

Безызлучательная релаксация фотовозбужденных O_1^0 -центров в стеклообразном SiO_2

© А.Ф. Зацепин, Д.Ю. Бирюков, В.С. Кортов, С.О. Чолах

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: zats@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 3 декабря 2001 г.)

Процессы релаксации возбужденного состояния радиационных дырочных O_1^0 -центров на немостиковых атомах кислорода в стеклообразном SiO_2 исследованы с привлечением методов люминесцентной спектроскопии, оптического поглощения и фотоэлектронной эмиссии. Установлено, что при температурах выше 370 К наряду с внутрицентровым тушением полосы люминесценции 1.9 eV включается дополнительный канал безызлучательной релаксации. Указанный эффект экспериментально обнаруживается в виде отрицательного отклонения температурной зависимости интенсивности люминесценции от известного закона Мотта и интерпретирован как термоактивированный процесс внешнего тушения с энергетическим барьером 0.46 eV. В результате реализации безызлучательных переходов в интервале температур внешнего тушения имеет место миграция энергии возбуждения с последующей генерацией свободных электронов. На конечных стадиях релаксационного механизма данный процесс проявляется как эффект спектральной сенсibilизации фотоэмиссии электронов, возбуждаемой в полосе поглощения дырочных O_1^0 -центров.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке (проект N REC-005) Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF).

Диоксид кремния играет важную роль в оптике, интегральной оптике, электронике и микроэлектронике. Функциональные характеристики элементов различных устройств на основе SiO_2 существенно зависят от присутствия в его структуре фоточувствительных дефектов. Структурные нарушения в материале возникают на стадии изготовления (например, при получении кристаллов или вытягивании волокон из кварцевого стекла) либо под воздействием высокоэнергетических излучений.

Важным видом собственных дефектов стеклообразного SiO_2 является компонент комплементарной пары нарушенной кремнекислородной связи — немостиковый атом кислорода. Дырочные O_1^0 -центры на немостиковом атоме кислорода эффективно образуются в аморфных модификациях SiO_2 , а их возникновение в кристаллических объектах служит одним из признаков аморфизации структуры материала [1].

Несмотря на многочисленные исследования дефектов данного типа, некоторые вопросы, касающиеся их свойств, до сих пор остаются нерешенными. В частности, более детального изучения требуют механизмы релаксации возбужденных состояний O_1^0 -центров. С наличием указанных центров в SiO_2 обычно связываются полосы оптического поглощения 4.75 eV (сила осциллятора $f = 0.048$), 2.0 eV ($f = 0.001$) и красной люминесценции при 1.9 eV [1–3]. При этом замечено, что с повышением температуры до комнатной и выше тушение люминесценции при 1.9 eV уже плохо описывается известным законом Мотта. Этот факт требует специального рассмотрения, поскольку указанное обстоятельство может быть обусловлено рядом различных причин. Одной из таких причин может быть структурная неупорядоченность стеклообразного SiO_2 ,

определяющая возможность существования распределения в энергиях активации внутрицентрового тушения фотолюминесценции [1]. В то же время нельзя исключать существования других каналов диссипации энергии, например, рекомбинационных, включающихся при повышенных температурах. Иными словами, имеет место явная неоднозначность в описании закономерностей температурного тушения люминесценции собственных дефектов в SiO_2 и, следовательно, отсутствует ясное понимание механизмов процессов безызлучательной релаксации возбужденных состояний.

С целью получения более полной информации об особенностях безызлучательных переходов в фотовозбужденных O_1^0 -центрах в настоящей работе выполнены комплексные исследования фотолюминесценции (ФЛ), спектров возбуждения, оптического поглощения (ОП) и оптически стимулированной электронной эмиссии (ОСЭЭ) стеклообразного кварца с радиационными дефектами.

