

Статика и динамика возбужденных состояний кислородно-дефицитных центров в SiO_2

© А.Ф. Зацепин

Уральский государственный технический университет (УПИ),
Екатеринбург, Россия

E-mail: zats@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 23 июня 2009 г.)

В окончательной редакции 16 октября 2009 г.)

Методами спектроскопии оптического поглощения, люминесценции и фотоэлектронной эмиссии исследованы параметры возбужденных состояний кислородно-дефицитных центров (ODC) в облученных быстрыми электронами кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Получены дополнительные аргументы в пользу модели нейтральной кислородной вакансии ODC, уточнена схема электронных переходов и определены их количественные характеристики. На примере центров α -ODC показана возможность ионизации синглетного и триплетного состояний дефекта при переходе в аномально релаксированную конфигурацию. Обнаружен эффект безызлучательной передачи возбуждения от центров немостикового кислорода на триплетное состояние ODC.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-02-01072-а).

1. Введение

Функциональные характеристики элементов оптико-электронных устройств на основе аморфного и кристаллического диоксида кремния существенно зависят от присутствия в его структуре собственных дефектов. В настоящее время установлено, что диамагнитные кислородно-дефицитные центры (Oxygen-deficient centers — ODC) в аморфных модификациях SiO_2 определяют чувствительность свойств материала к воздействию УФ-излучения. В кварцевых стеклах при возбуждении в полосу поглощения ODC при 5 eV имеет место фотоиндуцированное изменение показателя преломления (фоторефрактивный эффект), природа которого связывается с конверсией фоточувствительных центров типа ODC [1–7]. Фотоструктурные превращения и конверсия оптически активных дефектов представляют непосредственный интерес для оптической записи, создания сенсорных устройств, фотонных кристаллов и других важных приложений. Однако до сих пор отсутствует однозначная трактовка физической природы, геометрической и энергетической структуры ODC [3,6–10]. Благодаря существованию семейства ODC-центров и многообразию диссипативных явлений с их участием в настоящее время механизмы релаксации дефектов данного типа также остаются предметом дискуссий [9–12].

Среди различных точек зрения на природу ODC можно выделить две наиболее известные. Одни авторы полагают, что данные центры в структуре SiO_2 представлены нерегулярными связями $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$, $\equiv \text{Si}-\text{Ge} \equiv$ или $\equiv \text{Ge}-\text{Ge} \equiv$ [2–7,10,12–17]. Указанная трактовка соответствует дефектам типа нейтральной моновакансии кислорода — ODC (I). Другая точка зрения состоит в том, что ODC-дефекты представляют собой двухкоординированные атомы кремния (силиленовые центры $=\text{Si}:$) или германия ($=\text{Ge}:$), т.е. дивакансии кислорода —

ODC (II) [8,9,18–22]. При этом также различают кремниевые и германиевые разновидности указанных центров, которые обозначаются соответственно как Si-ODC и Ge-ODC [2–5,13,18,22,23].

Центры типа ODC (I) имеют полосу поглощения при 7.6 eV [5,6]. Считается, что указанная полоса связана с электронным переходом $S_0 \rightarrow S_2$, а переходу $S_0 \rightarrow S_1$ соответствует энергия 5 eV (α -полоса) или 5.15 eV для Ge-ODC (β -полоса). Данное утверждение основывается на корреляции между интенсивностью полос поглощения 5 и 7.6 eV и концентрацией ODC [24], а также на возможности возбуждения люминесценции 2.7 и 4.45 eV в полосах 5 и 7.6 eV. Кроме того, при облучении фотонами 7.6 eV кварцевых стекол, допированных германием, регистрируются люминесцентные полосы 3.1 и 4.3 eV, обычно возникающие при возбуждении в полосе 5.15 eV. При этом также не отвергается возможность возбуждения силиленовых центров в полосе 5 eV, которая считается элементарной. В частности, авторы [17,18] полагают, что полоса поглощения 5.15 eV обусловлена не моновакансионными германиевыми центрами, а относится к двухкоординированным атомам $=\text{Si}:$.

Существует также мнение, что полосы 5 и 7.6 eV связаны с дефектами разной природы [9,20–22]. Максимумы поглощения 5 и 5.15 eV приписываются электронному переходу $S_0 \rightarrow S_1$, но уже в дефектах типа ODC (II). При этом полоса 7.6 eV интерпретируется как аналогичный переход $S_0 \rightarrow S_1$ в ODC (I). Данная позиция базируется на результатах исследования поляризованной люминесценции ODC [25], которые лучше согласуются с локальной симметрией C_{2V} -центра ODC (II), чем с симметрией C_{3V} , характерной для ODC (I). При этом возбуждение фотонами 7.6 eV полос люминесценции 2.7 и 4.45 eV (3.1 и 4.3 eV в случае германиевых центров) объяснялось передачей энергии ODC (I) \rightarrow ODC (II) [8,9].

Таким образом, можно констатировать, что на данный момент не существует единого мнения о природе и микроструктуре оптически активных центров, ответственных за полосу поглощения 5 eV в SiO₂. Решение указанной проблемы требует знания природы ODC-дефектов, особенностей их энергетической структуры, динамики и механизмов диссипативно-релаксационных процессов.

В этой связи основная цель настоящей работы состояла в обосновании и уточнении адекватных моделей возбужденных состояний ODC. При этом особое внимание уделено рассмотрению следующих вопросов: 1) изучению взаимосвязи фотолюминесценции (PL) и оптически стимулированной электронной эмиссии (OSEE); 2) анализу закономерностей излучательных и безызлучательных процессов возбуждения–релаксации; 3) определению количественных характеристик возбужденных состояний дефектов с учетом их атомного строения и зарядовых состояний.

2. Объекты и методика

В качестве объекта исследования были использованы полированные пластины оптического кварцевого стекла марки КВ и кристаллов синтетического α -кварца. Дефектные центры в структуре исследуемых образцов создавались при облучении электронами с энергией 10 MeV. Величина электронного флюенса Φ составляла 10^{14} – $2.4 \cdot 10^{16}$ cm⁻².

Концентрация дефектов в объеме образцов контролировалась методом оптического поглощения (ОА). Спектры ОА записывались на спектрофотометре Sperecord-40M. Спектры стационарной фотолюминесценции регистрировались с помощью ФЭУ-71 и двойного монохроматора ДМР-4. Возбуждение стационарной люминесценции осуществлялось с использованием излучения ртутной лампы ДРК-120 или дейтериевой лампы ДДС-400 через монохроматор ДМР-4. Кинетика затухания люминесценции при импульсном возбуждении измерена на станции SUPERLUMI лаборатории HASYLAB синхротрона DESY (Гамбург).

Спектры оптически стимулированной эмиссии электронов измерялись в диапазоне длин волн 200–600 nm. Источником УФ-излучения служила лампа ДДС-400, из спектра которой монохроматором выделялись фотоны требуемой энергии. Интенсивность OSEE измерялась с помощью вторично-электронного умножителя ВЭУ-6 в вакууме 10^{-4} Pa. Для температурных исследований использовался предметный столик, оснащенный азотным нагнетателем и нагревателем, конструкция которого обеспечивала варьирование и стабилизацию температуры исследуемых образцов в диапазоне 80–800 K.

Спектральные зависимости OSEE, получаемые в эксперименте, нормировались на величину светового потока. Регистрация спектральных кривых OSEE производилась в условиях термостатирования. Техника по-

лучения селективных фотоэмиссионных спектров точечных дефектов, методики обработки кинетических и температурных зависимостей OSEE подробно описаны в [26–29].

3. Экспериментальные результаты

3.1. Спектрально-люминесцентные свойства

3.1.1 Спектры ОА. Спектры поглощения фотоувеличиваемых дефектов в объеме стеклообразного и кристаллического SiO₂ приведены на рис. 1, *a, b*.

