

На правах рукописи



Заворотный Юрий Станиславович

Фотопроцессы в кислородно-дефицитных центрах
кварцевых и германосиликатных стекол

Специальность 01.04.05 – Оптика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2017

Работа выполнена в отделе физических проблем квантовой электроники Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В.Скобельцына Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Рыбалтовский Алексей Ольгердович

Официальные оппоненты: Осадько Игорь Сергеевич,
доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник
ФГБУН Институт спектроскопии Российской
академии наук (ИСАН), г. Москва, г. Троицк

Бутов Олег Владиславович
кандидат физико-математических наук
ведущий научный сотрудник
ФГБУН Институт радиотехники и электроники
имени В.А.Котельникова
Российской академии наук (ИРЭ РАН), г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химической физики
имени Н.Н.Семёнова Российской академии наук
(ИХФ РАН), г. Москва

Защита состоится 21 июня 2017 г. в 16:30 на заседании диссертационного совета Д 501.001.45 на базе МГУ имени М.В.Ломоносова, по адресу: Москва, 119991, Ленинские горы, д.1, стр.5 (19-й корпус НИИЯФ имени Д.В.Скобельцына МГУ имени М.В.Ломоносова), аудитория 2-15

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, а также по адресам в Интернет:

[http://istina.msu.ru/media/dissertations/dissertation/461/c95/
48584465/Dissertatsiya_Zavorotnyij.pdf](http://istina.msu.ru/media/dissertations/dissertation/461/c95/48584465/Dissertatsiya_Zavorotnyij.pdf)

http://sinp.msu.ru/ru/system/files/dissertations/dissertaciya_zavorotnyy.pdf

Автореферат разослан 4 мая 2017 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 501.001.45

Вохник О.М.

Общая характеристика работы

Чистый диоксид кремния и фотохимические процессы. Актуальность темы исследования

Чистый диоксид кремния является привлекательным материалом как уникальный по прозрачности диэлектрик. Область прозрачности кварцевого стекла (КС) перекрывает диапазон от 180 до 4000 нм. В стеклообразном и кристаллическом виде это вещество весьма широко используется в оптике: от дискретных оптических элементов, таких как линзы, призмы, фазовращатели, вращатели поляризации, до протяжённых волоконно-оптических линий связи и устройств волоконной оптики.

В современных чистых кварцевых стёклах главным источником оптических потерь являются собственные дефекты кварцевого стекла и дефекты, связанные с атомами легирующих добавок, специально вводимых в стекло с целью получения необходимой дисперсии, показателя преломления и др. Так, в сердцевину или оболочку волоконных световодов (ВС) вводятся примеси для формирования профиля показателя преломления. Основной добавкой, формирующей необходимый профиль показателя преломления ВС за счёт легирования сердцевины, является диоксид германия, который способен входить в сетку SiO_2 в относительно больших концентрациях (до 35 мол.%), позволяя увеличивать показатель преломления в видимой и ближней ИК области на величину до 5%.

В последнее время большую популярность приобретают метаматериалы¹ на базе кремния и диоксида кремния: наночастицы кремния (nSi), обладающие фотолюминесценцией в видимом и ИК диапазоне длин волн, а также композитные материалы на основе наночастиц кремния. Такие материалы могут использоваться в качестве маркеров в биоимиджинге и в проточной цитофлуометрии, в составе конвертеров солнечного излучения для развиваемой стратегии «полезное солнце», а также в ряде других перспективных направлений.

Степень разработанности

Обнаружение в 1978 году явления эффективного образования решёток показателя преломления (РПП) в ВС под действием высокоинтенсивного лазерного излучения явилось толчком к исследованию специфических свойств чистых и легированных германием КС, определяемых именно дефектными центрами. В 1986 году открытие другого явления – генерации второй гармоники лазерного излучения в ВС даёт дополнительный стимул к изучению дефектных структур КС. Генерация второй гармоники возможна в стекле благодаря созданию в нём локальных электрических полей, образующихся в результате фотостимулированного перераспределения зарядов между дефектными центрами.

Поскольку в германосиликатных ВС удалось получить хорошую эффективность и при записи РПП, и для генерации второй гармоники, германосиликатные световоды приобрели большую популярность как материал интегральной оптики.

С внедрением новых технологий стала актуальной проблема расширения диапазона прозрачности волоконных световодов. По сравнению со световодами на базе ГСС, световоды с сердцевиной из чистого КС бесспорно лидируют по отсутствию потерь в ультрафиолетовой области спектра. Возникает потребность в РПП, созданных на базе безгерманатных ВС. В фокусе внимания оказываются дефекты, связанные не только с германием в германосиликатных стёклах (ГСС), но и собственные дефекты чистого кварцевого стекла. Наиболее распространёнными и технологически легко воспроизводимыми дефектами КС являются кислородно-дефицитные центры (КДЦ). Изучение кислородно-дефицитных стёкол выявило множество различных по структуре и свойствам центров. Но исторически термин КДЦ вводился как обобщение множества свойств кислородно-дефицитного стекла, таких как полосы в спектре поглощения, фоточувствительность и фотолюминесценция. Позже

¹ Материалы, построенные из специальным образом сформированных микроскопических структур, имеющие электромагнитные свойства, отличные от свойств входящих в структуры веществ естественного происхождения.

выяснилось, что свойства эти присущи различным центрам, чаще присутствующим в кислородно-дефицитном кварцевом стекле одновременно.

Фоторефрактивный эффект в КС – одна из точек плотного и плодотворного взаимодействия фундаментальной и прикладной физики. С одной стороны, анализ эмпирически полученных зависимостей наведённого изменения показателя преломления от длины волны, интенсивности засветки и дополнительной обработки стекла (например, пропитки водородом) приводит к пониманию не только сути каждой конкретной фотохимической реакции, но и природы стекла в целом. С другой стороны, фундаментальные исследования структуры кварцевого стекла приводят не только к практической реализации новых более эффективных методов воздействия на этот материал, но и к созданию кварцевых стёкол с улучшенными характеристиками для широкой области их применения.

