

## ОБ ЭКСИТОНАХ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КВАРЦЕ

В природных и синтетических кристаллических низкотемпературных кварцах ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) установлена реализация только экситонов Френкеля. Предложены механизм формирования «фотоэкситонов» и их структурная модель. Произведена оценка ряда параметров экситона

### Общие замечания об экситонах в кристаллах

Под экситоном  $e^0$  понимается незаряженное (бестоковое) возбужденное состояние в виде электрон-дырочной пары  $e^- - e^+$ , основными параметрами которого являются радиус  $r^0$  (среднее расстояние между  $e^-$  и  $e^+$  в парах) и энергия связи  $E^0$  (энергия, необходимая для разделения экситона на его электронную и дырочную компоненты). В общем виде  $r^0$  и  $E^0$  определяются хорошо известными соотношениями:

$r^0 (\text{Å}) = 0,53 \varepsilon n^2 / \mu$ , а  $E^0 (\text{эВ}) = 13,6 \mu / (\varepsilon^2 n^2)$ , где  $\mu$  – приведенная (безразмерная, в единицах масс электрона) масса экситона,  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная (либо  $\varepsilon_{\text{opt}}$  – высокочастотная или оптическая, либо статическая  $\varepsilon_{\text{st}}$ ),  $n - 1, 2, 3 \dots$

По отношению радиуса экситона к постоянной элементарной ячейке  $d$  и энергии возбуждения  $\hbar\omega_{\text{exc}}$  к ширине запрещенной зоны  $E_g$  кристалла выделяются два типа экситонов: Экситоны Френкеля  $e_{\text{Ф}}^0$  ( $r_{\text{Ф}}^0 < d$  и  $\hbar\omega_{\text{exc}} < E_g$ ) и экситоны Ванье  $e_{\text{В}}^0$  ( $r_{\text{В}}^0 \gg d$  и  $\hbar\omega_{\text{exc}} > E_g$ ). Экситоны Френкеля характерны для широкозонных молекулярных кристаллов ( $E_g \geq 4,0$  эВ) с ионными и ионно-ковалентными связями и малыми  $\varepsilon_{\text{st}}$  ( $\varepsilon_{\text{st}} < 5-8$ ). Экситоны  $e_{\text{В}}^0$  реализуются, как правило, в полупроводниковых кристаллах с узкими запрещенными  $E_g$ , высокими  $\varepsilon_{\text{st}}$  ( $\varepsilon_{\text{st}} > 10$ ) и значениями  $n > 1$  [1].

В экситонах  $e_{\text{Ф}}^0$  электронная и дырочная компоненты локализованы в пределах одной структурной молекулы (СМ), или ее дефектного аналога; реже одна из компонент находится в окрестностях молекулы, но в пределах объема элементарной ячейки с находящейся в ней СМ. В экситонах Ванье  $e^- - e^+$  пары в виде электрона и дырки расположены в зоне проводимости и валентной зоне соответственно. Между  $e^-$  и  $e^+$  компонентами действует кулоновское притяжение, что позволяет двигаться паре в виде одной частицы в силовом поле кристалла.

Экситоны  $e_{\text{Ф}}^0$  и  $e_{\text{В}}^0$  в спектрах оптического поглощения кристаллов проявляются в экситонных полосах поглощения (ПП), причем расположение их максимумов дается выражением  $E_{\text{аб}}^0 = E_g - E^0 / n^2$  (эВ), отражающим одновременно минимальную энергию создания экситона, а в случае их оптичес-

кого образования – величину энергии соответствующих фотонов  $\hbar\omega_{\text{exc}}$ . В практическом плане, при оценке  $r_{\text{Ф}}^0$  и  $E_{\text{Ф}}^0$ , принимается  $n=1$ , которое не применимо для оценки нижайшего состояния экситонов Ванье, возбужденные состояния которого реализуются лишь при  $n > 1$  т.е. когда  $n=2, 3, \dots$  [1-2].

### Цель и объекты исследования

В работах, посвященных изучению экситонов в кварце (см., напр., [2-6]), делается вывод о существовании в SiO<sub>2</sub> либо экситонов Френкеля ( $E_{\text{аб}}^0 = 10,4$  эВ,  $E^0 = 1,2$  эВ,  $\mu = 0,5 m_0$ ) [2-4], либо нерелаксированных экситонов, а также локализованных (с  $r^0 = 2,8 \text{ Å}$ ) [5-6]. Во всех случаях отсутствует конкретная структурно-геометрическая модель экситона, его тип,  $r^0$ , начальная скорость, кинетическая энергия, время перескока между узлами молекулярной решетки и длина прыжка. Решение отмеченных вопросов является целью настоящей работы.