Наблюдаемые в кварцевом стекле абсорбционные полосы 4.75, 5.05 и 5.75 eV обусловлены присутствием радиационно-индуцированных центров немостикового кислорода (Non-bridging oxygen hole center — NBOHC), кислородно-дефицитных центров ODC и E'_γ -центров соответственно. В полосе поглощения 5.05 eV путем

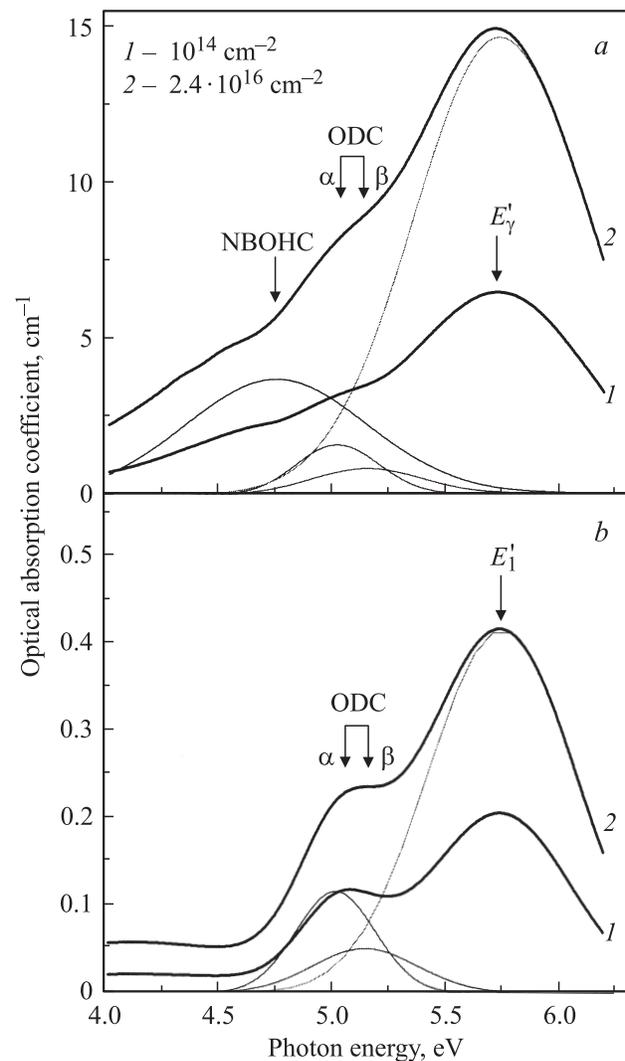


Рис. 1. Спектр наведенного оптического поглощения стекла SiO₂ (*a*) и кристаллического кварца (*b*) после облучения различными флюенсами электронов (10 MeV).

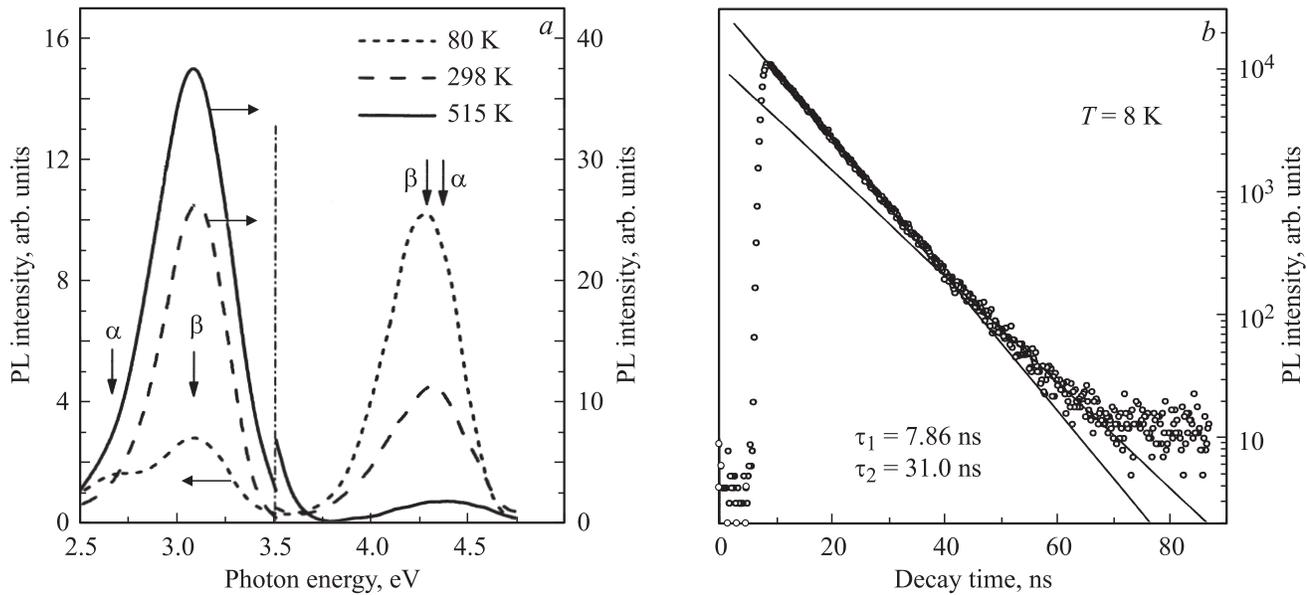


Рис. 2. Спектры стационарной фотолюминесценции ODC (*a*) и кинетика затухания свечения 4.3 eV (*b*) в стекле SiO₂. Возбуждение фотонами 5 eV.

гауссового разложения (рис. 1, *a*) можно выделить две составляющие при 5.02 eV (ширина на полувысоте $\text{FWHM} = 0.35$ eV) и 5.15 eV ($\text{FWHM} = 0.45$ eV), которые соответствуют известным данным по оптическому поглощению α -ODC и β -ODC [8,9].

Спектр кристаллов α -кварца почти аналогичен таковому для стекла. Доминирующим видом оптических центров в кристалле являются кислородно-дефицитные дефекты типа E' и ODC, присутствующие, однако, в более низкой концентрации. С ростом флюенса электронного облучения максимумы поглощения 5.02 и 5.75 eV в кристалле испытывают некоторое уширение ($\text{FWHM}_{5.02} = 0.37\text{--}0.4$ eV, $\text{FWHM}_{5.75} = 0.7\text{--}0.76$ eV), что отличает их от полосы 5.15 eV ($\text{FWHM} = 0.54$ eV). Особенность оптических свойств облученных кристаллов α -SiO₂ состоит также в отсутствие полос поглощения NBOHC-центров, характерных для аморфного состояния.

3.1.2. Спектры PL. Основными центрами свечения в исследуемых кристаллах и стеклах являются дефекты ODC-типа, при этом для стекла SiO₂ дополнительно наблюдается люминесценция NBOHC. Из рис. 2, *a* видно, что при возбуждении фотонами 5 eV регистрируются полосы люминесценции ODC при 2.7, 3.1 и 4.3 eV. С ростом температуры от 80 до 515 K интенсивность полосы люминесценции 4.3 eV падает более чем в 10 раз, а максимум свечения сдвигается от 4.26 до 4.37 eV одновременно с увеличением спектральной ширины ($\text{FWHM} = 0.37\text{--}0.5$ eV). Максимум люминесценции ODC при 3.1 eV ($\text{FWHM} = 0.34\text{--}0.38$ eV) также смещается в сторону больших энергий (3.05–3.1 eV) и испытывает уширение. При этом его интенсивность, напротив, возрастает более чем на порядок.