1. Образцы и методы измерения

В качестве объекта исследования были использованы полированные образцы оптического кварцевого стекла марки КВ. Дефектные центры в структуре исследуемых образцов создавались путем облучения электронами с энергией 10 MeV на микротроне М-20. Величина электронного флюенса Φ составляла $2.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Спектры ОП записывались на спектрофотометре Specord-40M. Спектры ФЛ регистрировались с помощью ФЭУ-71 и двойного монохроматора ДМР-4. Возбуждение люминесценции осуществлялось с использова-

нием излучения ртутной лампы ДРК-120 или дейтериевой лампы ДДС-400 через монохроматор ДМР-4.

Спектры ОСЭЭ измерялись в диапазоне длин волн 200–600 нм. Источником УФ-излучения служила лампа ДДС-400, из спектра которой монохроматором выделялись потоки квантов требуемой энергии. Сформулированный таким образом световой пучок фокусировался на поверхности образца в пятно 3×0.5 мм. Интенсивность ОСЭЭ измерялась в вакууме 10^{-4} Па с помощью вторично-электронного умножителя ВЭУ-6. Для температурных измерений ОСЭЭ применялось устройство, конструкция которого обеспечивала варьирование температуры исследуемых образцов в диапазоне 80–800 К. Применение бифилярных спиралей в нагревательном элементе устраняло дефокусирующее влияние на поток электронов электромагнитного поля, наводимого током накала. Система обеспечивала возможность проведения измерений в режиме линейного нагрева с заданной скоростью либо в условиях термостатирования.

Получаемые в эксперименте спектральные зависимости ОСЭЭ нормировались на величину светового потока и подвергались дальнейшей обработке по методике [4–6]. Используемая в настоящей работе процедура обработки спектральных кривых основана на том, что спектр ОСЭЭ облученного образца может быть представлен в виде суперпозиции экспоненциальной составляющей, описываемой правилом Урбаха, и набора гауссовых функций, соответствующих точечным дефектам определенного сорта. Применение данной модели обеспечило получение исправленных спектральных зависимостей ОСЭЭ, являющихся, как показано в [4–6], эмиссионными аналогами спектров наведенного ОП. На основе данных ОСЭЭ возможно определение спектральных параметров и концентрации фоточувствительных дефектов в эмиссионно-активном слое материала [5–7].

2. Экспериментальные результаты

2.1. Спектры ОП и ОСЭЭ. Спектры наведенного ОП, облученных быстрыми электронами образцов кварцевого стекла приведены на рис. 1. В диапазоне 4.0–5.3 eV посредством разложения спектральных кривых ОП на гауссовы составляющие выделены три максимума: 4.75 eV (ширина на половине высоты $\Delta = 0.9$ eV), 5.02 eV ($\Delta = 0.4$ eV) и 5.15 eV ($\Delta = 0.55$ eV), которые по своим спектральным параметрам соответствуют O_1^0 -, $B_2\alpha$ - и $B_2\beta$ -центрам [1,2,8]. Восходящая в сторону высоких энергий кривая в интервале 4.7–5.4 eV обусловлена, по-видимому, длинноволновой частью полосы поглощения E' -центров [1,8].

Граница спектральной чувствительности ОСЭЭ для облученного образца при комнатной температуре расположена вблизи 4.8 eV. При нагревании наблюдается ее смещение в область более низких энергий квантов с одновременным увеличением экспоненциального наклона спектральных кривых ОСЭЭ.

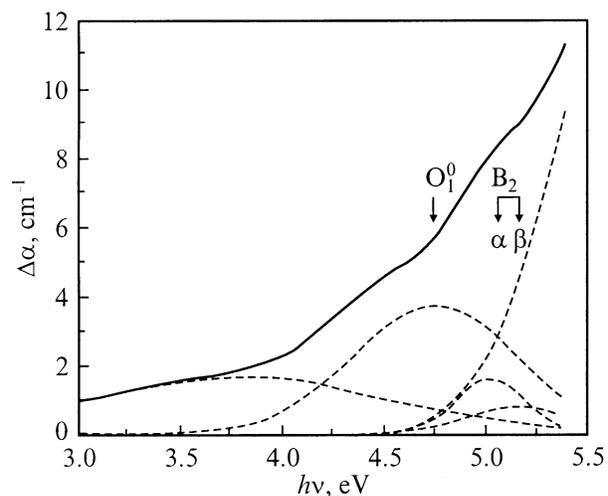


Рис. 1. Спектр ОП кварцевого стекла после облучения быстрыми электронами ($2.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 10 MeV) и его разложение на гауссовы составляющие (штриховые линии).

