

Фотоэлектронная спектроскопия E' -центров в кристаллическом и стеклообразном диоксиде кремния

© А.Ф. Зацепин, Д.Ю. Бирюков, В.С. Кортон

Уральский государственный технический университет (УПИ),

620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: zats@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 24 февраля 2005 г.

В окончательной редакции 12 мая 2005 г.)

На примере радиационных E' -центров в SiO_2 рассмотрены некоторые возможности применения эффекта нестационарной фотоэлектронной эмиссии (Optically stimulated electron emission — OSEE) для спектроскопии возбужденных состояний точечных дефектов в диэлектриках. Получены и исследованы спектральные зависимости OSEE кристалла α -кварца и кварцевого стекла, облученных электронами (10 MeV). Установлено, что в кристаллической и стеклообразной модификациях SiO_2 объемные E' -центры являются доминирующими эмиссионно-активными дефектами. В стеклообразном SiO_2 дополнительно обнаружены поверхностные $E'_s(1)$ -центры.

Предложена модель энергетической структуры E' -центров, объясняющая отсутствие люминесценции и учитывающая наличие двух каналов безызлучательной релаксации (внутрицентрового и ионизационного). В рамках предложенной модели обоснован механизм фототермического распада E' -центров, определены активационные барьеры и квантовые выходы их ионизации. Для объемных и поверхностных E' -центров в стеклообразном SiO_2 получены значения эмиссионных и спектрально-кинетических параметров, указывающих на идентичность атомных конфигураций возбужденных состояний данных дефектов.

Работа выполнена в рамках проекта INTAS (N 01-0458) при поддержке US CRDF (N REC-005, EK-005-X1).

PACS: 79.60.Bm, 71.23.-k

1. Введение

Свойства кристаллических и аморфных материалов на основе SiO_2 , применяемых в оптике, волоконной технике, микроэлектронике и других отраслях, в значительной степени обусловлены технологией получения и наличием в их структуре дефектов определенной природы [1–3]. Собственные дефекты в SiO_2 типа E' -центров играют существенную роль в процессах деградации волоконно-оптических материалов и при переходах металл–оксид–полупроводник. Генерация указанных дефектов под действием излучений также сопровождается весьма значительными изменениями структуры и функциональных свойств материалов на основе SiO_2 [4,5].

В настоящее время можно считать достаточно надежно установленными модели основного состояния E'_1 -центра в кристаллическом α -кварце и E'_2 -центра в аморфном SiO_2 [6–10]. Указанные дефекты представляют собой положительно заряженную асимметрично-релаксированную вакансию кислорода с неспаренным спином, локализованном на sp^3 -орбитали атома кремния. Наряду с вакансионными дефектами в неупорядоченной структуре аморфного SiO_2 могут существовать E' -центры типа оборванных связей. К таким дефектам относятся компоненты нарушенной кремнекислородной связи — трехкоординированные атомы кремния Si_3^0 [2]. При этом энергия поглощения внутрицентрового оптического перехода одинакова и составляет ~ 5.8 eV как в случае оборванной связи, так и в случае дефекта вакансионного типа [1–3]. Разновидностью дефектов ти-

па оборванных связей являются поверхностные E'_s -центры, обнаруженные в ультрадисперсных модификациях SiO_2 [11–13]. Указанные центры представляют собой локализованные на границе твердого тела атомы трехкоординированного кремния с неспаренным электроном. Энергия оптического поглощения поверхностных $E'_s(1)$ -центров составляет 6.3 eV, что существенно выше энергии возбуждения их объемных аналогов [11,12]. Идентифицированы также поверхностные $E'_s(2)$ -центры (энергия поглощения 6.02 eV) и $E'_s(3)$ -центры (энергия поглощения 4.7 eV), отличающиеся присутствием примесного катиона (H^+ или Me^+) в локальной структуре дефекта [12].

В литературе [3,4] обсуждается несколько схем образования E' -центров, что является причиной неоднозначной трактовки их зарядовой природы. Данные центры могут быть отнесены к дырочному типу, если считать, что их формирование осуществляется путем захвата дырки на нейтральную кислородную вакансию: $V_O^0 \rightarrow V_O^+ + e^-$. Другая схема образования предполагает захват электрона на положительно заряженную вакансию кислорода: $V_O^2 + e^- \rightarrow V_O^+$. В этом случае E' -центры следует считать электронными [14–16]. В стеклообразном SiO_2 формирование E' -центров может протекать по схеме гомолитического либо гетеролитического разрыва регулярной связи Si–O [17,18]. Возникающие посредством гетеролитического (ионного) механизма диамагнитные центры Si_3^+ при последующем захвате электрона преобразуются в парамагнитные E' -центры [18]. В пользу их электронно-донорной природы свидетельствуют данные термостимулированной электронной эмиссии SiO_2 ,

интерпретируемые в рамках модели многофононной ионизации основного состояния E' -центров [15]. Для окончательного решения данного вопроса необходимы дополнительные сведения о механизмах возбуждения-релаксации E' -центра.

Основная проблема при описании электронных свойств дефектов семейства E' -центров состоит в недостатке информации о процессах их оптического возбуждения, релаксации и распада. Нет полной ясности в описании энергетической структуры, оптических и эмиссионных характеристик, существуют противоположные точки зрения на природу оптического поглощения дефектов [1,3,19]. Одной из причин подобного положения является тот факт, что E' -центры относятся к классу нелюминесцирующих дефектов [3]. Ситуация еще более осложняется в случае поверхностных E'_s -центров, для которых обнаружение, идентификация и изучение свойств дефектов сопряжены с методическими сложностями и, как правило, ограничиваются объектами пониженной размерности [7,9]. Таким образом, несмотря на то что E' -центры относятся к наиболее изученным дефектам в диоксиде кремния, свойства возбужденных состояний даже для E'_1 -центра до сих пор не могут считаться окончательно установленными. Вместе с тем отсутствие люминесценции E' -центров требует использования для решения данного вопроса специальных экспериментальных методик, обладающих чувствительностью к электронным возбуждениям и безызлучательным процессам в тонких поверхностных слоях твердых тел.

Получение подобной информации возможно с использованием метода нестационарной фотоэлектронной эмиссии (Optically stimulated electron emission — OSEE). Применение данного метода, однако, требует обоснования ряда методических вопросов, связанных с обработкой и интерпретацией неселективных спектральных зависимостей OSEE, изложение которых приведено далее.

Основной целью настоящей работы является изучение методом OSEE свойств возбужденных состояний радиационных E' -центров, в том числе уточнение энергетической структуры данных дефектов, определение их микропараметров и природы эмиссионной активности.

