергию, достаточную для смещения других атомов. Образование дополнительных дефектов во вторичном процессе возможно, если энергия первично выбитых атомов больше $2E_d$. Для кремнезема этому соответствует энергия нейтронов больше 148 эВ, что выполняется для большинства нейтронов при реакторном облучении.

Вокруг трека падающей частицы могут образоваться разупорядоченные области — термические пики и пики смещений [80]. Образование таких пиков наблюдалось при нейтронном облучении кварца [82]. В районе пиков в кристалле, вследствие локального расплавления могут наблюдаться дефекты, характерные для стеклообразного состояния.

Кроме смещения атомов вещества в упругих столкновениях, нейтронное облучение может привести к ядерным реакциям. Сечение захвата нейтрона ядром существенно увеличивается с понижением энергии нейтронов, главную роль играют тепловые нейтроны, которые неспособны создать дефекты по ударному механизму.

Ядерные реакции в материале могут привести к двум эффектам [80]: 1) образование новых химических элементов, т.е. создание примесных дефектов; 2) если в ядерной реакции рождается гамма-квант или электрон, то вследствие закона сохранения импульса атом получает энергию отдачи, которая как правило больше энер-

гии смещения данного атома [80] .

В двуокиси кремния наибольшее эффективное сечение имеют ядерные реакции типа (n, γ) с образованием изотопов ^{29}Si , ^{30}Si , ^{31}Si , ^{17}O , ^{18}O , ^{19}O [83] . Поэтому ядерные реакции в этом случае заметны главным образом по увеличению числа собственных дефектов за счет действия атомов, получивших энергию отдачи.

Кроме нейтронного облучения, дефекты по механизму ударного смещения атомов могут образоваться также при облучении электронами высоких энергий или гамма-квантами [80] . Максимальная энергия E_M , которую может передать ядру с массой M электрон с энергией E_e и массой m_e , с учетом релятивистических эффектов равна [84] :

$$E_M = \frac{2m_e}{M} \left(\frac{E_e}{m_e c^2} + Z E_e \right) \quad (2.4.-2)$$

(c - скорость света)

Так как практически возможным является получение моноэнергетического пучка электронов с изменяемой энергией, то ур.(2.4.-2) можно использовать для определения пороговой энергии E_d [84] . Подстановка известных значений E_d для кремнезема [81] (16,5 эВ для O и 33 эВ для Si) дает минимальную энергию электронов, необходимую для образования вакансий кислорода 109 кэВ и вакансий кремния - 322 кэВ.

Если в материале имеются примесные атомы, масса которых значительно меньше массы атомов основного вещества, то пороговые энергии бомбардирующих частиц понижаются. Этот эффект особо заметен при облучении частицами, масса которых много меньше масс атомов основного вещества или примеси. В стеклообразном

кремнеземе распространенной легкой примесью является водород, входящий в виде связанных гидроксильных групп. Можно считать [80], что пороговые энергии электронов для создания собственных дефектов с участием атомов водорода равны 31,4 кэВ для вакансии кислорода и 98,6 кэВ для вакансии кремния, что заметно меньше соответствующих энергий для чистого кремнезема.

Эффекты, аналогичные воздействию электронного облучения дает облучение гамма-лучами. При энергиях гамма-квантов около 1,25 МэВ, типичных для источников излучения на основе изотопа ^{60}Co , взаимодействие с веществом происходит в основном за счет комптоновского рассеяния на электронах вещества. Максимальная энергия, которую приобретает электрон при комптоновском рассеянии гамма-кванта с энергией 1,25 МэВ равна 1,04 МэВ [85]. Как показано выше, такая энергия электронов достаточна для образования дефектов ударным механизмом в кремнеземе.

Механизм упругих соударений не является единственным механизмом генерации радиационных дефектов, хотя он наиболее универсален. Существуют также различные подпороговые механизмы создания дефектов, когда генерация дефектов происходит при облучении частицами или квантами, энергия которых ниже пороговой для ударного механизма. Обзоры таких механизмов для полупроводников и ионных кристаллов имеются соответственно в [84] и [86]. Для кремнезема данные о подпороговых механизмах отсутствуют. Можно ожидать, что механизм распада электронных возбуждений на френкелевские дефекты в кремнеземе будет малоэффективным, так как согласно [86] для такого процесса необходимо одновременное выполнение двух условий: $E_b > E_d$, $\tau_b > \tau_k$,

где E_B — энергия электронного возбуждения, τ_b — среднее время жизни электронного возбуждения в элементарной ячейке, τ_k — период колебаний решетки.

Временное условие в кремнеземе может выполняться, так как наблюдается автолокализация экситонов [87] или дырок [71, 74, 76]. Но не выполняется энергетическое условие, так как E_B порядка 10 эВ (см. раздел 2.3.2), а E_d больше 16 эВ [81].

Известно, что при нейтронном облучении собственные дефекты значительно более эффективно образуются в стеклообразном, чем в кристаллическом кремнеземе [88]. Этот эффект не может быть обусловлен только уменьшением энергии смещения E_d при переходе в стеклообразное состояние, так как флюктуации энергии Si—O связи в нем менее 5% (см. раздел 2.4.1.).

Комптон и Арнольд [50] показали, что облучение рентгеновскими квантами с энергиями ниже 50 кэВ в некоторых образцах чистого стеклообразного кремнезема создает значительные концентрации собственных дефектов. Такой эффект практически отсутствует в кристаллах кварца [50]. Как было показано выше, фотоэлектроны, выбиваемые квантами такой энергии не могут создать френкелевских дефектов в чистом кремнеземе с помощью механизма упругих столкновений.

Одним из вариантов объяснения данной ситуации является существование дефектов — "предшественников", которые при облучении лишь изменяют свое зарядовое состояние. Существуют две точки зрения относительно причин наличия таких дефектов. Первая из них опирается на известном факте [89], что стеклообразный кремнезем имеет тенденцию к образованию дефицита кислорода (нестехиометричности). Тогда в необлученном стекле могут

существовать такие дефекты как трехкоординированный кремний или связи $Si - Si$. Другая точка зрения по аналогии с дефектообразованием в халькогенидных стеклах [90] предполагает существование в необлученном стехиометрическом стеклообразном кремнеземе заметной концентрации заряженных диамагнитных дефектов типа "оборванных связей" [19, 91-93], т.е. трехкоординированных атомов кремния или немостиковых атомов кислорода.

Другим подходом является концепция "натянутых связей" [50, 88, 94], согласно которой в стекле в местах с "неудобными" углами $Si-O-Si$ или расстояниями $Si-O$ существуют натянутые $Si-O$ связи, при ионизационном разрыве которых происходит релаксация окружающих атомов и образуется стабильная пара дефектов - трехкоординированного кремния и немостикового кислорода. Этот эффект можно также рассматривать как автолокализацию электронного возбуждения на определенных кремний-кислородных связях, которая облегчается [71] за счет неупорядоченности структуры.

2.4.3. E'_1 центры

В 1956 году Вискс [95] в спектрах ЭПР образцов кварца, облученных нейтронами, заметил узкий резонанс в районе $g=2,001$. В облученных стеклах им был зарегистрирован сигнал аналогичной природы с $g_{эфф.}=2,0013$, который совпадал со спектром раздробленного кристалла. В [96] рассчитаны значения g -тензора этого центра в кварце $g_1 = 2,0003$, $g_2 = 2,0006$, $g_3 = 2,0018$ и показано, что спектр, рассчитанный по этим значениям и усредненный по всем ориентациям совпадает со спектром, измеренном в

стекле. В [97, 98] было предположено, что соответствующий дефект дает полосу оптического поглощения при 6,2 эВ в кварце и 5,8 эВ в стекле, и этот центр был назван E'_1 центром. В работе [99] наведенная полоса при 5,8 эВ наблюдалась также и в кристалле. Появление сигнала ЭПР E'_1 центра было замечено при раздроблении кварца или стеклообразного кремнезема в условиях сверхвысокого вакуума [100].

Силсби [101] в облученном кварце наблюдал дублет с расщеплением около 400 э, который приписал сверхтонкому взаимодействию неспаренного спина с ядром ^{29}Si (ядерный спин 1/2). Относительная интенсивность этого дублета коррелировала с природным содержанием изотопа ^{29}Si (4,7%). Главные оси g -тензора и тензора сверхтонкого расщепления практически совпадали и соответствовали направлениям кремний-кислородных связей в решетке кварца [101]. Из значений тензора сверхтонкого расщепления было оценено, что волновая функция неспаренного электрона состоит из 24% 3s состояний и 63% 3p состояний свободного атома кремния [101] или соответственно 31% и 69% [102].

На основе этих данных Силсби [101] предположил, что неспаренный спин локализован в sp^3 гибридной орбитали трехкоординированного атома кремния, простирающуюся в вакансии кислорода. Однако, в рамках этой модели было трудно объяснить отсутствие взаимодействия неспаренного спина с другим трехкоординированным атомом кремния, а также происхождение двух дополнительных, более слабых расщеплений, замеченных в [101]. Попытка устранить эти трудности была предпринята в [103] введением модели центра на основе дивакансии кислорода.

Более удачно эти противоречия были объяснены с помощью модели асимметрической релаксации атомов, окружающих вакансию кислорода [104]. В ней предполагается, что трехкоординированный атом кремния, на котором локализован неспаренный электрон, релаксирует в направлении вакансии кислорода, а другой трехкоординированный атом кремния релаксирует в плоскость окружающих его трех атомов кислорода (см. рис. 2.4.-1 (б)). Это предположение было впоследствии обосновано расчетами [105]. Такая модель удовлетворительно объясняет характер наблюдаемого в [101] сверхтонкого расщепления. Направления осей трех аксиально симметричных тензоров сверхтонкого взаимодействия, характеризующих "сильное", "слабое" и "очень слабое" (см. [101]) расщепления, приблизительно соответствуют направлениям с места локализации неспаренного спина на атомы кремния, обозначенные соответственно на рис. 2.4.-1 (б) как $S_i(I)$, $S_i(II)$, $S_i(III)$.

Модель E_1' центра Фейгла, Фаулера и Йипа [104] хорошо объясняет экспериментальные данные Силсби [101] и до последнего времени пользовалась популярностью. Однако исследования спектров ЭПР стеклообразного кремнезема, обогащенного изотопом ^{29}Si [106 - 109] ставит под сомнение саму основу моделей [101, 102, 104] - отнесение дублета с расщеплением 400 э ("сильное" расщепление Силсби) к сверхтонкому взаимодействию с ядром ^{29}Si . Можно заметить, что модели [101, 102, 104] основаны на одном единственном эксперименте [101]. В то же время, как показали Амосов, Петровский и Юдин [110], в кремнеземе различные дублеты сверхтонкого расщепления могут наблюдаться за счет взаимодействия неспаренного спина с протонами ($J=1/2$). Далее, при исследовании спектров ЭПР стеклообразного кремнезема, обогащенного изотопом ^{29}Si [111], зарегистри-

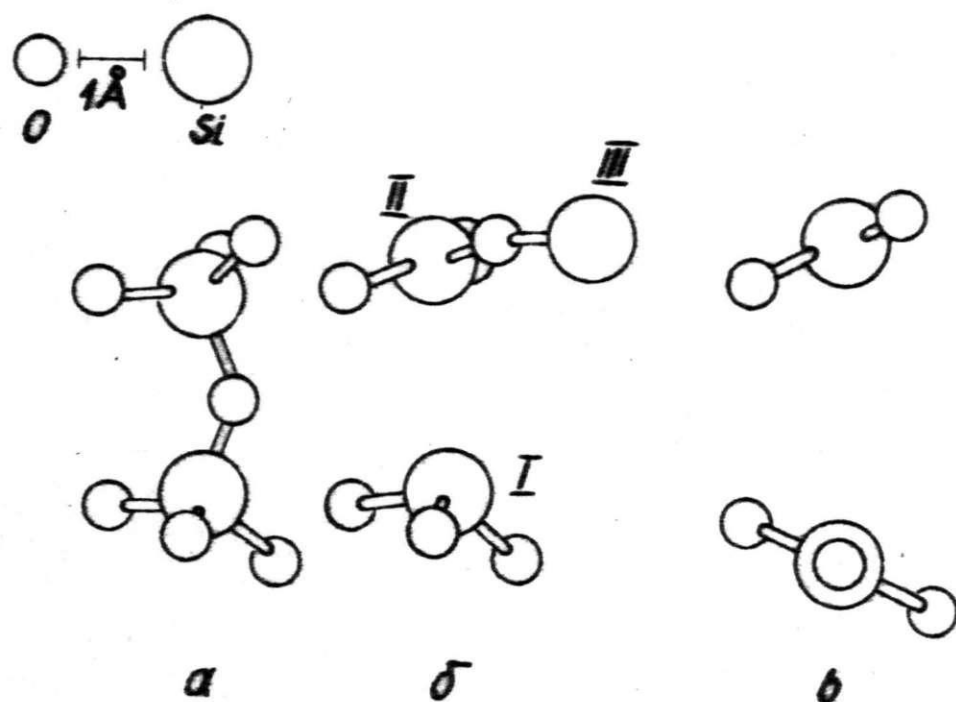


Рис. 2.4.-I

Модели E_1 центра в кремнеземе: а - фрагмент бездефектной решетки, б - асимметрическая релаксация вакансии кислорода - модель Фейгла, Фаулера и Йипа [104], в - симметрическая релаксация вакансии - модель Шендрика и Юдина [108].

стрировать дублет с расщеплением ~ 420 э удалось только после термической обработки образца в атмосфере водорода. Интенсивность дублета в 2,5 раза превышало интенсивность, ожидаемого по содержанию изотопа ^{29}Si .

Шендрик и Пдин [108, 109] показали, что дублет с расщеплением ~ 400 э можно получить при обработке небогащенного стеклообразного кремнезема водородом. Дублет не наблюдается в стеклах, обогащенных изотопом ^{29}Si , если те перед облучением не обработались водородом. Следовательно, расщепление ~ 400 э вызвано взаимодействием с протоном.

Отсутствие взаимодействия с ядром ^{29}Si объясняется в модели, где трехкоординированный кремний релаксирует в плоскости трех лигандных кислородов [108, 109] (см. рис. 2.4.-I (в)). Для комплекса SiO_3^{2-} со симметрией D_{3h} основным состоянием будет A_2'' [108], т.е. неспаренный спин будет локализован в p_x орбиталях атомов кислорода и кремния, где ось x направлена параллельно оси симметрии комплекса C_3 . Отсутствие вклада S -состояний кремния и делокализация неспаренного спина на лигандах обеспечивает отсутствие сильного расщепления на ядрах ^{29}Si . Появление дублета ~ 400 э соответствует замене одного лигандного атома кислорода на атом водорода [108, 109] т.е., образованию $\text{Si}-\text{H}$ связи при обработке водородом. Это предположение хорошо согласуется с экспериментам по комбинативному рассеянию [112], согласно которым в синтетическом стеклообразном кремнеземе с высоким содержанием гидроксильных групп, группы $\text{Si}-\text{H}$ наблюдаются только после обработки в атмосфере водорода. $\text{Si}-\text{H}$ группы наблюдаются также в инфракрасных спектрах поглощения натуральных и синтетических кристаллов кварца [113], и вероятно, что они являются причиной

появления дублета ~ 400 э в эксперименте Силсби [101].

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные лучше объясняются в рамках модели [108, 109].

Во всех моделях [108, 102, 104] E'_I центр связывается с трехкоординированным атомом кремния или вакансией кислорода. Такие дефекты должны образоваться легче в стеклах с дефицитом кислорода. Это согласуется с результатами работ [106, 114–116] согласно которым термообработка стеклообразного кремнезема с дефицитом кислорода в атмосфере кислорода уменьшает эффективность образования E'_I центров, а обработка в атмосфере водорода – повышает. Повышенная концентрация E'_I центров наблюдается также в оксиде около границы $Si - SiO_2$ в гамма-облученных МОП структурах [117], т.е. в области, имеющей дефицит кислорода [118].

Необходимо отметить, что общепризнанная корреляция между полосой наведенного оптического поглощения при 5,75 эВ и ЭПР сигналом E'_I центра в некоторых образцах стеклообразного кремнезема является лишь качественной [119]. Поэтому не исключено, что эти сигналы связаны между собой лишь косвенно и принадлежат различным центрам.

2.4.4. Другие центры, связанные с дефицитом кислорода.

Спектроскопические характеристики трехкоординированного атома кремния в кремнеземе хорошо известны только для его парамагнитного состояния с одним захваченным носителем заряда – E'_I центр (разд. 2.4.3.). В других зарядовых состояниях трехкоординированный кремний изучен значительно меньше.

В работе [120] было замечено, что полоса поглощения в районе 5,1 эВ, характерная для стеклообразного кремнезема с дефицитом кислорода, пропадает при термообработке в атмосфере кислорода. При фотовозбуждении в этой полосе наблюдаются полосы люминесценции при 3,04 эВ и 4,28 эВ [121]. Полоса поглощения в районе 5,1 эВ наводится нейтронным облучением [122] или имплантацией различных ионов [123, 124]. В качестве модели соответствующего центра предложена [123] вакансия кислорода с двумя электронами (или в другой терминологии - связь $Si-Si$ через вакансию кислорода). В [116, 125] замечено, что для центров свечения при 3,1 эВ и 4,4 эВ полосы поглощения не совпадают, как предполагалось раньше [121] и имеют максимум при 5,13 эВ и 5,0 эВ соответственно. Соответствующие центры связываются [116, 125] с вакансией кислорода с окружением типа кварца или кристобалита. Однако исследования стеклообразного кремнезема с примесью германия [126] показали, что полоса люминесценции при 3,1 эВ наиболее вероятно обусловлена примесью германия.

Центры, дающие фотолюминесценцию при 4,4 эВ наводятся нейтронным облучением [83, 127, 128]. Установлена корреляция интенсивности полосы катодолюминесценции [129] или фотолюминесценции [126] при 4,4 эВ с дефицитом кислорода. Эти данные согласуются с моделью вакансии кислорода или трехкоординированного атома кремния для этого центра.

Полоса катодолюминесценции при 4,3 эВ в [130] связывалась с примесью натрия, а полоса при 2,75 эВ - с трехвалентным кремнием, так как центры, соответствующие этой полосе, имеют повышенную концентрацию в нестехиометрической области у границы

SiO_2-Si в МОП структурах. Измерением катодолюминесценции

пленок двуокиси кремния, легированных натрием в [131] показано, что интенсивность полосы при 4,3 эВ не коррелирует с содержанием этой примеси, а концентрация этих центров люминесценции в поверхностном слое увеличивается при обработке в восстанавливающей атмосфере монооксида углерода.

На основе приведенных данных можно заключить, что дефект, дающий полосу оптического поглощения около 5,1 эВ и люминесценцию около 4,3 – 4,4 эВ может быть собственным дефектом, обусловленным дефицитом кислорода. Простейшими дефектами такого типа являются вакансии кислорода или трехкоординированный атом кремния. Но имеющиеся данные недостаточны для установления строгой модели дефекта.

2.4.5. Междоузельные атом и молекула кислорода

Облучение кремнезема быстрыми частицами теоретически приводит к образованию френкелевских пар дефектов – вакансий кислорода и междоузельных атомов кислорода. Первая компонента этой пары изучена относительно хорошо (см. разд. 2.4.3., 2.4.4.), а экспериментальные данные относительно второй компоненты пары немногочисленны. В этом отношении кремнезем очевидно не является исключением из общей закономерности, наблюдаемой [132] для непроводящих кристаллов.

В спектрах ЭПР облученного кремнезема Вика [95] одновременно с сигналом E'_I центров наблюдал широкий резонанс в районе g -факторов 2,00 – 2,06. Этот сигнал наблюдался в стекле или в кристалле, аморфизированном большими дозами ($>10^{20}$ см⁻²) нейтронного облучения. Этот сигнал, наряду с полосой наведен-

ного оптического поглощения при 7,6 эВ, был отнесен к междоузельному иону кислорода O^- [133]. Однако, недавние исследования [134, 135] показали, что этот центр обусловлен пероксидным радикалом в сетке стекла (см. разд. 2.4.7.).

Асимметричный сигнал ЭПР с $g_1=2,0017$, $g_2=2,0065$, $g_3=2,064$ наблюдался в облученных пленках двуокиси кремния [136] и был приписан междоузельным ионам O^- или O_2^- . Амосов и соавт. [137] наблюдали в гамма облученном стеклообразном кремнеземе высокой чистоты сигнал ЭПР с $g_{||}=2,002$ и $g_{\perp}=2,011$ ($D(I)$ центр), который был отнесен к междоузельным ионам кислорода.

Сигнал ЭПР с $g_{||}=2,27$ и $g_{\perp}=1,97$ был получен [138] в необлученном стеклообразном кремнеземе с большим дефицитом кислорода. На основе сравнения с качественно подобным сигналом в NaO_2 , KO_2 и KCl этот сигнал был приписан междоузельной молекуле O_2^- . Соответствующих полос в оптических спектрах не наблюдалось. Подобный сигнал не наблюдался в облученных образцах стехиометрического стеклообразного кремнезема. В другой работе [139] к междоузельной молекуле O_2^- отнесен сигнал с $g_1=2,003$, $g_2=2,009$, $g_3=2,021$, обычно связываемый другими авторами с немостиковым атомом кислорода (см. разд. 2.4.6.).

В работе [128] изучалась люминесценция и спектры ЭПР облученного нейтронами стеклообразного кремнезема. Сигнал ЭПР в районе $g=2,025$ и полоса свечения около 2,4 эВ отнесен к междоузельной молекуле O_2^- , а сигнал в районе $g=2,008$ и полоса люминесценции при 2,65 эВ - к междоузельным ионам O^- .

Теоретический расчет параметров междоузельного иона O^- в кремнеземе дал значения g -тензора $g_1=2,0168$, $g_2=2,0145$, $g_3=2,0024$ [140].

Таким образом, относительно характеристик междоузельного атома или молекулы кислорода в кремнеземе данные различных авторов не совпадают, а предлагаемые интерпретации основаны главным образом на аналогиях с другими материалами.

2.4.6. Немостиковые атомы кислорода

Под термином "немостиковый атом кислорода" в данном рассмотрении понимается исключительно радикал кислорода, то есть однокординированный атом кислорода, связанный с атомом кремнезема в сетке стекла, а не атом кислорода в группировках типа



Немостиковый кислород может образоваться при разрыве связей $\text{Si}-\text{O}$, $\text{O}-\text{O}$ или при отрыве примесного атома R . Существование связей типа $\text{O}-\text{O}$ в оксидных стеклах постулировано в [141]. С энергетической точки зрения наиболее вероятен процесс с отрывом одновалентного примесного атома, так как энергия его связи с кислородом [1] меньше энергии $\text{Si}-\text{O}$ связей. Кроме того, при уходе примесного атома в междоузлие автоматически обеспечивается стабилизация созданного центра немостикового кислорода.

Центры немостикового кислорода, образующиеся по такому механизму, хорошо известны в щелочно-силикатных стеклах [142-146]. Моделью, предложенной для этих центров [142, 144], является дырка, захваченная на несвязывающий $2p$ орбитали немостикового атома кислорода (см. левую часть рис. 2.4.-2). Модель, предлагаемая в [146] аналогичная, за исключением того, что постулируется наличие щелочного иона на соседнем кремний-кислородном

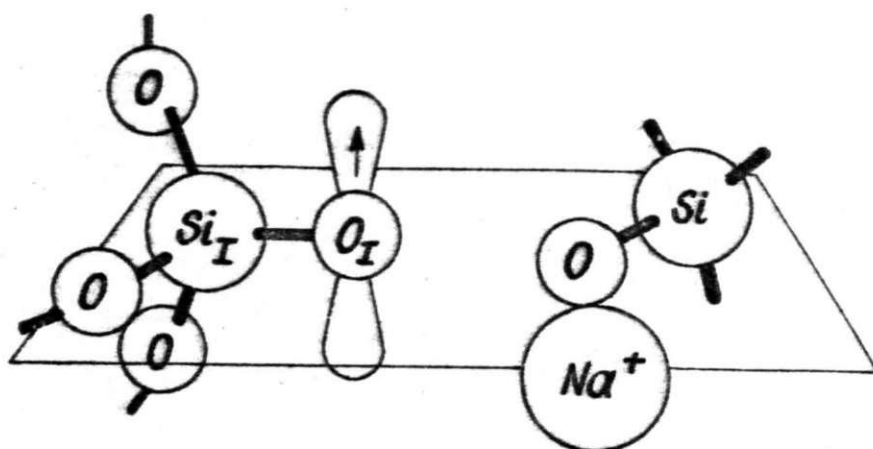


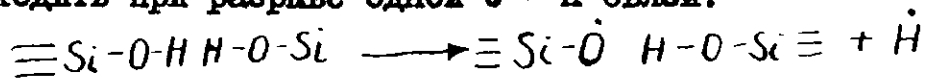
Рис. 2.4.-2

Модель центра немостикового кислорода в щелочно-
силикатных стеклах /из работы [146] /.

тетраэдре (см. рис. 2.4.-2). Предложено, что этим центрам соответствуют полосы наведенного оптического поглощения при 2,6 и 4,0 эВ [144] и 2,0 эВ [143]. Сигнал ЭПР, имеющий характеристики близкие к сигналу от атомов немостикового кислорода в щелочно-силикатных стеклах обнаружен также в стеклообразном кремнеземе, направленном из натуральных кристаллов кварца [143]. Аналогичный сигнал ЭПР в районе $g=2,008$ замечен в гамма-облученных при 77 К водородосодержащих кварцевых стеклах [147].

Исследуя спектры ЭПР гамма-облученного стеклообразного кремнезема высокой чистоты, был замечен широкий резонанс в районе $g=2,00 - 2,06$ [119], аналогичный замеченному ранее [95] в стеклах, облученных нейтронами. Этот сигнал связывался с дырками, захваченными на атомах кислорода [119]. В опытах по термическому разрушению соответствующих центров [146] было показано, что рассматриваемый сигнал обусловлен центрами двух типов с главными значениями g -тензоров соответственно $g_1=2,0001$, $g_2=2,0095$, $g_3 \approx 2,06$ и $g_1=2,0016$, $g_2=2,0070$, $g_3 \approx 2,065$. Центры первого типа, называемые "мокрыми" [146], наблюдались преимущественно (в отношении 7:1) в стеклах с большой концентрацией гидроксильных групп, а центры второго типа ("сухие") - главным образом (в отношении 10:3) в безгидроксильных стеклах. Исследования сверхтонкого взаимодействия с ядрами ^{17}O в стеклообразном кремнеземе, содержащем гидроксильные группы и обогащенном этим изотопом, показали [135, 148], что неспаренный спин "мокрого" центра локализован в $2p$ орбитали кислорода. Термическое разрушение этого центра не коррелирует со спадом полос наведенного оптического поглощения в диапазоне от 1,5 до 8 эВ. Предлагается модель "мокрого"

центра, представляющая дырку в несвязывающей $2p$ орбитали не-мостикового атома кислорода с расположенном на соседнем кремний-кислородном тетраэдре протоне [135, 148]. Предлагаемая модель является аналогом центра немостикового кислорода в щелочно-силикатных стеклах (см.рис. 2.4.-2), только вместо щелочного атома имеется атом водорода. Образование такого центра может происходить при разрыве одной $O - H$ связи:



так как в [135] предполагается, что гидроксильные группы в стеклообразном кремнеземе существуют попарно.

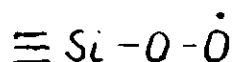
Из обзора приведенных работ можно заключить, что относительно собственного дефекта в стеклообразном кремнеземе высокой чистоты - изолированного атома немостикового кислорода, вблизи которого нет примесных атомов - в литературе не имеются обоснованных экспериментальных данных.

2.4.7. Пероксидный радикал

Сигнал ЭПР облученного чистого стеклообразного кремнезема, полученный при высоком уровне микроволновой мощности в резонаторе, можно разделить на 2 сигнала, соответствующие разным центрам [135] (см.разд. 2.4.6.). Сигнал центров, наводящихся преимущественно в безгидроксильных стеклах ("сухих" центров), хорошо коррелирует с полосой наведенного оптического поглощения при 7,6 эВ [135].

Изучение спектров ЭПР облученного нейтронами образца стеклообразного кремнезема, обогащенного до 36% изотопом ^{17}O (ядерный спин = $5/2$), показало, что неспаренный спин в "сухом" центре

взаимодействует одновременно с двумя неэквивалентными ядрами ^{17}O [134]. Исходя из этой неэквивалентности в качестве модели центра предложен [134] пероксидный радикал, т.е. группировка



Значения g -тензора и увеличение концентрации центров при нагреве облученного образца являются характерными также для аналогичных центров в других материалах [134].

Образование связей $\text{O}-\text{O}$ при нейтронном облучении может происходить за счет смещения атома кислорода, однако не исключается существование связей $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ в необлученном стекле. Это согласуется с ранее высказанными соображениями о существовании таких связей в оксидных стеклах [141, 149]. В [134] предложено, что полоса комбинационного рассеяния при 620 см^{-1} также может быть обусловлена группировками $\equiv \text{Si}-\text{O}-\dot{\text{O}}$.