Несимметричная форма полос люминесценции ODC (рис. 2, *a* и 3) указывает на их неэлементарность. Полосы излучения при 3.1 и 4.3 eV обусловлены цен-

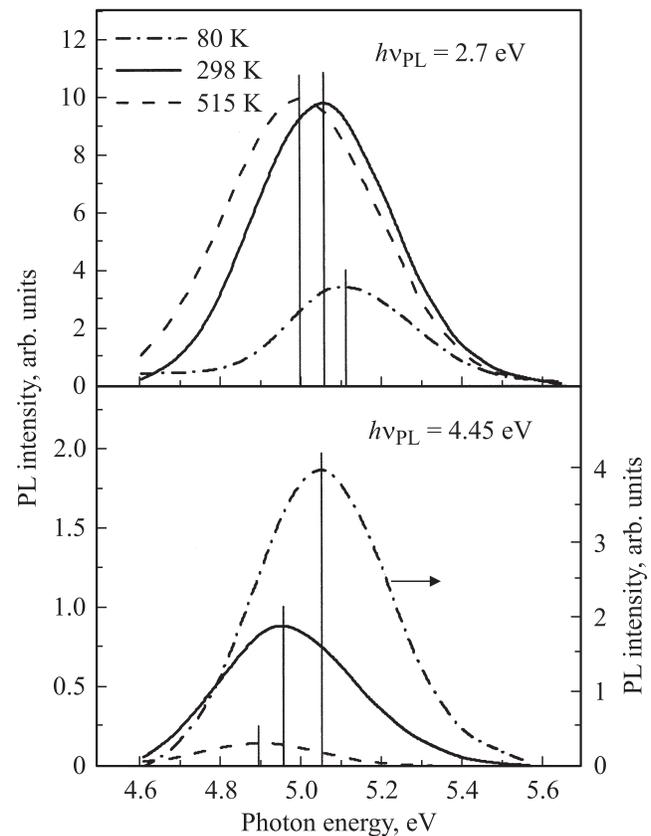


Рис. 3. Спектры возбуждения полос люминесценции α -ODC (2.7 и 4.45 eV) в стекле SiO₂ при различных температурах.

трами β -ODC, тогда как α -составляющая поглощения обеспечивает возникновение люминесценции 2.7 и 4.45 eV [8,9,18]. В наших экспериментах полосы 2.7 и 3.1 eV разрешаются при $T = 80$ K, когда интенсивность свечения 3.1 eV достаточно мала (рис. 2, *a*). При этом перекрывающиеся полосы 4.3 и 4.45 eV в условиях стационарного возбуждения разрешить не удастся. Однако после импульсного (0.25 ns) возбуждения фотонами 5 eV (рис. 2, *b*) экспериментальная кинетическая кривая затухания люминесценции 4.3 eV хорошо аппроксимируется двумя экспонентами с характерными временами 7.86 и 31.0 ns, что свидетельствует о существовании двух типов центров свечения. Быструю составляющую ($\tau = 7.86$ ns) целесообразно связать с α -ODC, а медленную ($\tau = 31.0$ ns) отнести к β -ODC [8,9,21]. Наиболее медленной кинетикой затухания люминесценции при 80 K характеризуются полосы 2.7 eV ($\tau = 0.91$ ms) и 3.1 eV ($\tau = 0.36$ ms).

3.1.3. Спектры возбуждения PL. Спектры возбуждения полос люминесценции 2.7 и 4.45 eV, характерных для α -ODC, представлены на рис. 3. Свечение данного типа наиболее эффективно возбуждается фотонами с энергией ~ 5 eV. Положение максимума полосы возбуждения с ростом температуры смещается в сторону меньших энергий: 5.05–4.9 eV (FWHM = 0.33 eV для PL 4.45 eV) и 5.06–5.0 eV (FWHM = 0.34–0.38 eV для PL 2.7 eV). Интенсивности полос возбуждения ODC изменяются симбатно интенсивности соответствующих пиков PL (4.45 и 2.7 eV). Спектральные параметры полосы возбуждения α -ODC, такие как ширина (FWHM) и положение максимума, хорошо согласуются с параметрами α -полосы оптического поглощения (рис. 1).

Таким образом, результаты оптических (рис. 1) и люминесцентных (рис. 2 и 3) измерений показывают, что в структуре образцов стеклообразного и кристаллического SiO₂ после электронного облучения присутствуют два типа кислородно-дефицитных центров α - и β -ODC. Полосы PL при 2.7 и 3.1 eV идентифицированы как триплет-синглетные излучательные переходы ($T_1 \rightarrow S_0$), а полосы 4.45 и 4.3 eV — синглет-синглетные ($S_1 \rightarrow S_0$) [5,8,18]. Взаимосвязанное изменение интенсивности излучательной релаксации различных возбужденных состояний ODC (рис. 2, *a*) указывает на перераспределение энергии возбуждения между ними. Поэтому для определения количественных характеристик этих состояний было подробно изучено температурное поведение люминесценции ODC.

3.2. Температурные зависимости фотолюминесценции

3.2.1. Синглет-синглетная люминесценция. Температурные зависимости полосы люминесценции 4.45 eV получены при возбуждении фотонами 5 eV в диапазоне 120–600 K (рис. 4, *a*). Синглетная люминесценция ODC при низких температурах имеет наибольшую интенсивность и ее температурная зависимость

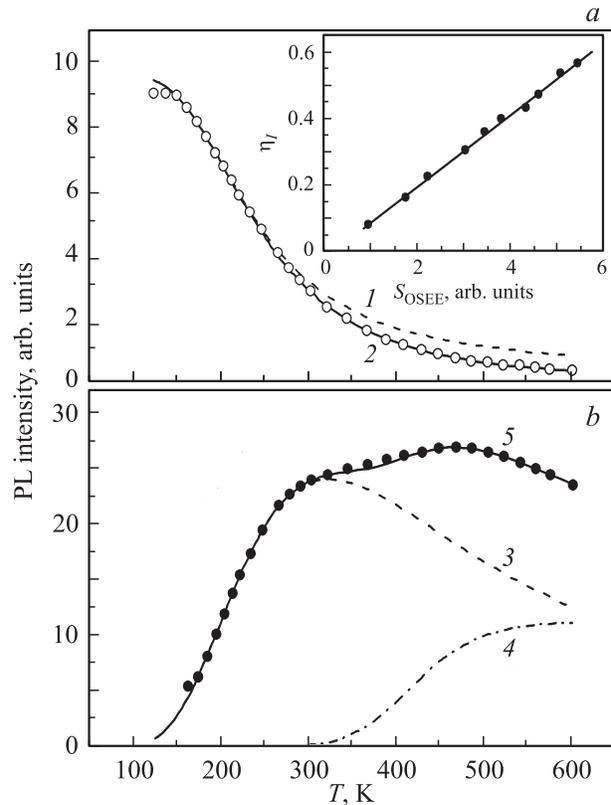


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности люминесценции α -ODC в стекле SiO₂. *a* — 4.45 eV (синглет), *b* — 2.7 eV (триплет). Точки — эксперимент, 1, 3 — аппроксимация с учетом одного тушащего канала, 2 — аппроксимация с учетом внешних процессов тушения (2), 4 — учет внешнего притока энергии, 5 — аппроксимация с учетом притока внешнего тушения — корреляция между эффективностью внешнего тушения люминесценции 4.45 eV и интегральной интенсивностью OSEE для α -ODC в интервале температур 300–600 K.

аппроксимируется функцией Мотта

$$I_1^S(T) = I_0 \eta_S(T) = \frac{I_0}{1 + \frac{p_0^C}{P_S} \exp\left(-\frac{E_C}{kT}\right)}, \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность PL при $T \rightarrow 0$ (квантовый выход люминесценции близок к единице), η_S — квантовый выход синглет-синглетной PL, P_S — вероятность соответствующих излучательных переходов ($S_1 \rightarrow S_0$), p_0^C и E_C — частотный фактор и энергия активации безызлучательных переходов. Предполагается, что эффект внутрицентрового тушения синглетной PL обусловлен преимущественно процессом интеркомбинационной конверсии — безызлучательным переходом в триплетное состояние ($S_1 \rightarrow T_1$) [5,8,30].