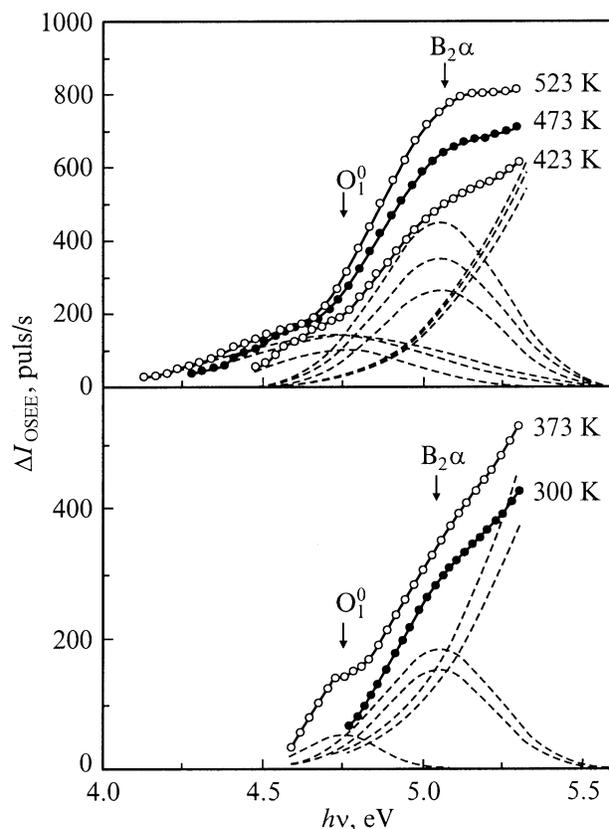


Рис. 2. Спектры ОСЭЭ радиационных центров в кварцевом стекле после облучения быстрыми электронами (10 MeV, $2.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) и их разложение на гауссовы составляющие (штриховые линии).

С использованием указанной процедуры обработки исходных кривых ОСЭЭ [4–6] в эмиссионных спектрах облученных образцов установлено присутствие селектив-

ных полос (рис. 2), что позволяет соотнести их с аналогичными полосами в спектрах наведенного ОП (рис. 1). При достаточно низких температурах в спектрах ОСЭЭ доминирует эмиссионный максимум 5.02 eV, спектральные параметры которого соответствуют параметрам α компоненты полосы ОП B_2 -центров [8]. При температурах выше 370 K в спектрах ОСЭЭ дополнительно возникает эмиссионная полоса при 4.75 eV (рис. 2). В процессе дальнейшего нагрева наряду с увеличением интенсивности указанная полоса испытывает сильное температурное уширение (величина Δ изменяется от 0.23 до 0.8 eV). С учетом данных спектроскопии оптического поглощения (рис. 1) полоса ОСЭЭ при 4.75 eV отнесена нами к фотовозбужденным O_1^0 -центрам. В пользу такого заключения свидетельствует и тот факт, что при повышенных температурах спектральные параметры соответствующих полос ОСЭЭ и ОП становятся почти идентичными.

2.2. Спектры ФЛ. Дополнительные данные, позволяющие уточнить природу максимума ОСЭЭ в области 4.75 eV, получены при исследовании люминесценции центров немостикового атома кислорода. Для этого возбуждение ФЛ осуществлялось линией 256 nm (4.85 eV) спектра излучения ртутной лампы, что соответствует интервалу поглощения O_1^0 -центров. На рис. 3, *a* видно, что спектр излучения O_1^0 -центров характеризуется узкой полосой с максимумом при 1.9 eV. С ростом температуры от 80 до 530 K интенсивность свечения падает более чем на порядок. При этом максимум полосы люминесценции смещается от 1.9 до 2.02 eV с одновременным уширением от 0.18 до 0.2 eV, что вполне соответствует данным [1–3].