Наночастицы кремния имеют много общего с кислородно-дефицитным стеклом. Они могут быть созданы в объёме кварцевого стекла с помощью ионной бомбардировки КС атомами кремния, либо могут быть синтезированы различными физико-химическими методами и вводиться в прозрачные полимерные материалы (такие как полиметилметакрилат, полистирол, политетрафторэтилен). Фотолюминесценция (ФЛ) наночастиц кремния обусловлена различными факторами, одним из которых, существенно определяющим её квантовый выход, является наличие оксидов кремния, на поверхности кремниевого ядра (см. [1] и ссылки в этой работе). Поэтому наночастицы кремния, получаемые для введения в прозрачные полимеры, должны в определённой концентрации содержать окисленные формы кремния (SiO_x , где x принимает значения от 1 до 3). Поверхность таких гибридных наночастиц Si/SiO_x (nчSi/SiO_x) должна быть пассивирована с целью препятствия их дальнейшему окислению. Решение задачи получения гибридных наночастиц кремния, обладающих стабильной ФЛ с высоким квантовым выходом, а также материалов, содержащих гибридные наночастицы, связано с изучением фотопроцессов, происходящих в оксидной оболочке наночастиц. При этом оксидная оболочка может рассматриваться как форма кварцевого стекла, содержащая как кислородно-дефицитные, так и кислородно-избыточные центры.

Несмотря на большое число опубликованных на сегодняшний день исследований, существуют лишь самые общие (иногда весьма противоречивые) представления о механизмах ФЛ в таких наночастицах. Прежде всего, пока не ясна конкретная структура дефектных центров оксидной оболочки, ответственных за фотолюминесценцию кремниевых наночастиц. Более того, имеется ряд данных об определенном разнообразии типов таких центров. Сообщается об идентификации в nчSi/SiO_x люминесцентных центров типа «нейтральная кислородная дивакансия», характерных для кислородно-дефицитного кварцевого стекла, однако нет пока адекватной модели влияния размеров кремниевого ядра на наблюдаемые квантоворазмерные эффекты ФЛ оболочки nчSi/SiO_x [2, 3, 4].

Одним из важных свойств, обнаруженных у наночастиц Si/SiO_x , является их фоточувствительность, проявляющаяся в изменении интенсивности ФЛ при лазерном воздействии на частицы. Так, воздействие на nчSi/SiO_x непрерывного лазерного излучения может вызывать деградацию (фотовыжигание) интенсивности их красно-инфракрасной ФЛ в процессе облучения [5]. Наблюдаемые процессы фотовыжигания ФЛ являются, как правило, полностью или частично обратимыми. Более того, как было показано в [5], импульсное лазерное воздействие на частицы после фотовыжигания ФЛ может быстро и практически полностью восстанавливать интенсивность ФЛ до исходного значения.

Цели и задачи исследования

Основная цель данного исследования – выяснение механизмов фоточувствительности кварцевых и германосиликатных стёкол, а также гибридных наночастиц кремния, содержащих оксидную кислорододефицитную оболочку. Дефицит кислорода в стекле может вызвать образование различных диамагнитных и парамагнитных центров. Данная работа построена, в основном, на фотолюминесцентных спектроскопических методах, и, говоря о кислородно-дефицитных центрах, мы будем подразумевать центры КДЦ(II), имеющие вполне

определённые полосы поглощения и ФЛ (подробно о свойствах этих центров см. стр.7). Задачи настоящего исследования сформулированы следующим образом:

1. С целью изучения взаимосвязи лазероиндуцированного разрушения кислородно-дефицитных центров кварцевого и германосиликатного стекла с фотоионизацией КДЦ:
 - В образцах кварцевого и германосиликатного стекла с различным содержанием КДЦ зафиксировать электрический ток, протекающий в момент воздействия на образец УФ излучения.
 - Установить наличие связи величины фототока с интенсивностью триплетной ФЛ КДЦ и скоростью деградации полосы поглощения КДЦ.
2. Определить время жизни и длину пробега электронов в зоне проводимости кварцевых стёкол с различным уровнем дефицита кислорода.
3. Определить роль триплетно-возбуждённого состояния германиевого кислородно-дефицитного центра для фотохимических процессов в германосиликатном стекле, и влияние молекулярного водорода на эти процессы.
4. Для имеющих гибридных наночастиц кремния Si/SiO_x (где Si - кремниевое ядро наночастицы, SiO_x – оболочка наночастицы, состоящая из оксидов, соответствующих валентным состояниям кремния Si^{1+} , Si^{2+} и Si^{3+}) и материалов на их основе определить зависимости спектров ФЛ от характера окружающей среды, температуры, интенсивности и длины волны лазерного возбуждения.
5. Изучить эффекты фотодegradации наночастиц кремния как люминесцентного материала под действием непрерывного лазерного излучения на длине волны 404 нм. На основании полученных результатов предложить модель, объясняющую роль кислородно-дефицитных центров оболочки наночастиц в такой фотодegradации.

Научная новизна

Измерения фототока в чистых и легированных германием КС, выполненные синхронно с регистрацией триплетной фотолюминесценции КДЦ при возбуждении образцов импульсным излучением лазера на длине волны 248 нм выполнены впервые и представляют фундаментальный интерес с точки зрения изучения подвижности зарядов в сетке стеклообразного диоксида кремния.

Оценка барьера интеркомбинационной конверсии и оценка энергии активации фотохимической реакции распада КДЦ проводились различными авторами. Однако выводы по влиянию концентрации КДЦ и водорода на эти параметры не могли быть сделаны без систематического исследования, осуществляемого на образцах одного типа. В настоящей работе представлено такое исследование, проведённое в широком диапазоне температур для образцов стёкол с различной концентрацией КДЦ и разной концентрацией молекулярного водорода в этих образцах.

Исследования фотолюминесцентных свойств гибридных наночастиц кремния, представленные в данной работе, охватывают фотостойкость композитных материалов на базе наночастиц, включая результаты по деградации интенсивности ФЛ под действием лазерного излучения и её последующего пострadiационного восстановления. Такие исследования, насколько известно автору, систематизируются впервые.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установление конкретных механизмов релаксации оптического возбуждения для кремниевых и германиевых кислородно-дефицитных центров кварцевого стекла под действием импульсного лазера 248 нм представляет интерес с точки зрения фундаментальных представлений о процессах взаимодействия лазерного излучения с дефектными центрами в прозрачном аморфном диоксиде кремния.

Выполненные в данной работе оценки параметров кварцевого стекла, таких как длина пробега и время жизни электронов в зоне проводимости, величина сечений поглощения возбуждённых состояний дефектных центров, величина барьеров синглет-триплетной релаксации этих центров, могут быть использованы для совершенствования моделей центров

окраски, структуры кварцевого стекла, химических реакций, протекающих в кварцевых стёклах.