Из рис. 4, *a* видно, что в области температур $T < 250$ K тушение синглетной PL описывается уравнением (1). При $T > 250$ –300 K наблюдается небольшое отклонение, которое можно связать с включением до-

Таблица 1. Параметры температурных зависимостей синглет-синглетной и триплет-синглетной PL α -ODC

Параметр	Электронный переход			Ионизация состояния S_1
	$S_1 \rightarrow S_0$	$S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$	$S_0 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$	
	1	2	3	
Вероятность люминесценции P_S, ns^{-1}	0.13*	—	—	0.13**
Вероятность люминесценции P_T, ms^{-1}	—	1.10*	1.10*	—
Частотный фактор*** p_0^C, ns^{-1}	6.99*	6.99*	20.05	6.99**
Энергия активации*** E_C, eV	0.085*	0.085*	0.450	0.085**
Частотный фактор*** p_0^I, ns^{-1}	98.48	98.48*	1000	98.04
Энергия активации*** E_I, eV	0.204	0.204*	0.05	0.183
Частотный фактор p_0^N, ns^{-1}	—	1.594	1.594*	—
Энергия активации E_N, eV	—	0.080	0.080*	—

*Параметры, не варьировавшиеся при аппроксимации экспериментальных кривых рис. 4 выражениями (2) и (4).

**Параметры, не варьировавшиеся при аппроксимации температурной зависимости OSEE выражением (5).

***Для перехода $S_0 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$: E_C и p_0^C — параметры резонансной передачи энергии от NBOHC к ODC, а E_I и p_0^I — параметры моттовского тушения NBOHC.

полнительного канала тушения. В этом случае выражение (1) записывается в виде

$$I_2^S(T) = \frac{I_0}{1 + \frac{p_0^C}{P_S} \exp\left(-\frac{E_C}{kT}\right) + \frac{p_0^I}{P_S} \exp\left(-\frac{E_I}{kT}\right)}, \quad (2)$$

где p_0^I и E_I — частотный фактор и энергия активации процесса дополнительного тушения PL. На рис. 4, *a* кривая 2 (сплошная линия) получена в результате аппроксимации экспериментальной зависимости выражением (2) с учетом параметров интеркомбинационной конверсии E_C и p_0^C . При аппроксимации указанные параметры, определенные из выражения (1) в диапазоне $T < 250$ К, были фиксированы.

Соответствие теоретической и экспериментальной зависимостей (коэффициент корреляции 0.99) свидетельствует о том, что дополнительное тушение является также термически активируемым процессом. Параметры аппроксимации представлены в табл. 1 (столбец 1). Вероятность P_S излучательных переходов ($S_1 \rightarrow S_0$) для α -ODC_S определена из кинетики PL (рис. 2, *b*) как обратная величина времени жизни S_1 -состояния ($1/\tau_1$). При этом предполагалось, что при температуре 8 К вероятностью безызлучательных переходов можно пренебречь.

Эффективность η_I процесса дополнительного тушения, который предположительно обусловлен ионизацией возбужденного состояния S_1 , может быть определена как

$$\eta_I = \frac{P_I}{P_C + P_S + P_I} = 1 - \frac{I_2^S}{I_1^S}, \quad (3)$$

где P_C и P_I — соответственно вероятности процессов интеркомбинационной конверсии и ионизации S_1 .

3.2.2. Триплет-синглетная люминесценция. При возбуждении фотонами 5eV интенсивность триплетной люминесценции α - и β -ODC (2.7 и 3.1 eV) контролируется активационным процессом конверсии.

Число заселенных T_1 -состояний зависит от температуры и определяется выходом конверсии η_C , при этом интенсивность свечения $I_T = I_0 \eta_C \eta_T$ (здесь η_T — квантовый выход триплет-синглетной люминесценции). Определяя η_C и η_T аналогично η_I (см. выражение (3)), получаем

$$I_T(T) = \frac{I_0}{1 + \frac{P_S}{P_0^C} \exp\left(\frac{E_C}{kT}\right) + \frac{p_0^I}{P_0^C} \exp\left(\frac{E_C - E_I}{kT}\right)} \times \frac{1}{1 + \frac{p_0^N}{P_T} \exp\left(-\frac{E_N}{kT}\right)}. \quad (4)$$

Здесь P_T — вероятность излучательных переходов ($T_1 \rightarrow S_0$), E_N и p_0^N — энергия активации и частотный фактор процесса тушения триплетной люминесценции.

Рис. 4, *b* показывает, что температурная зависимость триплетной PL хорошо описывается функцией (4) (кривая 3) только в области температур $T < 300$ К. При $T > 300$ К наблюдается существенное отклонение теоретической кривой 3 от экспериментальной. Вся экспериментальная зависимость $I_T(T)$ может быть описана кривой 5, которая представляет собой сумму двух функций вида (4) (кривые 3 и 4 на рис. 4, *b*). Результаты такой аппроксимации, полученные с учетом различных способов заселения состояния T_1 , представлены в табл. 1 (столбцы 2 и 3). Кривая 3 на рис. 4, *b* построена с использованием данных анализа тушения синглетной люминесценции (параметрам P_S , p_0^C , p_0^I , E_C и E_I присваивались значения из столбца 1 табл. 1). Кривая 4 получена с использованием данных тушения триплетной PL (параметрам P_T , p_0^N и E_N , присваивались значения из столбца 2 табл. 1). При оценке вероятности P_T триплет-синглетных излучательных переходов в α -ODC использованы экспериментальные данные по кинетике затухания триплетной PL ($\tau = 0.91$ ms, $T = 80$ К).

Согласие экспериментальных и расчетных данных, полученное при анализе температурных зависимостей

триплетной люминесценции α-ODC, указывает на то, что независимо от интеркомбинационной конверсии (S₁ → T₁) существует возможность заселения состояний T₁ за счет дополнительного канала возбуждения.

3.3. Фотоэлектронная эмиссия (OSEE). Для подтверждения возможности ионизации возбужденных состояний ODC были получены спектры OSEE. В эмиссионном спектре кварцевого стекла и кристалла (рис. 5) уже при комнатной температуре можно выделить OSEE-полосу 5.05 eV (FWHM = 0.34 eV), характеристики которой совпадают с параметрами оптического поглощения α-ODC. С повышением температуры в интервале 300–473 K регистрируется рост интенсивности указанной OSEE-полосы. При T > 370 K дополнительно возникает эмиссионная полоса 4.75 eV, соответствующая поглощению NBOHC-центров, которая испытывает значительное уширение (FWHM = 0.2–0.8 eV) при нагревании. При этом в OSEE-спектрах стеклообразных и кристаллических образцов не наблюдается эмиссионных полос центров β-ODC, что обусловлено отсутствием их ионизации либо малой концентрацией. В спектрах OSEE кристаллов α-кварца (рис. 5, b) также регистрируются эмиссионные полосы α-ODC и NBOHC. Отметим, что в отличие от стекла эмиссионный аналог оптической полосы NBOHC в кристалле остается относительно узким (FWHM = 0.3 eV) даже при T = 473 K. Факт наблюдения в спектрах кристалла эмиссионных полос NBOHC-центров, характерных для стеклообразного диоксида кремния, указывает на разупорядочение и аморфизацию структуры поверхностного слоя α-SiO₂ [29].

Следует подчеркнуть, что наблюдаемые закономерности фотоэлектронной эмиссии исследуемых образцов интерпретируются в рамках фототермического механизма ионизации дефектов типа α-ODC [26,28,29]. Эмиссионный вклад дефектов отдельного вида выделен при разложении спектров OSEE на гауссовы компоненты. Многократная последовательная запись спектров OSEE (рис. 5, a, b) вызывает уменьшение интенсивности эмиссионной полосы 5.05 eV за счет распада части центров α-ODC, выполняющих роль доноров электронов. Ранее указанный прием был успешно применен для анализа кинетических зависимостей тока OSEE при ионизации E'-центров [27,29].