Для записи спектров возбуждения использовалось излучение дейтериевой лампы. Спектр возбуждения люминесценции 1.9 eV в интервале температур 80–515 K характеризуется широкой полосой с максимумом при 4.75 eV (рис. 3, *b*). С ростом температуры интенсивность полосы возбуждения 4.75 eV изменяется симбатно интенсивности соответствующего пика люминесценции. При этом указанная полоса в спектре возбуждения не испытывает температурного уширения ($\Delta = 0.8$ eV) и заметного смещения максимума.

Параметры спектра возбуждения ФЛ (ширина и положение максимума) хорошо согласуются с данными фотоэлектронной эмиссии. При $T > 520$ K полуширины соответствующих полос в спектрах возбуждения и ОСЭЭ имеют близкие значения. Отсюда можно предположить, что процессы фотолюминесценции при 1.9 eV и ОСЭЭ, возбуждаемые квантами с энергией 4.75 eV, тесно взаимосвязаны и представляют собой различные каналы релаксации одного и того же возбужденного состояния O_1^0 -центров. При этом с изменением температуры возможно существенное перераспределение вероятностей релаксационных процессов между каналами.

2.3. Температурное тушение люминесценции. Исследования закономерностей температурного тушения ФЛ позволили определить количествен-

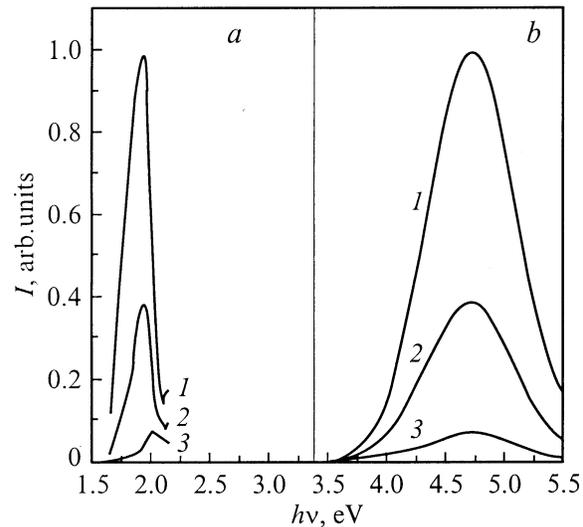


Рис. 3. Спектры излучения (*a*) и спектры возбуждения (*b*) радиационных O_1^0 -центров на немостиковых атомах кислорода при различных температурах. T , K: 1 — 80, 2 — 300, 3 — 515.

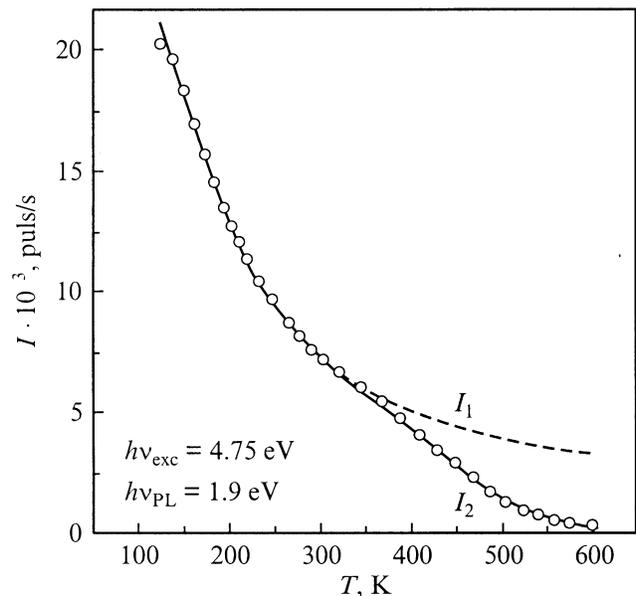


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности люминесценции 1.9 eV O_1^0 -центров в кварцевом стекле, облученном электронами. Точки — эксперимент, штриховая линия — аппроксимация по Мотту (I_1), сплошная линия — аппроксимация с учетом внешнего тушения (I_2).