С практической точки зрения изучение фотохимических реакций в чистых и легированных кварцевых стёклах, а также на поверхности гибридных наночастиц кремния, создаёт предпосылки для совершенствования волоконно-оптических устройств, для объёмной записи информации, для создания устройств интегральной оптики (волоконных, планарных и объёмных).

Особенности фотолюминесценции гибридных наночастиц кремния с оксидной оболочкой ($n\text{чSi/SiO}_x$), такие как её фотодеградация и последующее восстановление, требуют детального изучения с тем, чтобы обеспечить возможность управления фотолюминесцентными свойствами наночастиц. Например, наночастицы с очень высокой фоточувствительностью ФЛ могут применяться для оптической записи информации со сверхвысокой плотностью. Напротив, для использования в биовизуализации необходимы наночастицы с ФЛ, устойчивой к лазерному воздействию.

Методология и методы исследования

Для исследования фотовозбуждённых кислородно-дефицитных центров чистых и легированных германием КС применялись методы фотолюминесцентной спектроскопии с использованием импульсных лазеров 337 и 248 нм. Фототоки в объёмных стеклянных образцах регистрировались как токи смещения в плоском конденсаторе, образованном внешними металлическими электродами. Образцы волоконных световодов и заготовок волоконных световодов были предоставлены сотрудниками Научного центра волоконной оптики РАН и Института химии высокочистых веществ РАН.

В исследованиях наночастиц кремния были использованы гибридные наночастицы, синтезированные сотрудниками Московского государственного университета тонких химических технологий и химического факультета Московского государственного университета. Композитные материалы на основе наночастиц были изготовлены в НИИ ядерной физики Московского государственного университета. Для исследования свойств гибридных наночастиц кремния и композитных материалов использовались методы фотолюминесцентной спектроскопии с временным разрешением.

Положения, выносимые на защиту

1. С помощью прямых измерений фототоков смещения для кремневых КДЦ и для ГКДЦ установлена двухфотонная (двухступенчатая) природа их фотоионизации импульсным лазером на длине волны 248 нм.
2. Средняя длина пробега электрона, измеренная по декременту затухания импульсов фототока вследствие эффекта экранировки для кварцевых стёкол, составляет от двух до пяти элементарных размеров решётки кварцевого стекла.
3. Для германосиликатных стёкол с содержанием германия 2,3, 11 и 23 мол.% установлена величина барьера интеркомбинационной конверсии германиевого кислородно-дефицитного центра из синглетного возбуждённого состояния в триплетное возбуждённое состояние. Эта величина составляет 40, 32 и 18 мэВ соответственно.
4. Фотовыжигание люминесцентных центров с полосой ФЛ при 800-850 нм в системах с наночастицами Si/SiO_x связано с переносом электрона от возбужденного КДЦ и захватом его подходящей ловушкой, а темновое пострадиационное восстановление ФЛ вызвано процессами туннельной рекомбинации электрона и ионизованного КДЦ⁺, приводящей к восстановлению исходного фотолюминесцирующего КДЦ.

Личный вклад автора

Все вошедшие в диссертационную работу оригинальные данные получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Автором осуществлялось планирование и проведение экспериментов, подготовка экспериментального оборудования, обработка экспериментальных данных, анализ экспериментальных результатов. Совместно с

руководителем к.ф.-м.н Рыбалтовским А.О. проходило обсуждение и обобщение научных результатов в виде публикаций.

Достоверность работы

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается систематическим характером проведённых исследований, использованием современной аппаратуры и методов обработки полученных результатов, а также согласованностью с результатами исследований других авторов в тех случаях, когда такие результаты имеются.

Апробация результатов

Результаты, представленные в диссертационной работе, обсуждались на научных конференциях, где были представлены докладами [А1 .. А5]

По материалам диссертационной работы опубликовано шесть статей в реферируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК [А6 .. А11], из них три статьи опубликованы в международных журналах.

Структура и объём диссертации

Общий объём диссертации составляет 125 страниц. Диссертация содержит 29 рисунков и четыре таблицы. Список цитируемой автором литературы состоит из 144 источников.

Содержание работы по главам

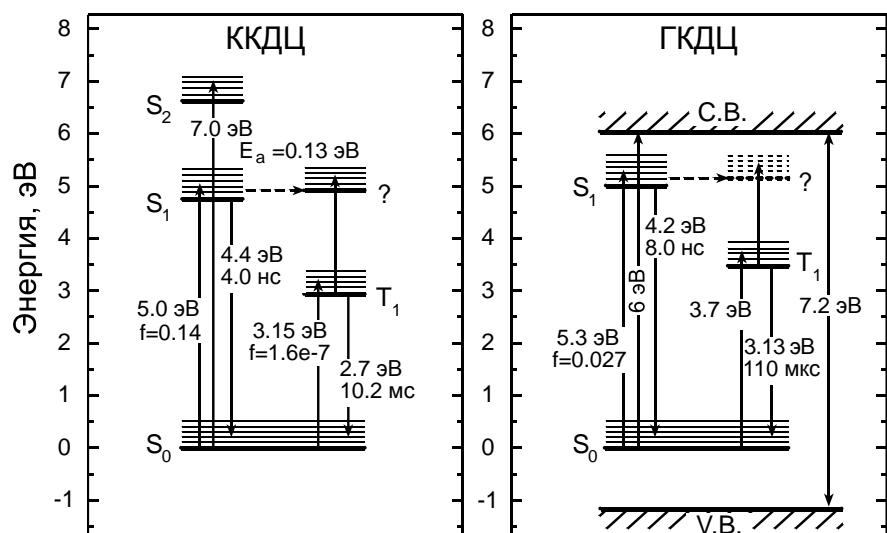
1 Оптические и фотохимические свойства дефектов чистых и легированных германием кварцевых стёкол

В этой главе рассмотрены методы идентификации и исследования свойств центров окраски КС. Также приводятся известные на сегодняшний момент для кварцевого стекла центры окраски, их оптические свойства и реакции с их участием. Рассмотрены оптические свойства кислородно-дефицитных центров типов I и II.

КДЦ второго типа, изучаемые в данной работе, исторически определялись по наличию в спектре поглощения кислородно-дефицитных стёкол полосы B_2 в районе 5 эВ. Оптическое возбуждение полосы B_2 ведёт к высвечиванию полос ФЛ 4.2÷4.4, 3.1, 2.7 эВ (названных α , β и γ соответственно). Полоса B_2 может быть представлена как суперпозиция двух полос, $B_{2\alpha}$ и $B_{2\beta}$. Полоса $B_{2\alpha}$ проявляет люминесцентную активность типа А, т.е. возбуждает ФЛ 4.42 и 2.7 эВ (полосы α и γ), полоса же $B_{2\beta}$ проявляет активность типа В, возбуждая ФЛ 4.24 и 3.16 эВ (полосы α и β).