3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1. ВЫБОР ОБРАЗЦОВ И ИХ ПАРАМЕТРЫ

Одной из ключевых проблем при поиске собственных дефектов материала является их распознавание на фоне различных примесных дефектов. Для решения этой проблемы необходимо, с одной стороны, проводить исследования в максимально чистых образцах, а с другой стороны – проверить полученные таким образом данные на "универсальность" и на влияние примесей в менее чистых образцах.

В данной работе использовались образцы стеклообразного кремнезема, соответствующие 4 промышленным типам по классификации, приведенной в [120, 150].

Стекла первого типа наплавляются в электропечах из кристаллов натурального кварца. Отличаются относительно высоким содержанием металлических примесей, малой концентрацией О-Н групп и высокой неоднородностью – непроплавленными квазикристаллическими областями [13, 14].

Стекла второго типа наплавляются из натуральных кристаллов в кислородно-водородном пламени, содержат несколько меньше металлических примесей и среднюю концентрацию гидроксильных групп.

Стекла третьего типа получают гидролизом паров тетрахлорида кремния в кислородно-водородном пламени. Отличаются низкой концентрацией металлических примесей, высокой концентрацией гидроксила и высокой однородностью.

Стекла четвертого типа получают окислением тетрахлорида кремния в низкотемпературной плазме. Отличаются от стекол III типа главным образом низкой концентрацией гидроксильных групп.

Стекла III и IV типов содержат значительные концентрации хлора. В последнее время стекло, по чистоте соответствующее IV типу получено также электроплавлением синтетического кристобалита высокой чистоты [151].

В данной работе исследовались стекла отечественных и зарубежных промышленных марок: I типа - КИ, II типа - КВ, III - КСГ, *Corning 7940*, *Dynasil 1000*, IV типа - *Suprasil W1*

Данные о содержании примесей в некоторых стеклах четырех промышленных типов различных марок собраны в табл. 3.1.-I (на основе [152, 153, 35]).

Для оценки влияния стеклообразного состояния на образование дефектов в кремнеземе изучались также некоторые образцы натуральных и искусственных кристаллов кварца. Ожидается, что уровень примесей в натуральных кристаллах одного порядка со стеклами I типа, в синтетических кристаллах, выращенных гидротермальным методом, также ожидается примесь водорода [113]. Масспектроскопический анализ примесей в некоторых кристаллах кварца проведен в работе [154].

Таблица 3.1.-I

Содержание примесей (вес. % $\times 10^{-4}$) стеклообразного кремнезема различных промышленных марок по данным работ [35, 152, 153]*

| Тип стекла | I | | II | | III | | | IV |
|------------------------|-------|----------|------|-------|------|-----------------|-----------------|----------------|
| Марка Примесь | KH | Infrasil | KB | T-08 | KCF | CORNING 7940 | SUPRA- SIL-1 | SUPRASIL W1 |
| O - H | <0,05 | <0,05 | I00 | I30 | I000 | I200 | I200 | 5 |
| Cl | x | 17 | x | <0,01 | x | 10-100 | 56 | 175 |
| Li | x | 2 | x | 2 | x | x | <0,05 | 0,05 |
| Na | x | 1 | x | 1 | x | 0.01-1 | 0,04 | 0,04 |
| K | x | 0,8 | x | 0,8 | x | 0,01-0,1 | <0,001 | 0,001 |
| Ca | I0 | 0.8-3 | I | 0,8-3 | I | 0,1-1 | 0,1 | 0,1 |
| Al | I00 | 10-15 | I00 | 10-15 | I | 0,05-5 | 0,1 | 0,1 |
| Fe | I | 0,8 | I | 0,8 | 0,1 | 0,01-5 | 0,2 | 0,2 |
| Mg | I | 0,2 | I | 0,2 | 0,1 | 0,01-0,1 | 0,01 | 0,01 |
| Mn | 0,1 | 0,01 | 0,1 | 0,01 | 0,01 | 0,001-0,01 | 0,01 | <0,01 |
| Cu | 0,01 | 0,07 | 0,01 | 0,07 | 0,01 | 0,01-0,05 | 0,004 | 0,004 |
| Be | x | 25 | x | 1,4 | x | x | <0,4 | <0,4 |
| Ce | x | 2,3 | x | 2,3 | x | x | <0,01 | <0,01 |
| Источник литературы | [35] | [152] | [35] | [152] | [35] | [153] | [152] | [152] |

x - не определено

3.2. УСЛОВИЯ ОБЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Нейтронное облучение исследуемых образцов проводилось в реакторе типа ИРТ-2000 в АН ЛатвССР. Энергетический спектр нейтронов в центральном канале реактора приведен в [83]. Плотность потока быстрых нейтронов с энергией выше 300 эВ составляло $6,5 \cdot 10^{13}$ нейтрон $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Число таких нейтронов составляло около 30% от общего числа нейтронов. Тепловые нейтроны мало влияют на оптические свойства стеклообразного кремнезема [128], поэтому при расчете общего потока, полученного образцом во время облучения, учитывалось только плотность потока быстрых нейтронов. Во время облучения образцы находились в воздухе и их температура была около 200°C.

Наведенная облучением радиоактивность образцов зависит главным образом от концентрации примесей и имела наибольшие значения для стекол I и II типов и для кристаллов кварца.

Гамма-облучение образцов проводилось на источнике ^{60}Co со средней энергией гамма-квантов 1,25 МэВ и плотностью экспозиционной дозы около $5 \cdot 10^5$ рентген/час.

Облучение рентгеновскими лучами велось прямо на криостате с помощью трубки с вольфрамовым антикатодом в режиме 50 кВ, 15 мА. Расстояние от антикатада до образца 7 см, мощность экспозиционной дозы около 10^6 рентген/час, температура образца во время облучения регулировалась в пределах от 77 К до 430 К.

3.3. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В настоящей работе в основном применены оптические методы исследований. Измерялись спектры оптического поглощения в УФ, видимой и ИК областях, спектры фотолуминесценции, рентгенолуминесценции, термолуминесценции, спектры возбуждения фотолуминесценции, кинетика затухания и степень поляризации фотолуминесценции. Кроме того, изучались также парамагнитные свойства дефектов. Исследования проводились в основном в температурном интервале от 80 до 300 К, некоторые эксперименты проведены при 20 К.

Основным методом исследований был избран люминесцентный. Это вызвано двумя причинами. Во-первых, дефект, которому уделено основное внимание в данной работе, — немостиковый атом кислорода имеет характерную полосу люминесценции, распознаванию которой не мешают полосы других дефектов или распространенных примесей. Это выгодно отличается от ситуации в спектрах ЭПР или оптического поглощения, где имеет место перекрытие сигналов нескольких центров. Во-вторых, полосы возбуждения люминесценции указанного дефекта находятся в технически удобных районах спектра, что позволяет получить предел чувствительности метода ниже $\approx 10^{14}$ центров/см³.

При измерении спектров фотолуминесценции возбуждающий свет пропускаться через монохроматор ВМС-1, а свет люминесценции образца — через призмный монохроматор СПМ-1 или решеточный монохроматор МЦР-2 под углом 45° к возбуждающему свету. Источником излучения служила дейтериевая лампа ДДС-400, дающая непрерывный спектр излучения в районе 3 — 7,7 эВ. Для повышения

чувствительности и уменьшения влияния рассеянного света от источника возбуждения по необходимости использовались также источники линейчатого спектра: безэлектродная ртутная лампа низкого давления (производство ЛГУ), возбуждаемая СВЧ полем для работы на линии при 4,9 эВ, ртутная лампа сверхвысокого давления СВД-120 - для работы на линиях при 4,1 эВ и 2,3 эВ и гелий-неоновый лазер ЛГ-56, дающий линию при 1,96 эВ.

Регистрация излучения проводилась с помощью фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) типов ФЭУ-39А (в районе 2 - 6 эВ) и ФЭУ-79 (в районе 1,6 - 4 эВ), работающих соответственно в токовом режиме и в режиме счета фотонов. Измеренные спектры люминесценции корректировались на спектральную зависимость чувствительности фотокатода ФЭУ и дисперсии монохроматора.

Абсолютные значения интенсивности люминесценции не определялись, и спектры измерялись в относительных единицах. Относительные интенсивности полос люминесценции, если специально не оговорено, можно сравнивать между собой только в пределах одного рисунка.

Спектры возбуждения фотолюминесценции измерялись с приведенной выше аппаратурой и лампой ДДС-400 в качестве источника возбуждения. Полученные кривые корректировались на спектральную зависимость интенсивности возбуждения, которая определялась по свечению салицилата натрия, имеющего постоянный квантовый выход люминесценции в области возбуждения выше 3,5 эВ.

При измерении спектров рентгенолюминесценции образец возбуждался излучением лампы с вольфрамовым антикатодом в режиме 50 кВ 15 мА. Спектры термостимулированной люминесценции изме-

рялись при линейном нагреве образца от 80 к 300 К, обеспечиваемом автоматическим терморегулятором (производство ЛГУ). Спектр корректировался на изменения интегральной интенсивности во время одного сканирования. Одновременно с этим записывалась кривая термовысвечивания.

Сканирование монохроматоров, считывание результатов и их математическая обработка проводились с помощью управляющей ЭВМ "Днепр-1", подключенной к установке.

Степень поляризации фотолуминесценции стекол измерялась под прямым углом к возбуждающему лучу по схеме, описанной в [78] (см. рис. 4.3.-1). Монохроматический возбуждающий свет был линейно поляризован с помощью пленочного поляроидного фильтра. Свет люминесценции образца выделялся с помощью абсорбционных светофильтров, пропускался через анализатор - поляроидный фильтр и через деполяризатор. Последний необходим для устранения зависимости чувствительности ФЭУ от поляризации падающего света.

Кривые кинетики затухания люминесценции в первом приближении оценивались фотографированием с экрана запоминающего осциллографа *TEKTRONIX 7633* при возбуждении образца второй гармоникой импульсного лазера на красителях *MOLECTRON DL200*. Для более точного определения параметров затухания в микросекундном диапазоне была создана цифровая система регистрации, работающая по однофотонному методу. Суть метода состоит в измерении временного распределения одноэлектронных импульсов ФЭУ, приходящих после импульсного возбуждения образца [155]. Блоксхема установки изображена на рис. 3.3.-1. Образец 4 возбуждается через монохроматор 3 импульсом лампы 2. Одновременно с этим, ФЭУ 1 вырабатывает старт-импульс, который запуска-

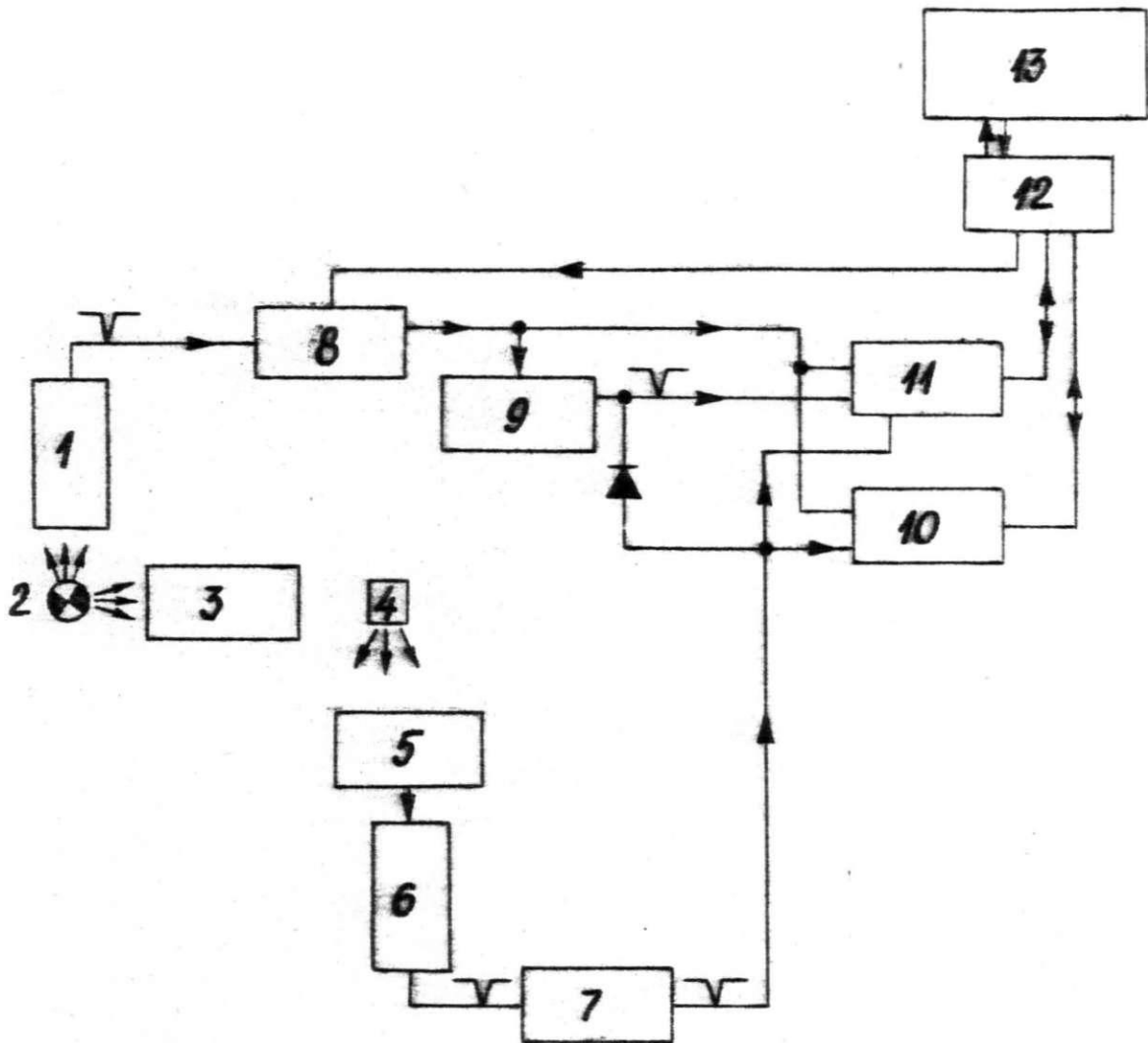


Рис. 3.3.-I

Блок-схема установки для измерения кинетики затухания люминесценции однофотонным методом. 1 - стартовый ФЭУ, 2 - импульсная лампа, 3 - монохроматор ВМС - I, 4 - образец, 5 - светофильтр, 6 - регистрирующий ФЭУ, 7 - селектор одноэлектронных импульсов, 8 - схема запрета, 9 - генератор стробимпульса Г5-54, 10 и 11 - частотомеры типа ЧЗ-38 с блоками интервалов времени ЯЗЧ-45, 12 - интерфейс, 13 - управляющая ЭВМ "Днепр I".

ет строб-генератор 9 и частотомеры I0 и II, при этом в I0 начинается отсчет интервала времени, а в II начинается подсчет числа одноэлектронных импульсов, проходящих с селектора 7 в течении строб-импульса. Фотоны люминесценции образца попадают на регистрирующий ФЭУ 6 и селектор 7 выдает соответствующее число одноэлектронных импульсов, первый из которых останавливает I0, а общее число импульсов подсчитывается в II. После окончания стробимпульса информация передается на ЭМ I3, которая накапливает в памяти распределение временных интервалов только в тех случаях, когда число, подсчитанное в II равно единице, то есть, когда после возбуждения образца регистрируется только I фотон. Полученное распределение после коррекций на конечную ширину канала и темновые импульсы ФЭУ дает кинетику затухания люминесценции [155]. Число каналов - 512, минимальная ширина канала - 20 нс. Построенная таким образом система позволила проследить затухание через 3 десятичных порядка интенсивности. Пример полученных кривых приведен на рис.. 4.3.-3.

Спектры оптического поглощения измерялись на двухлучевом спектрофотометре ВЕСКМАН Аста М УП или однолучевым методом с помощью монохроматора ВМС-I, криостата с возможностью перемещения образца во время измерений и управляющей ЭМ. Спектры инфракрасного поглощения измерялись на приборе UR-20, а спектры электронного парамагнитного резонанса - на радиоспектрометре РЭ-130I^x).

x) - Измерение спектров ЭПР проведено А.В.Шендриком

Для оптических измерений образцы помещались в азотный криостат, в котором с помощью сорбционных насосов поддерживался безмасляный вакуум около 10^{-6} торр. Температура образцов регулировалась с помощью радиационной печки, медь-константановой термопары и автоматического терморегулятора.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

4.1. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НЕЙТРОНАМИ ИЛИ ГАММА ЛУЧАМИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМА

4.1.1. Оптические свойства образцов перед облучением

Изучались наведенные спектры люминесценции и оптического поглощения образцов стеклообразного кремнезема четырех промышленных типов, а также кристаллов кварца. Свойства образцов перед облучением следующие. В стеклах III и IV типов в спектрах оптического поглощения от 2 до 6 эВ полосы поглощения отсутствуют, а при возбуждении фотонами из этой области энергий люминесценция стекол III и IV типов не наблюдается. В необлученных стеклах I и II типов наблюдаются полосы фотолюминесценции при 3,1 и 4,4 эВ, которые согласно [126] можно отнести соответственно к примеси германия и дефициту кислорода. В спектре оптического поглощения наблюдается соответствующая этим центрам сложная полоса при 5,1 эВ [126].

В спектрах рентгенолюминесценции необлученных стекол I и II типов наблюдается полоса при 3,1 эВ, а полоса при 4,4 эВ возбуждается слабо [125]. При низкотемпературном возбуждении наблюдаются полосы в районе 2,4 - 2,9 эВ, расположенные максимум которых различаются в различных образцах. В спектрах рентгенолюминесценции стекол III и IV типов в литературе данные не имеются, спектры приведены на рис. 4.1.-1. Для стекол III типа характерной особенностью является полоса люминесценции при 1,85 эВ, которая не наблюдается в стеклах IV типа.

Необлученные кристаллы кварца при фотовозбуждении в области 3 - 6 эВ не дают люминесценции. В спектрах рентгенолюминесцен-

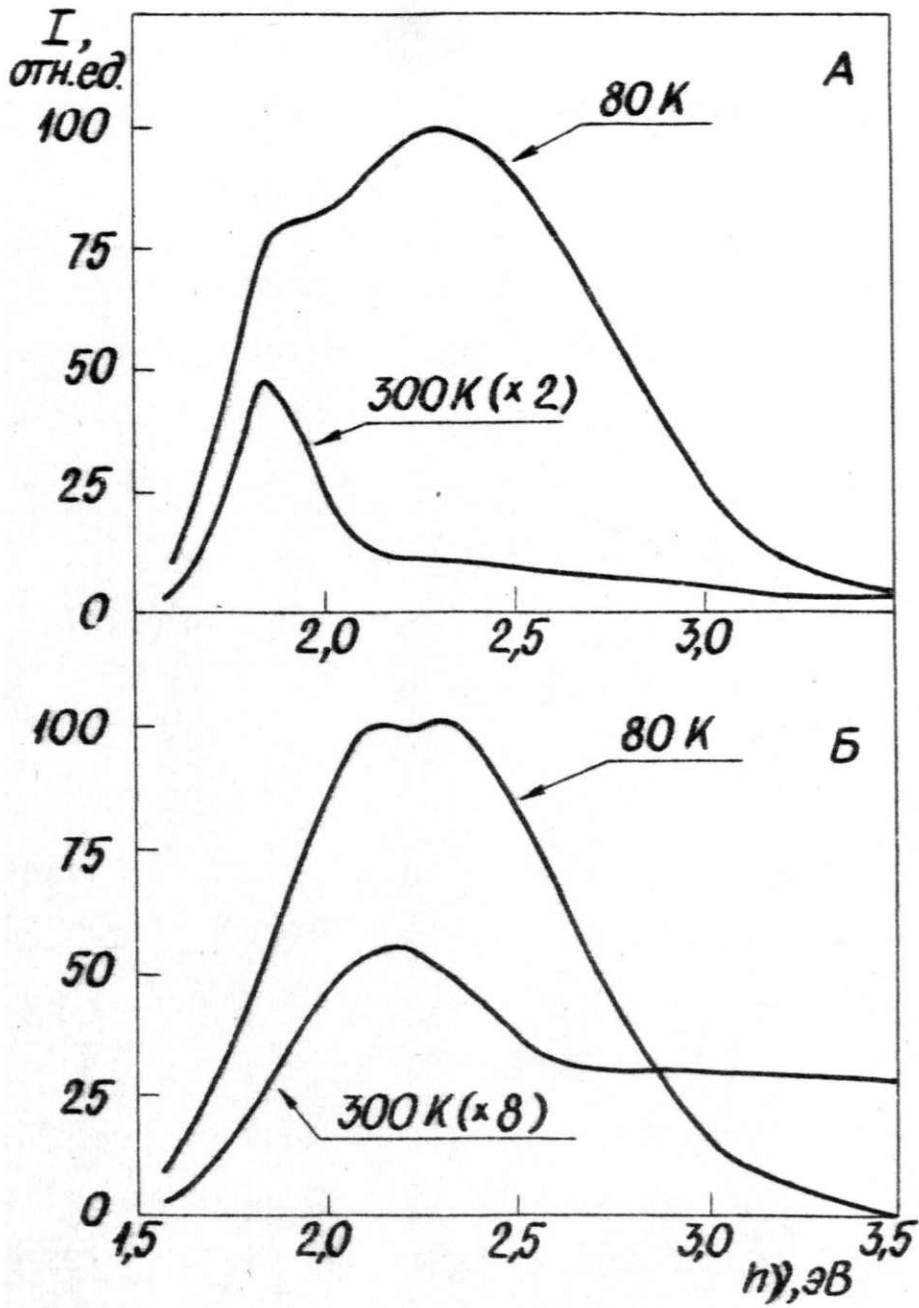


Рис. 4.1.-I

Спектры рентгенолюминесценции необлученного стеклообразного кремнезема III типа /А/ и IV типа /Б/.

ции при 80 К наблюдается полоса около 2,6 эВ, которая в [87] отнесена к свечению автолокализованного экситона.

4.1.2. Эффекты облучения

Спектры фотолюминесценции стеклообразного кремнезема, облученного нейтронами, измеренные при возбуждении ртутной линией при 4,9 эВ, приведены на рис. 4.1.-2 и 4.1.-3. Во всех четырех промышленных типах стеклообразного кремнезема наблюдается образование наведенных полос люминесценции с максимумами при 1,85 эВ и 4,4 эВ. В стеклообразном кремнеземе I по III типов кроме этих полос наблюдается также образование полосы при 2,6 эВ, а при фотовозбуждении этих стекол в области 4,6 эВ появляется полоса люминесценции при 2,3 эВ (рис. 4.1.-4). На рис. 4.1.-4 приведены спектры свечения и соответствующие им спектры возбуждения для всех центров фотолюминесценции, наводимых нейтронным облучением стеклообразного кремнезема. Спектры возбуждения для полос свечения при 2,3; 2,6 и 4,4 эВ имеют максимумы соответственно при 4,6 эВ, 4,85 эВ и 5,05 эВ [83]. Данные относительно полос возбуждения для полос свечения при 2,6 эВ и 4,4 эВ совпадают с опубликованными ранее в [127]. Полоса люминесценции при 1,85 эВ имеет полосы возбуждения с максимумами при 4,75 эВ [83, 158] и 2,0 эВ [159].

В спектрах рентгенолюминесценции нейтронно-облученного стеклообразного кремнезема III и IV типов (рис. 4.1.-5) в основном наблюдаются полосы при 1,85 эВ и 2,6 эВ. Интенсивность полосы красной люминесценции при 1,85 эВ в стекле III типа примерно на 2 порядка выше, чем в необ-

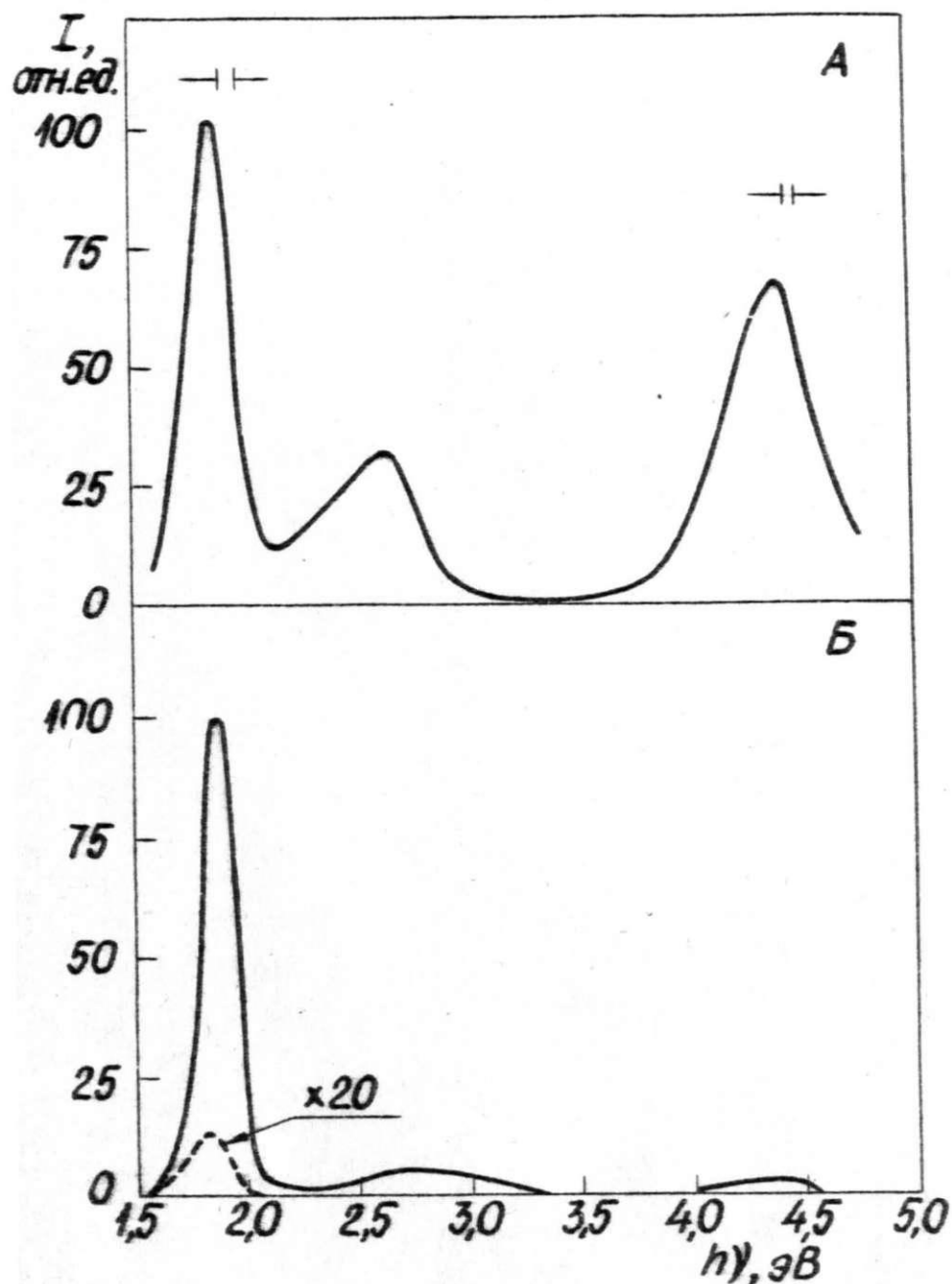


Рис. 4.1.-2

Спектры фотолуминесценции стеклообразного кремнезема III типа /А/ и IV типа /Б/, облученного нейтронами потоком 10^{18} нейтр./см² при возбуждении ртутной линией при 4,9 эВ. $T=300$ К. Свечение необлученных образцов III типа ниже уровня помех, который здесь ниже 0,3 отн. ед. Свечение необлученных образцов IV типа изображено пунктиром.