ные характеристики процессов излучательной и безызлучательной релаксации оптического возбуждения O_1^0 -центров, а также подтвердить их взаимосвязь с эффектом ОСЭЭ. Исследование тушения люминесценции осуществляли в режиме нагревания от температуры жидкого азота (рис. 4). При этом учитывалось, что вероятность излучательных переходов весьма слабо зависит от температуры [9]. Температурная зависимость

Параметры процесса тушения люминесценции O_1^0 -центров

$I_0, \text{puls/s}$	P_I, s^{-1}	p_0^I, s^{-1}	E_I, eV	p_0^E, s^{-1}	E_E, eV
24 000	$5 \cdot 10^4$	10^6	0.05	$2 \cdot 10^{10}$	0.46

интенсивности люминесценции $I_1(T)$ с учетом квантового выхода люминесценции η_L может быть представлена выражением

$$I_1(T) = I_0 \cdot \eta_L(T) = \frac{I_0}{1 + \frac{p_0^I}{P_L} e^{-\frac{E_I}{kT}}}, \quad (1)$$

здесь I_0 — интенсивность ФЛ при $T \rightarrow 0$; P_L — вероятность люминесценции, E_I и p_0^I — активационный барьер и частотный фактор внутрицентрового процесса тушения люминесценции.

Уравнение (1) представляет собой известный закон Мотта [1,9] для внутрицентрового тушения. Аппроксимация экспериментальной кривой $I(T)$ функцией (1) показывает, что тушение ФЛ O_1^0 -центров хорошо описывается моттовским законом только в интервале до $T \leq 370$ К (штриховая линия на рис. 4). Для области более высоких температур обнаруживается отрицательное отклонение от закона Мотта, которое логично отнести к существованию дополнительного канала тушения. Полагая, что указанный процесс носит термоактивационный характер, выражение (1) следует переписать в виде

$$I_2(T) = \frac{I_0}{1 + \frac{1}{P_L} (P_I + P_E)} = \frac{I_0}{1 + \frac{1}{P_L} (p_0^I e^{-\frac{E_I}{kT}} + p_0^E e^{-\frac{E_E}{kT}})}, \quad (2)$$

где $I_2(T)$ — температурная зависимость люминесценции с учетом дополнительного тушения, P_E и E_E — вероятность и энергия активации процесса дополнительного тушения соответственно, p_0^E — предэкспоненциальный множитель, обратно пропорциональный минимальному времени протекания процесса.

Расчетная кривая, описываемая функцией (2), демонстрирует хорошее совпадение с экспериментальной зависимостью (сплошная линия на рис. 4). Учитывая, что при низких температурах доминирующим каналом релаксации O_1^0 -центров является люминесценция, вероятность излучательного перехода P_L может быть определена как $1/\tau$, где $\tau \sim 20 \mu\text{s}$ [1] — время жизни возбужденного состояния. В свою очередь зная P_L , можно найти предэкспоненциальные множители p_0^I и p_0^E . Параметры I_0 , E_I и p_0^I/P_L были рассчитаны по уравнению (1) на участке экспериментальной кривой, подчиняющейся закону Мотта. Результаты аппроксимации приведены в таблице.

Анализируя форму экспериментальной кривой $I(T)$ на рис. 4, нетрудно заметить, что включение дополнительного тушащего канала совпадает по температуре (370 К) с появлением полосы 4.75 eV в спектрах ОСЭЭ (рис. 2). Данный факт следует рассматривать как независимое

доказательство взаимосвязи процессов, приводящих к отклонению от моттовской зависимости (1) и возбуждению фотоэлектронной эмиссии.

