

## ИЗУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ДЕФЕКТОВ «В»-ТИПА В КВАРЦЕ

Исследовались дефекты  $V_2$ ,  $V$  и  $V_1$ -типов в низкотемпературном  $\alpha$ -кварце спектроскопическими методами. Были предложены их структурно-геометрические модели. С помощью методов термического высвечивания, оптического поглощения, фото- и рентгенолюминесценции и данных по спектральному анализу предложены механизмы излучения анализируемых  $SiO_2$ .

Изучению были подвергнуты относительно чистые (малодефектные) синтезированные и естественные кварцы, содержащие в своей кристаллической структуре примесные и тепловые дефекты. Поскольку с наличием дефектов в кварце связаны ряд его физических свойств, тем более, что сами дефекты служат причиной отклонения последних, то важность их исследования очевидна.

 **$V_2$ -центры**

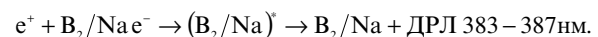
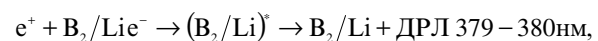
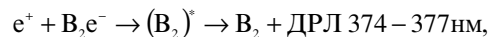
$V_2$ -центры – это центры электронного типа. Согласно [1], в  $V_2$ -центре локализация электрона осуществляется на «разорванной болтающейся» связи Si – O ( $Si^{3+}e^- \dots O_v \dots Al^{3+}$ -центр). С подобным центром отождествляются полосы поглощения (ПП), располагающиеся при 245 нм, а также допускается их нахождение до 250 нм;  $V_2$  – полосы поглощения являются термостабильными полосами, полностью обеспечивающимися в диапазоне 530-580 К [2].

Анализ полос оптического поглощения (ОП) в интервале 245-250 нм (т. е.  $V_2$ -полос) показал, что в кристаллических  $SiO_2$ : Al, Na присутствуют, как правило, полосы в области 249-250 нм; для номинально чистых кварцев характерны (ПП) 244-245 нм, а в  $SiO_2$ : Al, Li-образцах – при 247 нм. Эти результаты позволяют высказать предположение о возможности нахождения в кристаллических кварцах трех видов  $V_2$ -центров: собственно  $V_2$ -центры (ПП 244-245 нм),  $V_2/Li$ -центры (ПП 247 нм) и  $V_2/Na$ -центры (ПП 249-250 нм), причем два последних центра обнаружены нами только в образцах кварца, содержащих в заметных концентрациях примесные Al, Li и Na с энергиями связи ( $E_{св}$ ) между Al – Li и Al – Na, равными 1,45 и 1,0 эВ [3].

В спектрах люминесценции анализируемых кварцев с  $V_2$ -центрами были обнаружены полосы термолюминесценции (ТЛ) в интервалах 374-377 нм, 379-380 нм и 383-387 нм. Срав-

нение интенсивностей свечения этих полос (ПС) и  $I_{пп} V_2$ ,  $V_2/Li$  и  $V_2/Na$  центров поглощения показало существование качественной взаимосвязи между ними в пределах каждого анализируемого образца. Поэтому имеет смысл считать, что все три типа  $V_2$ -центров являются электронными центрами свечения (ЦС), ответственными за люминесценцию  $SiO_2$  в области 374-387 нм, возникающую вследствие рекомбинации дырок, освобождаемых с центров захвата (ЦЗ) типа «О», с электронами, локализованными на «разорванных» связях в  $V_2$ -центрах. Интересно отметить, что о возможности подобного механизма свечения с  $\lambda_m$  380 нм в общем плане отмечается в [4].

С учетом предложенных моделей центров  $V_2$  механизмы дырочной рекомбинационной люминесценции (ДРЛ), приводящие к излучению кварца в области 374-387 нм, удобно изобразить с помощью следующих реакций [5, 6]:



Все три модификации  $V_2$ -центров термостабильны до 530 К; начало термообесцвечивания  $V_2$ -полос и  $V_2$ -центров – 533-535 К. Наиболее интенсивное термообесцвечивание реализуется в интервале 545–555 К и полностью – в области 560-575 К.

**В-и  $V_1$ -центры**

С ними отождествляются центры поглощения (ЦП), полосы поглощения которых расположены в диапазонах 290-300 нм и 301-310 нм.

