

УДК 666.192 : 535.34 : 535.37

© 1990

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТНОГО ЭФФЕКТА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕНТРА НЕМОСТИКОВОГО КИСЛОРОДА В СТЕКЛООБРАЗНОМ ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ

А. Л. Дийков, В. А. Машков

На основе предложенной модели вибронных термов различных зарядовых состояний немоستيкового атома кислорода в стеклообразном диоксиде кремния с учетом частотного эффекта исследована природа существенных различий в ширинах полос поглощения и фотолюминесценции этого центра.

В последнее время возрос интерес к изучению оптических свойств локальных центров в плавленом кварце и силикатных стеклах [1]. Это связано с разработкой новых представлений о глубоких дефектах на основе концепции Андерсона об отрицательной корреляционной энергии [2, 3] и обобщения этой концепции на случай зависящей от поля локальной отрицательной корреляционной энергии [4]. Корреляционная энергия определяет энергетическую структуру дефекта и, следовательно, значения вероятностей реакций его однократной и двукратной перезарядки (см., например, [5]). Поэтому основной вопрос заключается в определении знака корреляционной энергии на реальных структурных дефектах в диоксиде кремния или, другими словами, в выяснении возможности эффективного притяжения между электронами за счет биполяронных эффектов, как это предполагалось в работе [3]. Модификация подхода [3], известная под названием «пар с переменной валентностью» и основанная на квантовохимических соображениях, применялась для интерпретации экспериментальных данных по физике дефектов в стеклах в ряде работ [6-8].

Целью настоящей работы являлось исследование оптических свойств важного собственного дефекта в стеклообразном диоксиде кремния — центра немоستيкового атома кислорода — при учете частотного эффекта (различия частот локальных фононов в основном и возбужденном состояниях) в вибронной системе данного глубокого центра и отрицательной корреляционной энергии для стабилизированного дефекта как следствия отсутствия парамагнетизма в основном состоянии.

Экспериментальные исследования стеклообразного SiO_2 показали [1], что характерной особенностью центра немоستيкового кислорода является красная линия фотолюминесценции с максимумом 1.9 эВ, возбуждаемая в полосах поглощения этого центра при 2.0 и 4.75 эВ. При изменении температуры от 80 до 300 К наблюдаются смещение максимума полосы от 1.89 до 1.91 эВ и отсутствие каких-либо видимых изменений формы линий поглощения. При повышении температуры от 100 до 300 К имеет место заметное уменьшение интенсивности фотолюминесценции. Измерения, проведенные с целью обнаружения сигналов ЭПР [9], не позволяют сделать однозначного вывода о парамагнетизме данного центра. Это, по-видимому, связано с тем, что существуют два различных центра немоستيкового кислорода в SiO_2 : поверхностный, который может проявляться в ЭПР, и объемный (непарамагнитный). Кроме того, особенностью оптических спектров центра немоستيкового кислорода является аномально узкая

линия фотолюминесценции (ширина 0.17 эВ) при достаточно больших ширинах полос поглощения (0.44 и 1.05 эВ для линий 2.0 и 4.75 эВ соответственно); в этих условиях простая одноосцилляторная модель вибронных термов становится неадекватной [10].

Для описания указанных особенностей центра нестикового кислорода в SiO_2 в настоящей работе использована модель двухэлектронных адиабатических потенциалов различных зарядовых состояний дефекта, основанная на концепции отрицательной корреляционной энергии (рис. 1). Мы предполагали, что основным состоянием кислородных центров в стекле является отрицательно заряженное состояние O_1^- ; орбиталь стабилизированного дефекта заполнена двумя электронами, которые притягиваются друг к другу за счет биполярного эффекта. В зависимости от конфигурационной координаты Q центра двухэлектронный вибронный терм данного состояния является двухъямным (рис. 1). Двухэлектронные термы возбужденных состояний: парамагнитного O_1^0 , из которого при захвате электрона происходит переход, соответствующий красной полосе рекомбинационной фотолюминесценции, и пустого O_1^+ , которое определяет температурную зависимость фотолюминесценции, описываются (без учета ангар-