3. Обсуждение результатов

Для интерпретации закономерностей релаксации возбужденных O_1^0 -центров, а также для установления роли, которую они играют в механизме фотоэлектронной эмиссии, целесообразно рассмотреть их электронную структуру. Согласно модели [1,2], полосы поглощения 2.0 eV и люминесценции 1.9 eV для O_1^0 -центров обусловлены электронными переходами между расщепленными $2p$ -состояниями немостикового атома кислорода. Одно из этих состояний представляет собой заполненную $2p_x$ -орбиталь, другое — $2p_y$ -орбиталь с неспаренным электроном. Причины расщепления $2p$ -состояний объясняются на основе динамического эффекта Яна–Теллера, когда немостиковый атом на вершине кремнекислородного тетраэдра прецессирует, образуя дополнительные химические связи с другими кислородными атомами в том же тетраэдре. Согласно [1,2], электронные переходы, дающие поглощение 2 eV и люминесценцию 1.9 eV, запрещены, что вполне соответствует данным эксперимента: сила осциллятора в абсорбционной полосе 2 eV мала и константа затухания люминесценции 1.9 eV ($\tau \sim 20 \mu\text{s}$) существенно выше значений для разрешенных переходов ($\tau < 0.01 \mu\text{s}$).

В рамках данной модели полоса при 4.75 eV, наблюдаемая в экспериментальных спектрах, может быть обусловлена переходом с σ -связывающей орбитали на несвязывающую $2p_y$ -орбиталь с неспаренным электроном. Разрешенный характер перехода согласуется с большой амплитудой полосы 4.75 eV, регистрируемой в спектрах ОП, возбуждения люминесценции и ОСЭЭ (рис. 1–3). Люминесценция при 1.9 eV возникает, когда после перехода $\sigma \rightarrow 2p_y$ осуществляется быстрый безызлучательный переход с $2p_x \rightarrow \sigma$, а затем — излучательный $2p_y \rightarrow 2p_x$. Моттовское внутрицентровое тушение люминесценции 1.9 eV в этом случае связано с увеличением вероятности безызлучательных переходов типа $2p_y \rightarrow 2p_x$ с активационным барьером 0.05 eV (см. таблицу). Процесс дополнительного тушения характеризуется значительно более высоким барьером, который составляет 0.46 eV. Для подтверждения внешнего характера тушения люминесценции и его взаимосвязи с возникновением полосы ОСЭЭ при 4.75 eV целесообразно сравнить количественные характеристики указанных процессов.

Квантовая эффективность дополнительного тушения η_E может быть определена из температурной зависимости ФЛ (рис. 4). Сравнивая функции (1) и (2), нетрудно показать, что

$$1 - \frac{I_2(T)}{I_1(T)} = \frac{P_E}{P_L + P_I + P_E} = \eta_E(T). \quad (3)$$

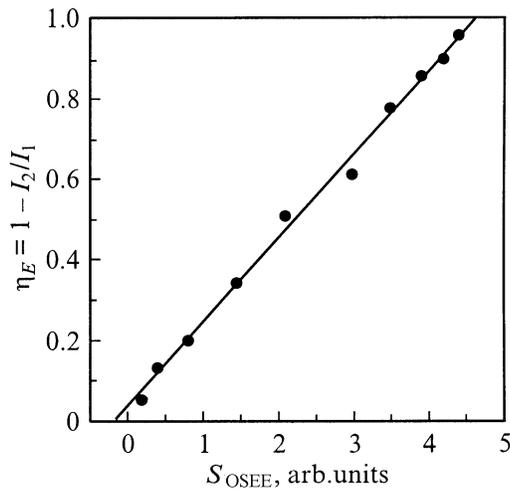


Рис. 5. Корреляция между квантовой эффективностью внешнего тушения люминесценции и интегральной интенсивностью ОСЭЭ O_1^0 -центров в интервале 373–600 К.

Далее, произведя с помощью выражения (3) необходимые расчеты, можно сопоставить численные значения эффективности тушения η_E и интегральной интенсивности полосы 4.75 eV ОСЭЭ (см. рис. 5). Из рис. 5 видно, что построенная таким образом зависимость имеет линейный характер и демонстрирует наличие тесной корреляции (с коэффициентом 0.99) между безызлучательными релаксационными процессами и ОСЭЭ. Полученный результат следует рассматривать как подтверждение внешнего характера высокотемпературного тушения люминесценции и соответственно участия дырочных O_1^0 -центров в механизме фотоэлектронной эмиссии.