В связи с тем, что полоса $B_{2\beta}$ присутствует во всех легированных германием образцах КС, она часто связывается с присутствием германия в сетке стекла. Например, в одной из самых

Рис. 1.1 Схема энергетических состояний ККДЦ и ГКДЦ кварцевого стекла, основанная на данных из [6, 10, 11] и некоторых других работ. Схема ГКДЦ и значения на ней концентрационно-зависимы и построены для концентрации GeO_2 1-5 мол.%. Валентная зона и зона проводимости обозначены С.В. и V.В. соответственно.



цитируемых работ, посвящённых полосе B_2 , показано, что спектрально-люминесцентные активности A и B вызваны изоструктурными центрами [6]. При этом активность A ($B_{2\alpha} \rightarrow \alpha_1, \gamma$) приписывается двухкоординированному атому кремния ($=Si:$), активность B ($B_{2\beta} \rightarrow \alpha_E, \beta$) – двухкоординированному атому германия ($=Ge:$). Полосы ФЛ приписываются синглетным и триплетным излучательным переходам.

Известно, что германосиликатное стекло (ГСС) с высокой концентрацией германия обладает фоторефрактивным свойством. Это позволяет использовать германосиликатные световоды для создания Брэгговских решеток показателя преломления [9]. Поскольку основным светочувствительным дефектом ГСС является германиевый кислородно-дефицитный центр (ГКДЦ), понимание процессов его фототрансформации представляет несомненный интерес. Похожая фоточувствительность не раз была продемонстрирована и на чистых КС, содержащих кремниевые кислородно-дефицитные центры (ККДЦ) с выраженной полосой поглощения B_2 .

На **рис. 1.1** представлены известные на настоящий момент спектроскопические параметры ККДЦ и ГКДЦ¹.

В работе [12] проанализировано поведение чистого КС под действием импульсного рентгеновского излучения (3 нс, $200 \div 400$ кЭв) с точки зрения подвижности электронов, инжектированных в зону проводимости. Было измерено время жизни электронов в разных сортах кристаллического кварца (3–6 нс), в кислородно-дефицитных стёклах (<1 нс) и стёклах с избытком кислорода (12–14 нс). Для последних была также измерена подвижность электронов, которая составила $20 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

2 Фотоионизация кислородно-дефицитных центров как один из механизмов фотохимических реакций в кварцевых стёклах

2.1 Образцы и методика эксперимента

На пяти объёмных образцах кварцевого стекла были проведены измерения электропроводности, индуцированной лазерным излучением. В эксперименте использовался импульсный KrF лазер (длина волны излучения 248 нм, длительность импульса 25 нс). Одновременно для образцов ГСС регистрировалась интенсивность триплетной ФЛ ГКДЦ. Для образцов из чистого кварцевого стекла была исследована зависимость скорости их фотораспада от плотности энергии импульса. Скорость фотораспада вычислялась как относительная убыль интенсивности полосы поглощения B_2 в пересчёте на один лазерный импульс.

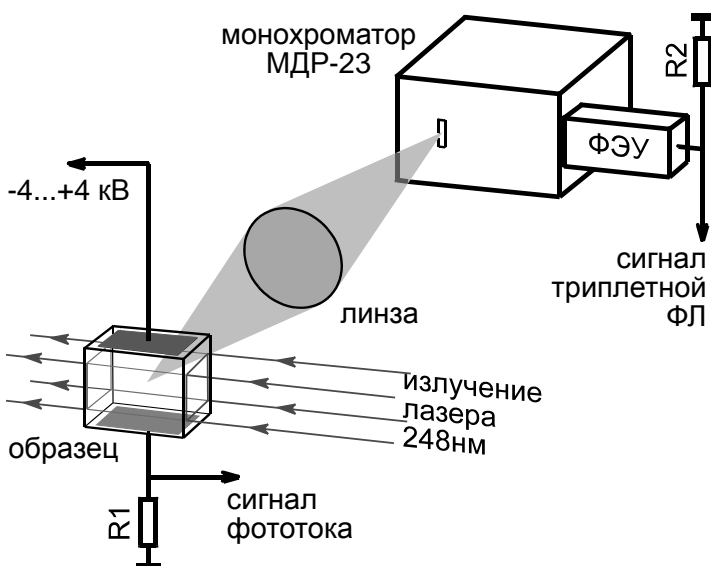


Рис. 2.1 Схема экспериментальной установки для синхронного измерения УФ-стимулированных фототока и фотолюминесценции.

Концентрации германиевых или кремниевых КДЦ были определены из коэффициентов поглощения в максимумах синглетных полос поглощения КДЦ(II) (полоса B_2) и известных значений силы осциллятора этих полос [6, 11]. Образцы №№1, 2 и 3 содержали германиевые КДЦ в концентрациях $4 \cdot 10^{16}$, $1,2 \cdot 10^{18}$ и 10^{20} см^{-3} соответственно, образец №4 – кремниевые КДЦ ($2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). На спектрах поглощения образца №5 из чистого кварцевого стекла полоса B_2 не была обнаружена, таким образом концентрация КДЦ в нём составляла не более чем 10^{16} см^{-3} .

¹ Здесь и далее под ГКДЦ и ККДЦ мы будем подразумевать ГКДЦ(II) и ККДЦ(II).

Схема эксперимента по синхронному измерению фототока и триплетной ФЛ изображена на **рис. 2.1**. Излучение КгF лазера фокусировалось до нужной плотности энергии в импульсе и через систему диафрагм (последние на схеме не изображены) направлялось на образец, снабженный металлическими электродами. Поверхности электродов не засвечивались прямым лазерным излучением, что давало возможность существенно подавлять фотоэмиссионные эффекты.

Сигнал триплетной ФЛ регистрировался с помощью монохроматора и ФЭУ. В процессе эксперимента имелась возможность изменять полярность высокого напряжения, а также обесточивать электроды, отсоединяя их от источника напряжения и соединяя между собой.

Импульсы фототока и сигналы триплетной ФЛ с ФЭУ фиксировались с помощью цифрового запоминающего осциллографа. Постоянная времени цепи измерения фототока ($\tau_I=10$ мкс) на несколько порядков превышала длительность лазерного импульса (25 нс), превышавшую, в свою очередь, время жизни свободных носителей в материале образца ($1 \div 15$ нс) [12], поэтому амплитуда импульса фототока на экране осциллографа являлась мерой заряда, перемещённого в образце вдоль электрического поля.