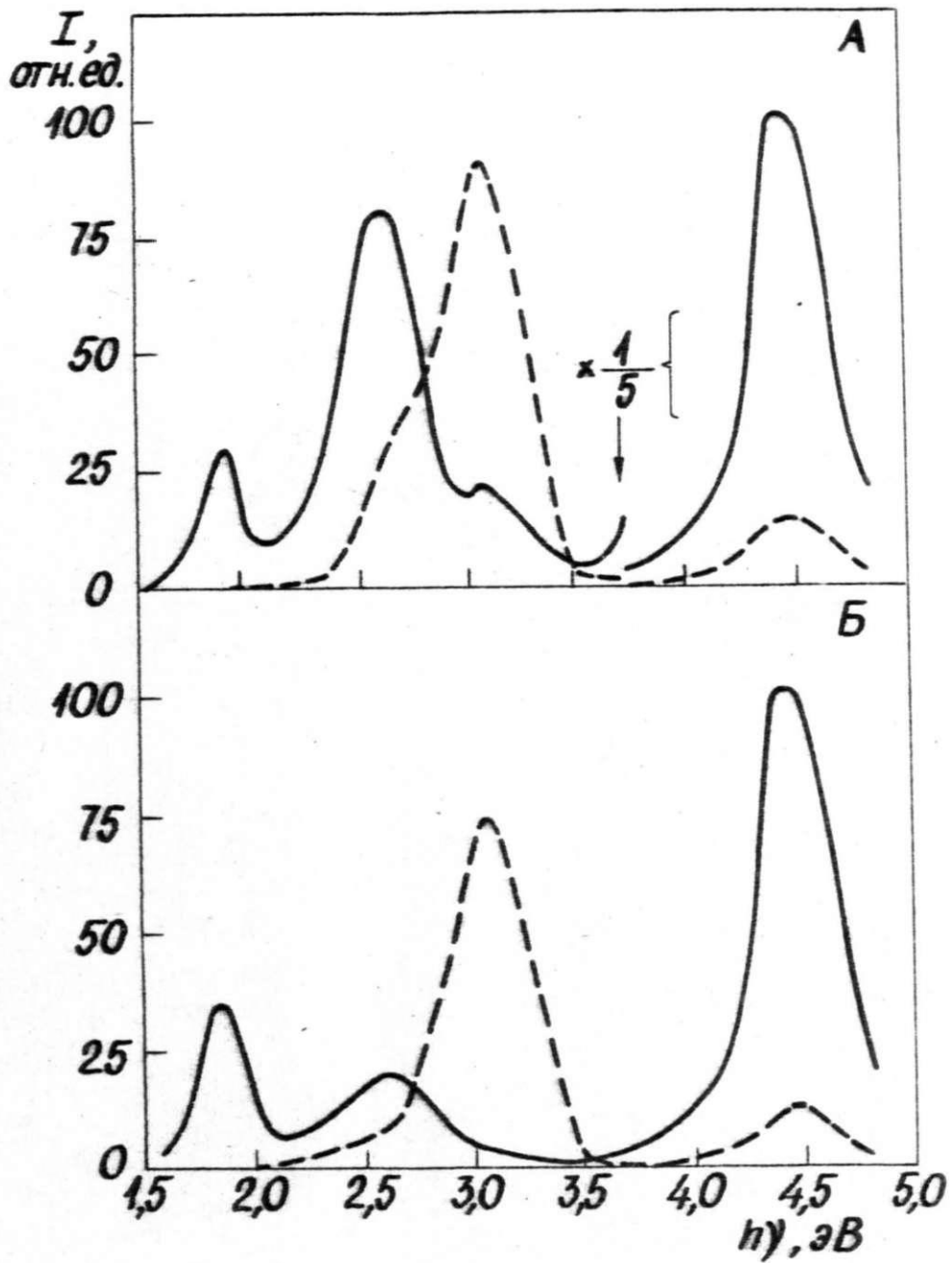


Рис. 4.1.-3

Спектры фотолуминесценции стеклообразного кремнезема I /А/ и II /Б/ типов до /пунктир/ и после нейтронного облучения потоком 10^{17} нейтр./см². Энергия возбуждения 4,9 эВ, T=300 К .

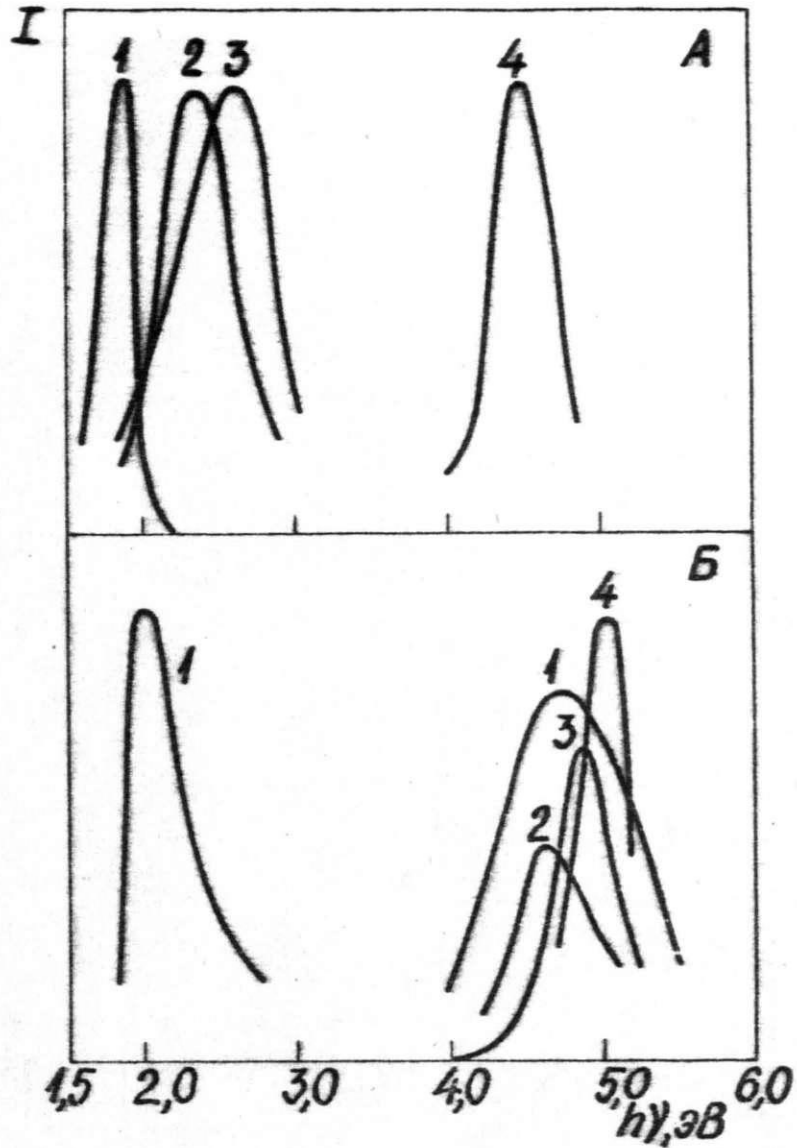


Рис. 4.1.-4

Общий вид спектров люминесценции - А и соответствующих полос возбуждения - Б для центров люминесценции, наводимых нейтронным облучением в стеклообразном кремнеземе III типа. Соответствие полос указано цифрами. Масштаб по оси u - произвольный.

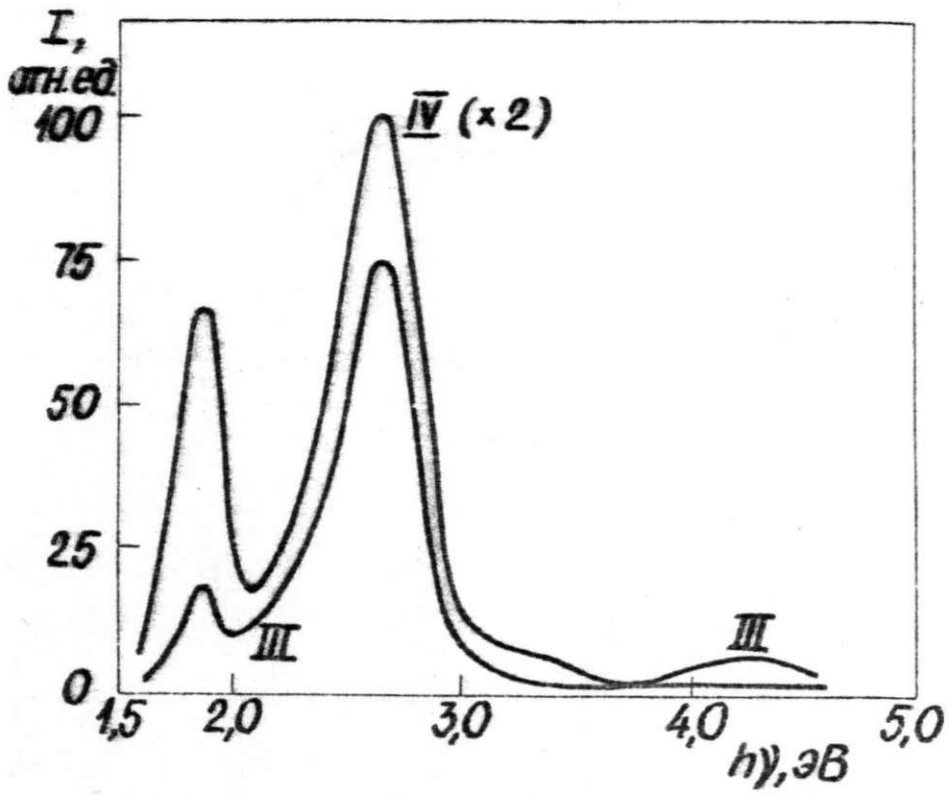


Рис. 4.1.-5

Спектры рентгенолюминесценции образцов стеклообразного кремнезема III и IV типов, облученных 10^{18} нейтрон/см². $T=300$ К.

лученном стекле III типа (рис. 4.I.-I).

Спектры наведенного оптического поглощения нейтронно-облученных стекол III и IV типов приведены на рис. 4.I.-6.

Разложение на гауссовы кривые показывает, что в образцах обоих типов основной вклад в спектр поглощения дают полосы E_1' центров при 5,75 эВ и полоса с максимумом при 4,75 эВ и полушириной 1,05 эВ. Параметры последней полосы соответствуют полосе возбуждения красной люминесценции (см. рис. 4.I.-4).

Нейтронное облучение образцов синтетического и натурального кварца привело к значительному их окрашиванию в видимой области спектра. Учитывая, что такое окрашивание в чистом синтетическом стеклообразном кремнеземе отсутствует, можно полагать, что оно обусловлено примесями.

В фотолюминесценции нейтронно-облученных кристаллов кварца наблюдается слабое свечение в районе 1,8 - 2,8 эВ с максимумом около 2,6 эВ (рис. 4.I.-7 /а/), а максимум спектра рентгенолюминесценции находится при 1,8 эВ (рис. 4.I.-7 /б/). Спектры люминесценции различных нейтронно-облученных кристаллов различаются между собой, но характерной общей чертой является наличие максимума рентгенолюминесценции в красной области спектра.

Облучение стеклообразного кремнезема гамма-лучами дозой 10^9 рад в стеклах I по IV типов приводит к образованию полосы фотолюминесценции при 1,85 эВ. Полосы люминесценции при 2,3 эВ, 2,6 эВ и 4,4 эВ согласно [127, 128] при этом виде облучения не образуются. Полоса при 1,85 эВ в спектрах рентгенолюминесценции гамма-облученных стекол IV типа, в отли-

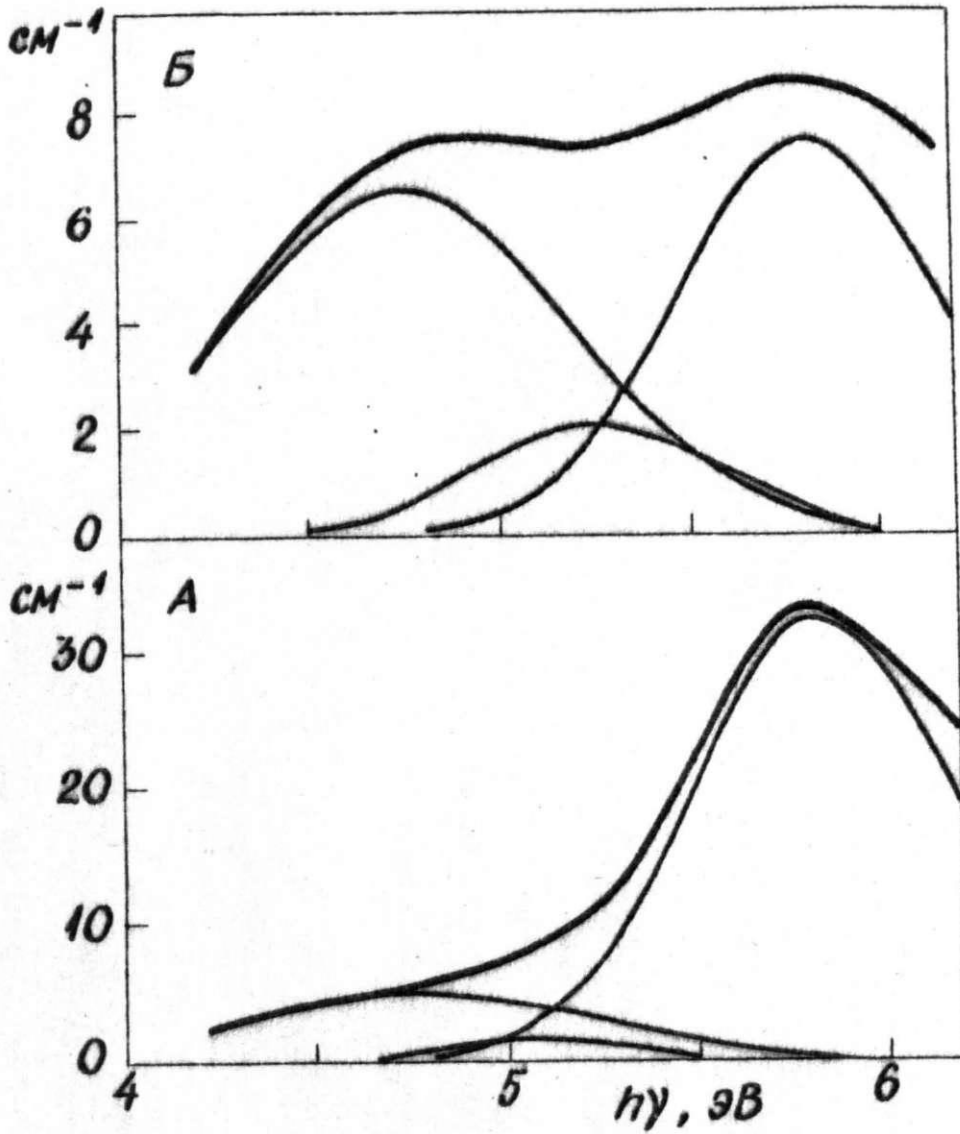


Рис. 4.1-6

Разложение на гауссовы кривые спектров наведенного оптического поглощения стеклообразного кремнезема III типа /А/ и IV типа /Б/ облученного 10^{18} нейтрон/см².

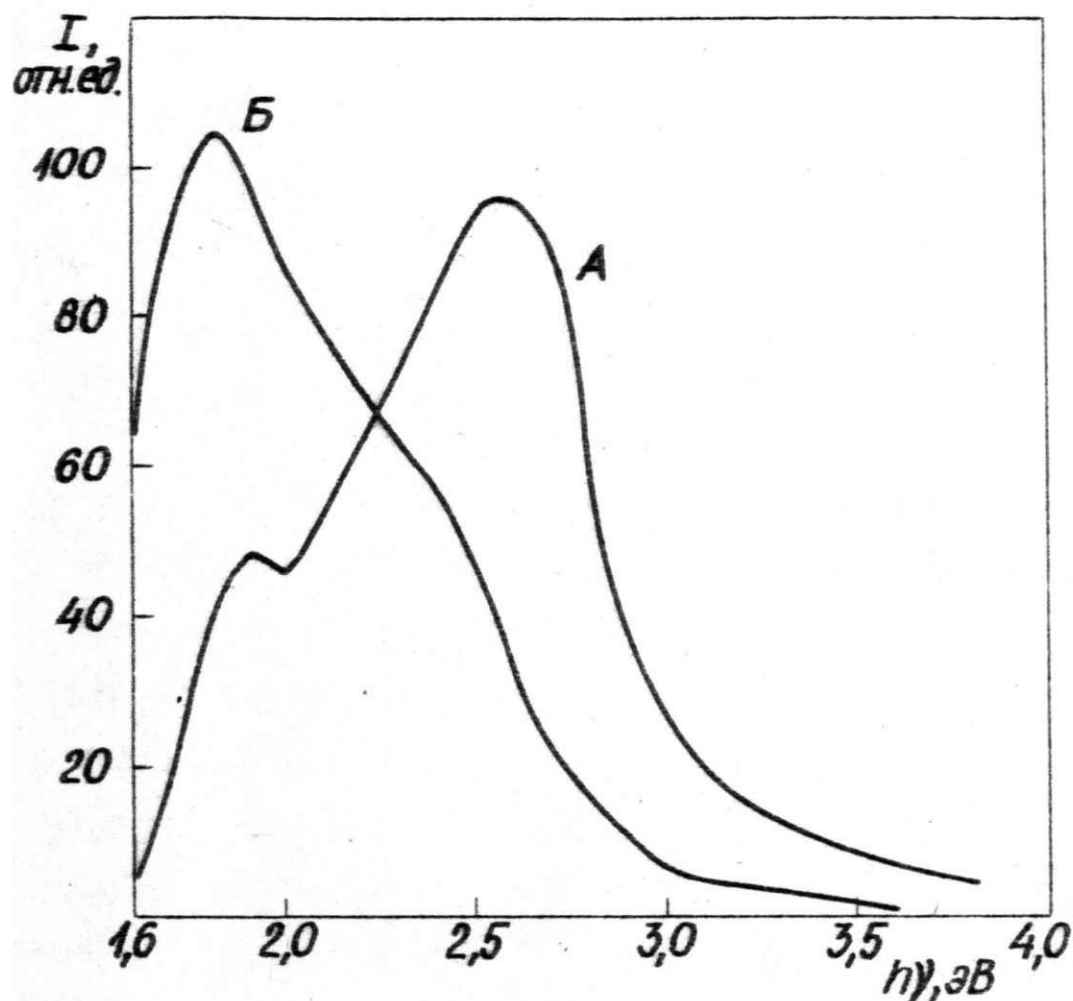


Рис. 4.1.-7

Спектры фотолюминесценции /А/ /энергия возбуждения 4,9 эВ/ и рентгенолюминесценции /Б/ кристаллов натурального кварца, облученных потоком 10^{18} нейтрон/см². T=300 К.

ции от нейтронно-облученных стекол, не образуется, хотя в фотолюминесценции интенсивности полосы при 1,85 эВ в обоих образцах сравнимы (рис. 4.1.-8), а интенсивности соответствующей этим центрам полосы оптического поглощения при 4,75 эВ различаются только 3,6 раза (рис. 4.1.-6 и 4.1.-9).

4.1.3. Природа центров наведенной люминесценции

Центр наведенной люминесценции, дающий полосу при 4,4 эВ, приписывается трехкоординированному атому кремния или вакансии кислорода [128] (см. разд. 2.4.4.). Наши измерения показывают, что этот центр люминесценции образуется около 5 раз более эффективно в стеклах III типа по сравнению со стеклом IV типа. Такой результат согласуется с предложенным моделем центра, так как образование трехкоординированных атомов кремния в стеклах III типа может происходить за счет смещения гидроксильной группы. Энергия смещения (см. разд. 2.4.2.), необходимая для такого процесса примерно 2 раза ниже, чем для смещения атома кислорода в непрерывной сетке стекла.

Характер электронных переходов в центре неизвестен. Измеренное время затухания люминесценции ($\tau < 10$ нс) [160] указывает на разрешенный характер излучательного перехода.

В недавней работе [161] сообщается о наличии полосы возбуждения этого центра при 7,7 эВ, ^и делается вывод, что рассматриваемый центр аналогичен "заряженным диамагнитным оборванным связям" в халкогенидных стеклах, которые также дают поглощение вблизи края фундаментального поглощения и люминесценцию с энергией фотонов равной примерно половине ширины запрещенной

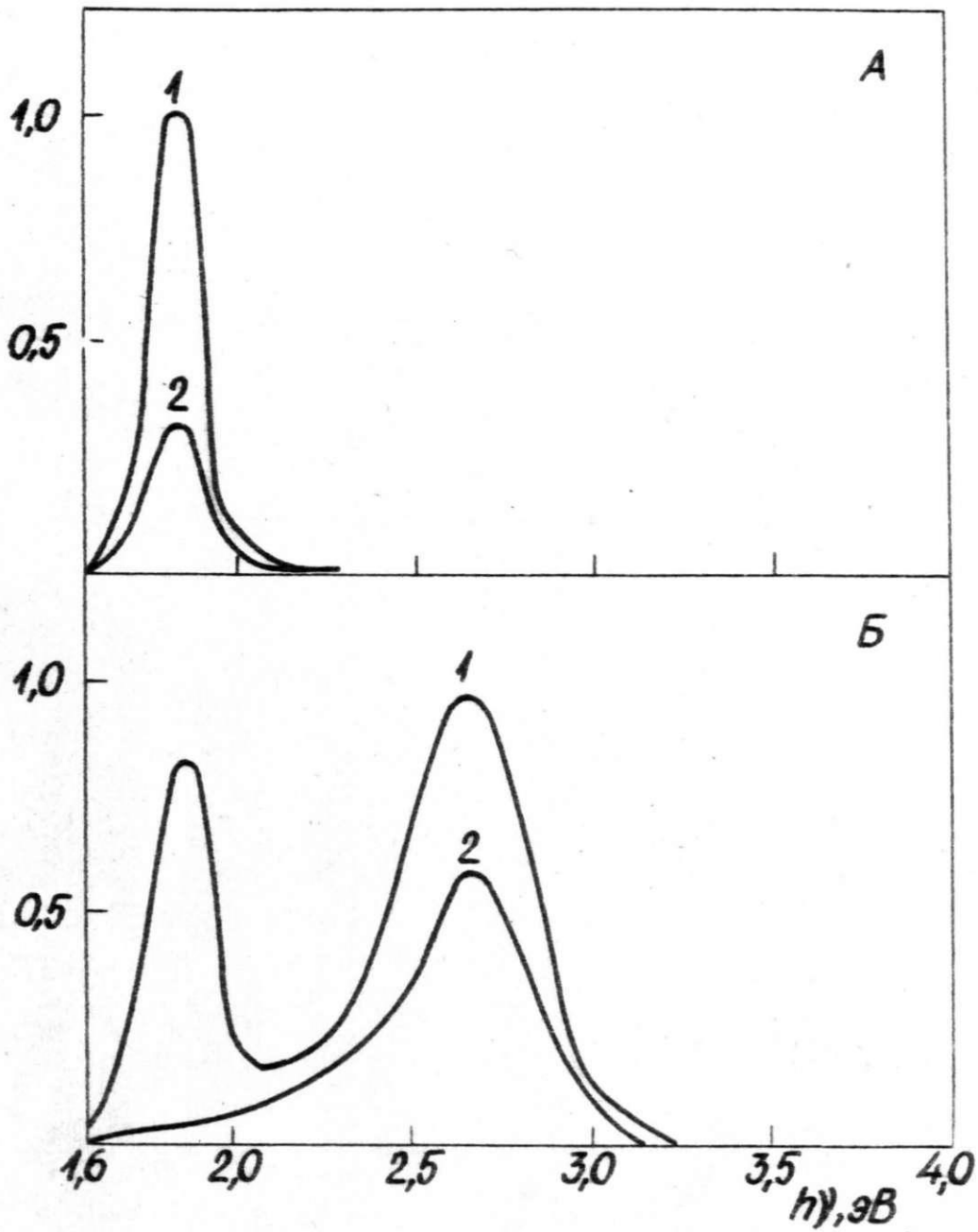


Рис. 4.1.-8

Сравнение интенсивности спектров люминесценции стеклообразного кремнезема IY типа, облученного нейтронами 10^{18} н/см² /1/ и гамма-лучами 10^9 рад /2/. А - спектры фотолюминесценции /энергия возбуждения 4,9 эВ/, Б - спектры рентгенолюминесценции. Т= 300 К.

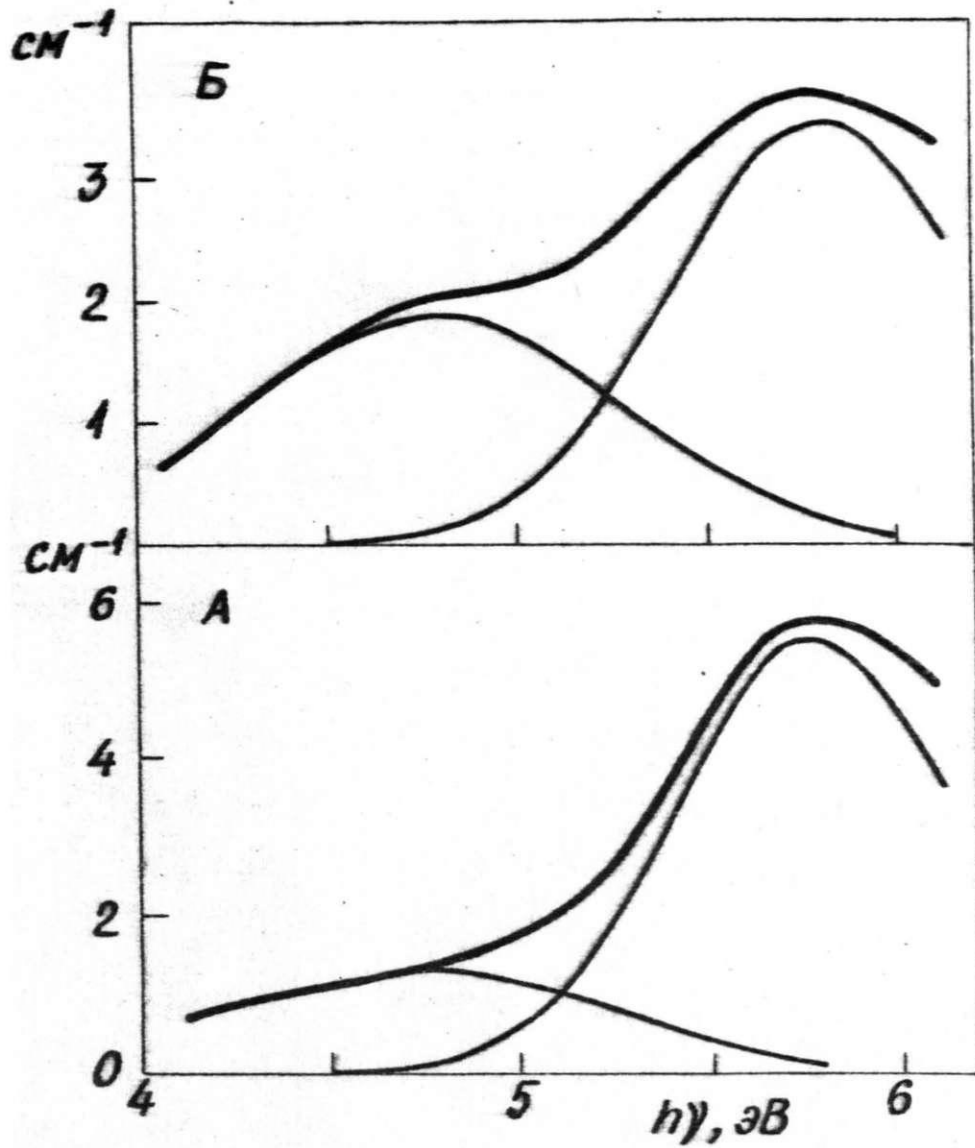


Рис. 4.1.-9

Разложение на гауссовы кривые спектров наведенного оптического поглощения стеклообразного кремнезема III типа /А/ и IV типа /Б/, облученных гамма лучами 10^9 рад.

зоны [90]. Однако, наличие низкоэнергетической полосы возбуждения этого центра люминесценции при 5,05 эВ (см. рис. 4.1.-4) полностью не согласуется с такой интерпретацией.

Полосы наведенной фотолюминесценции при 2,6 эВ и 2,3 эВ в работе [128] связываются соответственно с междоузельным ионом O^- и молекулярным ионом O_2^- . Центры, дающие полосу люминесценции при 2,3 эВ не наблюдались в стеклообразном кремнеземе IV типа (рис. 4.1.-2). Это значит, что их концентрация более, чем на 2 порядка ниже в облученных стеклах IV типа по сравнению со стеклом III типа, что трудно объяснить в рамках модели O_2^- для этого центра. Однако, сравнение оптических свойств этих дефектов со свойствами ионов O_2^- в щелочно-галлоидных кристаллах [162] не противоречит этой модели: максимум полосы излучения находится обычно в районе 2 эВ, люминесценция термически тушится в районе 100-200 К [162]. Наши измерения также показывают термическое тушение люминесценции в полосе 2,3 эВ в этом районе температур. Измерения времени затухания ($\tau = 50$ нс) и поляризации люминесценции (P=19%) [160] показывают, что излучательный переход является разрешенным, возбуждение в полосе при 4,6 эВ является внутрицентровым, а переориентация дефекта во время жизни возбужденного состояния при комнатных температурах не происходит. В ШГК кристаллах в спектре люминесценции O_2^- при 80 К появляется колебательная структура с квантом локального колебания около 1000 см^{-1} ($\approx 0,124$ эВ) [162], что не наблюдается в полосе люминесценции при 2,3 эВ в стеклообразном кремнеземе. Но в этом материале спектр плотности фоновых состояний простирается до 1200 см^{-1} [163], поэтому колебание молекулы O_2^- не является локальной, и колебательная

структура в спектре люминесценции O_2^- в этом случае может отсутствовать.

Полоса фотолюминесценции при 3,1 эВ, наблюдаемая в необлученных стеклах I и II типов, не наводится облучением стекол III и IV типов, а облучение стекол I и II типов уменьшает ее интенсивность (рис. 4.1.-2, 4.1.-3). Это является дополнительным аргументом в пользу примесного характера этой полосы (см. разд. 2.4.4.).