Одним из вероятных механизмов участия дырочных центров в процессах электронной эмиссии может быть оже-рекомбинационный [10]. Однако данный механизм предполагает освобождение дырки с O_1^0 -центра. В то же время из анализа электронной структуры этого центра следует, что для реализации подобного процесса энергетических затрат величиной порядка 0.46 eV (см. таблицу) явно недостаточно. Для нашего случая наиболее вероятным представляется механизм резонансной передачи энергии электронного перехода $2p_y \rightarrow 2p_x$ от O_1^0 -центров к центрам, выступающим в роли источников электронов. Генерация свободных электронов, имеющая место при температурах выше 370 К, завершается на конечных стадиях релаксационного процесса их выходом с поверхности в вакуум. Согласно [11], наблюдаемое явление следует классифицировать как эффект спектральной сенсibilизации фотоэлектронной эмиссии в полосе возбуждения дырочных центров. Активационный характер такого процесса может быть обусловлен температурным уширением с последующим перекрытием полос излучения и поглощения центров-доноров и центров-акцепторов энергии [12].

Таким образом, показано, что фотовозбужденные центры на нестиковых атомах кислорода в стеклообразном SiO_2 в общем случае имеют три канала релаксации. Наряду с излучательными переходами, дающими полосу люминесценции 1.9 eV, существуют два канала, обусловленные безызлучательными переходами $2p_y \rightarrow 2p_x$ между подуровнями фотовозбужденного $2p$ -состояния O_1^0 -центра. Первый безызлучательный канал связан с трансформацией энергии возбуждения в тепловые колебания решетки и представляет собой процесс внутри-центрального тушения ($E_I = 0.05$ eV), подчиняющегося закону Мотта. Второй канал безызлучательной релаксации ($E_E = 0.46$ eV) обусловлен процессом внешнего тушения с передачей возбуждения эмиссионно-активным центрам электронного типа и в определенных температурных условиях проявляется как эффект спектрально-сенсibilизированной фотоэлектронной эмиссии.

Авторы благодарят В.А. Пустоварова за техническую помощь в реализации экспериментальной части работы.

Список литературы

- [1] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Зинатне, Рига (1985). 244 с.
- [2] L.N. Skuja. *J. Non-Cryst. Sol.* **179**, 51 (1994).
- [3] А.А. Бобышев, В.А. Радциг. *ФХС* **14**, 501 (1988).
- [4] Д.Ю. Бирюков, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов. Межвуз. сб. тр. „Проблемы спектроскопии и спектрометрии“. УГТУ–УПИ, Екатеринбург (1999). С. 27.
- [5] A.F. Zatsepin, D.Yu. Biryukov, V.S. Kortov. *Latv. J. Phys. Techn. Sci.* **6**, *Supplement*, 83 (2000).
- [6] В.С. Кортов, А.Ф. Зацепин, Д.Ю. Бирюков. ФСЭЭ-спектроскопия фотоактивных дефектов поверхности материалов. Ч. I. Методические аспекты. УГТУ–УПИ, Екатеринбург (2001). 51 с.
- [7] Д.Ю. Бирюков, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов. *ФХС* **27**, *4*, 503 (2001).
- [8] L.N. Skuja. *J. Non-Cryst. Sol.* **239**, 16 (1998).
- [9] В.В. Антонов-Романовский, Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. Наука, М. (1966). 324 с.
- [10] A.F. Zatsepin, V.S. Kortov, J.V. Shchapova. *J. Lumin.* **65**, 355 (1996).
- [11] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.Н. Черкашин. Сенсibilизированный фотоэффект. Наука, М. (1980). 384 с.
- [12] М.Н. Толстой. Спектроскопия кристаллов. Сб. статей. Наука, М. (1970). С. 124.