$V$ -центры. В [7] предложена модель ЦП, ответственного за поглощение 295 нм (в дальнейшем В-ЦП и В-полоса). По нашему мнению, в качестве центра выступает  $E'$ -центр, в котором один кислород немостиковый  $O_{нм}$ . В спектрах ОП исследуемых нами  $SiO_2$ ,

независимо от содержания в образцах различных примесей и их концентраций, в ряде случаев выделяются ПП в районе 292 нм и двух узких областях: 295-297 нм и 298-299 нм. Принимая во внимание то обстоятельство, что поглощение 292-299 нм присуще в основном кристаллам кварца, сформировавшимся при высоких РТ-условиях, а также сообщения, высказанные в [1, 8], можно предположить участие в роли соответствующих ЦП дефектов, представляющих из себя радикалы  $AlO_3 (E'(Al)-ПЦ [9])$ , т. е. центры  $Al^{3+}e^- \dots O_v (ПП 292)$ ,  $Al^{3+}e^- \dots O_v / Li (ПП 295-297 \text{ нм})$  и  $Al^{3+}e^- \dots O_v / Na (ПП 288-289 \text{ нм})$ . Результаты проведенной термообработки образцов  $SiO_2$ , характеризующихся порознь интенсивными ЦП  $E'(Al)$ ,  $E'(Al)/Li$  и  $E'(Al)/Na$ , показали, что они термоотжигаются в трех основных температурных диапазонах: 280-330 К, 545-555 К и 540-550 К. При этом не удалось обнаружить в спектре люминесценции никаких полос излучения, коррелирующих по интенсивности с ПП  $E'(Al)$ - и  $E'(Al)/M^+$ -центров, что приводит нас к выводу об участии последних только в роли электронных центров захвата.

$V_1$ -центры представляют собой ЦС и ЦП, связанные с «электронными» дефектами типа  $O_v/M^+$ , т. е. дефекты типа F-центра, энергетические уровни которых могут быть возмущены ионами  $M^+$ .  $V_1$ -центры обнаружены в кристаллах кварца с максимальными концентрациями алюминия и  $M^+$ ; при этом в образцах  $SiO_2 : Al-Li$  присутствуют ПП 301 нм, интенсивности которых коррелируют с содержанием примесных Al и лития. В свою очередь, в образцах  $SiO_2 : Al-Na$  наблюдается подобного рода связь примесных Al и натрия, но с  $I_{ПП}$  при 305 нм. В спектрах люминесценции этих же образцов имеются только полосы фотолюминесценции (ФЛ) в об-

ластях 620-630 нм и 640-645, интенсивности которых, как показал анализ, коррелируют с интенсивностями ПП 301 нм и ПП 305 нм соответственно. Принимая во внимание факт возбуждения отмеченных полос ФЛ в ПП последних, с наибольшей вероятностью можно утверждать, что попарно ПП и ПС 301 и 620-630 нм и 305 и 605-645 связаны с центрами, основной структурной единицей которых являются кислородные вакансии  $O_v$  с захваченными электронами  $e^-$  в цепочке  $Al^{3+} \dots O_v e^- \dots Al^{3+}$ , энергетические уровни которой возмущены ионами лития и ионами натрия. Исходя из структурного вида приведенной цепочки и особенностей вхождения одновалентных ионов в кристаллическую решетку кварца, более достоверной моделью центра « $O_v/M^+$ » будет являться центр типа:  $Al^{3+}/M^+ \dots O_v e^- \dots Al^{3+}/M^+$  (табл. 1).

К центрам  $O_v e^-$ -типа может быть отнесен центр  $Si_2O_6^{5-}/H$ , в котором электрон локализован не на «разорванной» связи  $Si \dots O_v \dots Si$ , а на кислородной вакансии. Структура этого центра может быть представлена в следующем виде [10]:  $Si^{3+} \dots O_v e^- \dots Si^{3+}/H^+$ .

Именно с ним нами отождествляется ПП 201 нм (6,2 эВ), в которой возбуждается полоса ФЛ 411 (3,0 эВ).

Для объяснения появления полос ФЛ, сопряженных с максимумами соответствующих ПП, приведенных в табл. 1, необходимо исходить из представления центров типа « $O_v e^-$ » с помощью схемы двухэнергетических уровней F-центра, разработанной в [11], и с его прямой фотоионизацией. В рамках этой схемы считается, что основным и возбужденным состояниями F-центра служат  $1S$ - и  $2p$ -состояния соответственно. Полоса поглощения отвечает электронному переходу с уровней основного состояния в возбужденное. Обратный переход  $2p > 1S$  является излучательным, при-

Таблица 1. Параметры «фотолюминесцирующих» центров « $O_v e^-$ »-типа при 77 и 300 К в кварце

Модель центра	$\lambda_{\tau}$ ПП, нм	$\lambda_{\nu} \rightarrow E_{\lambda}$ , эВ	$E_{ФЛ}$ , эВ	$\lambda_{\tau}$ ФЛ, нм	$E_{ТО}$ , эВ	С.П	$E_3$ , эВ
$Si^{3+} \dots O_v e^- \dots Si^{3+} / H^+$	196-201	6,2	3,0	411	4,6	3,2	1,27
$Al / Li \dots O_v e^- \dots Al / Li$	301	4,1	1,97	620-630	3,04	2,13	0,83
$Al / Na \dots O_v e^- \dots Al / Na$	305	4,05	1,92	640-645	2,96	2,18	0,77

Примечание:  $E_{\lambda} = h\nu_m$  – энергия оптического возбуждения или оптической ионизации, если  $\nu_m$  – частота максимума той или иной ПП.  $E_{ТО}$  – минимальная энергия тепловой ионизации электрона из одного электронного состояния в другое.