В качестве объектов исследования были выбраны синтетические и природные кристаллы низкотемпературного кварца как относительно беспримесные, так и содержащие порознь и вместе заметные количества примесных ионов Al, Al-Li, Al-Na, Al-Li-Na. Из этих кристаллов вырезались 75-ти микрометровые пластинки X – среза, для создания экситонов в которых применялся метод УФ – возбуждения, а для регистрации – метод оптического поглощения (ОП). В первом случае пластинки SiO<sub>2</sub> подвергались оптической радиации с энергиями возбуждающих фотонов  $\hbar\omega_{\text{exc}} = 10-11$  эВ, определяющих область преимущественного создания экситонов в кварце [7]. Во втором случае регистрировались спектры ОП в интервале 8,5-12 эВ. Последующий анализ «возбужденных» пластинок кварца показал наличие в каждой из них двух четко выраженных ПП: при 11,7 и 10,5 эВ. Первая полоса может быть соотнесена с шириной запрещенной зоны  $E_g$  кварца, а вторая узкая ПП 10,5 эВ (так называемая экситонная полоса) – с экситонами Френкеля [3].

### Модельное представление экситонов в $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>

Появление экситонной ПП 10,5 эВ в кварце при его возбуждении квантами  $\hbar\omega_{\text{exc}} < E_g$  и значе-

нием  $\epsilon_{st} = 4,46$  позволяет говорить о преимущественной реализации в низкотемпературном кварце экситонов Френкеля при полной невозможности существования экситонов Ванье, тем более, что ожидаемая  $E_g > 10,5$  эВ. Полным подтверждением наличия в  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> только экситонов  $e_{\Phi}^0$  свидетельствует величина  $r_{\Phi}^0 = 2,54$  Å, которая значительно меньше постоянной элементарной ячейки  $d = 4,82$  Å (при оценке радиуса, а также  $E^0$  использовались общепринятые значения  $\epsilon_{opt} = 2,4$ ;  $\mu = 0,5 m_0$  при  $n = 1$  [2]). В свою очередь, рассчитанное значение  $E_{\Phi}^0 = 1,2$  эВ свидетельствует о том, что ширина  $E_g$  в кристаллических  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> реально составляет 11,7 эВ ( $E_g = E_{ab}^0 + E_{\Phi}^0$ ).

Сопоставление  $r_{\Phi}^0$  и структурных данных  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> показывает, что величина френкелевского экситона полностью совпадает с расстоянием O-O в дефектном AlO<sub>4</sub> – тетраэдре (структурный тетраэдр SiO<sub>4</sub>, в котором кремний изоморфно замещен примесным алюминием), причем один из этих кислородов связан с Al короткой связью: Al-O<sub>кц</sub> = 1,647 Å [8]. Именно в подобном дефектном тетраэдре происходит захват дырки (потеря электрона) кислородом с короткой связью (O<sub>кц</sub>) и последующая локализация электрона либо в кислородной вакансии O<sub>v</sub>, либо на примесных одновалентных ионах, компенсирующих дефект заряда, возникающий при изоморфном замещении Si<sup>4+</sup> на Al<sup>3+</sup>.

Все сказанное полностью относится к захвату дырки (потере электрона) в AlO<sub>3</sub><sup>-</sup> – радикалах (молекулах), представляющих собой «Al» – тетраэдры с O<sub>v</sub> вместо структурного кислорода [9]. Подобные центры имеют место во всех природных и выращенных SiO<sub>2</sub> как результат процесса их роста [10]; они также возникают в результате облучения кристаллов быстрыми электронами, но не  $\gamma$  – лучами [11]. Вполне понятно, что «потерянный» электрон должен захватываться в пределах AlO<sub>3</sub><sup>-</sup>-радикала его O<sub>v</sub> с образованием при этом F-центра. Обязательность его захвата обусловлена следующими факторами: во-первых, O<sub>v</sub> в кварце относительно его структуры обладает валентностью +2, а ионы Li и Na, присутствующие в исследуемых SiO<sub>2</sub>, являются одновалентными; во-вторых, от иона O<sup>-</sup> с локализованной дыркой O<sub>v</sub> находится на расстоянии 2,54 Å, в то время как ионы Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> – на расстоянии больше 3,5 Å [12].