2. Объекты исследования, техника эксперимента, обработка результатов измерений

2.1. Объекты исследования. Объектами исследования служили образцы кварцевого стекла КВ-1 и пластины X -среза номинально чистых кристаллов α -кварца с полированными поверхностями оптического качества. Для создания дефектных центров исследуемые образцы подвергались облучению электронами с энергией 10 MeV на микротроне М-20. Величина электронного флюенса для всех образцов составляла $\Phi = 2.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

2.2. Измерение спектров оптического поглощения и OSEE. Для идентификации радиаци-

онных центров, создаваемых в структуре исследуемых образцов, измерялись спектры оптического поглощения (optical absorption — OA), запись которых осуществлялась в диапазоне 200–600 nm на стандартном спектрофотометре Spesord-40M при комнатной температуре.

Измерение спектров OSEE производилось в диапазоне длин волн 200–600 nm. В качестве источника УФ-излучения использовалась дейтериевая лампа ДДС-400, из спектра которой монохроматором ДМР-4 выделялись потоки квантов требуемой энергии. Измерение OSEE осуществлялось с использованием вторично-электронного умножителя ВЭУ-6 в вакууме 10^{-4} Pa. Экспериментальная установка обеспечивала возможность измерения спектральных зависимостей OSEE в интервале температур 80–750 K в условиях термостатирования и непрерывного нагрева. Спектральные зависимости OSEE, получаемые в эксперименте, нормировались на величину светового потока источника.

2.3. Обработка спектров и определение параметров OSEE. Детальное изложение методических вопросов OSEE-спектроскопии и обоснование подхода, используемого для анализа эмиссионных спектров, приведены в [20,21]. Количественный анализ спектральных зависимостей фототока в случае облученных диэлектриков существенно затруднен вследствие неселективного вида получаемых в эксперименте спектров [22]. Для выделения селективных эмиссионных полос, принадлежащих разновидностям E' -центров, и для описания фотовозбужденных состояний дефектов применялась описанная далее методика обработки спектральных кривых OSEE.

2.3.1. Выделение эмиссионного вклада точечных дефектов. Повышение информативности фотоэмиссионных измерений достигается за счет выделения эмиссионного вклада дефектных центров посредством представления спектральных кривых OSEE в виде суперпозиции дискретного набора гауссовых функций $I_1(h\nu)$, характеризующих радиационные дефекты конкретного типа [20], и неселективной составляющей $I_2(h\nu)$

$$I(h\nu) = C' [I_1(h\nu) + I_2(h\nu)]. \quad (1)$$

Здесь C' — параметр, учитывающий влияние радиационной электризации поверхностного слоя образца на выход электронов в вакуум [21]. Неселективная составляющая $I_2(h\nu)$ спектральной зависимости OSEE, обусловленная фотоионизацией хвоста зоны поверхностных состояний, хорошо описывается правилом Урбаха [23,24].

В рамках данного подхода [20,21] применение операции нормирования спектра облученного образца на спектр исходного позволило выделить селективные эмиссионные максимумы радиационно-индуцированных дефектов. В этом случае нормированная кривая представляет собой сумму гауссовых функций, параметры которых содержат информацию, необходимую для расчета спектральных характеристик наведенных облучением

точечных дефектов конкретного вида [20]:

$$h\nu_{m_i} = h\nu'_{m_i} + \frac{\Delta^2}{4E_0}, \quad (2)$$

$$S_i = S'_i \frac{I(h\nu_0)}{C'} \exp\left(\frac{h\nu'_{m_i} - h\nu_0 + \frac{\Delta^2}{8E_0}}{E_0}\right). \quad (3)$$

Здесь S'_i и $h\nu'_{m_i}$ — промежуточные значения интегральной интенсивности и положения максимума i -й спектральной полосы, определяемые из нормированного спектра путем гауссового разложения; Δ — гауссова ширина (на высоте $0.6I_{\max}$ полосы OSEE); S_i и $h\nu_{m_i}$ — соответствующие параметры исправленного спектра OSEE. Параметр C' определяется как нулевой уровень нормированных спектров. Дальнейшее преобразование нормированных кривых в соответствии с формулами (2), (3) дает спектр OSEE селективного вида, который характеризует эмиссионно-активные точечные дефекты, введенные облучением в поверхностном слое исследуемого образца, и позволяет определить число эмиссионных полос, положения их максимумов и спектральные ширины Δ .

Полагая, что на стадии оптического возбуждения дефекта реализуются внутрицентровые переходы [1,3], преобразованные указанным выше образом спектры OSEE можно рассматривать как эмиссионный аналог спектров наведенного оптического поглощения [20]. Основное отличие состоит в том, что оптические спектры характеризуют объемные дефекты типа центров окраски, а спектры OSEE дают информацию о фоточувствительных эмиссионно-активных дефектах поверхностного слоя. Указанная аналогия позволяет записать известную оптическую формулу Смакулы в форме, модифицированной для случая OSEE, что дает возможность определить концентрацию N эмиссионно-активных дефектов в поверхностном слое исследуемого материала [20]

$$N = 6.942 \cdot 10^{16} \frac{KS_{\text{OSEE}}}{f\eta h_{\text{OSEE}}}. \quad (4)$$

Здесь S_{OSEE} — интегральная интенсивность индивидуальной полосы OSEE, η — квантовый выход фотоэмиссии, f — сила осциллятора оптического перехода, h_{OSEE} — толщина эмиссионно-активного слоя образца (~ 100 nm), K — аппаратная калибровочная константа.

2.3.2. Учет нестационарности эмиссионного процесса. При фотостимуляции монохроматическим светом в максимумах эмиссионных полос кинетика затухания OSEE может быть описана экспоненциальным законом

$$I_1(t) = I_0 \exp(-t/\tau_0), \quad (5)$$

$$\tau_0 = -\frac{1}{\ln(1 - I_0/S_\infty)} \approx \frac{S_\infty}{I_0}, \quad (6)$$

где τ_0 — характерное время затухания эмиссии в e раз; I_0 — начальная интенсивность OSEE при $t = 0$; S_∞ —

площадь под кинетической кривой фотоэмиссии центров данного типа, пропорциональная их исходной концентрации. При записи спектров OSEE по точкам нестационарность процесса в режиме реального времени приводит к искажению получаемого контура спектральных полос. Поэтому возникает вопрос об оценке вклада, вносимого нестационарностью OSEE при расчете микропараметров и концентрации эмиссионно-активных дефектов [21]. Прямое измерение изотермического затухания фотоэмиссии дискретных центров осложняется также из-за неоднородного уширения и перекрытия разных полос OSEE.

Анализ кинетики OSEE центров определенного сорта становится возможным после разложения спектров на гауссовы составляющие. Здесь следует принять во внимание, что совокупность последовательно записанных спектральных кривых одного и того же образца уже содержит информацию о динамике затухания эмиссии всех регистрируемых центров. Для построения кинетической кривой затухания, описываемой выражением (5), достаточно, как минимум, двух последовательных измерений спектральной полосы OSEE при $T = \text{const}$. Кинетические зависимости при других температурах могут быть определены на основе одного спектрального измерения из условия постоянства полного интеграла S_∞ . Отсчет реального времени затухания эмиссии в максимуме полосы OSEE производится с учетом экспозиции при записи точек ее контура [20]. Полученная таким образом кинетическая кривая $I_1(t)$ позволяет определить характерное время τ_0 затухания эмиссии и пиковую интенсивность I_0 отдельной полосы OSEE с учетом нестационарности процесса. Прямая оценка значения I_0 из уравнения (5) экспериментальным путем невозможна.