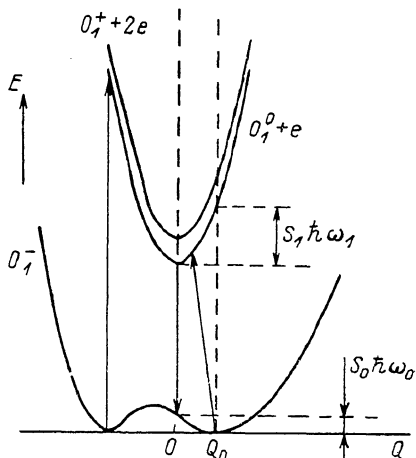


Рис. 1. Схема двухэлектронных адиабатических потенциалов различных зарядовых состояний центра нестикового кислорода в стеклообразном SiO_2 .

O_1^- — двухъямный терм основного отрицательно заряженного состояния ($S_0=1$, $\hbar\omega_0=0.07$ эВ), (O_1^0+e) — парамагнитное состояние дефекта ($S_1=2$, $\hbar\omega_1=0.12$ эВ), (O_1^++2e) — термически ионизованное состояние дефекта.

монизма) простыми парабололами, которым соответствует одинаковая энергия локального фонона 0.12 эВ. Геометрия центра до сих пор достоверно не установлена. По нашему мнению, реальные смещения по координате Q происходят по линии, соединяющей данный нестиковый атом кислорода с ближайшими соседями — атомом кремния и мостиковым атомом кислорода. Частотный эффект, т. е. изменение энергии локальных фононов, относится к переходу из основного (O_1^-) в возбужденное (O_1^0) состояние, причем энергии фононов двухъямного терма O_1^- равны 0.07 и 0.12 эВ (данная оценка хорошо согласуется с экспериментальными исследованиями механолюминесценции кварцевого стекла [11]). Различие частот фононов в двухъямном потенциале терма O_1^- (рис. 1) вызвано следующими причинами: 1) асимметрией ближайшего окружения нестикового кислорода из-за стекольного беспорядка (сильные электрические и деформационные поля в области дефекта); 2) переход от одноямого к (асимметричному) двухъямному потенциалу всегда сопровождается размягчением колебательных частот (это относится к эффекту Яна—Теллера и к механизму критических потенциалов Карпова—Клингера).

Используя выражения для функции формы линии (ФФЛ) в присутствии частотного эффекта [10], в рамках предложенной модели двухэлектронных вибронных термов центра нестикового кислорода мы провели расчет поглощения и фотолюминесценции для переходов 2.0 и 1.9 эВ соответственно.

ФФЛ в случае поглощения имеет вид

$$I_a(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} K_n \delta(\omega - n\omega_1), \quad (1)$$

$$K_n = \frac{1}{2^{n-1} n!} (1 - \gamma^2)^{1/2} \exp(-(1 + \gamma) S_1) \gamma^n H_n^2((S_1/2\gamma)^{1/2} (1 + \gamma)).$$

$$\gamma = (\omega_0 - \omega_1)/(\omega_0 + \omega_1),$$

где ω_0, ω_1 — частоты локальных фононов в состояниях O_1^- и O_1^0 соответственно ($\hbar\omega_0 = 0.07$ эВ, $\hbar\omega_1 = 0.12$ эВ); $S_1 = 2$ — константа тепловыделения (рис. 1); γ — частотный фактор; $H_n(x)$ — полином Эрмита.

Для ФФЛ в случае испускания имеем

$$I_s(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{K}_n \delta(\omega + n\omega_0), \quad (2)$$

где \tilde{K}_n отличается от K_n заменой величин γ и S_1 на $(-\gamma)$ и $S_0 = S_1\omega_0/\omega_1$ соответственно. Приведенные соотношения ограничены квантовым случаем жестких вибронных термов или пределом низких температур ($\hbar\omega_1, \hbar\omega_0 \gg k_B T$). Дальнейшее уточнение при $T \neq 0$ можно получить, воспользовавшись рекуррентными соотношениями, аналогичными предложенным в работе [12]

$$L_{n,m} = S_0 \frac{(1-\gamma)}{n^{1/2}} L_{n-1,m} + (1-\gamma^2) \left(\frac{m}{n}\right)^{1/2} L_{n-1,m-1} + \gamma \left(\frac{n}{n-1}\right)^{1/2} L_{n-2,m},$$

$$L_{n,m} = -S_1 \frac{(1+\gamma)}{m^{1/2}} L_{n,m-1} + (1-\gamma^2) \left(\frac{n}{m}\right)^{1/2} L_{n-1,m-1} - \gamma \left(\frac{m-1}{m}\right)^{1/2} L_{n,m-2}, \quad (3)$$