Анализ кинетики для полосы α-ODC позволил оценить характерные времена затухания фотоэмиссии и скорректировать температурные зависимости OSEE с учетом нестационарности процесса [26,28]. Полученные изохронные температурные зависимости интенсивности OSEE описываются соотношением

$$S_0^{OSEE}(T) = S_m \eta_I(T) = S_m \left[1 + \frac{P_S}{p_0^I} \exp\left(\frac{E_I}{kT}\right) + \frac{p_0^C}{p_0^I} \exp\left(\frac{E_I - E_C}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (5)$$

Здесь η_I — квантовый выход ионизации, S_m — максимальная интенсивность полосы OSEE при отсутствии

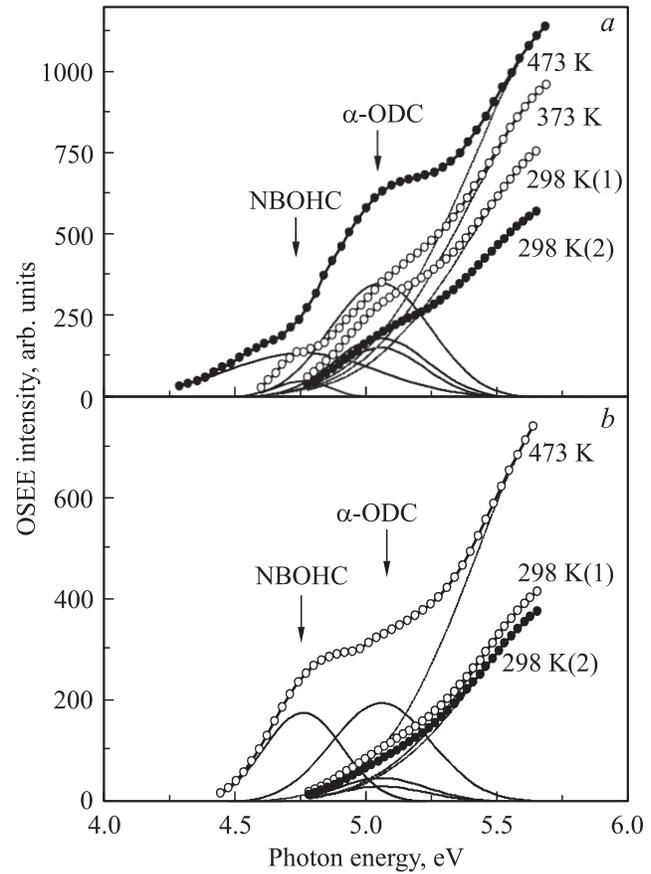


Рис. 5. Спектры OSEE стекла (a) и кристалла (b) SiO₂, облученных электронами (10 MeV, 2.4 · 10¹⁶ cm⁻²). При T = 298 K выполнены две последовательные записи спектров OSEE.

конкурирующих процессов (η_I = 1), E_I и p₀^I, E_C и p₀^C — энергия активации, частотный фактор процессов ионизации и конверсии в триплетное состояние соответственно, P_S — вероятность излучательных синглет-синглетных переходов.

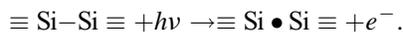
Выражение (5) записано с учетом уравнения (3) в предположении, что канал внешнего тушения синглетной люминесценции α-ODC соответствует термоионизации возбужденного состояния S₁. Данное предположение основывается на корреляции между OSEE и эффективностью внешнего тушения синглетной PL (вставка на рис. 4, a). Обработка температурных зависимостей OSEE на основе выражения (5) с использованием параметров E_C, p₀^C, P_S, полученных из люминесцентных данных, дает значения энергии активации E_I = 0.183 eV и частотного фактора p₀^I = 98.04 ns⁻¹ для ионизации синглетного состояния S₁ α-ODC. Как видно из табл. 1 (столбцы 1 и 4) параметры E_I и p₀^I, полученные из независимых PL- и OSEE-измерений, хорошо согласуются. Данный результат следует рассматривать как свидетельство эффекта ионизации состояния S₁, проявляющегося в виде дополнительного тушения синглетной люминесценции α-ODC. При этом численные значения параметров p₀^I и E_I обеспечивают достаточно высокую

вероятность активационного процесса ионизации за время жизни возбужденного состояния ($\tau = 7.86$ ns).

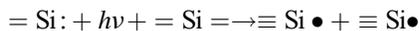
4. Дискуссия

4.1. Выбор модели. Для анализа полученных результатов (рис. 1–5) необходимо выбрать рабочую модель фотовозбужденных ODC, в рамках которой возможна непротиворечивая интерпретация эксперимента.

При выборе модели ODC следует учитывать возможные микромеханизмы фотоструктурных превращений указанных дефектов. Известный эффект фотоиндуцированной конверсии $ODC \rightarrow E'$ при возбуждении фотонами 5 eV находит объяснение на основе разных моделей кислородно-дефицитных центров. В частности, схема конверсии дефектов моновакансионного типа включает процесс ионизации диамагнитных ODC с образованием парамагнитных вакансий кислорода в форме E' -центров и дополнительное освобождение электрона [13]



В то же время для силиленовых центров $=Si:$ преобразование ODC в два E' -центра не предполагает ионизации дефекта [18]



В этой связи весьма важным является экспериментально установленный факт ионизации α -ODC центров, возбуждаемых в полосе 5 eV (рис. 5). Моновакансионная модель ODC имеет аномально релаксированное возбужденное состояние [5,6,8,9]. Соответствующая схема конфигурационных кривых показывает, что переход нейтральной вакансии кислорода в аномальную конфигурацию характеризуется сравнительно низким активационным барьером в синглетном S_1 и триплетном T_1 состояниях [6]. Такая трансформация дефекта приводит к существенному снижению ионизационного барьера нейтральной вакансии кислорода и обеспечивает термическое освобождение одного из электронов, участвующих в связи $\equiv Si-Si \equiv$, уже при комнатной температуре. Напротив, система конфигурационных кривых силиленового центра $=Si:$ не предполагает его ионизации при возбуждении фотонами 5 eV [22], что не позволяет использовать подобную модель α -ODC для интерпретации эффекта OSEE.

Следует также отметить, что ODC-центры, ответственные за β -составляющую оптического поглощения (рис. 1) и люминесценцию 3.1 и 4.3 eV (рис. 2), не регистрируются в спектрах OSEE стекла и кристалла SiO_2 и, вероятно, не являются эмиттерами электронов. В то же время известно [6], что центры типа β -ODC также способны переходить в аномальную конфигурацию, однако при этом они имеют большую стабильность в указанном состоянии. Формирование в данном процессе дополнительной связи атома германия с мостиковым

кислородом (валентно-альтернативной пары) и возникающие при этом атомы трехкоординированного кислорода исключают возможность генерации свободных электронов в объемных образцах [3,6]. В этой связи необходимо заметить, что фотоэмиссионная активность β -ODC наблюдалась ранее в тонких пленках SiO_2 [31,32]. Вполне вероятно, что в низкоразмерных модификациях SiO_2 условия стабилизации локальной рутилоподобной структуры дефектов не реализуются.

Другим аргументом в пользу моновакансионной модели ODC является отсутствие правдоподобного объяснения фоторефрактивного эффекта с участием центров силиленового типа при УФ-возбуждении. Считается, что возбуждение дефектов $=Si:$ фотонами 5 eV не может вызывать изменения показателя преломления, поскольку электронные переходы в силиленовых центрах осуществляются в состояниях одного атома кремния и не сопровождаются заметными искажениями структуры матрицы [33]. Вместе с тем переход моновакансии $\equiv Si-Si \equiv$ в аномально релаксированное состояние связан со смещением одного из атомов кремния через плоскость трех ближайших атомов кислорода и стабилизацией в новой (обращенной) позиции [6,8,34–36]. Подобная трансформация обеспечивает локальное изменение плотности материала и позволяет объяснить природу фоторефрактивного эффекта.