2.2 Экспериментальные результаты и их обсуждение

Предполагалось, что под действием УФ лазерного излучения в зоне проводимости кварцевого стекла генерируются электроны, которые будут перемещаться во внешнем поле. При облучении образца последовательностью лазерных импульсов вследствие накопления заряда на границах засвечиваемой области, суммарное поле в этой области будет уменьшаться. Вместе с полем будет уменьшаться и амплитуда импульсов фототока, регистрируемых во внешней цепи.

Для всех экспериментальных образцов были сняты зависимости амплитуды импульса фототока от его номера в серии. Типичная зависимость представлена на **рис. 2.2**. Последовательные серии соответствуют кривым **А**, **В**, **С**, **Д**. Серии **А**, **В**, **С** отличаются знаком внешнего электрического поля E_{ext} . В серии **Д** внешнее поле было выключено. Нетрудно видеть, что в пределах каждой серии амплитуда импульса фототока спадает по закону, близкому к экспоненциальному.

Увеличение амплитуды экспонент **В** и **С** по сравнению с **А** вызвано, безусловно, сложением внешнего поля и поля, созданного перемещённым в предыдущей серии лазерных импульсов объёмным зарядом. Кривая **Д** демонстрирует наличие накопленного внутреннего поля: при выключенном напряжении на электродах (а значит, и при отсутствии поверхностных токов) видны сигналы, вызванные перемещением накопленного в образце объёмного заряда.

Синхронные измерения триплетной ФЛ в том же эксперименте показали, что спад её интенсивности вследствие неизбежного распада КДЦ составил не более 20% от первоначального значения. Таким образом, распад КДЦ не оказывает значительного влияния на форму изображённых кривых.

И величина первого импульса фототока V_I , и декремент затухания импульсов в сериях определяются концентрацией электронов в зоне проводимости n , их подвижностью μ и временем жизни τ . При неизвестной концентрации носителей величину фотопроводимости для каждого образца было решено охарактеризовать

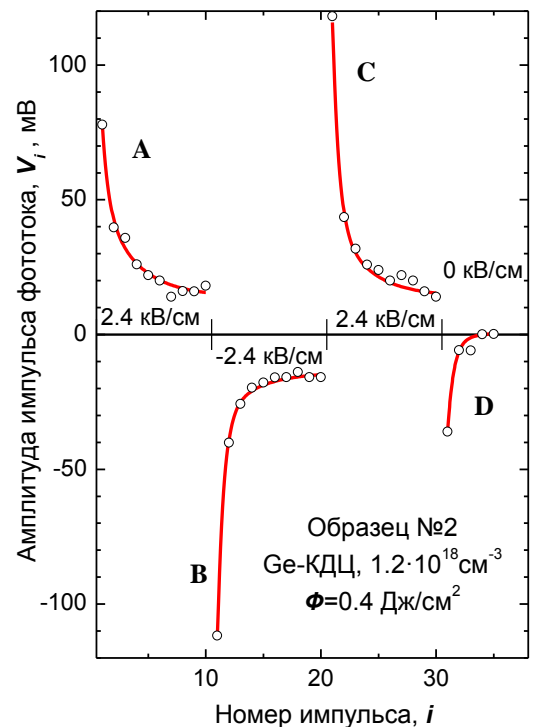


Рис. 2.2 Поведение импульсов фототока в последовательных сериях из нескольких лазерных импульсов при изменении знака внешнего электрического поля и при его отключении.

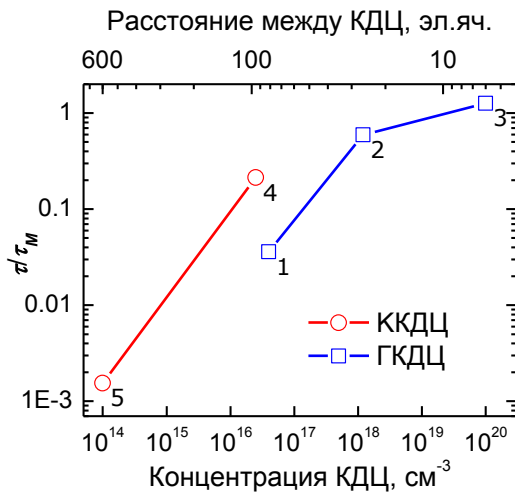


Рис. 2.3 Зависимость относительного времени жизни носителей заряда от концентрации КДЦ. Цифрами обозначены номера образцов.

τ/τ_M , связанная с фотопроводимостью (см. **рис. 2.3**). Полученная зависимость свидетельствует о том, что основным механизмом фотопроводимости в чистом и легированном германием кварцевом стекле при возбуждении КгF-лазером (248 нм) является механизм фотоионизации КДЦ.

На **рис. 2.4** представлены полученные нами зависимости амплитуды первого импульса фототока V_I и скорости фотораспада ККДЦ β от энергии лазерного импульса Φ для образца из чистого КС (№4). Наклон $\beta(\Phi)$ и $V_I(\Phi)$ при плотностях энергии менее 0.3 Дж/см², указывает на то, что эти зависимости квадратичны по плотности энергии. Более того, подтверждается предположение [14], согласно которому основным механизмом фоторазрушения КДЦ в чистых КС при возбуждении КгF-лазером является двухступенчатая ионизация ККДЦ. При плотности энергии лазерного импульса более 0.3 Дж/см² наступает насыщение обеих зависимостей, что может говорить об обеднении плотности состояний уровня S_0 , и позволяет оценить сечение поглощения возбуждённого состояния S_1 .

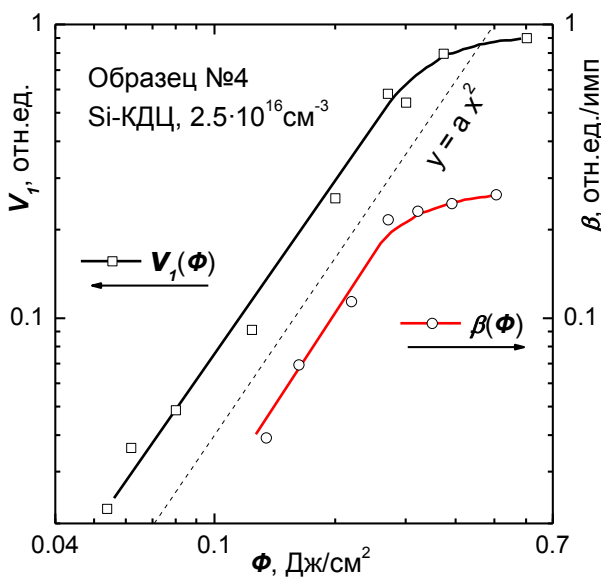


Рис. 2.4 Зависимость скорости фотораспада ККДЦ β и амплитуды импульса фототока V_I от плотности энергии лазерного импульса для чистого КС.