Природа центров, дающих полосу красной люминесценции при 1,85 эВ была неизвестной и исследованию ее посвящена оставшая часть настоящей работы.

4.1.4. Выводы главы 4.1.

1. Нейтронное облучение стеклообразного кремнезема приводит к образованию полос наведенной фотолюминесценции с максимумами при 1,85 эВ, 2,3 эВ, 2,6 эВ и 4,4 эВ с соответствующими полосами возбуждения с максимумами соответственно при 2,0 и 4,75 эВ, 4,6 эВ, 4,85 эВ, 5,05 эВ.

2. Гамма-облучение создает наведенную полосу фотолюминесценции с максимумом при 1,85 эВ во всех типах стеклообразного кремнезема.

3. Эффективность образования центров люминесценции, дающих полосу при 4,4 эВ в стеклах различных типов согласуется с моделью трехкоординированного атома кремния для этого центра. Оптические свойства центра люминесценции при 2,3 эВ не противоречат модели молекулярного иона O_2^- для этого центра.

4.2. ЦЕНТР КРАСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ – НЕМОСТИКОВЫЙ АТОМ КИСЛОРОДА

4.2.1. Литературные данные о полосе люминесценции при 1,85 эВ.

Для краткости введем обозначение ЦКЛ (центры красной люминесценции) для центров, дающих полосу люминесценции при 1,85 эВ, которая возбуждается в полосах поглощения при 2,0 и 4,75 эВ.

Красное свечение нейтронно-облученного кремнезема впервые было замечено в [164]. Полоса при 1,85 эВ замечена в спектрах фотолюминесценции [165] и катодолюминесценции [166] после имплантации различных ионов. Природа ЦКЛ в этих работах не объясняется.

Спектр полосы фотолюминесценции при 1,85 эВ, а также спектр полосы возбуждения при 4,75 эВ впервые получен в [60]. Соответствующая полоса поглощения при 4,75 эВ замечена ранее в [50]. В работах [50,60] ЦКЛ связывается с примесью гидроксила.

В [167] наблюдалось, что при вытягивании оптических волоконных волноводов из безгидроксильного стеклообразного кремнезема образуется слабая полоса поглощения при 2,0 эВ. При возбуждении в этой полосе было визуально замечено [167] красное свечение волокна и было предложено, что соответствующие центры обусловлены дефектами кремний-кислородного тетраэдра.

В [92] предложено, что полоса свечения при 1,85 эВ связана с трехкоординированным атомом кремния, а полоса поглощения при 2,0 эВ – с немостиковым атомом кислорода.

Образование красного свечения наблюдалось в окнах разрядных труб гелий-кадмиевых [167] и мощных ионных лазеров [168]. Выяснение причин этих эффектов поэтому имеет прямое прикладное значение.

Таким образом, несмотря на большое число наблюдений ЦКЛ, в литературе не существует единой интерпретации их природы, а предложенные конкретные модели [60, 92] как будет показано ниже, противоречат данным эксперимента.

4.2.2. Собственный характер центра красной люминесценции

В разд. 4.1.2. было показано, что облучение нейтронами наводит ЦКЛ в любом образце стеклообразного кремнезема I по IV типов. ЦКЛ наводятся с большой эффективностью в наиболее чистых стеклах IV типа.

Концентрацию ЦКЛ N в конкретном образце можно оценить по величине их полосы поглощения при 4,75 эВ, пользуясь формулой Смакулы [169]:

$$N = \frac{E_0^2}{E_{эф.}^2} \cdot \frac{n\gamma}{f} \frac{cm_e}{2\pi^2 e^2 \hbar} \quad (4.2.-1)$$

где $E_0/E_{эф.}$ - поправка к эффективному полю, n - коэффициент преломления, γ - интеграл полосы поглощения, f - сила осциллятора соответствующего перехода, m_e - масса электрона.

Пользуясь выражением Онзагера для $E/E_{эф.}$. [169]

$$\frac{E_0}{E_{эф.}} = \frac{2n^2+1}{3n^2} \quad (4.2.-2)$$

для гауссовой формы полосы с полушириной Δ и амплитудой k_{max} , получаем

$$N = \frac{(2n^2+1)^2}{n^3} \frac{k_{max} \cdot \Delta}{f} \cdot 1,077 \cdot 10^{15} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2} \quad (4.2.-3)$$

Подставляя в (4.2.-3) значения $n = 1,51$, $k_{\max} = 7 \text{ см}^{-1}$, $\Delta = 1,05 \text{ эВ}$ для полосы при $4,75 \text{ эВ}$ из рис. 4.1.-6 (Б) и, полагая $f = 1$, получаем нижний предел концентрации ЦКЛ $N = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для нейтронно-облученного дозой 10^{18} н/см^2 стекла IY типа. По таблице 3.1.-I можно заметить, что это больше концентрации любой примеси, кроме хлора, в данном стекле. Но ЦКЛ образуются также и в других типах стекла, имеющих концентрацию хлора на 2-3 порядка ниже.

В разд. 4.3.3. из независимых данных будет показано, что значение f равно примерно 0,25. В работе [50] облучением быстрыми электронами при 77 К стекол III типа для полосы при $4,75 \text{ эВ}$ получено значение k_{\max} около 80 см^{-1} . Подстановка этих значений в уравнении (4.2.-3) дает $N = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Согласно таблице 3.1.1. это выше концентрации любых примесей в стекле III типа, кроме гидроксидов. Но из данных, приведенных выше следует, что ЦКЛ не связаны с гидроксильными группами. Отсюда можно сделать вывод, что ЦКЛ не обусловлены примесями и являются собственными дефектами в сетке стеклообразного кремнезема.

При увеличении дозы нейтронного облучения с 10^{18} до 10^{20} н/см^2 концентрация ЦКЛ увеличивается более чем на порядок, что заметно по увеличению интенсивности полосы поглощения центра при $2,0 \text{ эВ}$. Измерения полосы поглощения при $4,75 \text{ эВ}$ в этом случае не проводились из-за чрезмерно большой оптической плотности образцов в этом районе, но можно оценить, что концентрация ЦКЛ в стеклах III типа, облученных 10^{20} н/см^2 , порядка $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

4.2.3. Эффекты рентгеновского облучения и модель центра.

В разд. 2.4.2. показано, что облучение рентгеновскими квантами с энергией 50 кэВ не может сместить атомы в непрерывной сетке чистого стеклообразного кремнезема. В работе [50] наблюдалось, что такое облучение в стеклах III типа при $T=77$ К создает полосу оптического поглощения при 4,75 эВ. При прогреве до 300 К эта полоса разрушалась. Аналогичных эффектов не наблюдалось в стеклах IV типа.

Нами проводились исследования эффективности радиационного образования ЦКЛ в стеклах I по IV типов. Результаты приведены в таблице 4.2.-I и на рис. 4.2.-I и 4.2.-2. Можно заметить, что низкотемпературное облучение рентгеновскими лучами эффективно образует ЦКЛ только в стеклах II и III типов, содержащих гидроксил. Концентрация наводимых в этих условиях ЦКЛ пропорциональна концентрации О-Н групп (рис.4.2.-3) и линейно зависит от дозы рентгеновского облучения в области $(0,2 \div 6) \cdot 10^6$ рентген. При прогреве до 300 К наведенные в стекле III типа ЦКЛ полностью разрушаются.

Известно, что в этих условиях облучения в стеклах, содержащих гидроксил, эффективно образуются междоузельные атомы водорода, которые дают характерный дублет ЭПР с расщеплением 49Г Э и $g=2,002$ [147, 170], который разрушается при прогреве до 300 К. Кроме того, известно, что в необлученном стекле III типа все гидроксильные группы химически связаны, т.е., образуют группировки $\equiv Si-O-H$ [112, 171-174].

Учитывая приведенные данные, можно заключить, что ЦКЛ в этом случае образуются при разрыве связи О-Н связанной гидроксильной группы, и моделью ЦКЛ является немостиковый атом кис-

Таблица 4.2.-I

Эффективность образования центров красной люминесценции в стеклообразном кремнеземе различных типов

| Тип стекла | Ориентировочная концентрация примесей, вес. % | | Интенсивность полосы фотолюминесценции при 1,85 эВ в зависимости от условий облучения | | |
|------------|---|-----------|---|--------------------|-------------------|
| | Щелочн. металлы | Гидроксид | Нейтроны T=400 К | Рентген T=300 К | Рентген T=80 К |
| I | 10^{-3} | 10^{-4} | 200 | 80 | <5 |
| II | 10^{-3} | 10^{-2} | 200 | 10 | 60 |
| III | 10^{-4} | 10^{-1} | 1000 | <5 | 800 |
| IV | 10^{-4} | 10^{-4} | 4000 | <5 | <5 |

Доза нейтронного облучения для стекол I и II типов - 10^{16} нейтрон/см², для стекол III и IV типов - 10^{18} н/см².

Доза рентгеновского облучения для всех образцов - около 10^6 рад.

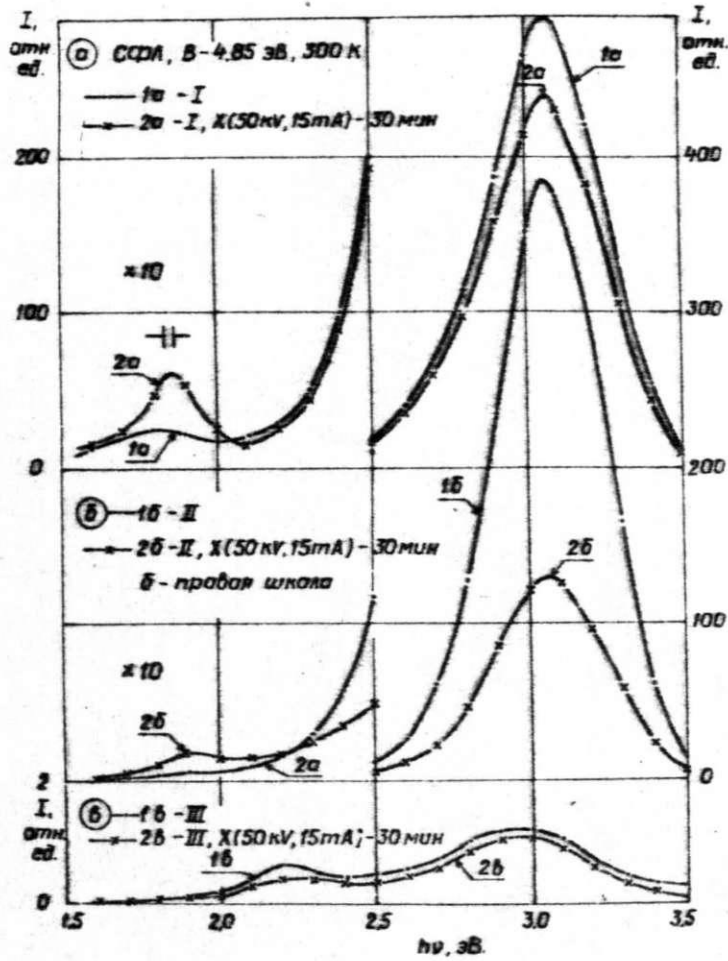


Рис.4.2.-I

Спектры фотолуминесценции стекол I, II и III типов до и после рентгеновского облучения при 300 К. Энергия возбуждения - 4,9 эВ

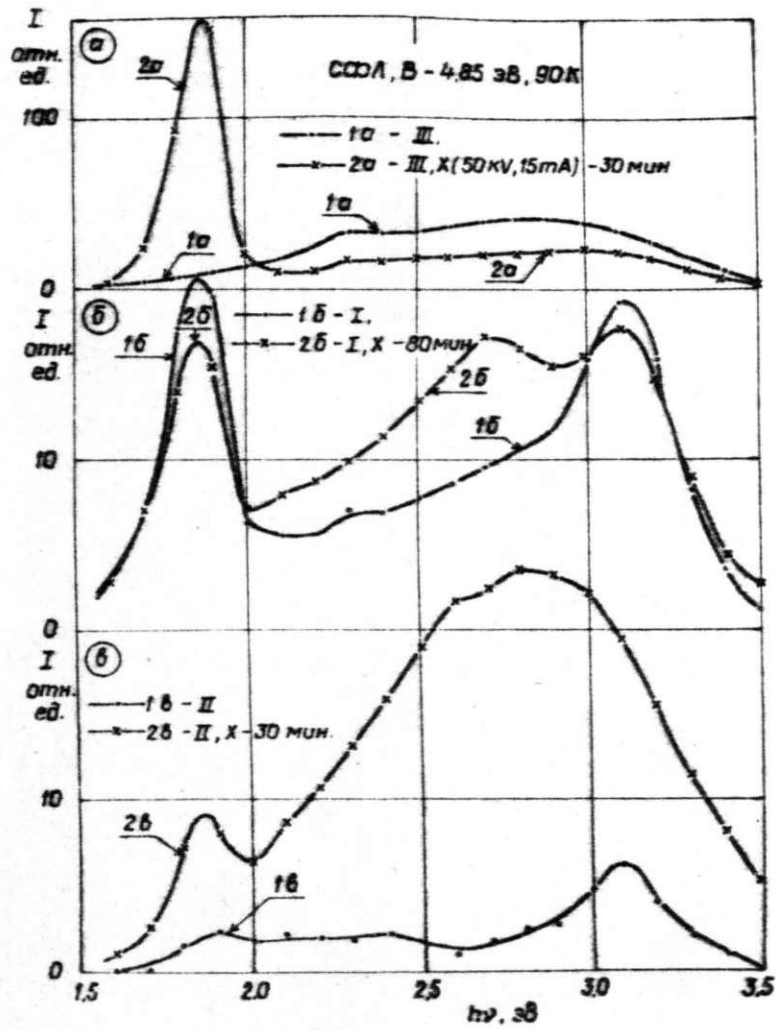


Рис. 4.2.-2

Спектры фотолюминесценции стекол I, II, и III типов до и после рентгеновского облучения при 90 К. Энергия возбуждения - 4,9 эВ.

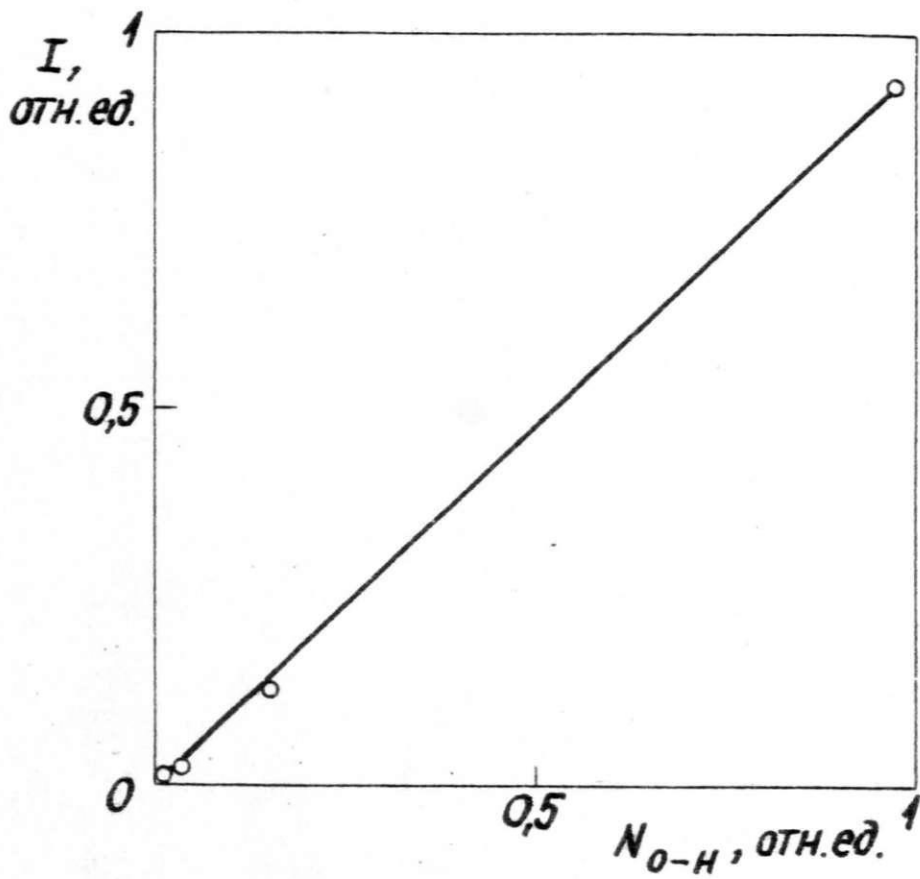


Рис. 4.2.-3

Зависимость концентрации центров красной люминесценции наведенных рентгеновским облучением при 80 К от концентрации гидроксильных групп в образцах. Концентрация О-Н групп определялась по полосе при 2,7 мк в спектре ИК поглощения.

лорода (т.е., радикал кислорода) $\equiv \text{Si}-\dot{\text{O}}$ [175, 176] .

По таблице 4.2.-I можно заметить, что облучение рентгеновскими лучами при $T=300$ К создает ЦКЛ только в стеклах I и II типов, содержащих повышенные концентрации металлических примесей. Можно полагать, что в этом случае немостиковые атомы кислорода образуются при уходе щелочного атома R с группировки $\equiv \text{Si}-\text{O}-R$. При низких температурах такой процесс не происходит. Аналогичное поведение щелочных ионов наблюдалось около примесей алюминия в кристаллах кварца (см. работу [177] и ссылки в ней).

Для дополнительной проверки предлагаемых механизмов образования ЦКЛ был поставлен следующий эксперимент: проводилась электродиффузия ионов водорода в образце стеклообразного кремнезема I типа. Доказано [120] , что в этом процессе ионы водорода заменяют ионы щелочных металлов в сетке стекла, и вместо связей типа $\equiv \text{Si}-\text{O}-R$ образуются связи $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{H}$. Образование гидроксильных связей легко контролировать по соответствующей инфракрасной полосе поглощения при 2,7 мк. После электродиффузии исследовалось образование ЦКЛ при рентгеновском облучении образца. Результаты приведены на рис. 4.2.-4. Картина образования ЦКЛ становится качественно похожа на таковую в стекле III типа. Вследствие замещения щелочных атомов на водород исчезла возможность образования ЦКЛ при комнатной температуре и появилась возможность образования ЦКЛ при низкой температуре, которые разрушаются при прогреве до 300 К. Такой результат подтверждает предполагаемый механизм образования немостиковых атомов кислорода в стеклах с примесями одновалентных атомов. Образование немостикового кислорода в стеклах всех типов, согласно предполагаемому механизму

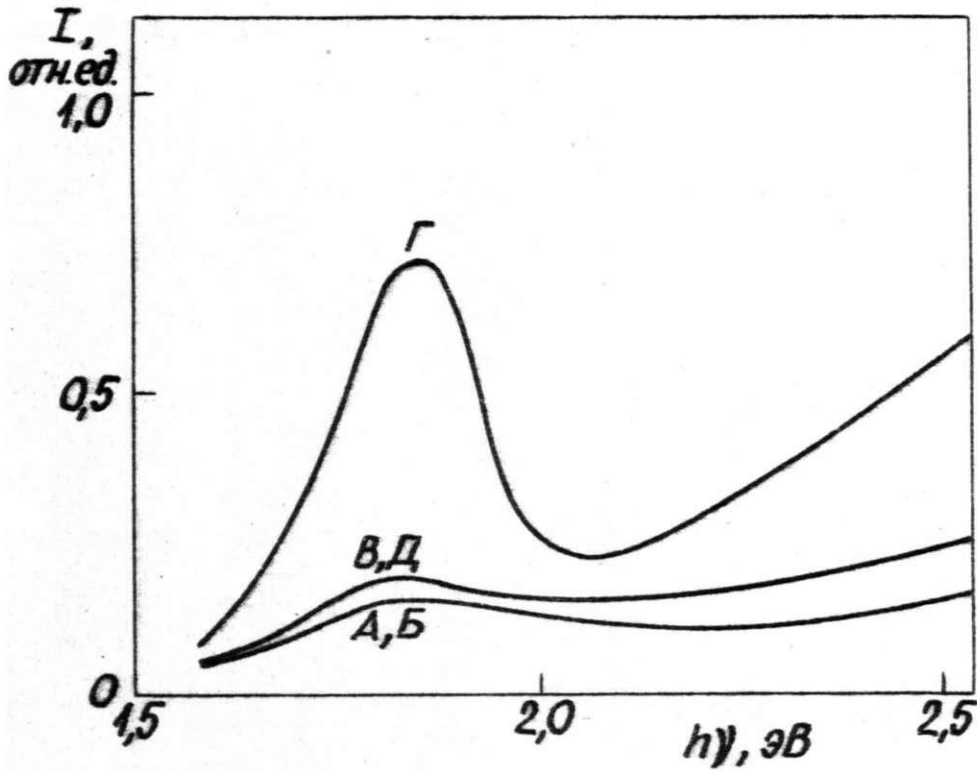
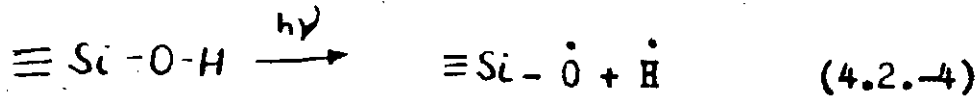


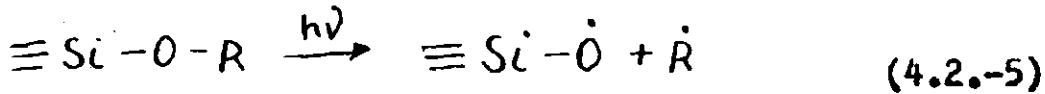
Рис. 4.2.-4

Спектры фотолюминесценции стеклообразного кремнезема I типа, электролизованного в платиновых электродах на воздухе: А - до облучения, $T=300$ К, Б - после облучения при 300 К, В - после охлаждения до 80 К, Г - после облучения при 80 К, Д - после прогрева до 300 К и охлаждения до 80 К. Энергия возбуждения 4,9 эВ, облучение - рентген 50 кВ, 10^6 рентген.

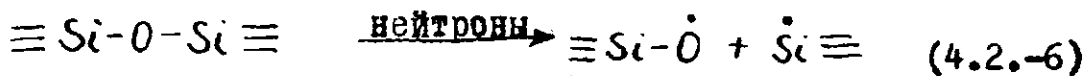
происходит по схеме



(II и III тип стекол),



(I, II тип стекол, $R = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)



(все типы стекол)

Образование ЦКЛ по схеме (4.2.-6) очевидно происходит только в определенных местах в сетке стекла, так как генерация ЦКЛ в кристаллическом кварце происходит неэффективно.

4.2.4. Спектры ЭПР центров немостиковых атомов кислорода

Согласно схеме образования немостиковых атомов кислорода, приведенной в разд. 4.2.3., в облученных образцах стекол, имеющих полосу люминесценции при 1,85 эВ, должен также наблюдаться сигнал ЭПР немостиковых атомов кислорода. Согласно таблице 4.2.-I. наибольшая концентрация ЦКЛ наблюдалась в нейтронно-облученном стекле IV типа. На рис. 4.2.-5 (а) приведен спектр ЭПР этого образца. Этот спектр является сложной суперпозицией сигнала E' центров и нескольких других сигналов.

Для выявления возможной корреляции между концентрацией ЦКЛ и интенсивностью некоторого сигнала ЭПР проводилось оптическое обесцвечивание образцов нефильтрованным излучением ртутной лампы. Влияние обесцвечивания на спектры ЭПР изображено на рис. 4.2.-5 (б), (в), а влияние на спектры оптического по-

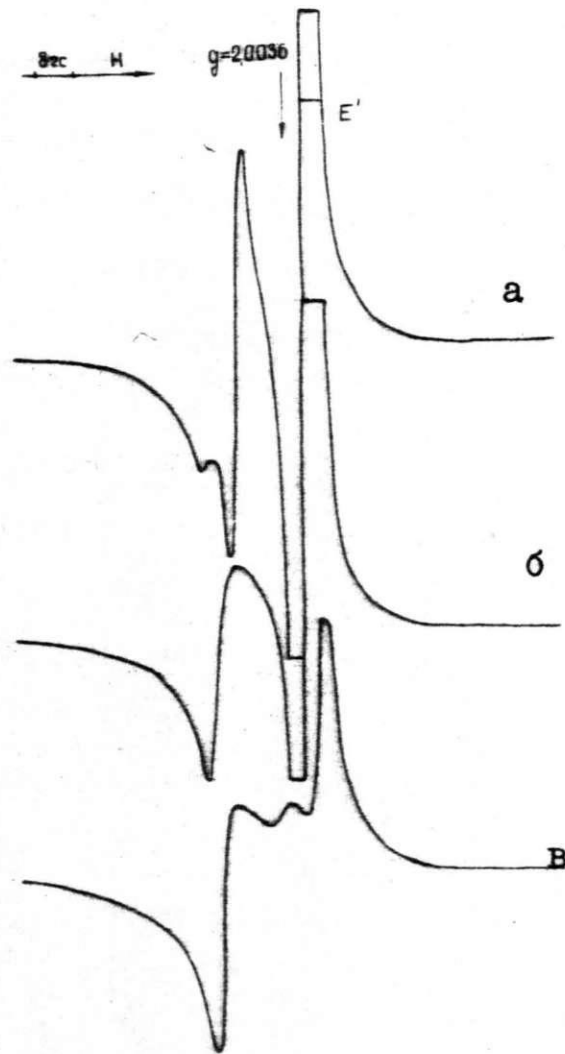


Рис.4.2.-5

Спектры ЭПР стеклообразного кремнезема IY типа, облученного нейтронами 10^{18} н/см². До обесцвечивания /а/, после обесцвечивания светом ртутной лампы в течение 2 ч. /б/, и 24 ч. /в/ при $T=77$ К. Частота $\approx 9,4$ ГГц.

глощения на рис. 4.2.-6. По рис. 4.2.-6 можно заметить, что обесцвечивание снижает интенсивность полосы при 5,75 эВ, соответствующей E_1' центрам, а полоса при 4,75 эВ, соответствующая немостиковым атомам кислорода, практически не меняется.

В спектрах ЭПР вследствие обесцвечивания уменьшается интенсивность всех сигналов, кроме асимметрического сигнала с $g_1=2,015$; $g_2=2,005$, $g_3=2,0012$, который выделяется в чистой форме после длительного обесцвечивания (рис. 4.2.-5 /в/), и интенсивность которого не меняется при дальнейшем обесцвечивании. Такой сигнал отсутствует в облученных рентгеновскими лучами при 300 К и при 80 К стеклах IУ типа, а также в облученных при 300 К стеклах III типа, то есть, в образцах, где согласно таблице 4.2.-I ЦКЛ практически отсутствуют. В стеклах III типа, облученных при $T=80$ К рентгеновскими лучами, согласно таблице 4.2.-I эффективно образуются ЦКЛ. В спектрах ЭПР при этом после оптического обесцвечивания выделяется сигнал с характеристиками, близкими к описанному выше сигналу в нейтронно-облученном стекле (рис. 4.2.-7 /б/).

На основе этих данных можно предполагать, что интенсивность описанного сигнала ЭПР коррелирует с концентрацией ЦКЛ, и следовательно, этот сигнал обусловлен немостиковыми атомами кислорода в сетке стекла.

Сигнал ЭПР в районе $g \approx 2,01$, который в отличие от описанного выше сигнала, эффективно высвечивается (см. рис. 4.2.-5 и 4.2.-7) и полоса наведенного поглощения при 2,0 эВ были ранее отнесены к немостиковым атомам кислорода [143]. Согласно нашим данным, полоса при 2,0 эВ обусловлена ЦКЛ (см. рис.

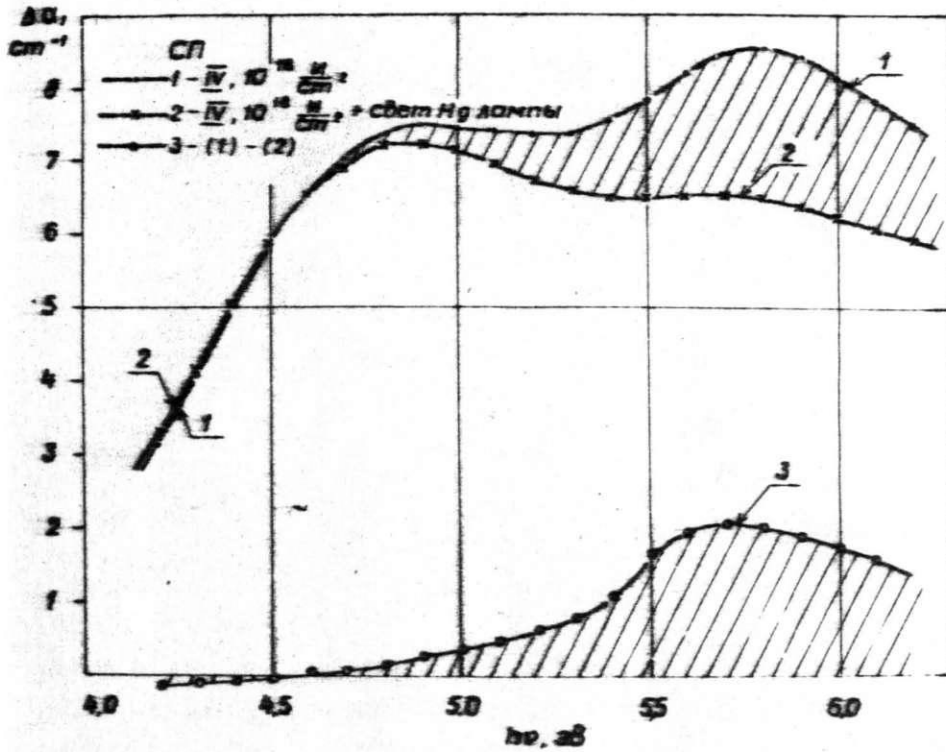


Рис. 4.2.-6

Влияние обесцвечивания светом ртутной лампы на спектр оптического поглощения стеклообразного кремнезема IV типа, облученного 10^{18} нейтрон/см².