Энергетическо-структурные и кристаллохимические данные из [8] практически исключают наличие в кварце радикалов, подобных AlO<sub>3</sub><sup>-</sup>, содержащих, в сущности, связанные электронно-дырочные пары ( $e^-e^+$ ), которые после своего «рождения»

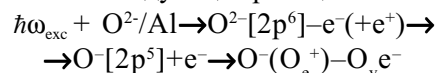
являются стабильными парами, т.е. не распадающимися на свободные  $e^-$  и  $e^+$ . Эта стабильность базируется на выполнимости условия: отношение эффективных масс электрона ( $m_-^*$ ) и дырки ( $m_+^*$ ) должно быть меньше 0,4 [13]. В  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>  $m_-^* = 0,5m_0$ ,  $m_+^* = 10 m_0$ , отношение равно 0,05 и, следовательно, условие полностью выполняется.

Таким образом, в кварце экситон Френкеля может рассматриваться как связанное состояние с  $E_{\Phi}^0 = 1,2$  эВ электрона и дырки с радиусом  $r_{\Phi}^0 = 2,54$  Å, локализованное на молекуле AlO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Подтверждением предлагаемой структурно-геометрической модели служит имеющий место во всех анализируемых кварцах факт качественной взаимосвязи между интенсивностью экситонной полосы 10,5 эВ и концентрацией в них примесного алюминия.

### Создание экситонов в структуре SiO<sub>2</sub>

Наиболее простым и результативным способом создания экситонов является оптический, состоящий в использовании электромагнитного (светового) излучения. Его суть состоит в УФ – облучении исследуемого кристаллического материала с показателем преломления  $n_r$ . При этом для создания экситонов Френкеля используются фотоны с  $\hbar\omega_{exc} < E_g$ , а в случае экситонов Ванье – с  $\hbar\omega_{exc} > E_g$ . В любом случае происходит распространение фотона с волновым вектором  $k_{ph}$  и энергией  $\hbar k_{ph}c = \hbar\omega_{exc}$  ( $c$  – скорость света), и его взаимодействие с электронной подсистемой кристалла, следствием чего является либо образование  $e^-e^+$  – пары в пределах молекулы кристалла (возникновение  $e_{\Phi}^0$ ), либо аналогичной пары, когда электрон и дырка находятся на различных расстояниях ( $\gg d$ ) в узлах кристаллической решетки, что отвечает экситону Ванье [14].

Образование экситона Френкеля в  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> происходит в результате взаимодействия распространяющегося фотона ( $\hbar\omega_{exc} < E_g$ ) с электроном одного из ионов O<sub>кц</sub><sup>2-</sup> молекулы AlO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Этот процесс можно описать следующей реакцией:

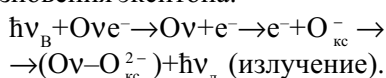


(F– центр), т.е. сначала возникает возбужденное состояние кислорода или дырочная компонента  $e^-e^+$  – пары, а после локализации  $e^-$  в O<sub>v</sub> – электронная компонента. Обе компоненты локализуются на расстоянии 2,54 Å в пределах одной и той же молекулы AlO<sub>3</sub><sup>-</sup> («Al» – радикал), представляя собой экситон Френкеля в кварце. При этом важно обратить внимание на то обстоятельство, что ло-

кализация пары  $e^-e^+$  на молекуле  $AlO_3^-$  означает ее переход из основного состояния в возбужденное, но не ионизованное состояние. Поэтому постулируемый молекулярный экситон Френкеля является возбужденным состоянием.

В сущности,  $e^-e^+$  – пара в рамках зонной теории полупроводников может трактоваться как своеобразная донорно-акцепторная (Д-А) пара, где в роли донора выступает  $O_{kc}^{2-}$ , а акцептора – F-центр. Согласно нашим данным [12,15] энергия удаления электрона из иона  $O_{kc}$  в молекуле  $AlO_3^-$  (т.н. энергия стабилизации)  $E_{ст}$  составляет 0,94 эВ, термическая энергия активации электрона из F-центра  $E_T^- = 1,2$  эВ, а дырки в  $O_{kc}^-$ -ионе – порядка 1,7 эВ. Сравнение этих  $E_T$  с  $E^0$  показывает полное совпадение  $E_T^-$  и энергии связи экситона  $e_{\phi}^0$ , из чего следует, что последняя определяется величиной  $E_T^-$ , а следовательно, энергией связи электронной компоненты экситона, но не дырочной, т.к.  $E_T^+ > E_T^-$ .