где $L_{n,m} = \int \Phi_n \Phi_m dQ$ — осцилляторное перекрытие, вычисленное на волновых функциях Φ_n и Φ_m основного и возбужденного состояний.

При использовании модели (рис. 1) удалось достигнуть хорошего согласия между наблюдаемыми и расчетными величинами энергий оптических переходов, с одной стороны, и соответствующими ширинами линий этих переходов — с другой стороны (рис. 2). Значения величин оптических переходов в основном определяются константами тепловыделения S_1 и S_0 возбужденного и основного термов, в то время как отношение ширин пропорционально величине частотного эффекта $(\omega_1/\omega_0)^{3/2}$, что непосредственно следует из полуклассической оценки

$$\Gamma_i \approx \alpha_{i-1}/2 [(Q_0 + \delta Q_i)^2 - (Q_0 - \delta Q_i)^2] = \alpha_{i-1} Q_0 \delta Q_i, \quad (4)$$

где $i=0, 1$; Γ_0 и Γ_1 — ширины полос поглощения и фотолюминесценции; Q_0 — поляронный сдвиг при однократной перезарядке дефекта; α_0, α_1 — упругие константы в основном и возбужденном состояниях с учетом частотного эффекта; $\delta Q_0, \delta Q_1$ — соответствующие амплитуды нулевых колебаний. Сравнительно большая ширина полосы поглощения 2.0 эВ при малой ширине полосы фотолюминесценции и небольшом стоксовом сдвиге (порядка 0.1 эВ) является следствием частотного эффекта [10]: переход из менее локализованного колебательного состояния приводит к уширению ФФЛ, в то время как обратный переход — к сужению ФФЛ. Кроме того, наиболее вероятному оптическому переходу соответствует не вертикальный переход, а переход со смещением ядра [10], что приводит к смещению максимума поглощения в красную сторону. Следует отметить, что расчетные значения положения и ширины полосы поглощения 4.75 эВ, следующие из модели, удовлетворительно согласуются с данными измерений [1]. Мы предполагаем, что двухъямный характер основного состояния рассматриваемого дефекта связан с псевдоэффектом Яна—Теллера в системе с синглет-синглетным переходом [13, 14]. В результате барьер между двумя потенциальными ямами основного терма, который в гармоническом приближении имеет величину порядка 0.4 эВ, существенно понижается (рис. 1) и может легко преодолеваться при термической активации. Поэтому равновесные заселенности обеих ям основного состояния одинаковы в области температур от азотной и выше. В настоящее время отсутствует экспериментальная информация о возможном возбужденном ян-теллеров-

ском терме для зарядового состояния O_1^- . При других механизмах возникновения двухъямности такой терм вообще не возникает, поэтому на рис. 1 он не изображен.

Парамагнитным состоянием в данной модели является состояние O_1^0 ; из этого же состояния при захвате электрона происходит оптический переход, соответствующий красной полосе рекомбинационной фотолюминесценции в стеклообразном диоксиде кремния. Существенной особенностью предложенной схемы двухэлектронных адиабатических термов является возможность термической ионизации состояния O_1^0 , энергия активации которой определяет температурную зависимость фотолюминесценции