Выше было показано, что в стационарном приближении для определения концентрации центров OSEE может быть использована модифицированная формула Смакулы (4). Однако в этом случае требуется знание таких характеристик центра, как сила осциллятора f и квантовый выход η OSEE. В отличие от формулы (4) кинетические зависимости $I_1(t)$ дают возможность по полному интегралу S_∞ оценить начальную концентрацию эмиссионных центров. При этом учитывается нестационарность процесса и не требуется знания микропараметров (f и η), что особенно важно в случае дефектов неизвестной природы [4].

2.3.3. Эмиссионные параметры центров. Выход ионизации центра η_I может быть определен как произведение вероятности ионизации P_I на время жизни возбужденного состояния τ

$$\eta_I(T) = P_I(T)\tau(T) = \frac{P_I(T)}{P_I(T) + P_T(T) + P_L}. \quad (7)$$

Здесь P_L и P_T — вероятности соответственно излучательной и безызлучательной релаксации. Освобождение электрона с возбужденного состояния центра рассматривается как одно из альтернативных событий, характеризующееся вероятностью P_I . Температурная зависи-

мость интегральной интенсивности определяется функциональной зависимостью $\eta_I(T)$ и может быть описана выражением [21]

$$S_{\text{OSEE}}(T) = B\eta_I(T) = B \left[1 + C_1 \exp\left(\frac{E_I}{kT}\right) + C_2 \exp\left(\frac{E_I - E_T}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (8)$$

где E_I и E_T — активационные барьеры ионизации центра и его безызлучательной (тепловой) релаксации в основное состояние, η_I — квантовый выход ионизации центра, B — константа, пропорциональная концентрации центров. Параметры $C_1 = P_L/p_0^I$ и $C_2 = p_0^T/p_0^I$ — константы, связанные с частотными факторами процессов ионизации p_0^I и тепловой релаксации p_0^T возбужденного состояния, а также с вероятностью P_L излучательного перехода.

Для нелюминесцирующих E' -центров следует принять $P_L = 0$. Подобная ситуация, как правило, характерна для нулевого либо очень малого барьера безызлучательного перехода возбужденного центра в основное состояние, когда $E_T \rightarrow 0$. С учетом $E_I \gg E_T$ выражение (8) записывается в более простой форме

$$S_{\text{OSEE}}(T) = B\eta_I(T) = B \left[1 + C_2 \exp\left(\frac{E_I}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (9)$$

Формула (9) позволяет на основе зависимости $S_{\text{OSEE}}(T)$ определить энергетический барьер E_I термической ионизации фотовозбужденного состояния дефекта. Однако эта формула не содержит параметра времени и поэтому применима только для стационарного случая либо для начальных стадий медленно затухающего эмиссионного процесса. В настоящей работе выражение (9) использовано для аппроксимации температурных зависимостей интегральной интенсивности спектральных полос $S_{\text{OSEE}}(T)$, которая рассчитывалась для начального момента времени $t = 0$ на основе кинетических кривых $I_1(t)$ через параметр I_0 .

Таким образом, выделение эмиссионного вклада точечных дефектов и учет нестационарности процесса OSEE позволяют корректно определить спектральные характеристики и концентрацию E' -центров, а также кинетическую постоянную τ_0 эмиссионного процесса, активационный барьер E_I и квантовый выход η_I ионизации фотовозбужденных состояний.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Спектры OSEE и ОА. Спектральные зависимости OSEE исходных и облученных образцов кварцевого стекла и кристаллов α -кварца приведены на рис. 1. Видно, что электронное облучение приводит к росту интенсивности OSEE, обусловленному увеличением концентрации эмиссионно-активных центров. Повторные измерения, выполненные при постоянной температуре, фиксируют частичное уменьшение интенсивности эмиссии, что отражает нестационарный характер

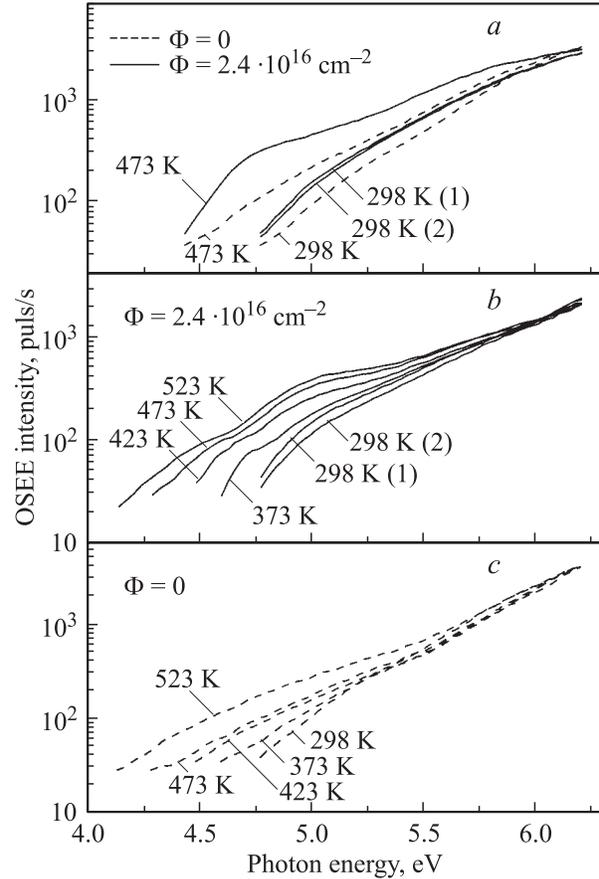


Рис. 1. Спектральные зависимости OSEE кристаллического (a) и стеклообразного (b, c) SiO_2 при различных температурах измерения до (a, c) и после (a, b) облучения электронами (10 MeV). При $T = 298$ K выполнены две последовательные записи спектров облученного SiO_2 (кривые 1, 2).

процесса OSEE. Из рис. 1 также видно, что кривые OSEE чувствительны не только к облучению, но и к температуре измерения. При нагревании красная граница OSEE смещается в спектральный диапазон низких энергий, при этом экспоненциальный наклон кривых OSEE, характеризующий урбаховским параметром E_0 , увеличивается в интервале 0.32–0.38 eV.