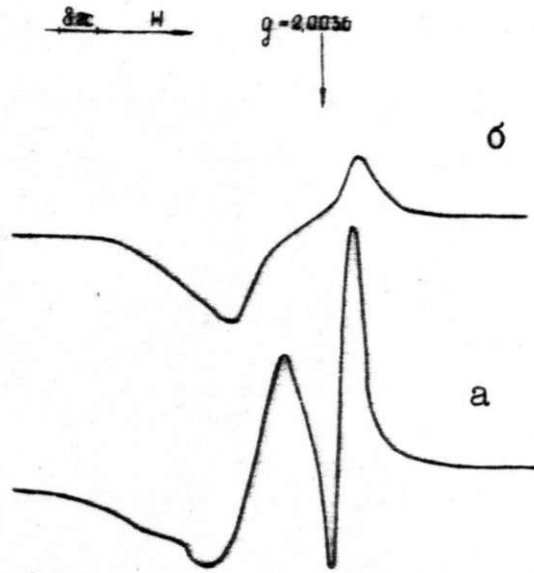


Рис. 4.2.-7

Спектры ЭПР стеклообразного кремнезема III типа облученного 50 кВ рентгеновскими лучами при $T=77$ К : до обесцвечивания /а/, после обесцвечивания светом ртутной лампы /б/. Частота 9,4 ГГц.

4.1.-4), т.е., немостиковыми атомами кислорода, но ее интенсивность не коррелирует с сигналом ЭПР в районе $g=2,01$. В частности, ЦКЛ не образуются в заметной концентрации при облучении стекла I типа рентгеновскими лучами при $T=80$ К (таблица 4.2.-1), хотя в таких условиях образуется сигнал ЭПР с $g \approx 2,01$, описанный в [143].

4.2.5. Роль водорода в процессах образования немостиковых атомов кислорода

В разд. 4.2.3. было предложено, что при низкотемпературном облучении рентгеновскими лучами атомы немостикового кислорода образуются при разрыве гидроксильной группы и стабилизации возникшего атома водорода в междоузлии. Образованные таким образом ЦКЛ являются термически нестабильными и разрушаются при прогреве до 300 К. Необходимо отметить, что образование термически нестабильных ЦКЛ всегда наблюдается только в тех образцах, которые содержат гидроксильные группы.

Мы предлагаем, что термическое разрушение ЦКЛ в этом случае обусловлено диффузией междоузельных атомов водорода к немостиковым атомам кислорода и восстановлением O-H связи. С целью проверки этого предположения изучалась температурная зависимость концентрации ЦКЛ, наведенных в стеклах III типа рентгеновским облучением при 80 К (рис. 4.2.-8). Эта зависимость была получена измерением интенсивности люминесценции ЦКЛ при линейном прогреве образца до 300 К и последующим делением полученной кривой на кривую температурной зависимости этой люминесценции. Последняя кривая измерена в образцах, имеющих постоянную концентрацию ЦКЛ в этом районе температур - в нейтрон-

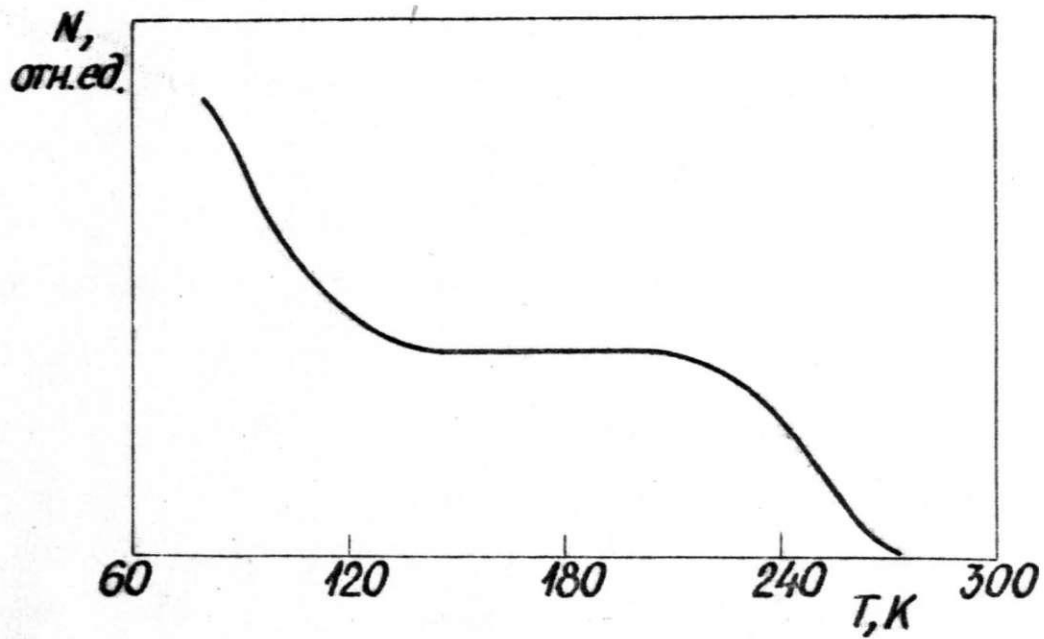


Рис. 4.2.-8

Температурная зависимость концентрации немости-
ковых атомов кислорода в стеклообразном кремне-
земе III типа, облученного рентгеновскими лучами
при 77 К. Скорость линейного нагрева 0,03 град/сек

но-облученном стекле IV типа, см. рис. 4.3.-3. при условии малых оптических плотностей образца в области возбуждающего света отношение этих кривых дает температурную зависимость концентрации ЦКЛ (рис. 4.2.-8). Аналогичная зависимость может быть получена и из температурной зависимости полосы поглощения при 4,75 эВ, но точность такого метода меньше из-за перекрывания этой полосы с полосами других центров.

Спад концентрации ЦКЛ в районе 80 – 120 К коррелирует с исчезновением в этом районе сигнала ЭПР атомарного водорода [178]. Спад сигнала атомарного водорода в принципе может быть обусловлен или диффузией этих атомов или просто изменением их зарядового состояния, т.е., образованием центров H^+ или H^- . Однако последний процесс является менее вероятным по следующим причинам. Во-первых, междоузельный атом водорода является нейтральным, поэтому имеет малое сечение захвата электронов или дырок. Во-вторых, этот центр сильно изолирован от окружающей матрицы, так как наблюдаемые величины сверхтонкого расщепления 49Г э [178] или 510 э [94] мало отличаются от этого значения для свободного атома водорода, равного 506 э [179]. Кроме того, в стеклообразном кремнеземе, в отличие от щелочно-галлоидных кристаллов [180] не наблюдается полосы оптического поглощения, соответствующей переносу заряда с лигандов на водород.

С другой стороны, диффузия нейтральных атомов водорода в стеклообразном кремнеземе должна происходить относительно легко, так как боровский диаметр атома водорода (1,06 Å) значительно меньше среднего эффективного диаметра междоузлий (1,96 Å), определенного в [17] по растворимости инертных газов. Кроме того, согласно данным, приведенным выше, атом водорода в

этом состоянии практически не образует ковалентной или ионной связи с решеткой. По этой причине можно ожидать, что диффузия нейтральных атомов H^0 будет происходить легче чем диффузия H^+ или H^- . Экспериментальные данные, подтверждающие возможность диффузии H^0 при низких температурах приведены в [152]. В недавней работе [181] предложено, что диффузия водорода может являться причиной образования положительного заряда в переходном слое между кремнием и двуокисью кремния в МОП структурах.

На основе этих данных можно предполагать, что спад концентрации ЦКЛ в районе 80–120 К обусловлен миграцией свободных междоузельных атомов водорода [182, 183]. Можно ожидать, что наиболее близкие параметры к диффузии атомарного водорода будет иметь диффузия атомов гелия. Для их диффузии получены значения энергии активации 0,21 эВ и частотного фактора около 10^{11} с^{-1} [184].

Природа происхождения второго участка спада концентрации ЦКЛ (рис. 4.2.-6) неизвестна. Вероятно, что этот участок обусловлен освобождением атомарного водорода, захваченного на других дефектах. Возможность такого захвата доказывается результатами работы [185].

4.2.6. Выводы главы 4.2.

I. Радиационные дефекты в стеклообразном кремнеземе, дающие полосу красной люминесценции с максимумом около 1,85 эВ и полосы поглощения при 2,0 эВ и 4,75 эВ обусловлены собственными дефектами – немостиковыми атомами кислорода, которым соответствует также сигнал ЭПР с $g_1=2,015$, $g_2=2,005$, $g_3=2,0012$.

2. Нейтронное облучение создает дефекты немостиковых атомов кислорода при разрыве кремний-кислородных связей, а рентгеновское облучение - при отрыве атомов водорода или щелочных металлов от атомов кислорода.

3. Уменьшение концентрации центров немостиковых атомов кислорода при прогреве до 300 К образцов, облученных рентгеновскими лучами при 77 К и содержащих гидроксил, обусловлено миграцией атомов водорода.

4.3. СТРУКТУРА ЦЕНТРА НЕМОСТИКОВОГО АТОМА КИСЛОРОДА

4.3.1. Спектроскопические параметры центра

Контуры полосы люминесценции при 1,85 эВ и полос поглощения при 2,0 эВ и 4,75 эВ изображены на рис. 4.3.-1. Их ширины на уровне половины амплитуды равны соответственно 0,17 эВ, 0,44 эВ и 1,05 эВ. Полоса при 4,75 эВ имеет приблизительно гауссовую форму, а полосы при 1,85 и 2,0 эВ имеют асимметрию, характерную для слабой электрон-колебательной связи. Если полосу при 2,0 эВ можно было бы описать простой схемой конфигурационных координат, то асимметрия полосы соответствует значению фактора Хуанга-Риса [169] равного около 4.

Однако, тот факт, что полоса люминесценции является значительно более узкой, чем обе полосы поглощения, указывает на несоответствие действительности простой модели двух конфигурационных кривых. Для проверки возможного участия процессов передачи энергии от поглощающего к излучающему центру была измерена степень поляризации люминесценции по схеме, изображенной на рис. 4.3.-2. Степень поляризации выражается как

$$P = \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x} \quad (4.3.-1)$$

где I_z и I_x определены согласно рис. 4.3.-2. Значения P при возбуждении в полосах при 2,0 эВ и 4,75 эВ и $\alpha = 0^\circ$ равны соответственно $P = 12\%$ [159] и $P = -1,5\%$ [160]. Угловая зависимость P от α при возбуждении в полосе при 2,0 эВ количественно не измерялась, но качественно она похожа на такую для полосы при 2,3 эВ на рис. 4.3.-2.

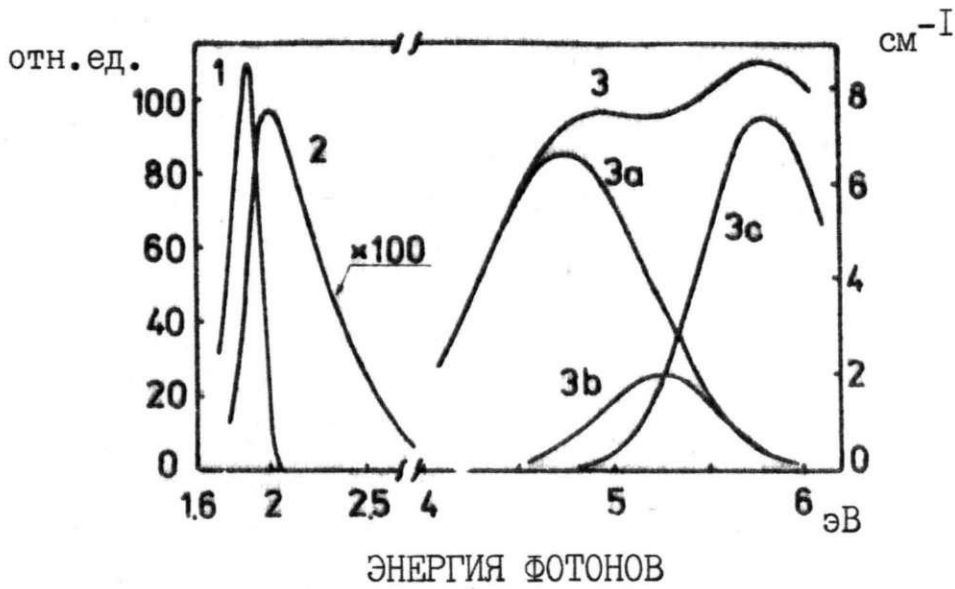


Рис.4.3.-I

Спектр люминесценции /1/, оптического поглощения /2/ и /3/, /правая шкала/ и разложение на гауссовы кривые спектра оптического поглощения стеклообразного кремнезема IV типа, облученного потоком 10^{18} нейтр./см². Полосам возбуждения люминесценции немостикового кислорода соответствуют полосы 2 и 3а.

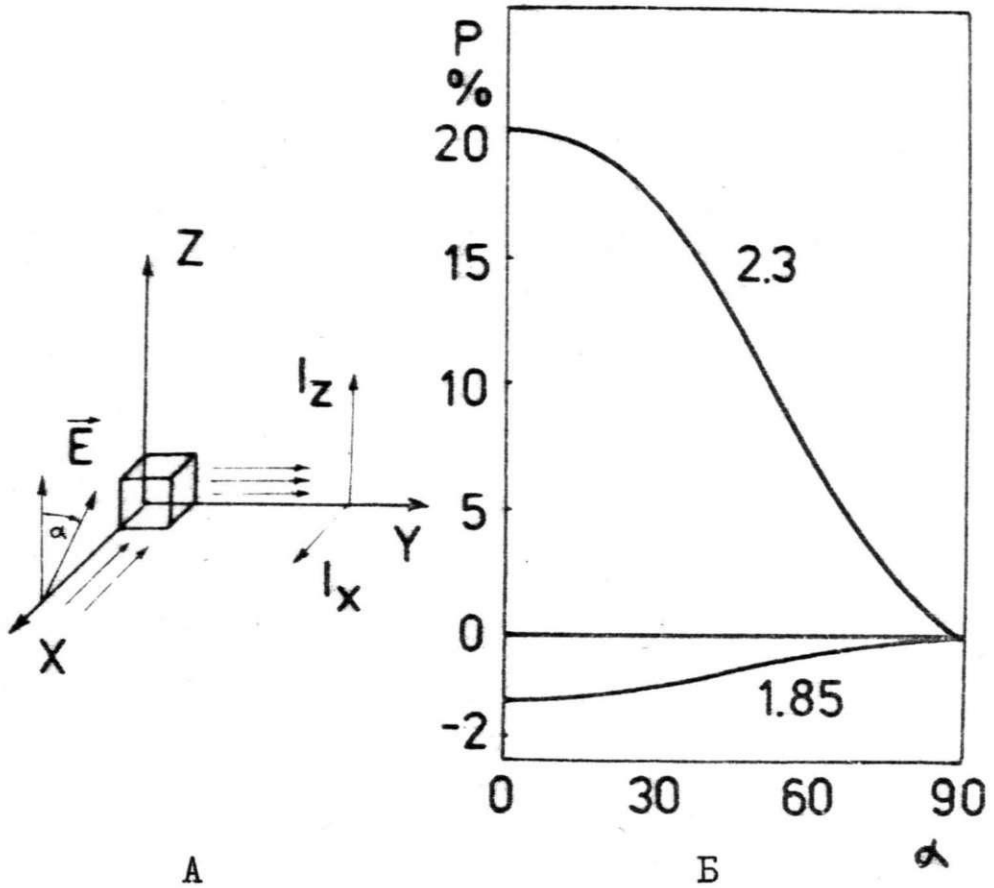


Рис. 4.3.-2

А - схема поляризационных измерений. α - угол между направлением вектора напряженности электрического поля линейно поляризованного возбуждающего света и осью X . I_x и I_z - компоненты интенсивности наблюдаемой по оси Y люминесценции, поляризованные в направлениях X и Z .
 Б - зависимости $P(\alpha)$ для полос люминесценции при 1,85 эВ и 2,3 эВ. Люминесценция возбуждалась ртутной линией при 4,1 эВ, $T=300$ К.

Наличие поляризации излучения в полосе при 1,85 эВ указывает на отсутствие передачи энергии возбуждения на большие расстояния, а величина степени поляризации позволяет предполагать [186] что обе полосы поглощения и полоса люминесценции обусловлены различными электронными переходами в пределах одного центра. На это указывает также постоянное отношение амплитуд полос поглощения при 4,75 и 2,0 эВ (около 1:90) в различных образцах. Относительно малая интенсивность полосы при 2,0 эВ, очевидно, обусловлена малой силой осциллятора соответствующего ей перехода.

Интенсивность обеих полос поглощения центра в области температур 80–300 К в пределах ошибки эксперимента (1% для полосы при 4,75 эВ и 5% для полосы при 2,0 эВ) от температуры не зависит. Также не наблюдается сдвигов максимумов этих полос или изменения их формы. Однако максимум полосы люминесценции смещается с 1,9 к 1,85 эВ при изменении температуры с 300 К до 80 К^х).

Температурная зависимость интенсивности люминесценции приведена на рис. 4.3.-3. Она имеет приблизительно одинаковый характер при возбуждении в полосе поглощения при 4,75 эВ или 2,0 эВ. Кривую на рис. 4.3.-3 не удается описать законом Мотта [187]

$$I(T) \sim \frac{1}{1 + \gamma_0 \tau \exp(-\frac{\Delta}{kT})} \quad (4.3.-2)$$

τ - время жизни возбужденного состояния при отсутствии термического тушения, Δ - энергия активации тушения, γ_0 - частотный фактор. Для удовлетворительного описания кривых на рис. 4.3.-3 уравнением (4.3.-2) при значениях τ порядка 20 мкс (измерения кинетики см. ниже) необходимы значения $\Delta = 0,05$ эВ

^х) для краткости эта полоса люминесценции и впредь будет обозначаться как "полоса при 1,85 эВ", кроме случаев, когда значение энергии максимума имеет существенное значение.

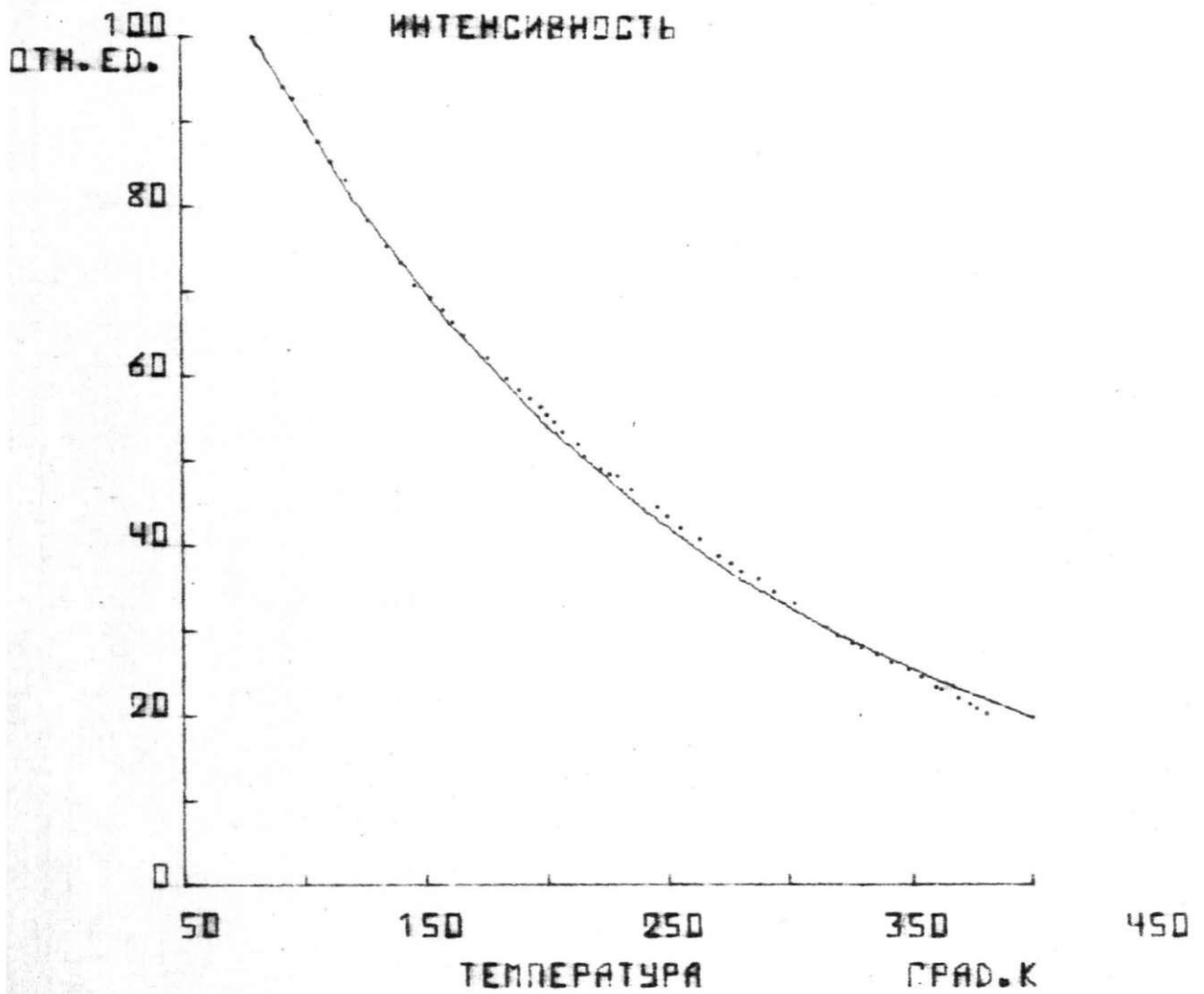


Рис. 4.3.-3

Температурная зависимость интенсивности люминесценции в полосе около 1,85 эВ при возбуждении в полосе при 2,0 эВ /точки/ и зависимость, рассчитанная по уравнению 4.3.-4 /непрерывная линия/.

и $\gamma_0 = 6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Значения частотного фактора таким образом на 7 - 8 порядка ниже обычных их значений, что нам представляется нереальным.

В случае, если в стеклообразном кремнеземе имеет место предложенное в [161] для стеклообразных материалов экспоненциальное распределение в величине энергии активации термического тушения

$$N(\Delta) \sim \exp\left(-\frac{\Delta}{E_0}\right) \quad (4.3.-3)$$

где N - концентрация центров люминесценции, имеющих энергию тушения Δ , E_0 - параметр распределения, то температурная зависимость стационарной люминесценции выражается как

$$I(T) \sim \int_{\Delta} \frac{\exp\left(-\frac{\Delta}{E_0}\right)}{1 + \gamma_0 \tau \exp\left(\frac{-\Delta}{kT}\right)} d\Delta \quad (4.3.-4)$$

Значение параметра E_0 подбиралось на ЭВМ при фиксированных значениях $\gamma_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $\tau = 20 \text{ мкс}$ и получено относительно хорошее согласие с экспериментальной кривой (рис. 4.3.-3) при $E_0 = 0,32 \text{ эВ}$.

Кинетика затухания люминесценции при импульсном возбуждении в полосах при 2,0 и 4,75 эВ была измерена в работах [159, 160] и охарактеризована константой затухания $\tau = 15 \text{ мкс}$, которая в пределах ошибки эксперимента одинакова при возбуждении в любой из двух полос поглощения. Однако последние измерения в более широком динамическом диапазоне (через 3 десятичных порядка) выявили отклонение кинетики от экспоненциальной, константа затухания τ меняется в этом диапазоне от 10 мкс до 20 мкс. Кривые затухания приведены на рис. 4.3.-4. Неэкспоненциальность кинетики может быть обусловле-

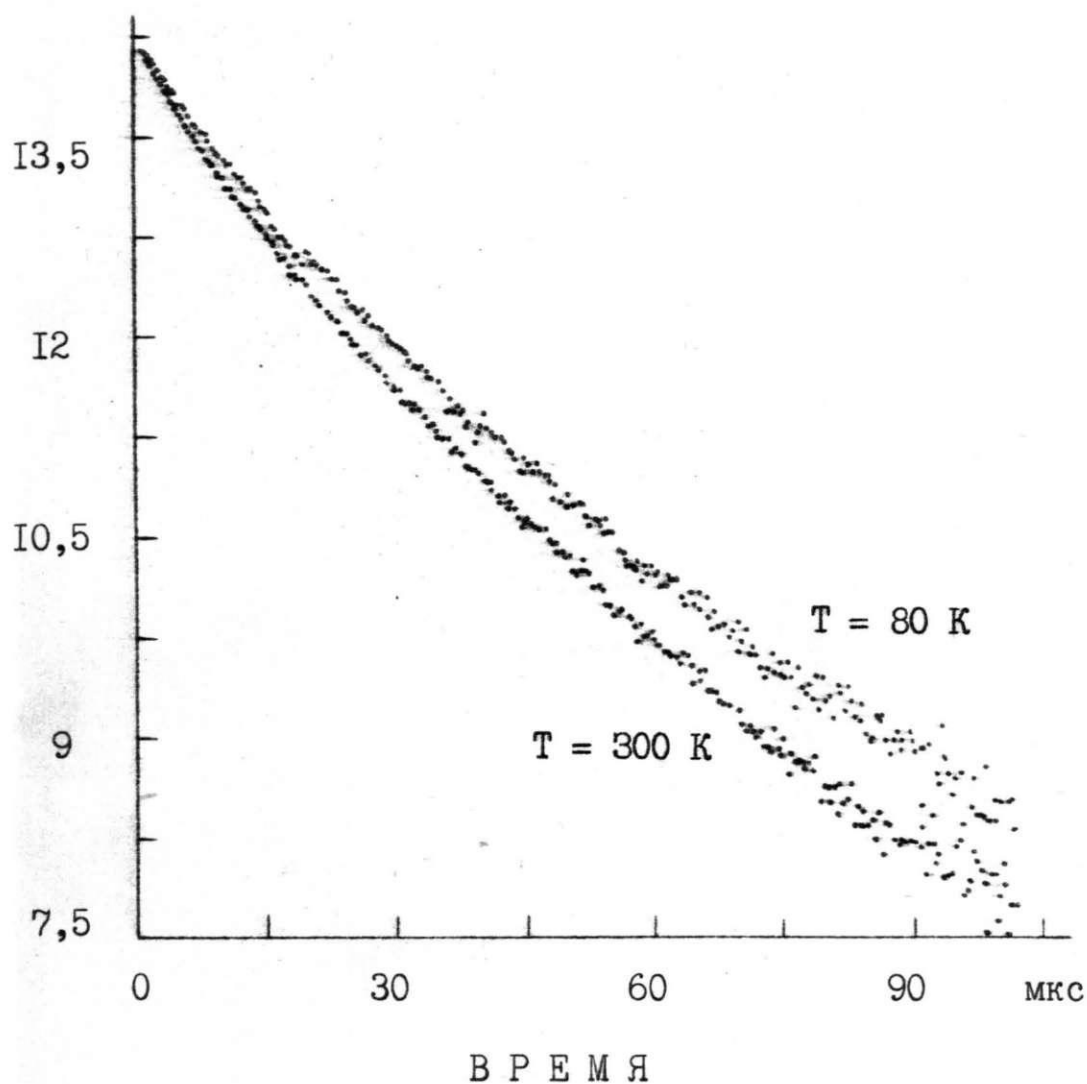


Рис. 4.3.-4

Кинетика затухания люминесценции в полосе около 1,85 эВ при импульсном возбуждении в районе 2,1 эВ. Коррекция кривых на конечную длину возбуждающего импульса не проведена. Ширина возбуждающего импульса на полувысоте - 2 мкс.