Формирование  $e_{\phi}^0$  в виде пары  $e^-e^+$  происходит строго в пределах «Al»-радикала без всякого «выхода» электрона за его пределы перед своей локализацией на  $O_v$ . Принимая во внимание значение энергий  $E_T^-$  и  $E_T^+$ , можно полагать, что разрушение экситона начинается, в первую очередь, с исчезновением электронной компоненты, т.е. с делокализации электрона из  $O_v$  либо в результате термического возбуждения F-центра, либо его оптического возбуждения. Отсюда следует возможность протекания в Д-А-парах туннельной люминесценции с мономолекулярным характером кинетики, представляющей собой заключительную стадию исчезновения экситона:



При изучении экситонов в кристаллах важное значение имеет знание температурной области их стабильного существования. Другими словами, знание реальной температуры, при которой наступает термораспад  $e^0$ . В случае  $\alpha$ - $SiO_2$  можно ожидать, что термораспад экситона определяется величиной термоотжига его электронной компоненты, т.е. в конечном итоге знанием той температуры, при достижении которой происходит термоотжиг (делокализация электронов из  $O_v$  в  $AlO_3^-$ -молекулах). Для оценки соответствующих температур отжига F-центров в кварце нами экспериментальным путем была установлена взаимосвязь между  $E_T^-$  F-центров и максимальной температурой  $T_m$ -пика термовысвечивания  $T_m(^{\circ}K) = 275 E_T^-$  (эВ) [16]. Величина  $T_m$  физически отражает температуру, при которой происходит термическая делокализация электро-

нов из  $O_v$   $AlO_3^-$ -молекул, а тем самым – температуру их отжига. В случае  $e_{\phi}^0$  в  $\alpha$ - $SiO_2$  температура отжига их равна 330  $^{\circ}K$ . Эта температура полностью совпадает с величиной термоотжига  $AlO_3^-$  по данным ЭПР [17], и близка к таковой, установленной для анализируемых кварцев в [18].

### Оценка «первичных» параметров оптических $e_{\phi}^0$

«Фоторождение» экситонов  $e_{\phi}^0$  с эффективной массой  $m_{\phi}^* = m_-^* + m_+^*$  возможно только при условии равенства энергий возбуждающих фотонов  $E_{ph}$  и величин соответствующих экситонных ПП:  $E_{ph} \cong E_{ab}^0$ . Время жизни  $t_T$  рожденного экситона определяется временем жизни возбужденного состояния молекулы, на которой он находится в виде возбужденного состояния или просто возбуждения. По [19]  $t_T = \hbar/g$ , где  $g$  – константа экситон-фотонной связи ( $g^2 = (Ry/\hbar\omega_{LO})^{1/2}(\epsilon_{st}/\epsilon_{opt} - 1)$ ). Здесь  $Ry$  – экситонный ридберг,  $\hbar\omega_{LO}$  – энергия наиболее эффективных продольных оптических фононов, взаимодействующих с экситонами  $e^0$ . Время  $t_T$  в первом приближении равно времени релаксации кристаллической решетки вокруг молекулярного экситона Френкеля, после окончания которого экситон  $e^0$  как возбужденное состояние начинает перемещаться в кристалле от одной молекулы к другой со скоростью  $V_{exc} = \hbar k_{exc} / m_{exc}^*$  и кинетической энергией  $E_{exc} = \hbar^2 k_{exc}^2 / 2m_{exc}^*$ . В этих двух выражениях  $k_{exc}$  – волновой вектор оптического экситона, приблизительно равный волновому вектору возбуждающего фотона  $k_{ph}$ . Последний для фотонов с энергией  $E_{ph}$  в кристалле с показателем преломления  $n_T$  [8]:  $k_{ph}(\text{см}^{-1}) = 5 \cdot 10^5 n_T E_{ph}(\text{эВ})$ . В  $\alpha$ -кварцах  $n_T = 1,55$ ;  $\hbar\omega_{LO} = 0,056$  эВ [6],  $E_{ph} = 10,5$  эВ, а поэтому в исследуемых нами  $SiO_2$  фоторожденные экситоны Френкеля с  $m_{exc}^* = 10,5 m_0$  характеризуются следующими начальными («первичными») параметрами:  $k_{exc} = 0,82 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$ ;  $V_{exc} = 9 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ ;  $E_{\phi}^0 = 0,00245$  эВ;  $t_T = 0,33 \cdot 10^{-15} \text{ с}$  (при  $g = 1,975$  эВ).

Кроме того, был осуществлен расчет времени перехода экситонного возбуждения от молекулы к молекуле  $\tau_j$  и произведена оценка этого межмолекулярного расстояния (прыжка)  $l_M = V_{exc} \tau_j$ . Так как  $\tau_j = \hbar/V$ , где  $V$  – ширина экситонной зоны, то пришлось произвести перерасчет  $V$  по формуле работы [2], взяв при этом вместо использованных в ней  $E_g = 10$  эВ и расстояние  $O-O = 2 \text{ \AA}$ , найденные нами значения 11,7 эВ и значение  $O-O$ , равное 2,54  $\text{ \AA}$ . Полученная величина  $V = 0,11$  эВ (по [2]  $V = 0,29$  эВ) позволила установить, что  $\tau_j = 5,6 \cdot 10^{-15} \text{ с}$ , а длина одного прыжка  $l_M = 0,5 \text{ \AA}$ .