В результате применения процедуры обработки эмиссионных кривых (рис. 1) нами были получены спектры OSEE селективного вида с индивидуальными полосами радиационных дефектов (рис. 2) и определены их спектральные характеристики (табл. 1). В спектрах стеклообразного и кристаллического SiO_2 наблюдаются эмиссионные полосы, которые могут быть отнесены к центрам O_1^0 (4.75 eV), B_2 (5.05 eV) и E' (5.78 eV). Из рис. 2 видно, что доминирующий вклад в OSEE облученных образцов вносят E' -центры объемного типа. В случае стеклообразного SiO_2 дополнительно регистрируются поверхностные $E'_s(1)$ -центры (6.3 eV). Максимум эмиссионной полосы этих центров расположен в ВУФ-области спектра и регистрируется лишь частично (рис. 2, b, c). Поэтому параметры (положение $h\nu_m$ и

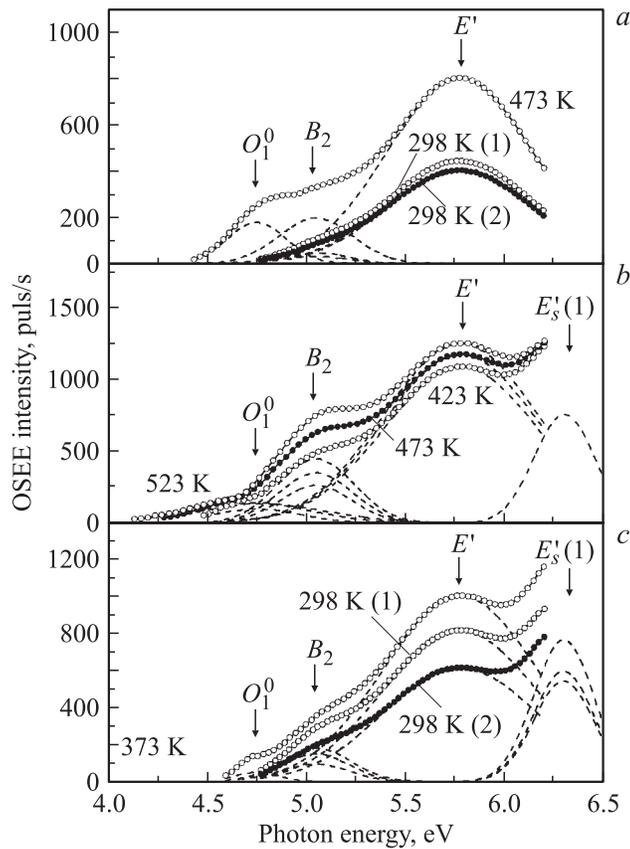


Рис. 2. Спектры OSEE радиационных центров кристаллического (a) и стеклообразного (b, c) SiO₂ при различных температурах измерения. Штриховыми линиями обозначены компоненты гауссового разложения спектральных кривых. При T = 298 K выполнены две последовательные записи спектров (кривые 1, 2).

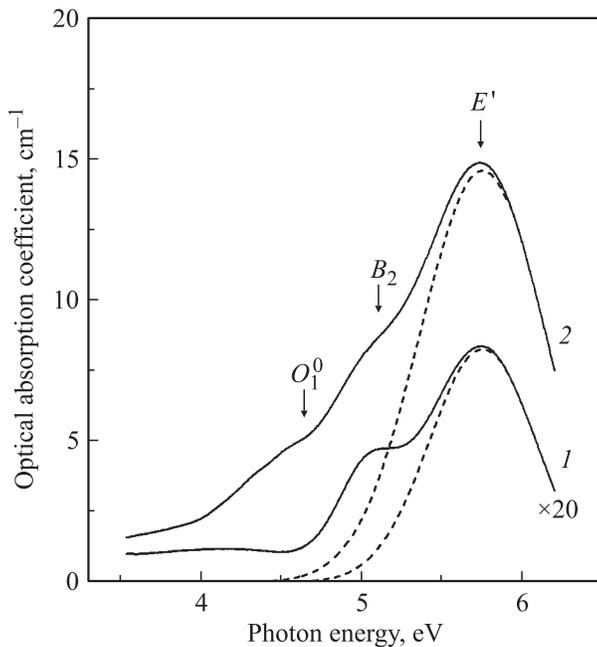


Рис. 3. Спектры наведенного OA при T = 298 K для кристаллического (1) и стеклообразного (2) SiO₂, облученных электронами ($\Phi = 2.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$).

ширина на полувысоте — FWHM) полосы E'_s(1)-центров были определены с помощью гауссовой экстраполяции длинноволнового участка. Следует также заметить, что ширина фотоэмиссионных полос объемных и поверхностных E'-центров не испытывает температурных изменений. Этот факт указывает на неоднородный характер уширения.

Измерения оптических спектров показали, что в объеме облученных образцов дефекты типа E'-центров также являются доминирующими (рис. 3). В целом наблюдается хорошее согласие между спектральными характеристиками полос OSEE и OA (табл. 1). В то же время полоса поглощения поверхностных E'_s(1)-центров в спектрах OA образцов SiO₂ не регистрируется, что вполне согласуется с нашей интерпретацией природы полосы OSEE при 6.3 eV. Данный факт означает, что поверхностные E'_s(1)-центры, локализованные в тонком слое макроскопического образца стекла SiO₂, обнаруживаются только поверхностно-чувствительным методом OSEE.

Таблица 1. Спектральные параметры эмиссионных и оптических полос E'-центров в SiO₂

Образец	Метод	E'		E' _s (1)	
		hν _m , eV	FWHM, eV	hν _m , eV	FWHM, eV
Стекло	OSEE	5.78	0.88	6.30	0.35
	OA	5.75	0.88	—	—
Кристалл	OSEE	5.78	0.85	—	—
	OA	5.75	0.76	—	—

3.2. Кинетика OSEE объемных E'-центров. Кинетические расчеты для объемных E'-центров в α-кварце и кварцевом стекле выполнены по гауссовым компонентам спектров OSEE, полученных в результате нескольких последовательных измерений при T = 298 K (рис. 2). При этом были определены необходимые для учета нестационарности пиковая I₀ и интегральная S₀ интенсивности эмиссионной полосы 5.78 eV в начальный момент времени t = 0 (рис. 4). Кинетические кривые I₁(t), характеризующие временную зависимость интенсивности фотоэмиссии объемных E'-центров в стекле SiO₂, показаны на рис. 4, a.