на неупорядоченность стеклообразного состояния: либо распределением вероятностей излучательных переходов, либо распределением в энергиях активации термического тушения. Первый из этих вариантов не позволяет объяснить наблюдаемую температурную зависимость интенсивности стационарной люминесценции (рис. 4.3.-3), так как в случае существования одного определенного значения энергии активации должно выполняться соотношение

$$\frac{I(T)}{\tau_{\text{эк}}(T)} = \text{const.} \quad (4.3.-5)$$

где $\tau_{\text{эк}}(T)$ - экспериментально наблюдаемая константа затухания, равная обратной величине производной кривых на рис. 4.3.-4. В данном случае это соотношение не выполняется, так как при охлаждении с 300 до 80 К интенсивность стационарной люминесценции меняется около 3 раза, а $\tau_{\text{эк}}(T)$ - менее, чем на 30%.

Если принимать, что распределение энергий активации можно описать уравнением (4.3.-3), то закон затухания люминесценции выражается Φ -дой

$$I(T) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \int_{\Delta} \exp\left[-\frac{\Delta}{E_0} - \gamma_0 t \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)\right] d\Delta \quad (4.3.-6)$$

где обозначения $\tau, \gamma_0, \Delta, E_0$ имеют то же значение, что в Φ -лах (4.3.-2) и (4.3.-3). Проводился расчет кривых затухания при $T = 300$ и 80 К, используя фиксированные значения параметров

γ_0, τ, E_0 , ранее определенные из рис. 4.3.-3 и ур. (4.3.-4). Рассчитанные зависимости приведены на рис. 4.3.-5. Из сравнения рис. 4.3.-4 и 4.3.-5 видно, что расчет хорошо передает слабость температурной зависимости константы затухания $\tau_{\text{эк}}$ при одновременном существовании сильной температурной

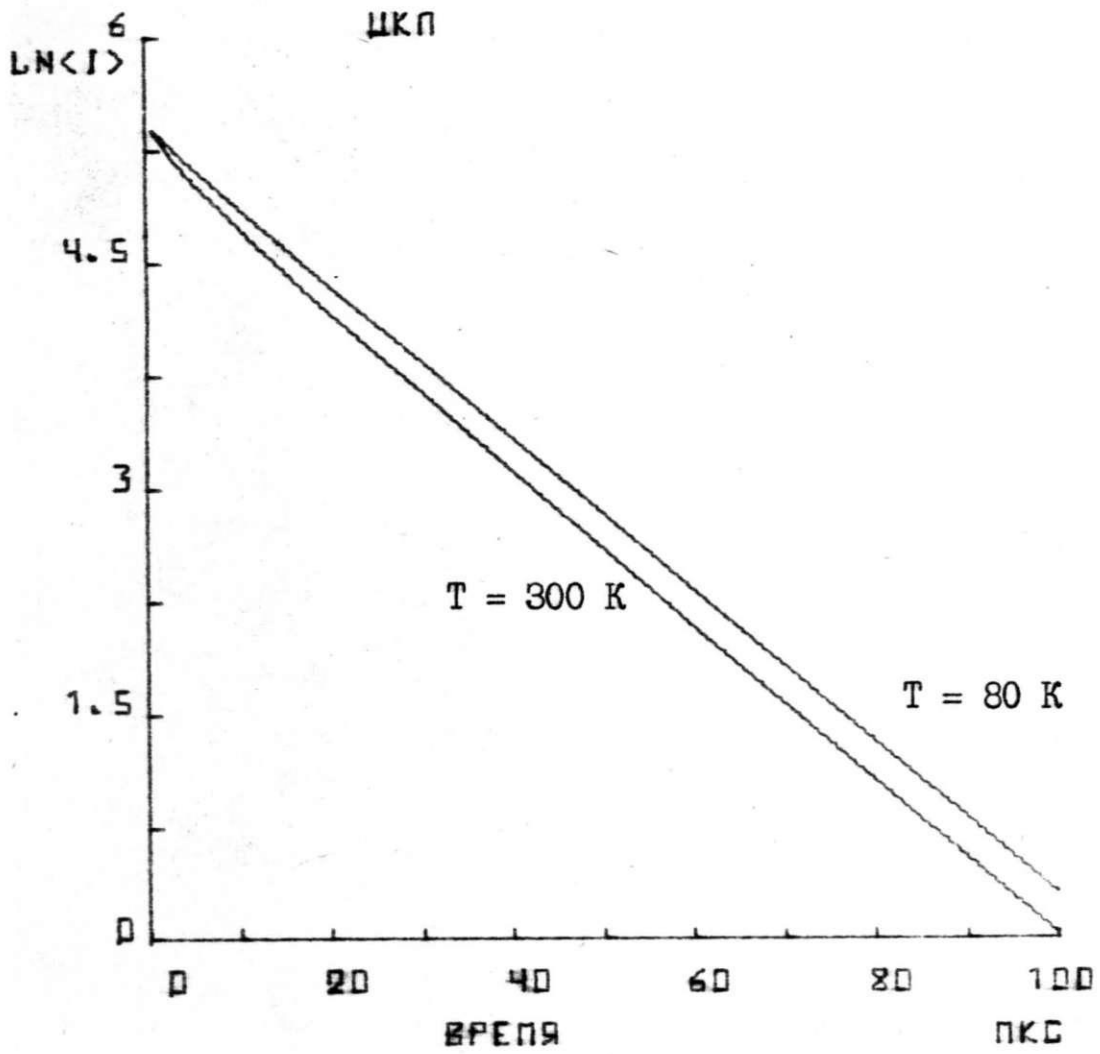


Рис. 4.3.-5

Кинетика затухания люминесценции в полосе при 1,85 эВ
 рассчитанная по уравнению 4.3.-6

зависимости интенсивности стационарной люминесценции. Но расчет относительно плохо отражает неэкспоненциальность закона затухания, и это не удается исправить подбором параметров в ур. (4.3.-6). Таким образом, наблюдаемые экспериментальные зависимости можно описать с помощью распределения в энергиях активации $N(\Delta)$, но это распределение отличается от экспоненциального распределения, предложенного в [161]. В принципе нельзя исключить также одновременное существование распределения в вероятностях излучательного перехода.

4.3.2. Модель энергетической структуры центра мостикового кислорода

При рассмотрении оптических свойств ЦКЛ в первую очередь обращает на себя внимание необычно малое значение стоксового сдвига при возбуждении в полосе при 2,0 эВ, которое при $T = 300$ К не превышает 0,08 эВ. Это означает, что электронные состояния, между которыми происходит переходы при поглощении и излучении мало влияют на равновесные положения ближайших ядер. Следовательно, можно полагать, что эти состояния слабо участвуют в образовании кремний-кислородной связи.

В мостиковом атоме кислорода имеются два таких состояния. Одним из них является заполненная орбиталь $2p$ типа, соответствующая "несвязывающей" $2p$ орбитали мостикового атома кислорода (см. разд. 2.3.1.) в кремнеземе. Другим несвязывающим состоянием является $2p$ орбиталь мостикового кислорода, содержащая неспаренный спин. Существование такого состояния доказывается данными ЭПР для стеклообразного крем-

незема [135, 148] и для силикатных стекол [142, 146].

Мы полагаем [159], что полоса поглощения при 2,0 эВ и полоса люминесценции при 1,85 эВ обусловлены электронными переходами между расщепленными $2p$ состояниями атомарного типа в атоме мостикового кислорода. Схематическая модель электронной структуры центра и соответствующие уровни энергии изображены на рис. 4.3.-6.

Согласно такой модели, переходы, дающие поглощение при 2,0 эВ и люминесценцию при 1,85 эВ, запрещены по симметрии, а наблюдаемая степень поляризации должна быть положительной. Это согласуется с данными эксперимента: сила осциллятора в полосе при 2,0 эВ — малая (это вытекает из соотношения интенсивностей полос поглощения при 4,75 и 2,0 эВ), константа затухания люминесценции τ ($\approx 2 \cdot 10^{-5}$ с) много больше значения 10^{-8} - 10^{-9} с, ожидаемого для разрешенных переходов, поляризация люминесценции ($P=12\%$) положительна.

Полоса поглощения при 4,75 эВ может быть обусловлена переходом из σ_x связывающей орбитали на несвязывающую $2p_y$ орбиталь (рис. 4.3.-6), так как в мостиковом атоме кислорода энергия, разделяющая соответствующие связывающие и несвязывающие состояния, равна около 5-6 эВ (разд. 2.2.2. и 2.3.1.). Такой переход является разрешенным по симметрии, что согласуется с наблюдаемой большой амплитудой полосы поглощения при 4,75 эВ. Люминесценция при 1,85 эВ в этом случае может появляться, если после перехода $\sigma_x \rightarrow 2p_y$ происходит быстрый безизлучательный переход $2p_z \rightarrow \sigma_x$, и наконец — переход $2p_y \rightarrow 2p_z$. Вероятность безизлучательного перехода $2p_z \rightarrow \sigma_x$ может быть велика, так как при возбуждении связывающего σ_x электрона ожидается сильная релаксация центра. Наличие сильной электрон-

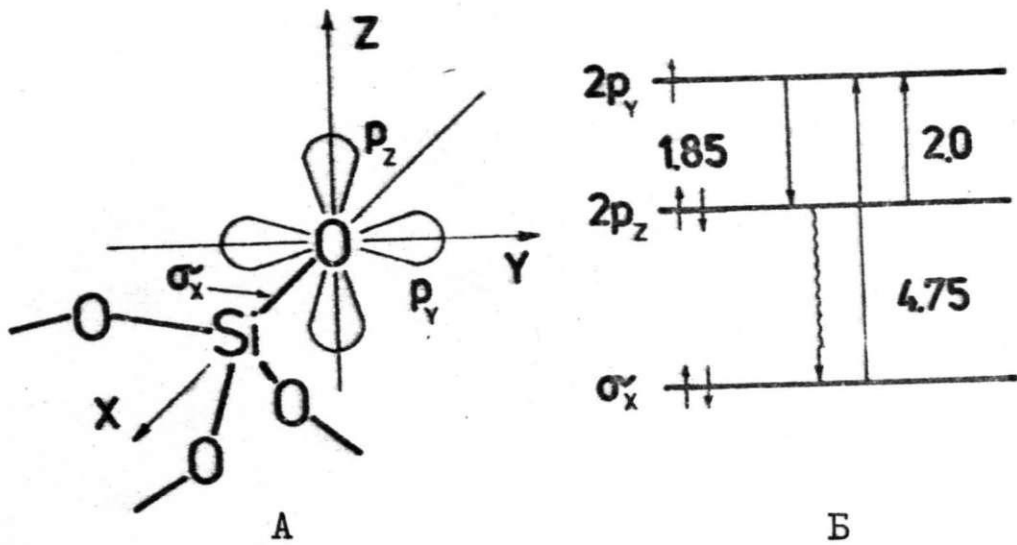


Рис. 4.3.-6

Схематическая модель электронной структуры центра немостикового кислорода /А/ и соответствующие уровни энергии /Б/. Наблюдаемые оптические переходы указаны большими стрелками, безизлучательный переход – волнистой линией. Энергии переходов указаны в электронвольтах. Электрон-колебательная релаксация верхних уровней для простоты не показана.

колебательной релаксации подтверждается большой полушириной полосы поглощения при 4,75 эВ по сравнению с полушириной полосы при 2,0 эВ. Наблюдаемое значение степени поляризации $P \approx 1,5\%$) не противоречит этой модели.

Если предположить, что основное и возбужденные состояния центра локализованы на атоме кислорода (согласно предлагаемой модели это хорошее приближение для $2p_y$ и $2p_z$ орбиталей), то можно оценить ожидаемые значения g - тензора [146, 169] :

$$g_{ij} = g_e + 2\lambda \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_0 | L_i | \psi_n \rangle \langle \psi_n | L_j | \psi_0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (4.3.-7)$$

где $g_e \approx 2,0023$ - значение g для свободного электрона, L - оператор орбитального углового момента, ψ_0 и ψ_n - волновые функции основного и возбужденных состояний центра, E_0 и E_n - соответствующие им энергии, λ - константа спин - орбитально-го взаимодействия для атома кислорода, равная $\approx 0,014$ эВ [146] .

Если учитывать вклад в ψ_0 и ψ_n только функций кислорода s и p типов, то отличны от нуля только элементы $\langle p_x | L_y | p_z \rangle$, $\langle p_y | L_z | p_x \rangle$, $\langle p_z | L_x | p_y \rangle$, равные i . Тогда, если в грубом приближении считать, что связывающая σ_x орбиталь состоит в основном из $2p_x$ орбитали кислорода, и подставить в (4.3.-7) значения $E_0 - E$ равные соответственно 2,0 эВ и 4,75 эВ, получаем $g_{xx} = 2,016$, $g_{yy} = 2,008$, $g_{zz} = 2,0023$. Эти значения хорошо согласуются с полученными из спектров ЭПР [176] значениями $g_1 = 2,015$, $g_2 = 2,005$, $g_3 = 2,0012$. Особо важно совпадение для значений g_{xx} , так как при расчете g_{xx} по (4.3.-7) ошибка, вносимая приближением о $2p$ характере σ_x орбитали имеет наименьшую величину.

Таким образом, предлагаемая модель центра немостикового кислорода позволяет объяснить как оптические, так и ЭПР свойства центра.

4.3.3. Оценка сил осцилляторов наблюдаемых оптических переходов

На основе данных работы [167] можно оценить, что абсолютный квантовый выход люминесценции в полосе около 1,85 эВ равен 16–20% при $T=300$ К. Сравнение с данными рис. 4.3.–3 позволяет оценить, что квантовый выход возрастает до 50–60% при $T=80$ К. В разд. 4.3.1. было показано, что основной вклад в уменьшении квантового выхода дают центры люминесценции, которым в распределении энергий активации термического тушения соответствуют самые малые энергии. Эти центры оказывают заметное влияние на кинетику затухания люминесценции только в первые микросекунды после возбуждающего импульса. Поэтому можно полагать, что на константу затухания τ , измеренную при низкой температуре и в момент времени, достаточно отдаленный от момента возбуждения, процессы термического тушения люминесценции влияют слабо. Это подтверждается измерениями кинетики люминесценции при $T=20$ К – среднее значение τ , измеренное в первые 50 мкс после возбуждения, равно 17 мкс, что близко к значениям, измеренным при $T=80$ К (рис. 4.3.–4). Тогда можно полагать, что эти значения близки к обратной вероятности излучательного перехода и рассчитать силу осциллятора f излучательного перехода по ф-ле [188]:

$$f = \frac{\lambda^2 m c \epsilon_0}{2\pi e^2 \tau} \quad (4.3.-8)$$

где λ – длина волны, соответствующая переходу, m и e – масса

и заряд электрона, c - скорость света, ϵ_0 - диэлектрическая постоянная вакуума. Подстановка значений $\lambda = 660$ нм и $\tau = 17$ мкс дает значение $f = 4 \cdot 10^{-4}$.

Малый стоксовый сдвиг при возбуждении люминесценции в полосе при 2,0 эВ указывает, что релаксация, происходящая после возбуждения центра, является небольшой. Тогда можно ожидать, что матричные элементы вероятности дипольных переходов в поглощении при 2,0 эВ и излучении при 1,85 эВ сильно не различаются. В таком случае можно оценить силу осциллятора в полосе поглощения при 2,0 эВ, пользуясь уравнением [188] :

$$f = \frac{2mE}{3\hbar^2} |D|^2 \quad (4.3.-9)$$

Здесь E - энергия перехода, D - матричный элемент дипольного перехода. Полагая, что значения D одинаковы при поглощении и излучении и, подставляя значения энергии 1,85 эВ и 2,0 эВ, получаем, что сила осциллятора в полосе поглощения при 2,0 эВ равна приблизительно $4,4 \cdot 10^{-4}$. Далее, пользуясь формулой Смакулы (4.2.-1) и отношением интегралов полос поглощения центра при 2,0 эВ и 4,75 эВ, можно оценить, что сила осциллятора в полосе при 4,75 эВ равна примерно 0,25.

Таким образом, величины сил осцилляторов в полосе поглощения при 2,0 эВ и люминесценции при 1,85 эВ соответствуют запрещенным переходам, а в полосе поглощения при 4,75 эВ - разрешенным переходам, что согласуется с предлагаемой в 4.3.2. моделью центра.

Сила осциллятора в полосе поглощения E_I центров при 5,75 эВ равна 0,17 [94]. Близкая интенсивность полос поглощения при 4,75 эВ и при 5,75 эВ в нейтронно-облученном стекле IV типа (рис.4.1.-6), таким образом указывает, что концентра-

ции немостиковых атомов кислорода и E'_1 центров в этих образцах соизмеримы.

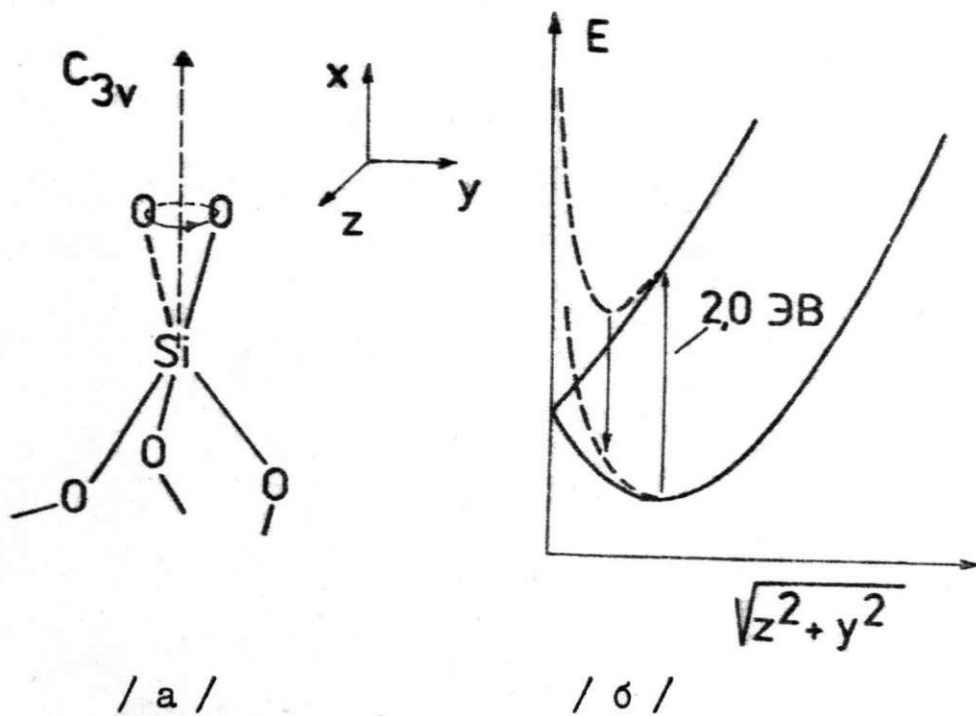
4.3.4. Эффект Яна-Теллера в центре немостикового кислорода

Предложенная в разд. 4.3.2. модель центра немостикового кислорода позволяет объяснить малый стоковый сдвиг при возбуждении в полосе при 2,0 эВ и вероятности оптических переходов. Необъясненными остаются причины расщепления $2p$ орбиталей в атоме немостикового кислорода, аномальное соотношение между полуширинами полос поглощения и люминесценции, относительно малое значение степени поляризации люминесценции и некоторые другие свойства. В данном разделе эти явления объясняются на основе эффекта Яна-Теллера.

Немостиковый атом кислорода находится в локальной симметрии типа C_{3v} (рис.4.3.-7 (а)). В этой группе симметрии $2p_y$ и $2p_z$ орбитали атома кислорода преобразуются по двумерному неприводимому представлению E , т.е., остаются вырожденными. Снятие вырождения в случае силикатных стекол приписывается полю соседних ионов щелочных металлов [146], причина расщепления в чистом стеклообразном кремнеземе неизвестна [146].

Нормальные колебания немостикового атома кислорода, соответствующие смещениям по направлениям y и z на рис.4.3.-7(а), также преобразуются по представлению E . Поэтому, согласно теореме Яна-Теллера [169], симметричная конфигурация ядер будет неустойчивой, атом кислорода сместится с тройной оси симметрии и произойдет расщепление вырожденных $2p$ уровней.

Таким образом, поглощение при 2,0 эВ и люминесценция при 1,85 эВ может быть обусловлены переходами между $2p$ уровнями, расщепленным из-за эффекта Яна-Теллера. Энергия расщепления



Рис, 4.3.-7

Геометрическая модель центра немостикового кислорода в стеклообразном кремнеземе /а/ и схема конфигурационных поверхностей, соответствующие динамическому эффекту Яна-Теллера. Конфигурационные поверхности получаются вращением кривых /б/ вокруг оси энергий E . Центробежные взаимодействия, обусловленные вращательным движением центра, изображены пунктиром. Стрелками указаны переходы, соответствующие полосе поглощения при 2,0 эВ и полосе люминесценции при 1,85 эВ.

≈ 2 эВ относительно велика и соответствует сильному эффекту Яна-Теллера. Энергии Яна-Теллера такой величины наблюдались в веществах с сильными ковалентными связями: для вакансии в алмазе ($\approx 2,5$ эВ) или в кремнии ($\approx 1,5$ эВ) [132].

Конфигурационные энергетические поверхности для случая взаимодействия E типа электронных состояний с E типа колебательными модами рассмотрены в [169, 189] и изображены на рис. 4.3.-7 (б). В первом приближении энергия зависит только от $\sqrt{z^2 + y^2}$ и поверхности являются аксиально симметричными относительно оси C_3 неискаженного центра, направление которой совпадает с осью энергий на рис. 4.3.-7 (б). Нижняя поверхность (кривая) соответствует основному состоянию центра, а верхняя — возбужденному. Вследствие аксиальной симметрии поверхностей возможно вращение немостикового атома кислорода вокруг оси C_3 (рис. 4.3.-7 (а)), то есть, может наблюдаться динамический эффект Яна-Теллера. Величина отклонения немостикового атома кислорода от оси C_3 определяется положением минимума нижней кривой.

Последующие, более точные приближения для случая взаимодействия электронных состояний E типа с колебательными модами E типа приводят к внесению двух важных поправок в описанную выше модель. Первая из них приводит к возникновению слабой зависимости энергии от угла вращения вокруг оси C_3 , т.е., к появлению трех минимумов в конфигурационных поверхностях [189]. Вследствие этого можно ожидать, что угловая скорость вращения центра будет зависеть от температуры из-за необходимости термической активации процесса вращения. Вторая поправка [169] учитывает вращательное движение ядер, приводящую к

возникновению центробежных взаимодействий. Взаимодействия этого типа, изображенные прерывистыми кривыми на рис. 4.3.-7 (б), обуславливают появление минимума на верхней кривой, следовательно, появляется возможность возникновения люминесценции.

Проанализируем экспериментальные данные в рамках приведенной модели. Степень поляризации люминесценции для резонансных дипольных переходов при отсутствии магнитного поля ожидается близкой к максимально возможному значению 50% [190]. В случае быстрого вращения центра, его свойства можно описать как свойства электрического ротатора [169], и степень поляризации люминесценции будет близка к $P = 1/7$ ($\approx 14\%$) [190]. В соответствии с этим, экспериментально наблюдаемое значение P равно $P = 12\%$ при $T = 300$ К. При понижении температуры до 80 К P снижается до 10,7%.

Уменьшение значений P при охлаждении можно объяснить двумя способами. Во-первых, возможно, что это обусловлено влиянием термического тушения люминесценции: при наличии распределения в энергиях активации термического тушения (см. разд. 4.3.1), та часть центров, которая имеет малые энергии активации тушения, при $T = 300$ К может потушиться за время, короче периода вращения центра, что вызовет повышение степени поляризации люминесценции с увеличением температуры. Вторая возможность заключается в том, что при $T = 80$ К угловая скорость вращения центра может быть существенно меньше, чем при $T = 300$ К. В этом случае поляризацию люминесценции можно описать на основе модели вращающегося диполя, перескакивающего между тремя эквивалентными ориентациями, соответствующим 3 потенциальным ямам. Можно полагать, что основное время диполь теперь находится в потенциаль-

ной яме и, поэтому считать, что излучение и поглощение происходит только в трех эквивалентных ориентациях. Если предположить, что угол между дипольными моментами в двух соседних ориентациях равен α ($0 < \alpha \leq 120^\circ$), то для такой модели можно рассчитать зависимость $P(\alpha)$. Пользуясь соотношением между степенью поляризации P и углом δ между поглощающим и излучающим диполями [191]

$$P = \frac{3 \cos^2 \delta - 1}{\cos^2 \delta + 3} \quad (3.3.-10)$$

и суммируя по значениям $\delta = 0^\circ$ и $\delta = \alpha$ с весами соответственно $1/3$ и $2/3$, получаем

$$P(\alpha) = \frac{13 \cos^2 \alpha - 1}{6(3 + \cos^2 \alpha)} \quad (4.3.-11)$$

Вид этой зависимости изображен на рис. 4.3.-8. Наиболее вероятно, что для наблюдаемой степени поляризации при $T=80$ К, равной $P=10,7\%$, соответствует угол α , близкий к 120° , т.е., значение поляризации соответствует вращению электрического диполя в плоскости. Уменьшение степени поляризации при охлаждении таким образом обусловлено переходом от излучения электрического ротатора к излучению вращающегося электрического диполя.

Спектр ЭПР немостикового атома кислорода (разд. 4.2.4.) можно измерить только при низких температурах, при прогреве до 300 К он сильно уширяется и его измерение становится практически невозможным^{х)}. Этот эффект может указать, что при $T=300$ К частота вращения соизмерима с частотой используемого в спектрометре микроволнового диапазона ($\approx 10^{10} \text{ с}^{-1}$). Учитывая это, а

х) Данные А.В.Шендрика

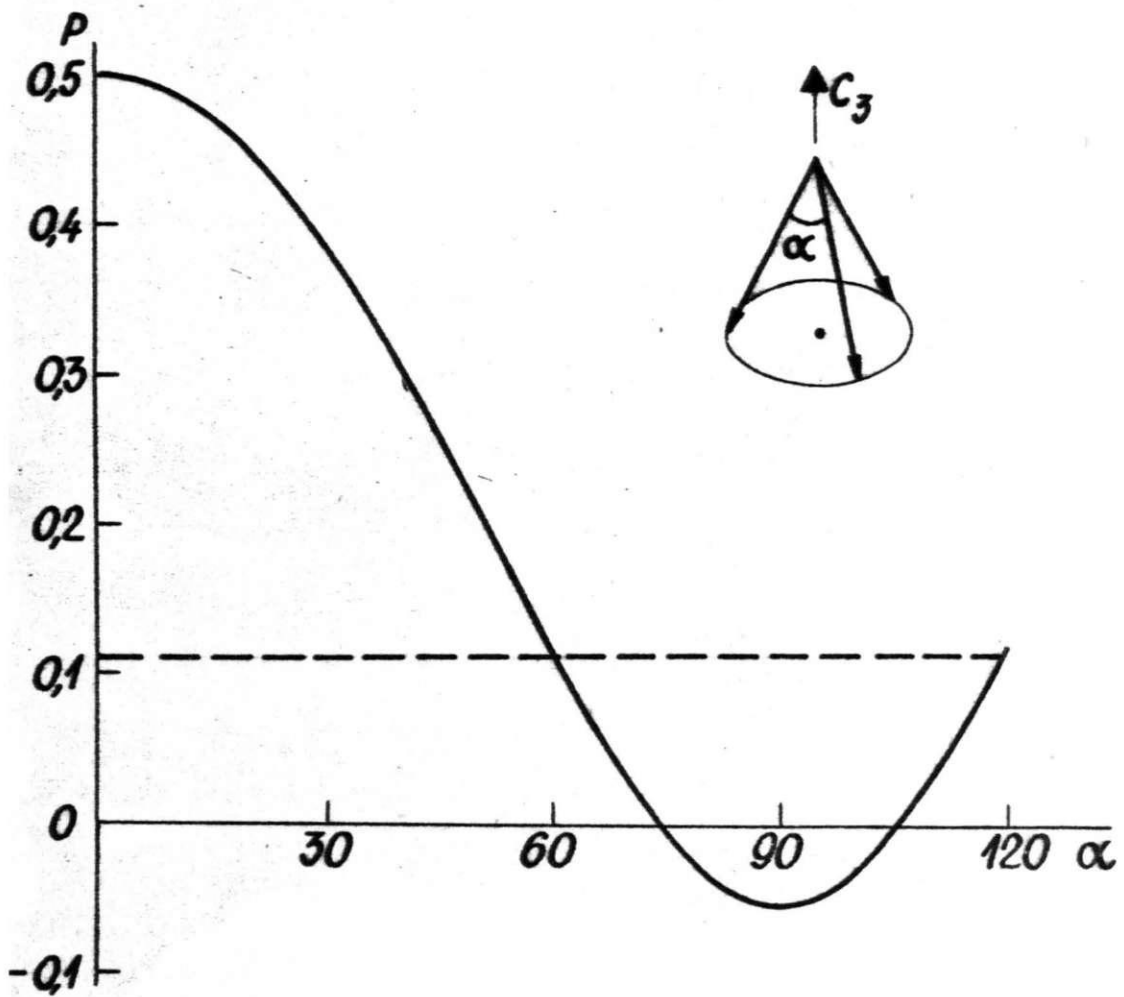


Рис.4.3.-8

Зависимость степени поляризации люминесценции от угла между различными ориентациями электрического диполя при вращении центра, рассчитанная по ур. 4.3.-II.