Таким образом, результаты настоящей работы с учетом литературных данных позволяют отдать предпочтение модели нейтральной моновакансии кислорода для центров α -ODC и дальнейший анализ механизмов и динамики релаксационных процессов осуществлять в рамках выбранной модели.

4.2. Электронные переходы. Анализ закономерностей PL и OSEE для α -ODC (рис. 2–5) позволил определить величины квантовой эффективности и активационные барьеры релаксации возбуждений в указанных центрах (табл. 2). Видно, что для состояния S_1 время жизни в исследованном диапазоне температур определяется конкуренцией процессов интеркомбинационной конверсии η_C , синглет-синглетной люминесценции η_S и ионизации η_I , сумма квантовых эффективностей которых $\eta_C + \eta_S + \eta_I = 1$. Если при низких температурах преобладает излучательная релаксация состояния S_1 , то уже при комнатной температуре доминирующим фактором становится процесс синглет-триплетной конверсии ($\eta_C = 0.612$). В отличие от синглета триплетное состояние T_1 характеризуется высоким выходом излучательных переходов люминесценции и процессов тушения ($\eta_I + \eta_N = 1$). При этом доля безызлучательных переходов невелика ($\eta_N = 0.06$) и может быть представлена не только внутрицентровым тушением, но и ионизацией T_1 -состояния.

Квантовая эффективность η_I ионизации α -ODC (табл. 2) почти в 2 раза превышает определенный из кинетики электронной эмиссии [26,28,29] выход OSEE ($\eta_{OSEE} = 0.045$ при $T = 298$ K), что указывает на существенные потери ($\sim 46\%$) в процессе транспорта

Таблица 2. Энергии и эффективности оптических и термических электронных переходов α -ODC

Оптический переход	Энергия $h\nu$, eV	Эффективность при 298 К	Термический переход	Барьер, eV	Выход при 298 К
$S_0 \rightarrow S_2$	7.50	—	$S_1 \rightarrow T_1$	0.085 (E_C)	0.612 (η_C)
$S_0 \rightarrow S_1$	5.02	0.12 (f) [1,2]	Ионизация S'_1	0.204 (E_I)	0.084 (η_I)
$S_1 \rightarrow S_0$	4.45	0.304 (η_S)	$T_1 \rightarrow T'_1$	0.080 (E_N)	0.060 (η_N)
$T_1 \rightarrow S_0$	2.70	0.940 (η_T)	Ионизация T'_1	~ 0.08 (E'_I)	< 0.060 (η'_I)

Примечание. В круглых скобках приведены обозначения параметра перехода.

электронов к поверхности. В то же время близкие значения величины η_{OSEE} для стекла и кристалла SiO₂ свидетельствуют об одинаковых механизмах ионизации ODC и электронного транспорта в этих материалах.

Интерпретация электронных переходов ODC в процессах возбуждение–релаксация выполнена на основании экспериментальных данных рис. 1–5 с использованием системы конфигурационных кривых для нейтральной кислородной вакансии [6]. Из рис. 6 видно, что оптический переход 1 (энергия ~ 7.5 eV) характеризует

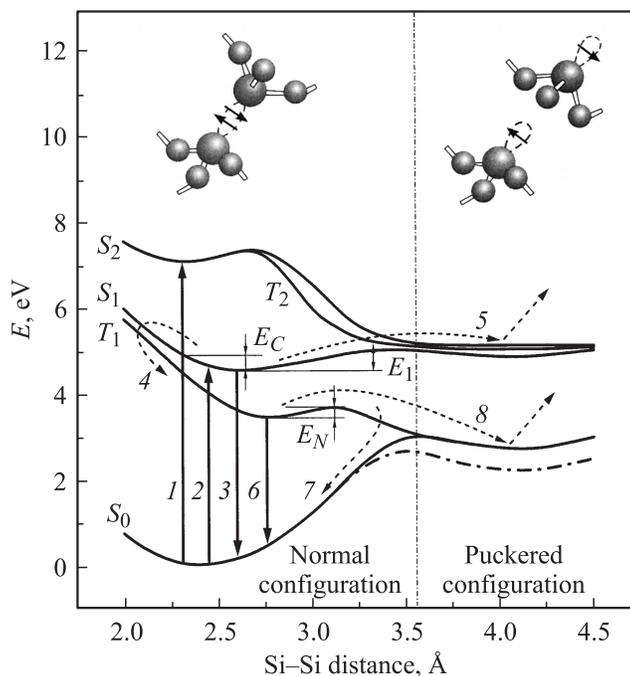


Рис. 6. Схема электронных переходов в моновакансионной модели ODC. 1, 2 — синглет-синглетное оптическое поглощение $S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_1$ соответственно, 3 — синглет-синглетная люминесценция $S_1 \rightarrow S_0$, 4 — интеркомбинационная конверсия $S_1 \rightarrow T_1$, 5, 8 — переходы в аномальную конфигурацию с последующей ионизацией, 6 — триплет-синглетная люминесценция $T_1 \rightarrow S_0$, 7 — безызлучательная релаксация из триплетного в основное состояние, E_C — барьер интеркомбинационной конверсии, E_I — барьер ионизации синглетного состояния, E_N — барьер безызлучательной релаксации триплетного состояния T_1 . В верхней части показаны атомные конфигурации дефекта нормального и аномального (puckered) типов.

возбуждение ODC в синглетное состояние S_2 лежащее в зоне проводимости, что облегчает возможность последующего освобождения электрона [3,6]. Возбуждение в полосе поглощения 5 eV сопровождается переходами $S_0 \rightarrow S_1$ (переход 2) и последующей синглет-синглетной люминесценции $S_1 \rightarrow S_0$ (переход 3). Увеличение температуры приводит к повышению эффективности интеркомбинационной конверсии, в результате которой заселяются триплетные состояния T_1 (переход 4, активационный барьер E_C). Данный процесс проявляется в виде температурного тушения люминесценции 4.45 eV (рис. 4, а). Дополнительный канал тушения, как следует из OSEE-измерений (вставка на рис. 4, а; рис. 5), связан с освобождением электронов из S_1 -состояния центров α -ODC (переход 5, активационный барьер E_I). Поскольку термы S_0 и S_1 не пересекаются, безызлучательная релаксация $S_1 \rightarrow S_0$ в основное состояние маловероятна.

Из схемы конфигурационных кривых также следует, что ионизация α -ODC из состояния S_1 осуществляется преимущественно в аномальной конфигурации дефекта в результате перехода 5. Заметим, что термы ODC в аномальной конфигурации лишь качественно отражают реальное энергетическое состояние центров, поскольку при такой перестройке нерегулярная связь ($\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$) фактически нарушается. Аномально релаксированное S_1 -состояние расположено вблизи зоны проводимости матрицы [3], поэтому весьма вероятна его термическая ионизация. Действительно, в момент прохождения одного из атомов Si через плоскость трех атомов кислорода (рис. 6) нейтральную кислородную вакансию можно рассматривать уже как пару E-центров, один из которых находится в возбужденном состоянии. По нашим расчетам [29] активационный барьер термической ионизации E'-центров из возбужденного состояния составляет ~ 0.1 eV, что обеспечивает освобождение электрона как в стекле, так и в кристалле SiO₂.

Интеркомбинационная конверсия ODC (переход 4) сопровождается триплет-синглетной PL (переход 6). Ее интенсивность при изменении температуры определяется конкуренцией процессов заселения состояний T_1 (переход 4) и безызлучательной релаксации триплетного (переходы 7 и 8). Из температурных измерений триплетной PL (рис. 4, б) и схемы конфигурационных кривых следует, что нормальная (переход 7) и аномальная (переход 8) релаксация центров из триплетного состояния

характеризуются одним активационным барьером E_N . Переход 7, связанный с релаксацией центра в основное состояние, должен замыкать цикл указанных процессов. Однако, согласно кинетическим измерениям, излучательный переход 4 является запрещенным ($\tau = 0.91$ ms при 80 K); следовательно, конкурирующие с ним процессы также должны быть очень медленными. При весьма низком активационном барьере температурного тушения триплет-синглетной PL ($E_N = 0.08$ eV, табл. 2) переход 7 должен характеризоваться аномально низкими значениями частотного фактора $p_0 (\sim 10^3 \text{ s}^{-1})$. Это означает, что термы состояний S_0 и T_1 не пересекаются (как показано штриховой линией на рис. 6), и безызлучательные переходы 7 не реализуются.