Результаты определения параметра τ₀ для E'-центров в стеклообразном и кристаллическом SiO₂ представлены в табл. 2. Следует обратить внимание на то, что величина кинетической постоянной τ₀ для объемных E'-центров в стеклообразном SiO₂ имеет заметно меньшее значение по сравнению с аналогичным параметром в кристалле. Это означает, что процесс фотоэмиссии электронов с объемных E'-центров в кварцевом стекле протекает более динамично, чем в кристалле α-кварца. Данная особенность может быть обусловлена более высоким квантовым выходом OSEE для E'-центров, стабилизированных в аморфной структуре кварцевого

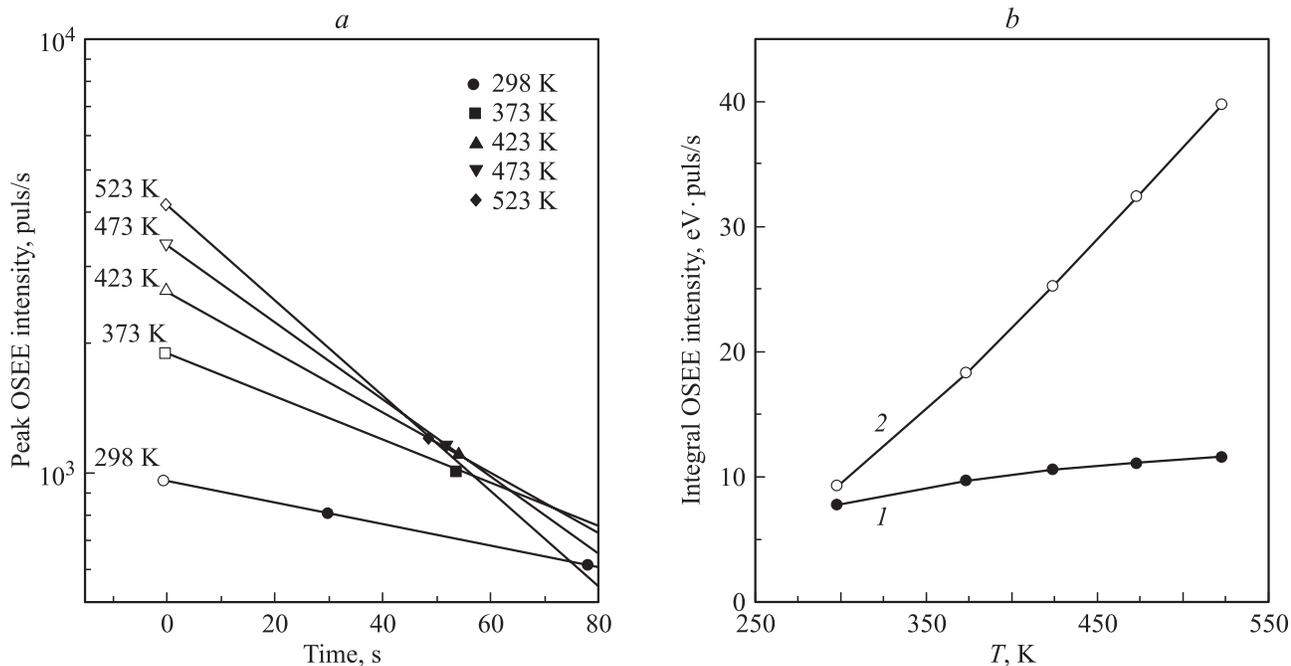


Рис. 4. Временные (а) и температурные (б) зависимости пиковой и интегральной интенсивности полосы OSEE E' -центров в облученном кварцевом стекле.

стекла. С ростом температуры характеристический параметр τ_0 уменьшается как для кристалла α -кварца, так и для стекла, что указывает на активационный характер процесса фотоэлектронной эмиссии.

Корректное определение барьеров ионизации E_I требует в соответствии с уравнением (9) приведения экспериментально полученных кривых $S_{\text{OSEE}}(T)$ к изохронному виду. Примером неизохронных зависимостей $S_{\text{OSEE}}(T)$ является кривая 1 на рис. 4, б, полученная для E' -центров в стекле SiO_2 . Для наглядности на кинетических кривых $I_1(t)$ (рис. 4, а) экспериментальные точки, соответствующие кривой 1 рис. 4, б, изображены темными символами. Кривая 2 на рис. 4, б построена с учетом эффекта нестационарности (при $t = 0$) в результате пересчета экспериментальной кривой 1 и является изохронной.

Сравнение активационных барьеров ионизации, рассчитанных в двух предельных случаях (с учетом и без учета нестационарности OSEE), показывает, что стационарное приближение дает существенно заниженные (в 2–4 раза) значения E_I (табл. 2). При этом величина активационного барьера ионизации возбужденных E' -центров в кристалле несколько превышает соответствующее значение в кварцевом стекле. Указанную особенность следует отнести к влиянию разной степени упорядочения локального атомного окружения однотипных дефектов в кристалле и стекле либо к различиям в их геометрии.

В отличие от барьеров ионизации значения концентраций эмиссионных центров, определенные с учетом и без учета нестационарности OSEE, различаются незначительно (табл. 2). В изотермических усло-

Таблица 2. Кинетические параметры OSEE и концентрация E' -центров в SiO_2

Образец	T, K	τ_0, s		E_I, eV		$N, 10^{17} \text{cm}^{-3}$	$N, 10^{11} \text{cm}^{-2}$
		E'	$E'_s(1)$	E'	$E'_s(1)$	E'	$E'_s(1)$
Кристалл	298	277.1	—	0.110	—	3.4 (3.2)	—
	473	60.7	—	(0.043)	—	—	—
Стекло	298	170.5	35.7	0.095	0.092	4.2 (3.5)	6.9 (6.7)
	373	86.2	19.2	(0.024)	—	—	—
	423	62.5	14.4	—	—	—	—
	473	48.5	11.4	—	—	—	—
	523	39.5	9.4	—	—	—	—

Примечание. В скобках указаны значения барьера E_I и концентрация центров N , определенные без учета нестационарности OSEE по формуле (4).