также относительно высокий квантовый выход люминесценции при $T=300\text{ К}$ [167], можно заключить, что из двух рассмотренных выше возможных причин уменьшения степени поляризации с температурой, более вероятной является вторая.

Таким образом, из данных по поляризации люминесценции и данных ЭПР следует, что угловая скорость вращения велика при 300 К — $10^9 - 10^{10}\text{ с}^{-1}$ или больше и уменьшается при охлаждении до 80 К , но все еще больше величины $1/\tau \approx 5 \cdot 10^4\text{ с}^{-1}$ (τ — константа затухания люминесценции). Уменьшение частоты вращения должно привести к уменьшению центробежных взаимодействий (рис. 4.3.-7), т.е., к смещению минимума в верхней кривой и соответствующему сдвигу полосы люминесценции в красную сторону. В полном соответствии с этим, при охлаждении с 300 К до 80 К наблюдается сдвиг максимума полосы люминесценции примерно на $0,05\text{ эВ}$ в сторону низких энергий, а максимум полосы поглощения при $2,0\text{ эВ}$ не смещается (разд. 4.3.1.). Конфигурационные кривые на рис. 4.3.-7 также позволяют объяснить меньшую полуширину полосы люминесценции по сравнению с полосой поглощения при $2,0\text{ эВ}$ (рис. 4.3.-1), так как крутизна верхней кривой больше чем нижней кривой.

4.3.5. Возможная модель центра немостикового кислорода в силикатных стеклах

В любом облученном образце силикатного стекла наблюдается полоса наведенного оптического поглощения при $2,0\text{ эВ}$ [145, 192]. В [192] показано, что за эту полосу ответственны два различные типа центров — электронный и дырочный. Полагается, что дырочный центр образуется при захвате дырки на комплексе

$\equiv \text{Si}-\text{O}^- - \text{R}^+$ (R^+ — ион щелочного атома) с последующим уходом R^+ в междоузлие [144, 146], т.е., он соответствует немостиковому атому кислорода. Кроме полосы поглощения при 2,0 эВ этот тип центров имеет некоторые другие свойства, близкие к свойствам немостикового атома кислорода в стеклообразном кремнеземе: относительно высокую стабильность к оптическому или термическому обесцвечиванию [145, 192], сигналы ЭПР обоих центров находятся в одном районе значений g -факторов. Расщепление $2p$ орбиталей кислорода в этом случае объяснялось [146] влиянием поля щелочного иона, находящегося на соседнем тетраэдре (рис. 2.4.-2).

Несмотря на близкие характеристики центров немостикового кислорода в силикатных стеклах и в стеклообразном кремнеземе, они резко отличаются тем, что в первом случае полностью отсутствует характерная полоса люминесценции при 1,85 эВ.

Мы предлагаем следующее объяснение этой ситуации. Расщепление $2p$ орбиталей немостикового атома кислорода в щелочно-силикатном стекле также происходит вследствие эффекта Яна-Теллера. Роль электрического поля иона щелочного металла, находящегося на соседнем тетраэдре, заключается в том, что оно понижает симметрию конфигурационных поверхностей и препятствует вращению центра, т.е., наблюдается статический, а не динамический эффект Яна-Теллера. Поэтому минимум на верхней конфигурационной кривой отсутствует (непрерывные линии в рис. 4.3.-7 (б)) и люминесценция поэтому не наблюдается. Из рис. 4.3.-7 (б) также видно, что максимум полосы поглощения при этом не смещается, но ожидается, что полоса поглощения приобретет более симметричную форму, близкую к гауссовой за счет

уширения в сторону малых энергий. Это наблюдалось в эксперименте [145, 192] : полоса при 2,0 эВ в силикатном стекле имеет гауссовую форму с полушириной 0,5 эВ, в то же время в стеклообразном кремнеземе она имеет асимметричную форму с полушириной 0,44 эВ (рис. 4.3.-1). Отсутствие сильной температурной зависимости сигнала ЭПР неостикового атома кислорода в силикатном стекле [144] также согласуется с предлагаемой моделью этого центра.

4.3.6. Сравнение модели центра с результатами других авторов

Интерпретация наведенных полос поглощения при 4,75 эВ и 2,0 эВ, а также полосы люминесценции при 1,85 эВ предложена в недавних работах [19, 92, 93] . Полоса поглощения при 4,75 эВ и люминесценции при 1,85 эВ связываются с трехкоординированным атомом кремния, а полоса поглощения при 2,0 эВ - с неостиковым атомом кислорода, взаимодействующим с мостиковым атомом кислорода на соседнем тетраэдре. Однако наши результаты однозначно доказывают неправильность этой интерпретации, так как существование поляризованной люминесценции в полосе 1,85 эВ при возбуждении в полосе при 2,0 эВ исключает возможность соответствия этим полосам двух различных независимых центров. Кроме того, эти полосы не возрастают с увеличением дефицита кислорода и после нейтронного облучения имеют максимальную интенсивность именно в наиболее стехиометрических стеклах - стеклах III и IV типов. Анализ работы [92] показывает, что предложенная там интерпретация полосы поглощения при 4,75 эВ вероятно происходит из-за ошибочного перецу-

тания этой полосы с полосой при 5,1 эВ, которая действительно связана с дефицитом кислорода (см. разд. 2.4.4.).

Полоса наведенного поглощения при 2,0 эВ в стеклообразном кремнеземе и ранее приписалась немостиковым атомам кислорода [143]. Основой такой интерпретации служило сходство этой полосы с полосой при 2,0 эВ в силикатных стеклах. Это не противоречит данным настоящей работы.

Серия исследований спектров ЭПР облученного стеклообразного кремнезема высокой чистоты проведена в [119, 134, 135, 148] (см. разд. 2.4.6., 2.4.7.). В ней зарегистрированы два сигнала, обусловленные дыркой, захваченной на атоме кислорода. Из них не один не интерпретировался как соответствующий изолированному немостиковому атому кислорода [135]. Сигнал ЭПР, описанный в разд. 4.2.4. не наблюдался. Также не наблюдалось корреляции полос наведенного оптического поглощения при 2,0 эВ и 4,75 эВ с сигналами ЭПР.

Расхождение данных ЭПР работ [119, 134, 135, 148] и настоящей работы, очевидно, обусловлено высоким уровнем микроволновой мощности в резонаторе ЭПР-спектрометра, который применялся в этих работах намеренно, с целью подавления мешающего сигнала E_1' центров. Сигнал ЭПР, приведенный в разд. 4.2.4. легко насыщается, и этим можно объяснить его отсутствие в спектрах, измеренных в [119, 134, 135, 148]. Таким образом, данные этих работ не противоречат интерпретации, изложенной в настоящей работе.

4.3.7. Выводы главы 4.3.

1. Полоса наведенной люминесценции при 1,85 эВ и поглощения при 2,0 эВ обусловлены электронными переходами между расщепленными $2p$ орбиталями немостикового атома кислорода, а полоса поглощения при 4,75 эВ – переходом из связывающей орбитали на несвязывающую полузаполненную $2p$ орбиталь немостикового атома кислорода.

2. Силы осцилляторов равны около $4,4 \cdot 10^{-4}$ в полосе поглощения при 2,0 эВ и около 0,25 – в полосе поглощения при 4,75 эВ.

3. Расщепление $2p$ орбиталей немостикового атома кислорода в стеклообразном кремнеземе происходит вследствие динамического эффекта Яна-Теллера.

4.4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕНТРА НЕМОСТИКОВОГО КИСЛОРОДА С ЭЛЕКТРОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ

Полоса центров красной люминесценции (ЦКЛ) при 1,85 эВ проявляется в спектрах рентгенолюминесценции нейтронно-облученных стекол (рис. 4.1.-5). Это может указать на участие немоستيкового атома кислорода в электронно-дырочных процессах в качестве ^{центра} рекомбинации. Хорошо выраженная, но относительно малоинтенсивная полоса свечения при 1,85 эВ наблюдается в спектрах рентгенолюминесценции предварительно необлученного стекла III типа (рис. 4.1.-1), хотя соответствующая полоса фотолюминесценции там отсутствует (рис. 4.2.-1). Последний эффект можно объяснить, предполагая образование короткоживущих центров немоستيкового кислорода вследствие разрыва и быстрого восстановления O-N связей. Полоса свечения ЦКЛ при 1,85 эВ проявляется также в спектрах термостимулированной люминесценции стекол III типа, облученных рентгеновскими лучами при 80 К (рис. 4.4.-1) [193].

Величину полосы поглощения немоستيковых атомов кислорода при 4,75 эВ в нейтронно-облученных стеклах IV типа не удается изменить оптическим обесцвечиванием (рис. 4.2.-6) или дополнительной рентгенизацией (рис. 4.4.-2) образца. Практически это означает, что изменение концентрации немоستيковых атомов ^{кислорода} в электронно-дырочном процессе в этих образцах происходит по крайней мере на 2 порядка менее эффективно, чем изменение концентрации E_1' центров, дающих полосу при 5,75 эВ.

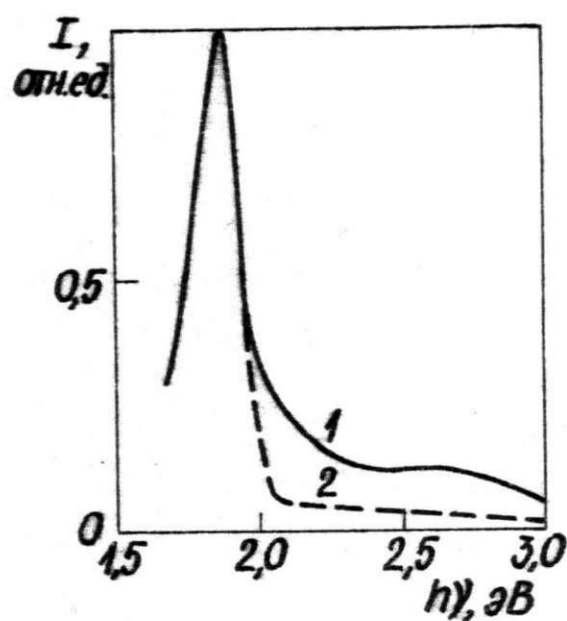


Рис. 4.4.-I

Спектры термостимулированной люминесценции облученных рентгеновскими лучами стекол III типа при 90 К /1/ и 220 К /2/.

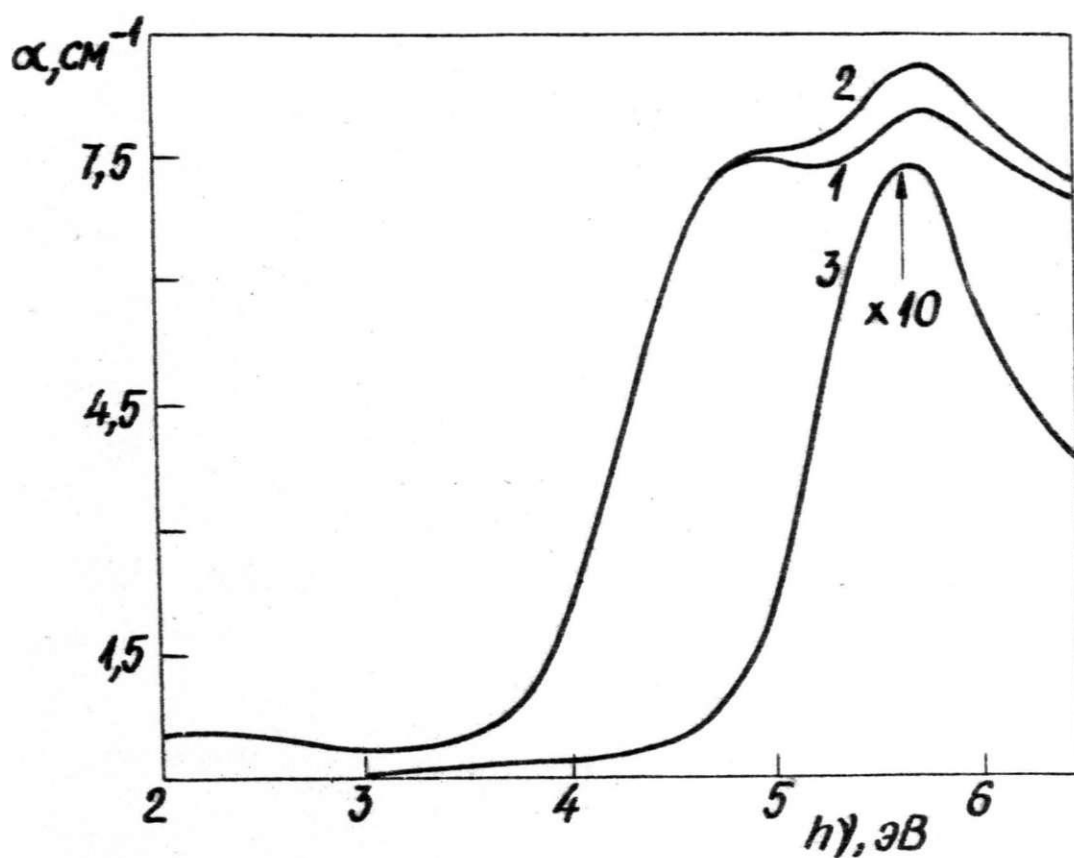


Рис. 4.4.-2

Спектр наведенного оптического поглощения стеклообразного кремнезема IV типа, облученного 10^{18} нейтрон/см² до /1/, и после /2/ дополнительного облучения рентгеновскими лучами дозой $5 \cdot 10^5$ рентген. и разностный спектр /3/. $T = 300$ К

Как было указано в разд. 4.2.3., облучение рентгеновскими лучами предварительно необлученного стекла IV типа дозой 10^6 рентген практически не создает центров нестикового кислорода, тем не менее, в этих условиях образуются значительное количество E'_1 центров. Следовательно, если в необлученном стеклообразном кремнеземе существует предложенная в [91] заметная концентрация "дефектов - предшественников" - заряженных диамагнитных атомов нестикового кислорода, то захват на них носителей заряда происходит с эффективностью по крайней мере на 3-4 порядка ниже эффективности захвата носителей заряда на предшественниках E'_1 центров.

Центры нестикового кислорода образуются в заметных концентрациях после высокодозного (10^9 рад) облучения гамма-лучами (рис. 4.1.-9). Этот тип облучения, в отличие от рентгеновских лучей, может создать дефекты в стеклообразном кремнеземе путем смещения атомов (разд. 2.4.2.). На такой процесс указывают также данные работы [194]: стеклообразный кремнезем, облученный гамма-лучами после отжига дефектов имеет повышенную радиационную чувствительность по сравнению с необлученным образцом.

Однако, заметное влияние может иметь также процесс перезарядки нестиковых атомов кислорода, существовавших в другом зарядовом состоянии в образце до облучения. На возможность такого процесса указывают данные, приведенные в [195, 196]: облучение стеклообразного кремнезема IV типа вакуумно-ультрафиолетовым (ВУФ) излучением в районе 7-8 эВ наводит полосу поглощения при 4,77 эВ с полушириной около 1,0 эВ, то есть, практически соответствующую полосе поглощения рассмотренных в данной работе центров нестикового кислорода. Это соответствие

подтверждается наблюдением возникновения красного свечения в окнах разрядных труб гелий-кадмиевых лазеров, во время работы подвергаемых ВУФ облучению плазмы разряда [167]. Эти данные указывают на возможность изменения зарядового состояния центра нестикового кислорода. Относительно высокая интенсивность образования ЦКЛ при ВУФ-облучении [195] указывает, что фотоны с энергиями 7-8 эВ производят прямую ионизацию центра нестикового кислорода, а не ионизацию другого дефекта с последующим захватом носителя заряда на нестиковом атоме кислорода, так как в последнем случае эффективная генерация дефектов происходила бы также и под рентгеновским облучением, что не наблюдалось в эксперименте.

На роль электронно-дырочных процессов в образовании ЦКЛ может указать также сверхлинейные (в двойных логарифмических координатах) дозовые зависимости для полосы поглощения при 2,0 эВ при гамма-облучении стекол III и IV типов [197]. В щелочно-силикатных стеклах образование полосы поглощения при 2,0 эВ эффективно подавляется введением ионов церия [198].

Положение уровней энергии центра нестикового кислорода (рис. 4.3.-6) относительно границ запрещенной щели неизвестно. Однако, можно провести приблизительную оценку, пользуясь следующими соображениями, приведенными в [91]. Предполагается [60], что отрицательно заряженный нестиковый атом кислорода, компенсированный ионом натрия $\equiv Si-O^-Na^+$ в стеклообразном кремнеземе образует локализованное состояние 2,4 эВ выше потолка валентной зоны за счет полностью заполненных 2p орбиталей кислорода. Если убрать ион натрия, энергия 2p

состояний нестикового кислорода повысится. Захват дырки, в свою очередь, приведет к понижению энергии за счет уменьшения электростатического отталкивания между электронами [199]. Если полагать, что эти энергии приблизительно равны, то энергия нерасщепленных $2p$ орбиталей нестикового атома кислорода с захваченной дыркой будет находиться 1-3 эВ выше валентной зоны (точка соответствующая пересечению непрерывных кривых потенциальной энергии на рис. 4.3.-7). Далее, учитывая расщепление Яна-Теллера, можно ожидать, что уровень энергии неспаренного электрона ($2p_y$ на рис. 4.3.-6) будет находиться 2-4 эВ над потолком валентной зоны. Если предполагать, что термическое разрушение ЦКЛ, которое заканчивается полностью при 600-700°C [135], обусловлено термически активированным освобождением захваченной дырки в валентную зону, то из соотношения

$$y t \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \sim 1 \quad (4.4.-1)$$

при значениях частотного фактора $\gamma \sim 10^{10} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и времени эксперимента $\sim 10^3 \text{ с}$ можно оценить, что термическая глубина ловушки ΔE равна 2 - 3 эВ.

Таким образом, из этих оценок следует, что энергетический уровень, обозначенный $2p_y$ на рис. 4.3.-6, находится 2-4 эВ над потолком валентной зоны. Переход $\sigma_x \rightarrow 2p_y$ тогда происходит из квазилокального состояния в валентной зоне. Малая эффективность оптического высвечивания центра при этом переходе (рис. 4.2.-6) может объясняться малой вероятностью дельокализации ^{дырки} за счет взаимодействия с избыточным отрицательным зарядом на нестиковом атоме кислорода.

Образование полосы поглощения при 4,75 эВ при ВУФ облучении [195] вероятно связано с возбуждением электрона из полностью заполненной $2p$ орбитали отрицательно заряженного атома немостикового кислорода в зону проводимости. Величина необходимой для этого энергии фотонов (7 - 8 эВ) указывает, что основной уровень такого центра также расположен вблизи края валентной зоны. Соответствующая этому переходу полоса поглощения сливается с хвостом края фундаментального поглощения. Захват дырки на отрицательно заряженном атоме немостикового кислорода ведет к образованию ЦКЛ. Малая эффективность этого процесса при рентгеновском облучении (разд. 4.2.-3) может объясняться исключительно малой подвижностью дырок по сравнению с электронами, обусловленной структурой валентной зоны кремнезема, автолокализацией дырок и их захватом на локализованные состояния стекла.

Таким образом, центры немостиковых атомов кислорода в электронных процессах в основном играют роль центров рекомбинации и являются неэффективными центрами захвата.

5. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы работы следующие:

1. Определен новый дефект в двуокиси кремния, который является характерным для стеклообразного состояния и дает полосы оптического поглощения с максимумами при 2,0 эВ и 4,75 эВ, полосу люминесценции с максимумом около 1,85 эВ, а также сигнал ЭПР со значениями g -фактора $g_1=2,015$, $g_2=2,005$, $g_3=2,0012$. Доказано, что этот дефект обусловлен немостиковым атомом кислорода в сетке стеклообразного кремнезема.

2. Полосе наведенного поглощения с максимумом при 2,0 эВ и полосе люминесценции с максимумом около 1,85 эВ соответствуют частично запрещенные электронные переходы между расщепленными состояниями $2p$ характера на немостиковом атоме кислорода. Расщепление $2p$ состояний немостикового атома кислорода обусловлено динамическим эффектом Яна-Теллера.

3. Немостиковый атом кислорода образует энергетический уровень в нижней части запрещенной щели стеклообразного кремнезема и участвует в электронных процессах как центр рекомбинации. Эффективность захвата носителя заряда на немостиковом атоме кислорода более, чем на порядок ниже, чем на трехкоординированном атоме кремния.

Из результатов проведенной работы следует, что немостиковые атомы кислорода являются дефектами, ухудшающими рабочие параметры оптических элементов из стеклообразного кремнезема, в частности, волоконных световодов и окон мощных разрядных труб и лазеров. В видимой и ближней ультрафиолетовой области

этот дефект является основной причиной ухудшения светопропускания стеклообразного кремнезема высокой чистоты. Установленная взаимосвязь между различными оптическими характеристиками центра нестикового кислорода позволяет прогнозировать ряд оптических свойств изделий из стеклообразного кремнезема, определяя концентрацию нестиковых атомов кислорода на основе измерения только одной из этих характеристик.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М. "Мир", 1970, 312 с.
2. Порай-Кошиц Е.А. О структуре однокомпонентных стекол. - Физ.и хим.стекла, 1977, т.3, № 4, с.292-305.
3. Porai-Kosnits E.A. The structure of glass. - In: Survey Papers of the XI Intern.Congress on Glass, 1977, v.I, p.87-128; J.of Non-Crystalline Solids v.25, 1977, N° 1-3, p.87-128.
4. Прянишников В.П. Система кремнезема. Л. Стройиздат, 1971, 239 с.
5. Mozi R.L., Waren B.E. The structure of vitreous silica. - J.of Appl.Cryst., 1969, v.2, N° 4, p.164-172.
6. Da Silva J.R.G., Pinatti D.G., Anderson C.F., Rudee M.L. A refinement of the structure of vitreous silica. - Phil.Mag., 1975, v.31, N° 3, p.713-717.
7. Bell R.J., Dean P. The structure of vitreous silica: validity of the random network theory. - Phil.Mag., 1972, v.25, N° 6, p.1381-1398.
8. Mott N.F., Davis E.A., Street R.A. States in the gap and recombination in amorphous semiconductors. - Phil. Mag., 1975, v.3, N° 5, p.961-996.
9. Konnert J.H., Karle J., Ferguson G.A. Crystalline ordering in silica and germania glasses. - Science, 1973, v.179, N° 4069, p.177-179.
10. Gaskell P.H., Johnson D.W. Optical constants of quartz, vitreous silica and neutron-irradiated vitreous silica. Part II: analysis of the infrared spectrum of vitreous

- silica. - J.of Non-Crystall.Solids, 1976, v.20, p.171-191.
- II. Laughlin R.B., Joannopoulos J.D. Theory of surface phonons in amorphous silica. - Phys.Rev.B, 1978, v.17, N° 12, p.4922-4930.
12. Hübner K., Lehman A. Chemical bond and related properties of SiO₂. IV Structure of amorphous SiO₂. - phys.stat.sol.(a) 1978 v.46, p.451-457.
13. Brauer G., Boden G. Heat treatment of pure silica glass studied by positron annihilation. - Appl.Phys., 1978, v.16, N° 1, p.119-120.
14. Brauer G., Boden G., Balogh A., Andreef A. Crystallinity of pure silica glass studied by positron annihilation. - Appl.Phys., 1978, v.16, N° 3, p.231-233.
15. Голубков В.В., Порай-Кошиц Е.А., Титов А.П. Исследование структуры кварцевых стекол методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. - Краткие тез. III Всесоюз.научно-техн.конф. по кварцевому стеклу. М. 1973, с. 3-5.
16. Bates J.B., Hendricks R.W., Shaffer L.B. Neutron irradiation effects and structure of non-crystalline SiO₂. - J.of Chem.Phys., 1974, v.61, N° 10, p.4163-4176.
17. Shackelford J.F., Masaryk J.S. The interstitial structure of vitreous silica. - J.Non-Crystalline Solids, 1978, v.30, N° 2, p.127-135.
18. Hartwig C.M., Vitko J., Jr. Raman spectroscopy of molecular hydrogen and deuterium dissolved in vitreous silica. - Phys.Rev.B, 1978, v.18, N° 7, p.3006-3015.

19. Greaves G.N. Colour centres in vitreous silica. - *Phil.Mag.B.*, 1978, v.37, N° 4, p.447-466.
20. Дысаков В.С. Исследование люминесценции кварца, активированного ионами марганца. - *Изв.высш.уч.зав., физика*, 1978, № 7, с.128-129.
21. Griscom D.L. The electronic structure of SiO_2 : a review of recent spectroscopic and theoretical advances. - *J.of Non-Crystalline Solids*, 1977, v.24, N° 2, p.155-234.
22. Rosenberg M., Martino F., Reed W.A., Eisenberger P. Compton profile studies of amorphous and single-crystal SiO_2 . - *Phys.Rev.B*, 1978, v.18, N° 2, p.844-850.
23. Abarenkov I.V., Amosov A.V., Bratsev V.F., Yudin D.M. A semi-empirical method for the calculation of the electronic structure of glass. - *phys.stat.sol.(a)*, 1970, v.2, p.865-874.
24. Harrison W.A. Is silicon dioxide covalent or ionic? - In: *Physics of SiO_2 and its interfaces*, ed. by S.T.Pantelides, Pergamon Press, Oxford 1978, p. 105-110.
25. Hübner K. Chemical bond and related properties of SiO_2 . I Character of the chemical bond. - *phys.stat. sol.(a)*, 1977, v.40, p.133-140.
26. Yip K.L., Fowler W.B. Electronic structure of SiO_2 . II. Calculations and results. - *Phys.Rev.B.*, 1974, v.10, N° 4, p.1400-1408.

27. Ciraci S., Batra I.P. Electronic-energy structure calculations of silicon and silicon dioxide using the extended tight-binding method. - *Phys.Rev.B*, 1977, v.15, № 10, p.4923-4934.
28. Барановский В.И., Иванова Е.А., Белюстин А.А., Шульц М.М. Методика квантово-химического расчета структурных единиц щелочных силикатных и алюмосиликатных стекол. - *Изв.АН СССР. Неорг.мат.*, 1974, т.10, № 11, с.2064-2067.
29. Долин С.П., Кондратьев Ю.Н., Щеголев Б.Ф. Электронное строение SiO_4^{4-} и $Si(OH)_4$. - *Физ. и хим.стекла*, 1975, т.1, № 1, с.11-15.
30. Цыганов А.Д., Варисов А.З., Мокрушин А.Д., Прокопьев Е.П. Аннигиляция позитронов в окислах металлов. - *ФТТ*, 1969, т.11, № 8, с.2079-2087.
31. Горбачев В.В. Аннигиляция позитронов в различных формах двуокиси кремния. - В кн.: *Физика и химия стеклообразующих систем*, вып.5, Рига 1977, с.79-92.
32. Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М., "Мир", 1973, с.163-164.
33. Reilly M.H. Temperature dependence of the short wavelength transmittance limit of vacuum ultraviolet window materials. II. Theoretical, including interpretations for U.V. spectra of SiO_2 , GeO_2 and Al_2O_3 . - *J. Phys.Chem.Solids*, 1970, v.31, № 5, p.1041-1056.
34. Ruffa A.R. The valence bond approximation in crystals - application to an analysis of the ultraviolet spectrum in quartz. - *phys.stat.sol.*, 1968, v.29, p.605-616.

35. Силинь А.Р. Исследование процессов создания и разрушения центров окраски и люминесценции в кварцевых стеклах. Канд.диссертация, Рига, 1971.
36. Yoshimine M., Bagus P.S. Chemical bonding effects in the oxygen K-alpha X-ray emission bands of silica. - Phys.Rev.B., 1973, v.8, N° 12, p.5977-5998.
37. Calabrese E., Fowler W.B. Electronic energy-band structure of alpha quartz. - Phys.Rev.B, 1978, v.18, N° 6, p.2888-2896.
38. Schneider P.M., Fowler W.B. Band structure and optical properties of silicon dioxide. - Phys.Rev. Letters, 1976, v.36, N° 8, p.425-428.
39. Chadi D.J., Laughlin R.B., Joannopoulos J.D. Electronic structures of crystalline and amorphous SiO₂. - Ref.24, p.55-59.
40. Nucho R.N., Madhukar A. Electronic structure of alpha-quartz and the influence of some local disorder: a tight binding study. - Ref.24, p.60-64.
41. Batra I.P. Electronic structure investigations of two allotropic forms of SiO₂: alpha-quartz and betha-cristobalite. - Ref.24, p.65-69.
42. Fowler W.B., Schneider P.M., Calabrese E. Band structures and electronic properties of SiO₂. - Ref.24, p.70-74.
43. Юдин Д.М. Определение типа радиационных ловушек в стеклах. - Физ.тверд.тела, 1965, т.7, № 6, с.1733-1738.