Переход 8 в нестабильное аномальное релаксированное состояние обеспечивает возможность распада ODC с образованием трехкоординированного атома кислорода (фоторефрактивный эффект) либо возврата центра в исходное состояние T_1 нормальной конфигурации. Процессы формирования и стабилизации рутилоподобной конфигурации трехкоординированного кислорода предпочтительны для стеклообразных матриц, допированных германием, тогда как ODC кремниевого типа в аномальной конфигурации не стабилизируются [3]. Учитывая, что в аномальной конфигурации перекрытие sp -орбиталей соседних атомов Si ослаблено и различие между синглетным и триплетным возбуждениями практически исчезает [37], можно считать возбуждение одночастичным. Отсюда следует, что в переход центров в аномальную конфигурацию из триплетного состояния, так же как и в случае S_1 -состояния, должен сопровождаться ионизацией. Другими словами, благодаря нестабильности аномальной конфигурации фотовозбужденных S_1 - и T_1 -состояний центры α -ODC (отождествляемые с дефектами кремниевого типа) приобретают способность эмитировать электроны.

4.3. Передача возбуждения NBOHC \rightarrow ODC. Анализ температурных зависимостей триплетной люминесценции 2.7 eV α -ODC показывает, что температурный интервал ($T > 300$ K) включения дополнительного канала возбуждения состояния T_1 (рис. 4, б, кривая 4) соответствует диапазону внешнего тушения люминесценции нестикового атома кислорода [38]. При этом энергетические барьеры E_C и E_I заселения триплета (табл. 1, столбец 3) практически совпадают с аналогичными активационными параметрами внешнего тушения NBOHC [38]. С другой стороны известно, что внешнее тушение фотолюминесценции NBOHC сопровождается эмиссией электронов с участием центров другого типа (эффект спектральной сенсibilизации OSEE [39]), однако природа этих эмиссионно-активных центров до сих пор оставалась невыясненной.

Результаты настоящей работы дают основание считать, что внешнее тушение люминесценции нестикового кислорода обусловлено резонансной передачей энергии перехода $n_x \rightarrow n_L$ NBOHC на триплетное T_1 -состояние α -ODC с последующей его ионизацией

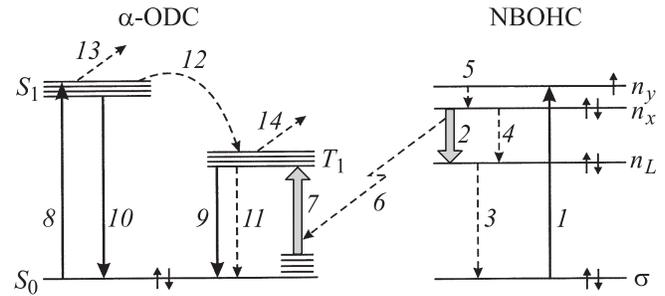


Рис. 7. Схема межцентрового переноса возбуждения NBOHC \rightarrow ODC. σ — связывающая σ -орбиталь в кремнекислородном тетраэдре с NBOHC, n_L — длинная парная орбиталь одного из трех лигандных атомов кислорода, n_x и n_y — несвязывающие $2p$ π -орбитали NBOHC. 1, 2 — возбуждение (4.75 eV) и люминесценция (1.9 eV) NBOHC соответственно; 3–5 — безызлучательные переходы в NBOHC, 6 — межцентровой перенос возбуждения, 7 — дополнительное заселение триплета ODC (порог 0.45 eV), 8–10 — возбуждение (5 eV) и люминесценция (2.7 и 4.45 eV) ODC соответственно, 11, 12 — безызлучательные переходы в ODC, 13, 14 — ионизация возбужденных состояний ODC.

(рис. 7, переходы 2, 6 и 7). При $T > 300$ K за счет однородного уширения полоса триплетного поглощения $S_0 \rightarrow T_1$ α -ODC (рис. 7, переход 7) перекрывается с люминесцентной полосой 1.9 eV NBOHC (рис. 7, переход 2), что является необходимым условием резонансной передачи возбуждения [40] и определяет активационный характер процесса (табл. 1, столбец 3). Эффективность резонансного механизма передачи зависит от степени перекрытия полос NBOHC и ODC, а также от расстояния между взаимодействующими центрами. В итоге вероятность безызлучательного резонансного переноса энергии и возбуждения ODC может существенно превышать вероятность внутрицентрового оптического перехода $S_0 \rightarrow T_1$, который, как известно, является запрещенным [8,22]. Последующая релаксация возбужденных ODC включает в себя люминесценцию 2.7 eV триплетного состояния нормальной конфигурации (рис. 6, переход 6) и освобождение электрона из аномальной конфигурации (рис. 5 и рис. 6, переход 8).

Из рис. 4, б видно, что передача возбуждения от центров нестикового кислорода обеспечивает высокий выход триплетной люминесценции ODC даже при $T > 600$ K. В этой связи интересно отметить, что обогащение образцов SiO_2 водородом приводит к тушению триплетной люминесценции ODC [30], в результате чего экспериментальная зависимость интенсивности свечения фактически принимает форму, аналогичную расчетной кривой 3 на рис. 4, б. Результаты настоящей работы позволяют объяснить резкое тушение высокотемпературной триплетной люминесценции, наблюдавшееся в [30], снижением эффективности канала межцентровой передачи возбуждения NBOHC \rightarrow ODC вследствие насыщения водородом нестиковых кислородных связей и гибелью NBOHC с образованием OH-групп.

Таблица 3. Параметры NBOHC, характеризующие эффективность резонансного возбуждения и последующей ионизации ODC в кварцевом стекле при различных температурах

Квантовая эффективность	Температура, К			
	373	423	473	523
η_L (люминесценция 1.9 eV)	0.215	0.153	0.088	0.044
η_D (тушение 1.9 eV)	0.726	0.621	0.417	0.233
η_R (межцентровая передача)	0.059	0.226	0.495	0.723
η_{OSEE} (4.75 eV)	0.006	0.028	0.073	0.122
η'_i (ионизация T_1 ODC)	< 0.133	< 0.166	< 0.196	< 0.224

В табл. 3 приведены полученные с использованием выражений (1)–(3) значения квантовых эффективностей резонансного возбуждения и последующей ионизации ODC. С повышением температуры в интервале (300–523 К) эффективность внутрицентровых излучательных (η_L) и безызлучательных (η_D) переходов NBOHC заметно снижается, что вполне согласуется с ростом эффективности (η_R) межцентровой передачи возбуждения более чем на порядок величины. В соответствии с этим возрастает и квантовый выход электронной эмиссии (η_{OSEE}), возбуждаемой в полосе центров немостикового кислорода. Отмеченная закономерность отражает изменение соотношения вероятностей конкурирующих релаксационных процессов NBOHC в пользу межцентрового возбуждения триплетного состояния ODC, которое завершается электронной эмиссией по описанному выше механизму (рис. 6).