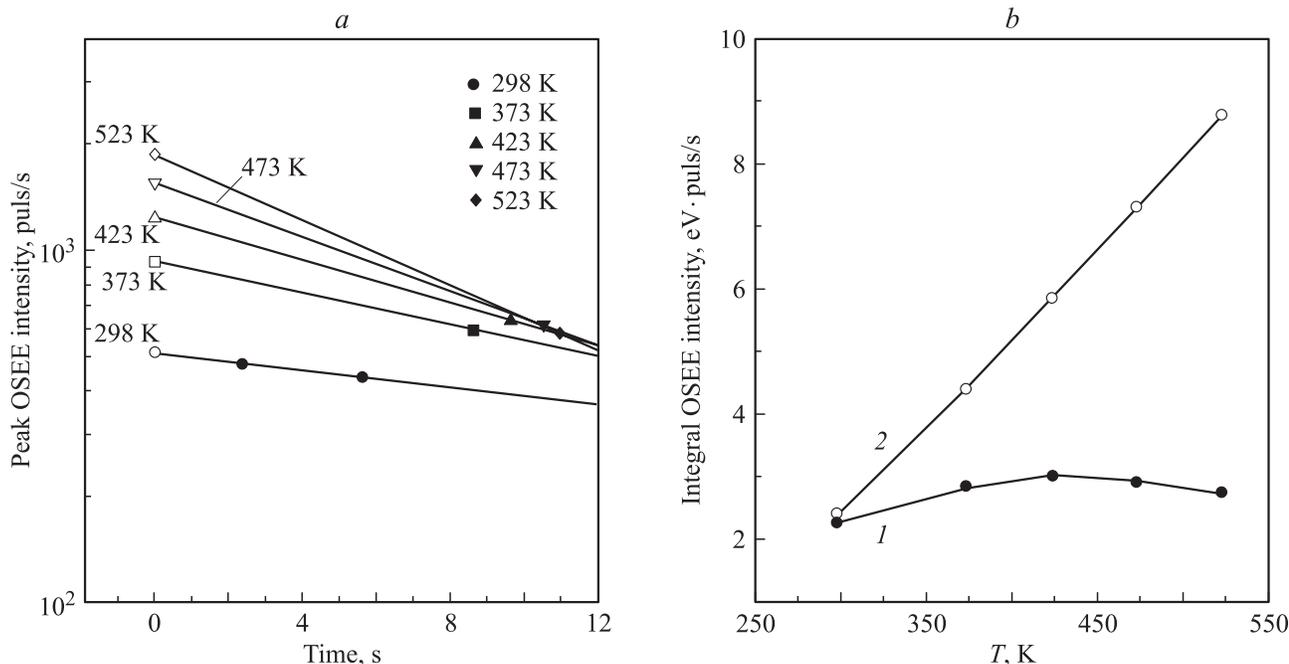


Рис. 5. Временные (а) и температурные (b) зависимости пиковой и интегральной интенсивности полосы OSEE E'_s -центров в облученном кварцевом стекле.

виях ($T = 298 \text{ K}$) величина ошибки (16% для стекла и 10% для α -кварца) находится в пределах точности формулы Смакулы, т.е. при определении концентрации эмиссионно-активных E' -центров объемного типа учет нестационарности процесса OSEE не является жестким требованием.

3.3. Кинетика OSEE поверхностных E'_s -центров. Данные расчета кинетической постоянной τ_0 для $E'_s(1)$ -центров при различных температурах и кинетические кривые OSEE в стеклообразном SiO_2 приведены в табл. 2 и на рис. 5, а. На кинетических кривых (рис. 5, а), как и в случае объемных E' -центров, изображены точки экспериментальной и изохронной температурных зависимостей интенсивности OSEE (кривые 1 и 2 на рис. 5, б). Сравнение кинетических постоянных τ_0 для поверхностных и объемных дефектов показывает, что $E'_s(1)$ -центры распадаются значительно быстрее, чем их объемные аналоги. Как уже отмечалось, причина этого может быть обусловлена существенным различием квантовых выходов OSEE для E' -центров поверхностного и объемного типов.

Аппроксимация выражением (9) экспериментальной температурной зависимости OSEE (кривая 1 на рис. 5, б) оказалась невозможной вследствие иного функционального вида последней. В то же время изохронная температурная зависимость интенсивности OSEE $E'_s(1)$ -центров (кривая 2 на рис. 5, б) описывается выражением (9) с коэффициентом корреляции 0.99. Рассчитанная по изохронной кривой величина активационного барьера ионизации поверхностных $E'_s(1)$ -центров составила $0.092 \pm 0.001 \text{ eV}$ (табл. 2), что заметно отличается от соответствующего показателя объемных E' -центров в

кристалле, но практически совпадает со значением E_I аналогичных центров в стеклообразной матрице.

Представленные в табл. 2 поверхностные концентрации $E'_s(1)$ -центров получены при пересчете в двумерных координатах их средней „объемной“ плотности в эмиссионно-активном слое кварцевого стекла. Ошибка стационарного приближения при этом не превышала 3%. Таким образом, стационарное приближение оказывается вполне приемлемым при оценке средней концентрации дефектов, тогда как для расчета активационных параметров ионизации фотовозбужденных состояний объемных и поверхностных E' -центров необходим учет нестационарности OSEE.

4. Обсуждение результатов

4.1. Энергетическая структура E' -центров. Совпадение спектральных параметров дискретных полос OA и OSEE указывает на реализацию внутрицентровых оптических переходов, имеющих место на стадии фотовозбуждения активных центров электронной эмиссии. В свою очередь это позволяет уточнить модель энергетической структуры указанных дефектов.

На рис. 6 представлена схема конфигурационных кривых E' -центра, соответствующая модели асимметрично-релаксированной вакансии кислорода (V_O^+) [6,8] и позволяющая объяснить отсутствие люминесценции с учетом параллельных каналов внутрицентральной безызлучательной релаксации и ионизации возбужденного состояния. В верхней части рис. 6 приведены атомные конфигурации дефекта V_O^+ в основном (I), возбужден-

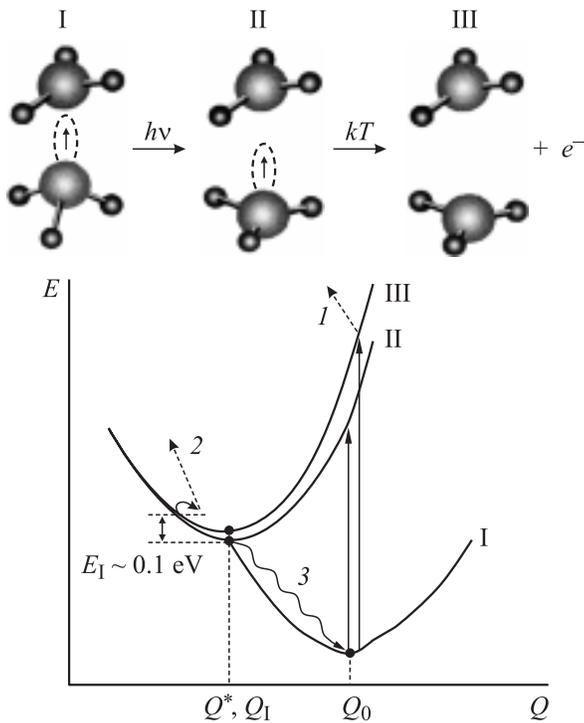


Рис. 6. Схема электронных переходов в E' -центре. I–III — основное, возбужденное и ионизованное состояния соответственно. 1 — прямая фотоионизация, 2 — фототермическая ионизация, 3 — безызлучательная релаксация.

ном (II) и ионизованном (III) состояниях. Согласно данной модели, трехкоординированный атом кремния с неспаренным спином на σ -связывающей sp^3 -гибридной орбитали связан с другим трехкоординированным атомом кремния без электрона. Последний смещен в плоскость трех атомов кислорода (конфигурация I на рис. 6) либо несколько дальше в сторону от вакантного узла с переходом в так называемую обращенную конфигурацию (puckered configuration) [8]. Данная структура дефекта соответствует минимуму полной энергии системы, хотя может существовать и метастабильная конфигурация (normal configuration), когда два атома кремния незначительно смещены из своих регулярных узлов и неспаренный спин почти равномерно распределен между ними. В схеме на рис. 6 конфигурационная координата соответствует среднему расстоянию между атомами кремния и кислорода в SiO_3 -пирамиде.