44. Ершов О.А., Гоганов Д.А., Лукирский А.П. Исследование рентгеновских спектров кремния в кристаллическом и стеклообразном кварце и литиевосиликатных стеклах. - Физ.тв.р.д.т.ела, 1965, т.7, № 8, с.2355-2361.
45. Klein G., Chun H.U. Determination of optical interband transitions in crystalline quartz from X-ray spectroscopical data. - phys.stat.sol.(b) 1972 v.49, p.167-172.
46. Schlüter M., Chelikowsky J.R. Electron states in alpha-quartz (SiO_2). - Solid State Comm., 1977, v.21, N° 4, p.381-385.
47. Chelikowsky J.R., Schlüter M. Electron states in alpha-quartz: A self-consistent pseudopotential calculation. - Phys.Rev.B, 1977, v.15, N° 8, p.4020-4030.
48. Unduràin F. New interpretation of the electronic structure of SiO_2 . - Solid State Comm., 1978, v.27, N° 2, p.75-80.
49. В.К.Леко, А.Степанова. Исследование термического потемнения электронаплавленных кварцевых стекол. - Опт.мех.пром., 1973, № 6, с.44-46.
50. Compton W.D., Arnold G.W. Radiation effects in fused silica and alpha- Al_2O_3 . - Discuss.Faraday Soc., 1961, N° 31, p.130-139.
51. DiStefano T.H., Eastman D.E. Photoemission measurements of the valence levels of amorphous SiO_2 . - Phys.Rev.Letters, 1971, v.27, N° 23, p.1560-1562.

52. Ibach H., Rowe J.E. Electron orbital energies of oxygen, adsorbed on silicon surfaces and silicon dioxide. - Phys.Rev.B, 1974, v.10, N^o 2, p.710-718.
53. Pantelides S.T., Fischer B., Pollak R.A., DiStefano T.H. The electronic structure of SiO₂, GeO₂ and intermediate Si_xGe_{1-x}O₂ compositions: experiment and theory. - Solid State Comm., 1977, v.21, N^o 11, p.1003-1006.
54. Senemaud C., Costa Lima M.T. K X-ray spectra of amorphous and crystalline SiO₂. - Ref.24, p.75-80.
55. Loh E. Ultraviolet reflectance of Al₂O₃, SiO₂ and BeO. - Solid State Comm., 1964, v.2, N^o 9, p.269-272.
56. Lamy P.L. Optical constants of crystalline and fused quartz in the far ultraviolet. - Appl.Optics v.16, 1977, N^o 8, p.2212-2214.
57. Sigel G.H., Jr. Vacuum ultraviolet absorption in alkali doped fused silica and silicate glasses. - J.Phys.Chem.Solids, 1971, v.32, p.2373-2383.
58. Сорокин О.М., Бланк В.А., Лебедева Г.А. Оптические свойства двуокиси кремния в области спектра 5 + 40 эВ. - Оптика и спектроскопия, 1973, т.25, № 3, с.501-507.
59. Philipp H.R. Optical transitions in crystalline and fused quartz. - Solid State Comm., 1966, v.4, p.73-75.
60. Sigel G.H., Jr. Ultraviolet spectra of silicate glasses: a review of some experimental evidence. - J.of Non-Crystalline Solids, 1973/74, v.13, p.372-398.

61. Koma A., Ludeke R. Core electron excitation spectra of Si, SiO and SiO₂. - Phys.Rev.Letters, 1975, v.35, N° 2, p.107-110.
62. Powell R., Morad M. Optical absorption and photoconductivity in thermally grown SiO₂ films. - J.of Appl.Phys., 1978, v.49, N° 4, p.2499-2502.
63. Kaminow I.P., Bagley B.G., Olson C.G. Measurements of the absorption edge in fused silica. - Appl.Phys.Lett., 1978, v.32, N° 2, p.98-99.
64. Platzöder K. Temperature effects on the vacuum ultraviolet reflectance of alpha-quartz. - phys.stat.sol., 1968, v.29, p.K63-K64.
65. Trukhin A.N. Investigation of the photoelectric and photoluminescent properties of crystalline quartz and vitreous silica in the fundamental absorption region. - phys.stat.sol.(b), 1978, v.86, p.67-75.
66. Weinberg Z.A., Rubloff G.W. Exciton transport in SiO₂ as a possible cause of surface-state generation in MOS structures. - Appl.Phys.Lett., 1978, v.32, N° 3, p.184-186.
67. Weinberg Z.A., Rubloff G.W. Exciton transport in SiO₂. - Ref.24, p.24-28.
68. DiMaria D.J., Weinberg Z.A., Aitken J.M. Location of positive charges in SiO₂ films on Si generated by VUV photons, X rays, and high-field stressing. - J. of Appl.Physics, 1977, v.48, N° 3, p.898-906.
69. Appleton A., Chiranjivi T., Jafaripour-Ghazvini. The absorption and photoconductivity spectra of vitreous SiO₂. - Ref.24, p.94-98.

70. DiStefano T.H., Eastman D.E. The band edge of amorphous SiO_2 by photoinjection and photoconductivity measurements. - Solid State Comm., 1971, v.9, N° 24, p.2259-2261.
71. Mott N.F. Electronic properties of vitreous silicon dioxide. - Ref.24, p.I-13.
72. Pantelides S.T. The optical absorption spectrum of SiO_2 . - Ref.24, p.80-84.
73. Hughes R.C. Electronic and ionic charge carriers in irradiated single crystal and fused quartz. - Radiation Effects, 1975, v.26, p.225-235.
74. Hughes R.C. Time resolved hole transport in a - SiO_2 . - Phys.Rev.B, 1977, v.15, N° 4, p.2012-2020.
75. Hughes R.C. Hot electrons in SiO_2 . - Phys.Rev.Letters, 1975, v.35, N° 7, p.449-452.
76. Hughes R.C., Emin D. Small polaron formation and motion of holes in amorphous SiO_2 . - Ref.24, p.I4-18.
77. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., "Мир", 1974, 472 с.
78. Закис Д.Р. Возможность определения собственного дефекта стекла. - Уч.записки ЛГУ им.П.Стучки, т.82, Физика и химия стеклообразующих систем, вып.1, с.6-19, Рига, 1973.
79. Динс Дж., Виньярд Дж. Радиационные дефекты в твердых телах. М., ИЛ, 1960.
80. Келли Б. Радиационные повреждения твердых тел. М., 1970, 236 с.

81. Lungu S. Point defects in neutron-damaged silica glass. - *phys.stat.sol.*, 1967, v.23, p.147-156.
82. Wong C.F., Field D.W. Thermal spikes in neutron irradiated quartz. - *Radiation effects*, 1978, v.35, N° 4, p.223-227.
83. Силинь А.Р., Скуя Л.Н., Лапенас А.А. Влияние нейтронного облучения на люминесценцию стеклообразного кремнезема. - В кн.: *Физика и химия стеклообразующих систем*, Рига, 1977, вып.5, с.93-105.
84. Vavilov V.S., Kiv A.E., Niyazova O.R. The subthreshold radiation effects in semiconductors. - *phys.stat.sol.(a)*, 1975, v.32, p.11-33.
85. Вихман Э. Квантовая физика. М., "Наука", 1977, 415 с., с.157.
86. Луцкич Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в монокристаллах. - *УФН*, 1977, т.122, № 2, с.223-251.
87. Трухин А.Н., Плаудис А.Э. Исследование собственной люминесценции SiO_2 . - *Физ.твёрдого тела*, 1979, т.21, № 4, с.1109-1113.
88. Nelson C.M., Crawford J.H. Optical absorption in irradiated quartz and fused silica. - *J.Phys.Chem.Solids*, 1960, v.13, p.296-302.
89. Bogdanov A.G., Rudenko V.S., Cheremisin I.I. Melting of cristobalite and quartz: problems of non-stoichiometry of fused silica. - *Proc.X Internat.Congr. on Glass*, Kyoto, 1974, N° 13, p.66-73.

90. Street R.A., Mott N.F. States in the gap in glassy semiconductors. - Phys.Rev.Letters, 1975, v.35, N^o 19, p.1293-1296.
91. Mott N.F. Silicon dioxide and the chalcogenide semiconductors: similarities and differences. - Adv.Phys., 1977, v.26, N^o 4, p.363-391.
92. Greaves G.N. Intrinsic and modified defect states in silica. - J.of Non-Crystalline Solids, 1979, v.32, N^o 1-3, p.295-311.
93. Greaves G.N. A model for point defects in silica. - Ref.24, p.268-272.
94. Griscom D.L. Defects and impurities in alpha-quartz and fused silica. Ref.24, p.232-252.
95. Weeks R.A. Paramagnetic resonance of lattice defects in irradiated quartz. - J.of Appl.Phys., 1956, v.27, N^o 11, p.1376-1381.
96. Weeks R.A., Nelson C.M. Irradiation effects and short-range order in fused silica and quartz. - J.of Appl. Phys., 1960, v.31, N^o 9, p.1555-1558.
97. Nelson C.M., Weeks R.A. Trapped electrons in irradiated quartz and silica. I. Optical absorption. - J.Am. Ceram.Soc., 1960, v.43, p.395-399.
98. Weeks R.A., Nelson C.M. Trapped electrons in irradiated quartz and silica. II. Electron spin resonance. - J.Am.Ceram.Soc., 1960, v.43, p.399-404.
99. Arnold G.W. Defect structure of crystalline quartz. I. Radiation-induced optical absorption. - Phys.Rev., 1965, v.139, N^o 4A, p.1234-1239.

- I00. Hochstrasser G., Antonini J.P. Surface studies of pristine silica surfaces. I. ESR studies of E' dangling bonds and of CO₂ absorbed radicals. - Surface Science, 1972, v.32, p.644-664.
- I01. Silsbee R.H. Electron spin resonance in neutron-irradiated quartz. - J.of Appl.Phys., 1961, v.32, N° 8, p.1459-1462.
- I02. Feigl F.J., Anderson J.H. Defects in crystalline quartz: electron paramagnetic resonance of E' vacancy centers associated with germanium impurities. - J.of Phys.Chem.Solids, 1970, v.31, N° 4, p. 575-596.
- I03. Weeks R.A. Paramagnetic spectra of E₂' centers in crystalline quartz. - Phys.Rev., 1963, v.130, N° 2, p.570-576.
- I04. Feigl F.J., Fowler W.B., Yip K.L. Oxygen vacancy model for E₁' center in SiO₂. - Solid State Comm., 1974, v.14, N° 3, p.225-229.
- I05. Yip K.L., Fowler W.B. Electronic structure of E₁' centers in SiO₂. - Phys.Rev.B, 1975, v.11, N° 6, p.2327-2338.
- I06. Сидянь А.Р., Шендрик А.В., Юдин Д.М. Новые данные о парамагнитных радикалах в системе SiO₂. - В сб.: Физика и химия стеклообразующих систем, Рига, 1974, вып.2, с.34-51.
- I07. Петровский Г.Т., Юдин Д.М. Развитие работ по ЭПР-спектроскопии стекол. - Тезисы докл. VI Всесоюзного сов.по стеклообразному состоянию, Ленинград 1975, с.97-99.

- IO8. Shendrik A.V., Yudin D.M. A new concept of the model for the paramagnetic E'-centre in the SiO_{2-x} system. - *phys.stat.sol.(b)*, 1978, v.85, p.343-349.
- IO9. Шендрик А.В., Юдин Д.М. О новой модели парамагнитного E'-центра в системе SiO_{2-x} - В сб.: Физика и химия стеклообразующих систем, Рига, 1977, вып.5, с.106-121.
- II0. Амосов А.В., Петровский Г.Т., Юдин Д.М. Природа центров захвата в кварцевых стеклах. - Докл.АН СССР. 1969, т.188, с.1020-1022.
- III. Griscom D.L., Friebele E.J., Sigel G.H., Jr. Observation and analysis of the primary ^{29}Si hyperfine structure of the E' center in non-crystalline SiO_2 . - *Solid State Comm.* 1974, v.15, N^o 3, p.479-483.
- II2. Hartwig C.M. The radiation-induced formation of hydrogen and deuterium compounds in silica as observed by Raman scattering. - *J.of Chem.Phys.*, 1977, v.66, N^o 1, p.227-238.
- II3. Chakraborty D., Lehman G. On the structures and orientations of hydrogen defects in natural and synthetic quartz crystals. - *phys.stat.sol.(a)*, 1976, v.34, p.467-474.
- II4. Friebele E.J., Ginther R.J., Sigel G.H., Jr. Radiation protection of fiber optic materials: Effects of oxidation and reduction. - *Appl.Phys.Lett.*, 1974, v.24, N^o 9, p.412-414.
- II5. Sigel G.H., Jr, Friebele E.J., Ginther R.J., Griscom D.L. Effects of stoichiometry on the radiation

- response of SiO_2 . - IEEE Trans.on Nucl.Sci., 1974, v.21, N° 6, p.56-61.
- II6. Амосов А.В., Халилов В.Х., Хотимченко В.С., Гладкий А.А., Реброва К.П. Природа центров собственной люминесценции в кварцевых стеклах. - Ж.прикл.спектроск., 1976, т.25, № 5, с.817-822.
- II7. Marquardt C.L., Sigel G.H., Jr. Radiation induced defect centers in thermally grown oxide films. - IEEE Trans.on Nucl.Sci., 1975, v.22, N° 6, p.2234-2239.
- II8. Raider S.I., Flitsch R. X-ray photoelectron spectroscopy of SiO_2 -Si interfacial regions. - Ref.24, p.384-388.
- II9. Griscom D.L., Sigel G.H., Jr., Friebele E.J. Defect centers in pure fused silica. - Proc.IIth Intern. Congress on Glass, Prague 1977, v.I, p.3-12.
- II0. Hetherington G., Jack K.H., Ramsay M.W. The high-temperature electrolysis of vitreous silica. I. Oxidation, ultra-violet induced fluorescence and irradiation colour. - Phys.and Chem.of Glasses, 1965, v.6, N° 1, p.6-15.
- II1. Turner W.H., Lee H.A. Absorption luminescence and excitation spectra of "reduced" fused silica. - J. Chem.Phys., 1965, v.43, N° 4, p.1428-1429.
- II2. Cohen A.J. Neutron specific colour center in fused silica and an impurity band of identical wavelength. - Phys.Rev., 1957, v.105, N° 4, p.1151-1155.

- I23. Arnold G.W. Ion-implantation effects in noncrystalline SiO_2 . - IEEE Trans.on Nucl.Sci., 1973, v.20, N° 6, p.220-223.
- I24. Arnold G.W. Vibrational and electronic spectroscopy of ion-implantation-induced defects in fused silica and crystalline quartz. - Ref.24, p.278-283.
- I25. Трухин А.Н., Силинь А.Р., Ланда Л.М., Витол И.К., Закис Д.Р., Зирап В.Э. Исследования люминесценции кварца. - Изв.АН СССР, сер.физ., 1969, т.33, № 5, с.911-915.
- I26. Трухин А.Н., Боганов А.Г., Праулинън А.М. К вопросу о природе центров люминесценции (396 и 280 нм) в кварцевом стекле. - Физ.и хим.Стекла, 1979, т.5, № 3, с.346-353.
- I27. Усманова С.Х., Амосов А.В., Вахидов Ш.А., Санаев Б., Един Д.М. Исследование влияния нейтронного облучения на спектральные характеристики кварцевых стекол. - Физ.и хим.стекла, 1975, т.1, № 1, с.19-22.
- I28. Санаев Б., Икрамов Г.И., Усманова С.Х., Блинкова Г.Б., Корнунова Г.Д., Исаев И.Х. О природе люминесценции облученных нейтронами кварцевых стекол. - Физ.и хим.стекла, 1977, т.3, № 4, с.376-379.
- I29. Jones C.E., Embree D. Correlations of the 4.77-4.28 eV luminescence band in silicon dioxide with the oxygen vacancy. - J.of Appl.Phys., 1976, v.47, N°12, p.5365-5371.
- I30. Mitchell J.P., Denure D.G. A study of SiO layers on Si using cathodoluminescence spectra. - Solid State Electronics, 1973, v.16, p.825-839.

- I31. Jones C.E., Embree D. Cathodoluminescence studies of SiO_2 - Na, Cl, Ge, Cu, Au and oxygen vacancy results. - Ref.24, p.289-293.
- I32. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах, т.2. М., "Мир", 1978, 357 с.
- I33. Nelson C.M., Weeks R.A. Vacuum-ultraviolet absorption studies of irradiated silica and quartz. - J. of Appl.Phys., 1961, v.32, N^o 5, p.883-886.
- I34. Friebele E.J., Griscom D.L., Stapelbroek M., Weeks R.A. Fundamental defect centers in glass: The peroxy radical in irradiated, high-purity fused silica. - Phys.Rev.Lett., 1979, v.42, N^o 20, p.1346-1349.
- I35. Stapelbroek M., Griscom D.L., Friebele E.J., Sigel G.H., Jr. Oxygen-associated trapped-hole centers in high-purity fused silicas. - J.of Non-crystalline Solids, 1979, v.32, N^o 1-3, p.313-326.
- I36. Вихрев Б.И., Герасименко Н.Н., Лебедев Г.П. Исследование радиационных структурных нарушений в пленках SiO_2 методом ЭПР. - Микроэлектроника, 1977, т.6, № 1, с.71-74.
- I37. Амосов А.В., Вассерман И.М., Гладкий А.А., Прянишников В.П., Юдин Д.М. Парамагнитные центры в стеклообразном кремнеземе. - Журн.прикл.спектроск., 1970, т.13, № 1, с.142-148.
- I38. Толькин В.А., Сидоров Т.А., Янчевская Е.А. Отклонение от стехиометрии и междоузельные парамагнитные ионы O_2^- в кварцевом стекле. - Изв.АН СССР, неорг. материалы, 1973, т.9, № 3, с.466-469.

- I39. Ebert I. On the interpretation of an ESR spectrum of γ -irradiated silicate glasses. - *phys.stat.sol.* (b), 1973, v.60, p.KI03-KI04.
- I40. Haberlandt H., Weckner H.J., Gobsch G., Reinhold J. The g-tensor of the interstitial oxygen and the broken Si-O bond in silicon dioxide - a MO model calculation. - *phys.stat.sol.*(b), 1979, v.93, p.K71-K75.
- I41. Cherenda N.G., Yudin D.M. The role of a double oxygenous bridge in radiation-induced centre formations in glasses from EPR data. - *phys.stat.sol.* (b), 1975, v.67, p.255-261.
- I42. Сидоров Т.А., Толькин В.А. К вопросу о природе дырочных центров в облученных щелочно-силикатных стеклах. - *Докл.АН СССР*, 1967, т.175, № 4, с.872-874.
- I43. Сидоров Т.А., Толькин В.А. Исследование радиационных центров в кварцевом стекле методом ЭПР. - *Изв. АН СССР, неорг.материалы*, 1969, т.5, № 1, с.58-62.
- I44. Замотринская Е.А., Торгашинова Л.А., Ануфриенко В.Ф. О природе "дырочных" центров в облученных щелочносиликатных стеклах. - *Изв.АН СССР, неорг.материалы*, 1972, т.8, № 6, с.II36-II40.
- I45. Bishay A. Radiation induced color centers in multicomponent glasses. - *J.Non-Crystalline Solids*, 1970, v.3, № 1, p.54-II4.
- I46. Griscom D.L. Defects in amorphous insulators. - *J.Non-Crystalline Solids*, 1978, v.31, p.241-266.

- I47. Петровский Г.Т., Один Д.М. ЭПР спектроскопия оптических стекол. В кн.: Парамагнитный резонанс. Всесоюзная юбилейная конференция, Казань, 1971, ч.1, с.152-155.
- I48. Stapelbroek M., Griscom D.L. Oxygen-associated trapped hole centers in high-purity fused silica. - Ref.24, p.263-267.
- I49. Cherenda N.G., Yudin D.M. Additives and cage effect in glasses. - phys.stat.sol.(b), 1976, v.77, p.K27-K30.
- I50. Мазурин О.В., Стрельщина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник, т.1. Л., "Наука", 1973, 530 с.
- I51. Боганов А.Г., Дианов Е.М., Корниенко Л.С., Никитин Е.П., Руденко В.С., Рыбалтовский А.О., Чернов П.В. Безгидроксильное кварцевое стекло для волоконных световодов с малыми потерями и его сравнительные радиационно-оптические свойства. - Квантовая электроника, 1977, т.4, № 5, с.996-1003.
- I52. Vitko J., Jr. ESR studies of hydrogen hyperfine spectra in irradiated vitreous silica. - J.Appl. Phys., 1978, v.49, № 11, p.5530-5535.
- I53. Каталог фирмы "Corning Glass Works" (США). Corning High Temperature Optical Glasses, Fused Silica № 7940, 1971.
- I54. Staats P.A., Kopp O.C. Studies on the origin of the 3400 cm^{-1} region infrared bands of synthetic and

- natural alpha-quartz. - J.Phys.Chem.Sol., 1974, v.35, N^o 9, p.1029-1033.
- I55. Davis C.C. , King T.A. Single photon counting pile-up corrections for time-varying light sources. - Rev.Sci.Instr., 1970, v.41, N^o 3, p.407-408.
- I56. Brower K.L., Vitko J., Jr. Comment on "A new concept of the model for the paramagnetic E'-centre in the SiO_{2-x} system. - phys.stat.sol.(b), 1979, v.95, p.KI41-KI44.
- I57. Shendrik A.V., Yudin D.M. Reply to comment on "A new concept of the model for the paramagnetic E'-centre in the SiO_{2-x} system. - phys.stat.sol.(b), 1979, v.95, p.KI45-KI46.
- I58. Силинь А.Р., Скуя Л.Н., Лапенас А.А. Влияние нейтронного облучения на люминесценцию стеклообразного кремнезема. - Тезисы IV Всесоюзн.симп.по оптическим и спектральным свойствам стекол, Рига, 1977, с.8-9.
- I59. Skuja L.N., Silin A.R. Optical properties and energetic structure of non-bridging oxygen centers in vitreous SiO₂. - phys.stat.sol.(a), 1979, v.56, N^o 1, p.K11-K13.
- I60. Skuja L.N., Silin A.R., Mareš J. Decay time and polarization properties of luminescence centers in vitreous silica. - phys.stat.sol.(a), 1978, v.50, p.KI49-KI52.
- I61. Gee C.M., Kastner M. Intrinsic defect photoluminescence in amorphous SiO₂. - Phys.Rev.Letters, 1979, 1979, v.42, N^o 26, p.I765-I769.

- I62. Ребане Л.А. Вибронные спектры молекулярных примесных центров в щелочногалогенидных кристаллах и локальная динамика решетки. - В кн.: Физика примесных центров в кристаллах, под ред. Г.Завт. Таллин, 1972, с.353-381.
- I63. Laughlin R.B., Joannopoulos J.D. Phonons in amorphous silica. - Phys.Rev.B, 1977, v.16, N° 6, p.2942-2952.
- I64. Primak W., Uphaus R.A. Fast neutron induced luminescence in vitreous silica and quartz. - J.Chem. Phys., 1958, v.29, N° 4, p.972-974.
- I65. Kersten R.T., Boroffka H. Ion implantation into fused quartz for integrated optical circuits. - Optics Communications, 1976, v.17, N° 1, p.119-123.
- I66. Герасименко Н.Н., Нестеров А.А., Смирнов Л.С. Католюминесценция пленок SiO_2 , облученных ионами бора и фосфора. - Микроэлектроника, 1975, т.4, № 1, с.92-93.
- I67. Kaiser P. Drawing induced coloration in vitreous silica fibers. - J.Opt.Soc.Amer., 1974, v.64, N° 4, p.475-481.
- I68. Проспект фирмы "Спектра-физикс" (США). Spectra Physics high power ion lasers. 1978, p.14.
- I69. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах, т.1. М., "Мир", 1978, 569 с.
- I70. Амосов А.В., Петровский Г.Т., Юдин Д.М. Парамагнитные центры захвата в кварцевых стеклах. - В кн.: Стеклообразное состояние. Л., 1971, с.209-212.

- I71. Lee R.W. On the role of hydroxyl in the diffusion of hydrogen in fused silica. - *Phys.Chem.Glasses*, 1964, v.5, N° 2, p.35-43.
- I72. Hartwig C.M., Rahn L.A. Bound hydroxyl in vitreous silica. - *J.of Chem. Phys.*, 1977, v.67, N° 9, p. 4260-4261.
- I73. Walrafen G.E., Samanta S.R. Infrared absorbance spectra and interactions involving OH groups in fused silica. - *J.Chem. Phys.*, 1978, v.69, N° 1, p.493-495.
- I74. Van-der-Steen G.H.A.M., Van-den-Boom H. Raman spectroscopic study of hydrogen-containing vitreous silica. - *J.of Non-Crystalline Solids*, 1977, v.23, N° 2, p.279-287.
- I75. Shendrik A., Silin A., Skuja L., Trukhin A., Zakis J. Intrinsic defects in fused silica. - *Proc.XIth Internat.Congress on Glass, Prague 1977*, v.I, p.13-21.
- I76. Силинь А.Р., Скуя Л.Н., Шендрик А.В. Радиационные собственные дефекты в стеклообразном кремнеземе. Немостиковый кислород. - *Физ.и хим.стекла*, 1978, т.4, № 4, с.405-410.
- I77. Durani S.A., Groom P.J., Khazal K., McKeever S. The dependence of the thermoluminescence sensitivity upon the temperature of irradiation in quartz. - *J.Phys.D: Appl.Phys.*, 1977, v.10, N° 10, p.1351-1362.

- I78. Корниенко Л.С., Рыбалтовский А.О., Чернов П.В.
Электронный парамагнитный резонанс и термолуминесценция гамма-облученного кварцевого стекла, полученного методом парофазного синтеза. - Физ. и хим. стекла, 1976, т.2, № 5, с.396-399.
- I79. Perlson B.D., Weil J.A. Atomic hydrogen in alpha-quartz. - J.of Magn.Resonance, 1974, v.I5, p.594-595.
- I80. Kurz G. OH^- dissociation and U_2 decomposition in hydroxide-doped KCl and KBr crystals. - phys.stat. sol., 1969, v.31, p.93-106.
- I81. Weinberg Z.A., Young D.R., DiMaria D.J., Rubloff G.W. Exciton or hydrogen diffusion in SiO_2 ? - J. of Appl.Phys., 1979, v.50, N° 9, p.5757-5761.
- I82. Скуя Л.Н., Силинь А.Р. Радиационные процессы в стеклообразном SiO_2 , содержащем гидроксил. - Тезисы IV Всесоюзн.совещ.по радиационной физ. и хим. ионных кристаллов, 1978, Рига, с.331-332.
- I83. Силинь А.Р., Скуя Л.Н. Влияние гидроксила на генерацию радиационных дефектов в стеклообразном SiO_2 . - Тезисы Всесоюзн.семинара по радиационным явлениям в широкозонных оптических материалах, 1979 г., Самарканд, с.56-57.
- I84. Shelby J.E. Helium migration in natural and synthetic vitreous silica. - J.Amer.Cer.Soc., 1972, v.55, N° 2, p.61-64.

185. Шендрик А.В. Исследование процессов разрушения ультрафиолетом радиационных парамагнитных центров в кварцевых стеклах. - см./183/, стр.57-59.
186. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М., "Наука", 1978, 383 с., с.47.
187. Кюри Д. Люминесценция кристаллов. М., 1961, ИЛ, 199 с.
188. Лоудон Р. Квантовая теория света. - М., "Мир", 1976, 488 с.
189. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., "Химия", 1976, 349 с.
190. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М., 1959, 288 с.
191. Мейстер Т.Г. Электронные спектры многоатомных молекул. Изд. Ленинградского ГУ, 1969, 206 с.
192. Mackey J.H., Smith H.L., Halperin A. Optical studies in X-irradiated high purity sodium silicate glasses. - J.Phys.Chem.Solids, 1966, v.27, p.1759-72.
193. SilinšA., Skuja L., Ziemelis U. Elektronu un sauru-
mu procesi augstas tīrības sintētiskos SiO₂ stiklos. -
В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем, Рига,
1979, с.II-19.
194. Бреховских С.М., Толькин В.А., Мамедов Э.К. Воздействие высокодозных гамма- и реакторного излучений на силикатные стекла и нарушение первой координационной сферы иона-стеклообразователя. - Физ.и хим. стекла, 1978, т.4, № 4, с.443-449.

- I95. Lange S.R., Turner W.H. Rapid transmission loss in vacuum ultraviolet irradiated Suprasil W. - Appl. Optics, 1973, v.I2, N^o 8, p.I733.
- I96. Babcock C.L. Silicate glass technology methods. Wiley 1977, New York, 326 p.
- I97. Mattern P.L., Watkins L.M., Skoog C.D., Brandon J.R., Barsis E.H. The effects of radiation on the absorption and luminescence of fiber optic waveguides and materials. - IEEE Trans.on Nucl.Sci., 1974, v.2I, N^o 6, p.8I-95.
- I98. Evans B.D., Sigel G.H., Jr. Permanent and transient radiation induced losses in optical fibers. - IEEE Trans.on Nucl.Sci., 1974, v.2I, N^o 6, p.II3-II8.
- I99. Mott N.P. Electrons in Glass. - Contemp.Phys., 1977, v.I8, N^o 3, p.225-245.