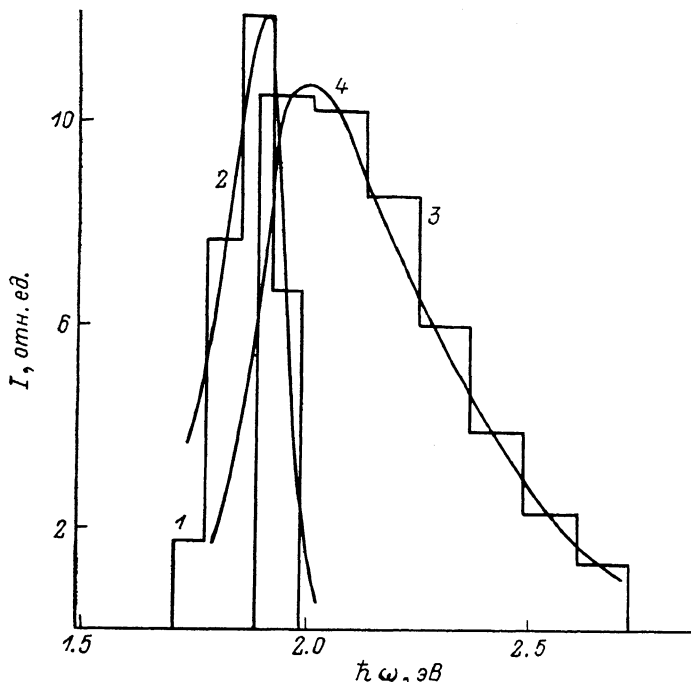


Рис. 2. Оптические спектры фотолюминесценции (1, 2) и поглощения (3, 4) центров немостикового кислорода в стеклообразном SiO_2 .

Гистограммы 1, 3 — расчетные зависимости на основе модели (рис. 1); кривые 2, 4 — эксперимент [1]. Следствия сильного частотного эффекта ($\gamma = -0.3$): малый Stokes сдвиг 0.1 эВ и смещение максимума поглощения в красную сторону.

в области 1.9 эВ [1]. Параметры модели, определенные из соответствия расчетных и экспериментальных спектральных зависимостей оптических свойств рассматриваемого центра (рис. 2), позволяют сделать вывод, что корреляционная энергия стабилизированного немостикового атома кислорода в диоксиде кремния весьма велика (-2 эВ) и двухэлектронное основное состояние центра является автолокализованным.

Таким образом, стабилизированные объемные центры немостикового кислорода в стеклообразном SiO_2 представляют собой систему Андерсона с отрицательной корреляционной энергией, основной вибронный терм которой является двухъямным из-за псевдоэффекта Яна—Теллера. Аномалии оптических свойств данного структурного дефекта — малый Stokes сдвиг и сравнительно узкая линия фотолюминесценции — объясняются влиянием сильного частотного эффекта, характерного для стеклообразных матриц. В рамках предложенной модели двухэлектронных вибронных термов дефекта достигнуто хорошее согласие расчетных и экспериментальных спектральных зависимостей оптического поглощения и фотолюминесценции.

Список литературы

- [1] Силинь А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига, 1985. 244 с.
- [2] Anderson P. W. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. N 15. P. 953—955.
- [3] Street R., Mott N. F. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. N 19. P. 1293—1296.
- [4] Bagraev N. T., Mashkov V. A. // Sol. St. Comm. 1988. V 65. N 10. P. 1111—1117.
- [5] Баграев Н. Т., Гусаров А. И., Машков В. А. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 4. С. 1412—1429.
- [6] Mott N. F. // J. Non-Cryst. Sol. 1980. V 40. N 1—3. P. 1—6.
- [7] Lucovsky G. // Philos. Mag. B. 1979. V. 39. N 6. P. 513—530.
- [8] Robertson J. // Phys. Chem. Glasses. 1982. V. 23. N 1. P. 1—17.
- [9] Радциг В. А., Быстриков А. В. // Физ. и хим. стекла. 1988. Т. 14. № 4. С. 501—507.
- [10] Дийков А. Л., Машков В. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 4. С. 1216—1219.
- [11] Тохметов А. Т., Веттергень В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 175—178.
- [12] Manneback C. // Physica. 1951. V. 17. N 11—12. P. 1001—1010.
- [13] Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев, 1974. 368 с.
- [14] Берсукер И. Б. Эффект Яна—Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М., 1987. 344 с.

Государственный оптический институт
им. С. И. Вавилова
Ленинград

Поступило в Редакцию
6 мая 1990 г.
В окончательной редакции
20 июля 1990 г.