Наблюдение эмиссионных полос NBOHC как в стекле, так и в кристалле (рис. 5, *b*) дает основание полагать, что процесс передачи NBOHC → ODC имеет место в обоих материалах. Причиной этого является вероятнее всего радиационно-индуцированная аморфизация поверхностного слоя монокристалла α -SiO₂ с образованием центров немостикового кислорода [29]. Кроме того, рассчитанные для одинаковых условий эксперимента численные значения квантового выхода OSEE (η_{OSEE}) в кристалле и стекле мало различаются. Например, при температуре 473 К (рис. 5, *b*) величина η_{OSEE} для кристалла и стекла составляет 0.069 и 0.073 соответственно. Вместе с тем сходство указанных механизмов возбуждения и релаксации ODC-дефектов ограничивается только тонким разупорядоченным слоем поверхности. При этом объемная структура облученного кристалла, как это следует из спектров оптического поглощения (рис. 1, *b*), остается упорядоченной.

Таким образом, исследование методами PL и OSEE релаксационных процессов в фотовозбужденных α -ODC позволило установить, что механизм OSEE с участием указанных центров предполагает освобождение электронов как с синглетного S_1 , так и с триплетного T_1 аномально релаксированных состояний. При этом заселение триплетных состояний T_1 -центров из нейтральных вакансий кислорода возможно как посредством интеркомбинационной конверсии центра, так и путем передачи энергии от NBOHC.

5. Заключение

В работе обоснован выбор модели нейтральной кислородной вакансии кремниевого типа для интерпретации природы и энергетической структуры возбужденных состояний кислородно-дефицитных центров в стекле и кристалле SiO₂. На основе соответствующей схемы конфигурационных кривых проанализированы оптические и термические электронные переходы ODC-центров, включающие процессы возбуждения, интеркомбинационной конверсии, излучательной релаксации и ионизации. Определена квантовая эффективность релаксационных процессов в α -ODC. Показано, что ионизация и распад фотовозбужденных α -ODC-центров происходит из синглетного и триплетного состояний преимущественно в аномально релаксированной конфигурации. Возможность ионизации фотовозбужденных β -ODC-центров не зафиксирована. Указанная особенность предположительно обусловлена стабилизацией аномальной атомной конфигурации дефектов типа β -ODC.

Установлено, что механизм заселения триплетного состояния в нормальной конфигурации ODC включает не только конверсию спинового состояния дефекта, но и межцентровую резонансную передачу энергии от атома немостикового кислорода. Указанный процесс обеспечивает эффект спектральной сенсibilизации фотоэлектронной эмиссии ODC и вносит дополнительный вклад в триплетную люминесценцию. Механизм передачи предполагает участие в процессе высоких электронно-колебательных подуровней основного состояния ODC и реализуется при повышенных температурах.

Автор благодарит своих коллег В.А. Пустоварова и Д.Ю. Бирюкова за помощь в реализации люминесцентных и фотоэмиссионных экспериментов.

Список литературы

- [1] D.P. Hand, P.S.J. Russel. Opt. Lett. **15**, 102 (1990).
- [2] V.V. Tugushev, K.M. Golant. J. Non-Cryst. Solids **241**, 2–3, 166 (1998).
- [3] К.М. Голант, В.В. Тугушев. ФТТ **41**, 6, 1019 (1999).
- [4] A. Rybaltovskii. In: Defects in SiO₂ and related dielectrics / Eds G. Pacchioni, L. Skuja, D.L. Griscom. NATO Science Ser. Springer (2000). V. 2. P. 471.

- [5] V.B. Sulimov, V.O. Sokolov. *J. Non-Cryst. Solids* **191**, 260 (1995).
- [6] В.Б. Сулимов, В.О. Соколов, Е.М. Дианов, Б. Пумелек. *Квантовая электроника*. **26**, 11, 988 (1996).
- [7] T. Tamura, G.-H. Lu, R. Yamamoto. *Phys. Rev. B* **69**, 195 204 (2004).
- [8] L.N. Skuja. *J. Non-Cryst. Solids* **239**, 16 (1998).
- [9] L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, K. Kajihara. *Phys. Status Solidi C* **2**, 1, 15 (2005).
- [10] A.F. Zatsepin, H.-J. Fitting, V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, B. Schmidt, E.A. Buntov, *J. Non-Cryst. Solids* **355**, 1, 61 (2009).
- [11] K. Medjahdi, A. Boukenter, Y. Ouerdane, F. Messina, M. Cannas. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 3–7, 447 (2007).
- [12] A. Zatsepin, V.S. Kortov, H.-J. Fitting. *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 869 (2005).
- [13] V.N. Bagratashvili, S.I. Tsykina, S.S. Alimpiev, Ya.O. Simanovskii, A.M. Prokhorov, A.O. Rybaltovskii. *Laser Chem.* **12**, 211 (1992).
- [14] D.L. Griscom. *J. Non-Cryst. Solids* **73**, 1–3, 51 (1985).
- [15] G.W. Arnold. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **20**, 6, 220 (1973).
- [16] Yu. Sakurai. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 5391 (2006).
- [17] H. Hosono, Y. Abe, D.L. Kinser, R.A. Weeks, K. Muta, H. Kawazoe. *Phys. Rev. B* **46**, 11 445 (1992).
- [18] В.М. Марченко. *ФХС* **21**, 4, 359 (1995).
- [19] A.N. Trukhin, H.-J. Fitting. *J. Non-Cryst. Solids* **248**, 49 (1999).
- [20] A. Cannizzo, S. Agnello, S. Grandi, M. Leone, A. Magistris, V.A. Radzig. *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 1805 (2005).
- [21] M. Cannas, S. Agnello, R. Boscaino, F.M. Gelardi, S. Grandi, P.C. Mustarelli. *J. Non-Cryst. Solids* **322**, 129 (2003).
- [22] В.А. Радциг. *Хим. физика*. **14**, 8, 125 (1995).
- [23] R.A. Weeks, R.H. Magruder, R. Gaylon, R.A. Weller. *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 1727 (2005).
- [24] S. Hayashi, K. Awazu, H. Kawazoe. *J. Non-Cryst. Solids* **179**, 235 (1994).
- [25] L.N. Skuja, A.N. Trukhin, A.E. Plaudis. *Phys. Status Solidi A* **84**, 153 (1984).
- [26] A.F. Zatsepin, D.Yu. Biryukov, V.S. Kortov. *Phys. Status Solidi A* **202**, 10, 1935 (2005).
- [27] A.F. Zatsepin. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 590 (2007).
- [28] А.Ф. Зацепин, Д.Ю. Бирюков, В.С. Кортов, *ЖПС* **72**, 5, 615 (2005).
- [29] А.Ф. Зацепин, Д.Ю. Бирюков, В.С. Кортов. *ФТТ* **48**, 2, 229 (2006).
- [30] Ю.С. Заворотный, А.О. Рыбалтовский, П.В. Чернов, В.Н. Баграташвили, С.И. Цыпина, Л. Донг. *ФХС* **23**, 1, 98 (1997).
- [31] А.Ф. Зацепин, С. Касчиева, Д.Ю. Бирюков, С.Н. Дмитриев, Е.А. Бунтов. *ЖТФ* **79**, 2, 155 (2009).
- [32] A.F. Zatsepin, S. Kaschieva, S.N. Dmitriev, E.A. Buntov. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266**, 5027 (2008).
- [33] А.С. Зюбин, В.Б. Сулимов. *ФХС* **25**, 2, 144 (1999).
- [34] G. Pacchioni, G. Ierano. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 753 (1997).
- [35] E.P. O'Reilly, J. Robertson. *Phys. Rev. B* **27**, 3780 (1983).
- [36] H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono, Y. Abe. *Phys. Rev. B* **38**, 12 772 (1988).
- [37] V.N. Bagratashvili, S.I. Tsykina, P.V. Chernov, A.O. Rybaltovskii, Y.S. Zavorotny, S.S. Alimpiev, Y.O. Simanovskii, L. Dong, P.S.J. Russel. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1616 (1996).
- [38] А.Ф. Зацепин, Д.Ю. Бирюков, В.С. Кортов, С.О. Чолах. *ФТТ* **44**, 9, 1596 (2002).
- [39] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.Н. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект*. Наука, М. (1980). 384 с.
- [40] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах*. Наука, М. (1978). 383 с.