Таким образом, проведенное изучение синтетических и природных низкотемпературных кристаллических кварцев позволило установить в них реализацию экситонов только типа Френкеля, про-

извести оценки радиуса и энергии связи  $e_{\phi}^0$ , а также ряда его параметров, характеризующих состояние экситона при его рождении и в первые моменты существования.

**Список использованной литературы:**

1. Лущик Ч.Б., Гаврилов Ф.Ф., Завт Г.С., Плеханов В.Е., Чолах С.О. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидроксида лития. М.: Наука, 1985, 214 с.
2. Mott N.F. Silicon dioxide and the chalcogenide semiconductors; similarities and differences // *Advan. in Phys.*, 1977, v. 26, № 26, P. 393-391.
3. Mott N.F, Stoneman A.M. The lifetime of electrons, holes and excitons before selftrapping // *J. Phys. C: Sol. State Phys.*, 1977, v.10, p. 3391-3397
4. Mott N.F. Electronic properties of vitreous silicon dioxide. Chapter I. Transport properties and tunneling. Cavendish Laboratory.: London, 1978, p. 101.
5. Трухин А.Н. Модели экситонов в  $\text{SiO}_2$  // *Физ. тв. тела*, 1982, т. 24, № 4, с. 993-997.
6. Гадманис И.Т. Экситон-фононное взаимодействие в кристаллическом и стеклообразном  $\text{SiO}_2$  – В. сб. «Элект. процессы и структ. дефектов в стеклообразных системах. Рига, 1982, с. 19-44.
7. Трухин А.Н., Химов В.П. Фотоэлектрические и фотолюминисцентные свойства кварца при возбуждении в области собственного поглощения. В. сб. «Физ. и хим. стеклообразующих систем.» Рига, 1971, т. 203, с. 15-21.
8. Mombourquett M.T., Weil J.A., Mezey P.J. Ab initio SCF-МО calculations on  $\text{AlO}_4$  centres in alpha-quartz. I. // *Can. J. Phys.*, 1984, v. 62, p. 21-34.
9. Лысаков В.С., Пыхалов В.С., Сенченко Л.Н. О методе разделения сложных спектральных кривых и о природе центров кристаллических кварцев // *ЖПС*, 1986, т. 45, № 6, с. 925-930.
10. Зубов В.Г., Штыркова А.П., Фирсова М.М. Глушкова Т.М. Изменение диэлектрических характеристик и оптического поглощения облученного электронами кварца // *Изв. вузов СССР. Физика*, 1991, № 2, с. 110-112.
11. Солнцев В.П., Лысаков В.С., Машковцев Р.И., Харченко Б.И. О парамагнитном центре люминесценции в кварце, облученном электронами. – В сб.: *Оптическая и ИК спектроскопия стекол и природных минералов.* – Свердловск, 1980, с. 15-18.
12. Лысаков В.С., Хакимов Ф.Х. О некоторых структурных дефектах со спином, равным 1/2 и 1 в кристаллическом кварце // *ДАН РТ*, 1995, № 7-8, с. 47-51.
13. Stauffer L., Stebe V., Munsch G. Optical absorption by an. exciton in anisotropic semiconductors. // *Phys. Stat. Sol (b)*, 1983, v. 119, № 193, p/ 193-198.
14. Агранович В.М. Теория экситонов. М.: Наука, 1968, 382 с.
15. Лысаков В.С. О Некоторых центрах УФ – и видимой люминесценции в природных низкотемпературных кварцах. – В. сб. *Рентгенография и молекулярная спектроскопия материалов.* – Новосибирск, 1985, с. 110-112.
16. Лысаков В.С. Природа центров люминесценции, поглощения и захвата в кристаллах. // *Дисс. д.ф. – м.н.* – Душанбе, 1996. – с. 259.
17. Brower K.L. Structural and trapping characteristics of new Al defect in vitreous silica. // *Phys. Rev. Lett*, 1978, v. 41, № 13, p. 879-881.
18. Машковцев Р.И., Щербакова М.Я., Солнцев В.П. ЭПР радиационных дверочных центров в кварце. – В сб. *Рентгенография и спектроскопия минералов.* – Новосибирск.: Наука, 1978, с. 78-68.
19. Нокс Р. Теория экситонов. М.: Мир, 1966, 219 с.