Как показывают расчеты [6–9,14,25], оптическое возбуждение дефекта V_O^+ практически полностью определяется свойствами атомного фрагмента $\equiv Si^+$ и может быть описано как переход неспаренного электрона с sp^3 -гибридного состояния на молекулярную орбиталь, построенную из $3p$ -атомных состояний кремния и состояний лигандных атомов кислорода [11]. Такой переход сопровождается существенной перестройкой структуры дефекта: атом Si с вершины кремний-кислородного тетраэдра смещается в плоскость трех атомов кислорода (конфигурация II на рис. 6). Другие возможные схе-

мы оптического возбуждения (например, переход электрона из валентной зоны на sp^3 -гибридные состояния E' -центра с образованием нейтральной вакансии V_O^0 либо переход неспаренного электрона от фрагмента $\equiv Si^+$ к фрагменту $\equiv Si^+$ вакансии [19]) не позволяют объяснить природу электронной эмиссии, возникающей при фотовозбуждении E' -центров.

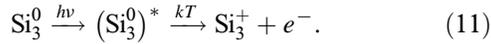
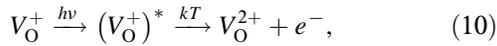
Представленная на рис. 6 система конфигурационных кривых E' -центра показывает наличие глубокой перестройки структуры дефекта при фотовозбуждении и одновременно исключает возможность излучательных переходов в процессе его релаксации. Терм основного состояния дефекта пересекает терм возбужденного состояния в области его минимума, что соответствует нулевому барьеру безызлучательной релаксации ($E_T \approx 0$). Смещение минимумов потенциалов основного (I) и ионизованного (III) состояний приводит к тому, что величина энергии оптического перехода I \rightarrow III, необходимая для прямой фотоионизации центра, значительно выше энергии ~ 5.8 eV внутрицентрового перехода I \rightarrow II [14,25]. Возбужденное состояние дефекта структурно и энергетически близко к ионизованному состоянию, поэтому активационный барьер перехода II \rightarrow III достаточно мал, что вполне согласуется с результатами эксперимента и для различных типов E' -центров составляет ~ 0.1 eV (табл. 2). По этой причине вероятность термоионизации возбужденных E' -центров, определяющая их эмиссионную активность, уже при комнатной температуре сравнима с вероятностью безызлучательной релаксации.

Возбуждение и релаксация E' -центров на изолированных атомах трехкоординированного кремния Si_3^0 осуществляются аналогично случаю вакансионных центров V_O^+ . В соответствии со схемой конфигурационной перестройки дефекта на рис. 6 величина энергии оптического перехода E' -центров в возбужденное состояние II прежде всего зависит от высоты кремний-кислородной пирамиды (или среднего расстояния Si–O). Отсутствие объемного окружения поверхностных Si_3^0 -дефектов приводит к увеличению расстояния между Si в вершине пирамиды и плоскостью трех атомов кислорода, повышая энергию оптического возбуждения более чем на 0.5 eV. Это объясняет наблюдаемое в эксперименте различие энергий фотоэмиссионных максимумов для объемных и поверхностных E' -центров стеклообразного SiO_2 (5.78 и 6.3 eV соответственно). В то же время возбужденные состояния указанных дефектов, соответствующие планарной конфигурации, различаются значительно в меньшей степени, что находит отражение в близости барьеров их термической ионизации (табл. 2).

Для основного состояния объемных E'_1 - и E'_v -центров высоты пирамид SiO_3 (фрагментов $\equiv Si^+$), по-видимому, мало различаются, что определяет близость энергий фотовозбуждения и спектрально-эмиссионных параметров этих дефектов в кристаллической и стеклообразной матрицах. При этом различие барьеров ионизации таких дефектов (табл. 2) указывает на различие атомных

конфигураций их возбужденных состояний. В совокупности перечисленные особенности можно интерпретировать как образование и стабилизацию в приповерхностном слое стекла преимущественно изолированных атомов Si₃⁰, аналогичных по структуре поверхностным E'_s(1)-центрам, а в кристаллическом SiO₂ — как преобладание вакансионных V_O⁺-центров.

4.2. Механизм электронной эмиссии. Рассмотренная схема конфигурационных кривых согласуется не только с результатами фотоэмиссионных экспериментов, но и с известными закономерностями термостимулированной электронной эмиссии SiO₂ [15,16], что дополнительно подтверждает электронно-донорную природу E'-центров. В то же время результаты анализа кинетики OSEE свидетельствуют о наличии термоактивационного этапа в процессе освобождения электрона с дефектного центра. Совокупность полученных данных дает основание полагать, что для всех зарегистрированных разновидностей E'-центров реализуется единый фототермический механизм их ионизации. Схему процесса ионизации центров OSEE можно записать в виде следующих квазихимических реакций:



Реакция (10) иллюстрирует ионизацию E'₁-центров в кристалле, а реакция (11) — аналогичный процесс для E'_γ- и E'_s(1)-центров в стекле.

Рассчитанные в рамках подобных представлений параметры процесса OSEE E'-центров в кристаллическом и стеклообразном SiO₂ приведены в табл. 3. Видно, что для разновидностей E'-центров квантовые выходы ионизации, определенные из выражения (9), образуют ряд η_I(E'₁) < η_I(E'_γ) < η_I(E'_s(1)). Как предполагалось выше, наименьшее значение квантового выхода ионизации E'₁-центров в кристалле действительно коррелирует с более высоким значением барьера ионизации (табл. 2). Вместе с тем существенное различие (более чем в 2 раза) квантовых выходов ионизации объемных E'_γ- и поверхностных E'_s(1)-центров в стекле требует другого объяснения, поскольку активационные барьеры их ионизации приблизительно равны. В этой связи можно предположить, что благодаря более выраженной пирамидальности поверхностных дефектов терм I основного состояния E'_s(1)-центров расположен правее соответствующего термина объемных E'-центров, изображенного на рис. 6, и пересекается с термом II возбужденного состояния уже не в его минимуме. Тогда с учетом выражения (9) высокий квантовый выход ионизации дефектов поверхностного типа может быть объяснен более высоким (в данном случае уже не нулевым) барьером безызлучательной релаксации фотовозбужденных E'_s(1)-центров в основное состояние I.