отношением времени жизни электронов в зоне проводимости ко времени максвелловской релаксации.

На основании результатов измерений первого импульса фототока V_I для плотности энергии излучения накачки 0.18 Дж/см² было рассчитано отношение времени жизни электронов в зоне проводимости τ ко времени максвелловской релаксации τ_M :

$$\frac{\tau}{\tau_M} = \frac{\mu n e \tau}{\epsilon_0 \epsilon} = -\frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{2 V_I C_1 d^2}{\epsilon_0 \epsilon U S b} \right) \quad (2.1)$$

Здесь e – заряд электрона, $\epsilon_0 \epsilon$ – диэлектрические константы вакуума и стекла, U – приложенное к внешним обкладкам напряжение, d – расстояние между обкладками, C_1 – ёмкость измерительной системы, S – площадь засвеченной области в сечении, параллельном обкладкам внешнего конденсатора, b – протяжённость засвечиваемой области в направлении, перпендикулярном обкладкам внешнего конденсатора.

С ростом концентрации КДЦ растёт величина

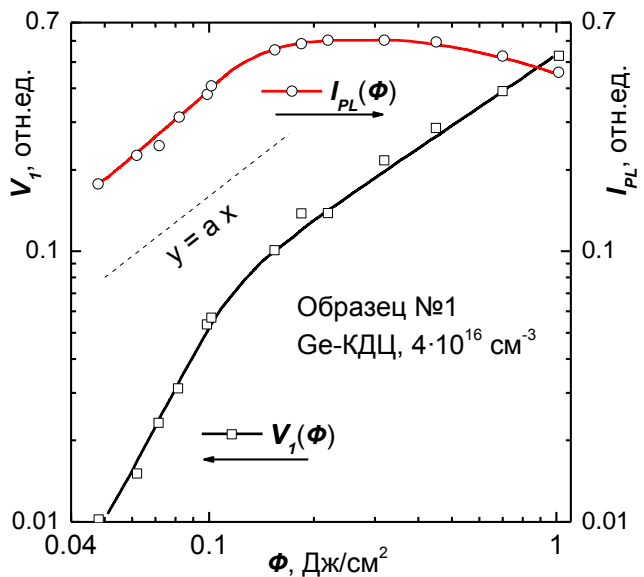


Рис. 2.5 Зависимость интенсивности триплетной ФЛ I_{PL} и импульса фототока V_I от плотности энергии лазерного импульса для КС, легированного германием.

2.2.1 Оценка сечения фотоионизации ККДЦ из возбуждённого состояния

В кремниевых КДЦ дно зоны проводимости удалено от возбуждённого триплетного уровня не менее чем на 4.98 эВ. В справедливости этого утверждения можно легко убедиться, если взять красную границу фотоэффекта в кварцевом стекле 7.9 эВ из [7] и энергию уровня T_1 2.925 эВ, вычисленную как среднее для энергий фотонов, соответствующих максимумам полос спектров поглощения и ФЛ триплетного перехода с **рис. 1.1** на стр. 7 (3.15 и 2.7 эВ). Очевидно, что перевод ККДЦ из состояния T_1 в ионизованное состояние квантом 5 эВ маловероятен в силу быстрых рекомбинационных процессов.

Для образца такого же кварцевого стекла известны вероятностями радиационной релаксации синглетного и триплетного возбуждённых состояний, а также вероятность интеркомбинационной конверсии при комнатной температуре $k_{s,r}=(8.3 \text{ нс})^{-1}$ $k_{T,r}=(9.8 \text{ мс})^{-1}$ и $k_{IC}=(104 \text{ нс})^{-1}$ [10]. Также известно, что по сравнению с процессами радиационной релаксации, при комнатной температуре малы процессы безызлучательной релаксации [10] и процесс рекомбинации электронов с ионизованными КДЦ [13]. Анализ кинетических уравнений для синглет-триплетной системы уровней и зоны проводимости показывает (**рис. 1.1** на стр. 7), что в нашем случае населённость возбуждённого синглетного уровня к концу лазерного импульса длительностью 25 нс может считаться практически стационарной.

Для плотности энергии Φ выше плотности насыщения (0.3 Дж/см^2) все КДЦ оказываются ионизованными. Используя решение системы кинетических уравнений с вышеуказанными упрощениями, а также величину сечения поглощения основного состояния ККДЦ на длине волны возбуждения $3.2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ из [14], получим искомое сечение поглощения с возбуждённого синглетного состояния: $\sigma_{I2} = 8 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$.

2.2.2 Оценка сечения фотоионизации ГКДЦ из возбуждённого состояния

На **рис. 2.5** представлены зависимости интенсивности триплетной ФЛ I_{PL} и величины первого импульса фототока V_I от энергии лазерного импульса Φ для образца №1. Наклон $V_I(\Phi)$ для $\Phi < 0.1 \text{ Дж/см}^2$ указывает на то, что фототок пропорционален квадрату интенсивности возбуждения. При $\Phi > 0.22 \text{ Дж/см}^2$ зависимость $V_I(\Phi)$ становится линейной. Для триплетной ФЛ при 0.22 Дж/см^2 наступает насыщение одноквантового процесса заселения триплетного возбуждённого состояния, и при плотности энергии более 0.3 Дж/см^2 видно обеднение возбуждённого триплетного состояния, вызванное, очевидно, дальнейшим возбуждением ГКДЦ. Зависимость фототока от плотности энергии при $\Phi > 0.3 \text{ Дж/см}^2$ не отклоняется от линейно возрастающей функции.

Излом зависимостей фототока и интенсивности ФЛ от интенсивности возбуждающего излучения происходит практически при одной и той же интенсивности $0.14 \div 0.18 \text{ Дж/см}^2$ (**рис. 2.5**), что подтверждает гипотезу об обеднении триплетного уровня за счёт фотоионизации из триплетно-возбуждённого состояния.