водящим к полосам ФЛ 3,0, 1,97 и 1,92 эВ при  $\lambda_{\text{воз}}$  в ПП 6,2, 4,1 и 4,05 эВ соответственно.

Излучение рассматриваемых « $O_v e^-$ »-центров носит внутрицентральной характер, что однозначно предполагает следующие соотношения [12]:  $E_\lambda - E_{\text{ТО}} = 0,5C.P.$  (стоксовые потери) при условии  $E_\lambda > E_{\text{ТО}}$ ; из него находится величина  $E_{\text{ТО}}$ , реально отражающая, по нашему мнению, термическую энергию активации ( $E_{\text{ТА}}$ ) электрона в центре « $O_v e^-$ ». Можно уверенно считать, что  $E_{\text{ТА}}$  представляет энергию термического возбуждения  $e^-$  и его перемещения в пределах центра. В рамках представления « $O_v e^-$ »-центров в виде двухуровневой модели F-центра  $E_{\text{ТА}} = E_{\text{ТО}}$  должна иметь смысл энергии, требуемой электрону для его

перехода с уровня 1S на уровень 2p. Если это так, то для всех трех типов « $O_v e^-$ »-центров коэффициенты  $k$ , связывающие оптические  $E_\lambda$  и термические глубины (т. е.  $E_{\text{ТО}}$  в данном случае) центров, обязаны быть сопоставимы. Расчет всех трех  $k$  по табличным  $E_\lambda$  и  $E_{\text{ТО}}$  дал одинаковые значения, равные 0,74.

И, наконец, заметим, что в табл. 1 приведены энергии  $E_3$ , необходимые для захвата электрона дефектом  $O_v$ :  $E_3 = E_{\text{ТО}} - E_T$  [11]. При оценке  $E_3$  в качестве базовой  $E_T$  бралась глубина, рассчитываемая по соотношению Генри – Мотта  $E_T = E_\lambda \epsilon_\infty / \epsilon_0 : \epsilon_\infty$  и  $\epsilon_0$ -высококачественная и низкочастотная диэлектрические константы, которые для  $\text{SiO}_2$  составляют соответственно 2,4 и 4,46.

#### Список использованной литературы:

1. Arnold G. W. Ion-implantation effects in noncrystalline  $\text{SiO}_2$  // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1973, v.9, №6, P.220-223.
2. Nelson C. M., Crawford J. H. Optical absorption in irradiated quartz and fused silica // J. Phys. Chem. Solids., 1960, v.13, №3-4, p.296-305.
3. Toulouse J., Nowick A.S. Dielectric loss of quartz crystals electrodiffused with either  $\text{Na}^+$  or  $\text{Li}^+$  // J. Phys. chem., sol., 1985, v.46, №11, p.1285-1292
4. Zimmerman J. The radiation – induced increase of the 100°C thermoluminescence sensitivity of quartz. // J. Phys. C: Solid. Phys., 1971, v. 4, №18, p. 3265-3276
5. Лысаков В.С. О некоторых центрах УФ- и видимой люминесценции в природных низкотемпературных кварцах // Рентгенография и молекулярная спектроскопия минералов. – Новосибирск: Наука, 1985, с. 110-112.
6. Лысаков В.С. О некоторых центрах УФ-люминесценции в кристаллических кварцах // Изв. вузов СССР, Физика, 1984, №5, с. 23-26
7. Greaves G. N. Intrinsic and modified defect states in silica. // J. Non-crystal Sol, 1979, v. 22, №1-3, p. 295-311
8. Cohen S., Prigueler M. Effects des traitements thermiques sur la thermoluminescence et la coloration de la silice vitreuse dopée a l'aluminium et irradiée aux rayons X // C. R. Acad. Sci., 1963, v. 257, №7, p.1469-1472.
9. Brower K.L. Structural and trapping characteristics of a new Al defect in vitreous // Phys. Rev. Lett., 1978, v. 41, №13, p. 879-881
10. Машковцев Р.И., Лысаков В.С., Солнцев В.П. О радиационном парамагнитном центре  $\text{Si}_2\text{O}_6^{2-}/H$  в кварце, облученной электронами // Тез. докл. Всес. семинара «Радиационные явления в широкозонных оптических материалах», Самарканд, 1979, с. 42-43.
11. Gourary B.S., Abrian F. J. Approximate wave functions for the F-center and their application to the electron spin resonance problem // Phys. Rev., 1957, v.105, №4, p1180-1192
12. Лушчик Ч.Б. Исследование центров захвата в щелочно-галлоидных кристаллофосфорах. // Татру.: 1955, Изд. АН ЭССР, 227 с.

Статья рекомендована к публикации 19.09.07