Таблица 3. Квантовые выходы OSEE и ионизации фотовозбужденных E'-центров в SiO₂

Параметры	Кристалл		Стекло			
	E' ₁		E' _γ		E' _s (1)	
	298 K	473 K	298 K	473 K	298 K	473 K
η _I	0.0165	0.075	0.028	0.098	0.060	0.195
η	0.0159	0.073	0.026	0.097	0.052	0.158
L = η/η _I	0.96	0.97	0.93	0.99	0.87	0.81

Квантовый выход ионизации центров η_I связан с выходом фотоэлектронов η соотношением

$$\eta(T) = L(T)\eta_I(T), \quad (12)$$

где L — функция потерь электронов при транспорте к поверхности и их выходе в вакуум. Для изотермических условий величина η определяется из кинетических кривых (рис. 5, b). При этом численное значение η обратно пропорционально постоянной τ₀ кинетики фотораспада центров [21]

$$\eta = \Delta\sqrt{\pi/2}/(f\tau_0). \quad (13)$$

Расчеты показывают (табл. 3), что, как и на этапе ионизации, значения выхода OSEE для разных E'-центров образуют ряд η(E'₁) < η(E'_γ) < η(E'_s(1)). Отношение квантовых выходов ионизации и фотоэмиссии для конкретного типа E'-центра позволило оценить функцию потерь L = η/η_I, учитывающую рассеяние на фонах, повторный захват электронов и преодоление потенциального барьера на поверхности.

Как следует из данных табл. 3, для эмиссии с объемных E'-центров величина потерь электронов не превышает 7%. В то же время для эмиссии с поверхностных E'_s(1)-центров аналогичные потери составляют 19%. Неожиданно высокие потери фотоэлектронов с центров поверхностного типа объясняются их локализацией в микропорах и микротрещинах приповерхностного слоя, что, естественно, затрудняет выход электронов и существенно снижает величину η. Значения концентрации поверхностных E'_s(1)-центров (табл. 2) вполне согласуются с результатами исследований свежесформированной поверхности ультрадисперсного SiO₂ [11]. Этот факт также указывает на связь E'_s(1)-центров с внутренними поверхностями раздела в структуре нарушенного поверхностного слоя кварцевого стекла.

5. Заключение

В настоящей работе применительно к случаю точечных дефектов с внутрицентровым оптическим поглощением развита процедура анализа неселективных спектральных зависимостей и параметров активных центров фотостимулированной электронной эмиссии.

Использование данной процедуры для стеклообразной и кристаллической модификаций SiO_2 позволило выделить эмиссионный вклад радиационных E' -центров объемного и поверхностного типов. Определены спектрально-кинетические параметры зарегистрированных разновидностей E' -центров. Полученные результаты указывают на то, что в стеклообразном SiO_2 возбужденные состояния объемных E'_v - и поверхностных $E'_s(1)$ -центров имеют близкие энергетические параметры и атомные конфигурации. На этом основании предполагается, что в объеме и на поверхности кварцевого стекла доминируют E' -центры типа оборванных связей, тогда как в кристаллах $\alpha\text{-SiO}_2$ указанные дефекты существуют преимущественно в вакансионной форме.

Наблюдаемые закономерности OSEE и спектральные параметры эмиссионно-активных E' -центров интерпретированы в рамках единого фототермического механизма ионизации. Предложена модель энергетической структуры семейства E' -центров, объясняющая высокую фотоэмиссионную активность дефектов и отсутствие люминесценции. В рамках данной модели определены активационные барьеры ионизации возбужденного состояния E' -центров, квантовые выходы эмиссии фотоэлектронов и концентрация эмиссионно-активных дефектов. Повышенные потери при транспорте электронов, освобожденных с центров поверхностного типа, указывают на возможную локализацию последних на внутренних поверхностях раздела.

Список литературы

- [1] Defects in SiO_2 and Related Dielectrics: Science and Technology / Eds G. Paccioni, L. Skuja, D.L. Griscom. Dordrecht, Kluwer (2000). 632 p.
- [2] Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide / Eds R.A.B. Devine, J.P. Duraud, E. Dooryhe. John Wiley & Sons (2000). 528 p.
- [3] L.N. Skuja. J. Non-Cryst. Sol. **239**, 16 (1998).
- [4] С.М. Бреховских, В.Л. Тюльнин. Радиационные центры в неорганических стеклах. Энергоатомиздат, М. (1988). 200 с.
- [5] Д.Ю. Бирюков, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортон. ФХС **27**, 4, 503 (2001).
- [6] R.A. Weeks. J. Appl. Phys. **27**, 1376 (1956).
- [7] F.J. Feigl, W.B. Fowler. Solid State Commun. **14**, 3, 225 (1974).
- [8] J.K. Rudra, W.B. Fowler. Phys. Rev. B **35**, 15, 8223 (1987).
- [9] K.C. Snyder, W.B. Fowler. Phys. Rev. B **48**, 13 238 (1993).
- [10] D.L. Griscom. Phys. Rev. B **22**, 4192 (1980).
- [11] А.А. Бобышев, В.А. Радциг. ФХС **14**, 4, 501 (1988).
- [12] В.А. Радциг. Хим. физика **14**, 8, 125 (1995).
- [13] E.H. Poindexter, W.L. Warren. J. Electrochem. Soc. **142**, 2508 (1995).
- [14] В.С. Кортон, В.А. Губанов, А.Ф. Зацепин, Г.Б. Черлов, С.П. Фрейдман. Изв. АН СССР. Сер. физ. **49**, 9, 1841 (1985).
- [15] А.Ф. Зацепин, В.Г. Мазуренко, В.С. Кортон, В.А. Калентьев. ФТТ **30**, 11, 3472 (1988).

- [16] А.Ф. Зацепин, В.И. Ушкова, В.А. Калентьев. Поверхность. Физика, химия, механика **6**, 100 (1990).
- [17] Y. Kawaguchi, S. Yamamoto. Rad. Protection Dosimetry **65**, 1–4, 409 (1996).
- [18] В.А. Закревский. ФХС **14**, 2, 256 (1988).
- [19] G. Paccioni, G. Ierano, A.M. Marques. Phys. Rev. Lett. **81**, 2, 377 (1998).
- [20] A.F. Zatsepin, D.Yu. Biryukov, V.S. Kortov. Latv. J. Phys. Techn. Sci. **6**, 83 (2000).
- [21] В.С. Кортон, А.Ф. Зацепин, Д.Ю. Бирюков. ФСЭЭ-спектроскопия фотоактивных дефектов поверхности материалов. Методические аспекты. УГТУ–УПИ, Екатеринбург (2001). 51 с.
- [22] Х.Ф. Кязэмбре, А.И. Белкинд, В.В. Бичевин, А.А. Каск. РЭ **14**, 12, 2216 (1969).
- [23] А.Ф. Зацепин, В.С. Кортон, Ю.В. Шапова. РЭ **37**, 2, 326 (1992).
- [24] I.A. Weinstein, A.F. Zatsepin, V.S. Kortov. Latv. J. Phys. Techn. Sci. **6**, 68 (2000).
- [25] В.А. Губанов, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортон, С.П. Фрейдман, Г.Б. Черлов. ЖПС **49**, 1, 97 (1988).