Скорость релаксации синглетного возбуждённого состояния $k_{s,r}$ для ГКДЦ довольно мала по сравнению со скоростью интеркомбинационной конверсии k_{IC} , отношение этих скоростей равно 0.12 (см. [11]). При характерном времени радиационной релаксации возбуждённого синглетного состояния 13-17 нс ([8]) к концу лазерного импульса длительностью 25 нс населённости синглетного и триплетного возбуждённых состояний можно считать квазистационарными, если пренебречь триплетной радиационной релаксацией со скоростью $(100 \text{ мкс})^{-1}$ [11], а также каналами ионизации из триплетного состояния, и рекомбинации через триплетное и синглетное состояния.

Так как при повышении интенсивности накачки мы видим сначала насыщение триплетной ФЛ, а затем её спад, можно утверждать, что в момент наступления насыщения число ионизованных ГКДЦ мало, так же как мала скорость ионизации триплета по сравнению со скоростью его излучательной релаксации при этой плотности мощности (0.22 Дж/см^2). Отношение числа ГКДЦ, находящихся в триплетно-возбуждённом состоянии к числу ГКДЦ в синглетно-возбуждённом состоянии в этом режиме возбуждения составляет от $4.5 \cdot 10^3$ до $1.9 \cdot 10^4$. Таким образом, канал двухступенчатой ионизации ГКДЦ через триплетно-

возбуждённое состояние при комнатной температуре можно рассматривать как наиболее вероятный.

По убыви триплетной ФЛ при росте плотности энергии возбуждающего излучения от 0.22 до 1 Дж/см² (см. **рис. 2.5**) можно сделать оценку сечения поглощения с возбуждённого состояния, считая, что при плотности энергии более 0.22 Дж/см² все ГКДЦ оказываются в возбуждённых состояниях. $\sigma_{T12} = 1.9 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$.

2.2.3 Оценка средней длины пробега электрона в КС и ГСС

Зная, что для образца №4 при плотности энергии лазерного импульса более 0.4 Дж/см² достигается насыщенное значение плотности носителей в зоне проводимости (**рис. 2.4**), и, предположив, что при таком насыщении концентрация носителей равна общему числу КДЦ в образце, мы можем оценить среднюю длину пробега носителей $\bar{x} = \mu\tau E$, где E – величина внешнего электрического поля. Ранее мы посчитали отношение τ/τ_M из величины первого импульса фототока (см.(2.1)). Для образца №4 $\tau/\tau_M=0.21$ при $\Phi=0.18$ Дж/см².

С целью определения концентрации носителей при плотности энергии лазерного импульса, меньшей, чем значение насыщения, используем полученную экспериментально зависимость $V_I(\Phi)$ (**рис. 2.5**). Таким образом, концентрация электронов в зоне проводимости при 0.18 Дж/см² будет составлять 27% от концентрации КДЦ. Для образца №4, пользуясь полученной оценкой концентрации, $\bar{x} \approx 16 \text{ \AA}$. Воспользовавшись известной подвижностью электронов 20 см²/(В·с) в кварцевом стекле из работы [12], получим также время жизни электрона 3.3 пс.

Для образца №2, содержащего ГКДЦ, по сериям **A-D** (**рис. 2.2**) был определён декремент затухания импульсов фототока как более точная мера отношения τ/τ_M . Считая, что вероятность фотоионизации не зависит от концентрации ГКДЦ, мы рассчитали долю фотоионизированных ГКДЦ от их общего числа для плотности энергии 0.4 Дж/см² по убыви триплетной ФЛ на зависимости $I_{PL}(\Phi)$ (**рис. 2.5**). В итоге для германосиликатного стекла с концентрацией ГКДЦ $1.2 \cdot 10^{18}$ была получена средняя длина пробега электронов 8 \AA , а время жизни электрона в зоне проводимости – 1.6 пс.

Средний размер элементарной ячейки кварцевого стекла, посчитанный из молярной массы и удельного веса (2.2 г/см³), составляет 3.6 \AA . Среднее расстояние между КДЦ, оцененное по концентрации, в образце №2 составляет 94 \AA , в образце №4 – 340 \AA . Таким образом, можно сделать вывод, что кремниевые и германиевые КДЦ в кварцевом стекле, являясь донорами электронов, к захвату электронов напрямую отношения не имеют. Захват электрона происходит во второй либо пятой координационной сфере ГКДЦ и ККДЦ соответственно.

3 Каналы релаксации возбуждённого триплетного состояния в кварцевых стёклах, легированных германием

Цель исследования, описанного в данной главе – выделить роль долгоживущего триплетно-возбуждённого состояния в фотохимических преобразованиях ГКДЦ при низких уровнях интенсивности возбуждения, в условиях, когда фотоионизация центров невозможна. Также будут определены факторы, влияющие на фоточувствительность ГСС в этих условиях.

Оценить уровень безызлучательной релаксации триплетного возбуждённого состояния можно, возбуждая триплетную люминесценцию без участия синглетного и интеркомбинационного каналов, используя поглощение S_0-T_1 (**рис. 1.1** на стр. 7).

Фоточувствительность кварцевого и кварцгерманатного стекла востребована в технологиях волоконно-оптических систем для записи решёток показателя преломления. Известно, что существенно повысить фоточувствительность волоконного световода (ВС) можно, подвергнув его обработке водородом [15]. С точки зрения эксперимента, волоконный световод является объектом, удобным для фотолюминесцентных исследований. Триплетная ФЛ ГКДЦ каналируется вдоль световода, возбуждение ФЛ легко осуществимо через боковую

поверхность ВС. Кроме того, для ВС стандартного диаметра 125 мкм, насыщение сердцевины водородом при комнатной температуре достигается за две недели. Поэтому исследования, которые будут описаны далее, были проведены на волоконных световодах с сердцевиной из германосиликатного стекла.

3.1 Образцы и методика эксперимента

В эксперименте регистрировались температурные зависимости интенсивности и характерного времени высвечивания триплетной ФЛ, а также эффективность фоторазрушения КДЦ, находящихся в триплетно-возбужденном состоянии. Все измерения были сделаны для образцов германосиликатных волоконных световодов с концентрациями GeO_2 в сердцевине 2.3, 11 и 23 мол.%, а затем для тех же образцов, насыщенных водородом.

Регистрация ФЛ осуществлялась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-100 с торца световода через цветной светофильтр БС-8, поглощающий УФ излучение с длинами волн, меньшими 360 нм. Возбуждение ФЛ осуществлялось через боковую поверхность ВС. Облучаемый участок световода закреплялся в прозрачном кварцевом сосуде Дьюара над поверхностью жидкого азота на специальном нагревательном устройстве, позволяющем медленно поднимать температуру от 77 до 600 К. Для контроля температуры использовалась термопара.

Для измерений кинетик триплетной ФЛ и скорости её фотодеградации применялось возбуждение ГКДЦ в триплетный переход с использованием импульсного азотного лазера (длина волны 337 нм, длительность импульса 10 нс, частота повтора импульсов 100 Гц). Максимальная плотность излучения лазера на световоде составляла 0.23 Дж/см^2 . Сигнал с ФЭУ поступал на запоминающий осциллограф. Величина характерного времени оценивалась как временной интервал, на котором интенсивность сигнала ФЛ спадала в e^2 раз. Фотодеградация оценивалась по изменению амплитуды импульсов с течением времени облучения.

При измерениях температурной зависимости интенсивности триплетной ФЛ возбуждение ГКДЦ осуществлялось дейтериевой лампой ДДС-30 в синглетную полосу поглощения $S_0 \rightarrow S_1$, вместо осциллографа был использован синхронный фазочувствительный нановольтметр Unipan 232В. Модуляция полезного оптического сигнала на частоте порядка 500 Гц осуществлялась вращающимся дисковым прерывателем в канале возбуждения ФЛ.

Насыщение образцов водородом осуществлялось при комнатной температуре под давлением 24 атм. в течение двух недель. Оценка концентрации молекул водорода в сердцевине одномодового световода стандартного диаметра 125 мкм была проведена в соответствии с известным коэффициентом диффузии и составила $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

3.2 Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.2.1 Связь концентрации германия и водорода с температурными зависимостями характеристик триплетной ФЛ

На **рис. 3.1, а** представлены температурные зависимости величины характерного времени высвечивания τ_T для трех ВС с различным содержанием германия. При температурах более 250 К наблюдается общая для всех световодов активация безызлучательного канала релаксации триплетно-возбужденного состояния: величина τ_T убывает с ростом температуры, причем тем сильнее, чем выше концентрация германия в световоде.

Температурные зависимости интенсивности триплетной люминесценции I_T (**рис. 3.1, б**) в случае возбуждения ФЛ по схеме $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1$ имеют максимум в области 300 К. Поведение зависимостей $I_T(T)$ при температурах более 300 К по характеру повторяет таковое для $\tau_T(T)$, в том числе прослеживается схожесть влияния концентрации германия. При температурах от 90 до 300 К наблюдается увеличение интенсивности ФЛ, причем отношение $I_T(290 \text{ К}) / I_T(90 \text{ К})$ близко к 10 для ВС с малой концентрацией GeO_2 и снижается до 3 для ВС с концентрацией 23 мол.% GeO_2 .

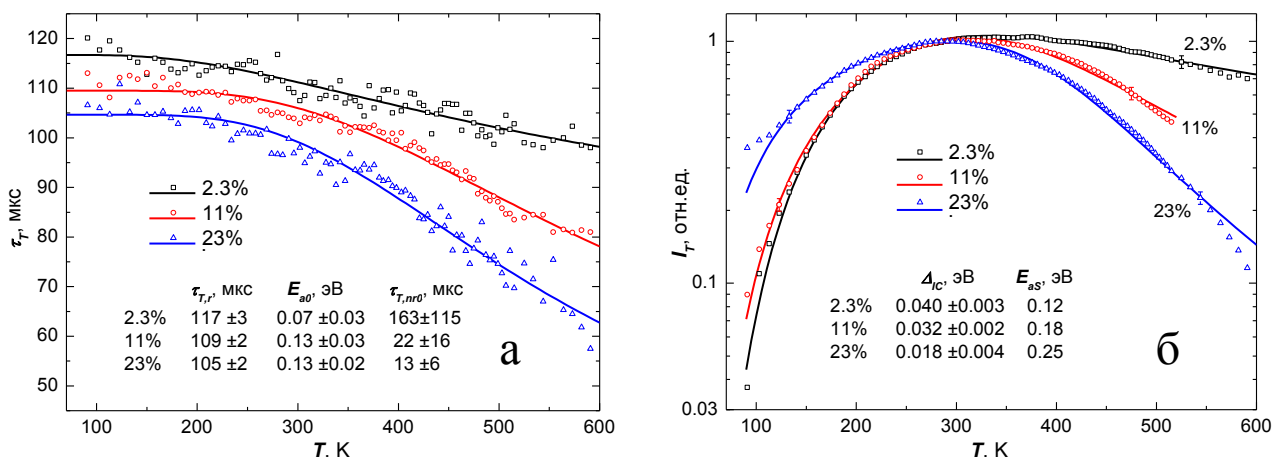


Рис. 3.1 Температурные зависимости времени релаксации (а) и интенсивности (б) триплетной ФЛ в световодах с различной молярной концентрацией GeO₂.

Спад интенсивности триплетной ФЛ при переходе к температурам выше 290К для всех исследованных ВС сильно зависит от содержания в них германия, и может быть объяснён в рамках механизма концентрационного тушения.

Так как присутствие молекулярного водорода в германосиликатном стекле способно увеличивать его фоточувствительность [15], ожидаемым результатом было бы увидеть влияние молекулярного водорода на температурные зависимости времени распада возбужденного состояния T₁ и интенсивности триплетной ФЛ.

На **рис. 3.2** точками и сплошными линиями показаны зависимости $\tau_T(T)$ и $I_T(T)$ для насыщенных водородом образцов. Для удобства сравнения с безводородными образцами кривые с рисунков **рис. 3.1** частично перенесены на **рис. 3.2** и изображены пунктирными линиями. Действительно, высокотемпературные крылья кривых для всех образцов с водородом на **рис. 3.2** оказываются близки друг к другу, и можно сделать вывод, что наличие молекул водорода в концентрации $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (для стеклообразного SiO₂ это 0.2 мол.%) практически полностью определяет температурное поведение релаксации триплетно-возбуждённого состояния ГКДЦ вне зависимости от концентрации германия. Так как в области спектра, соответствующей фотолюминесцентным полосам ГКДЦ (295 и 395 нм), для молекулярного водорода не существует заметных полос поглощения, полученные результаты для водородсодержащих ВС могут быть объяснены участием молекул H₂ в фотохимических реакциях ГКДЦ из возбужденного состояния T₁. Заметим, что эффективность таких реакций как раз должна возрастать по мере повышения температуры облучаемого образца.

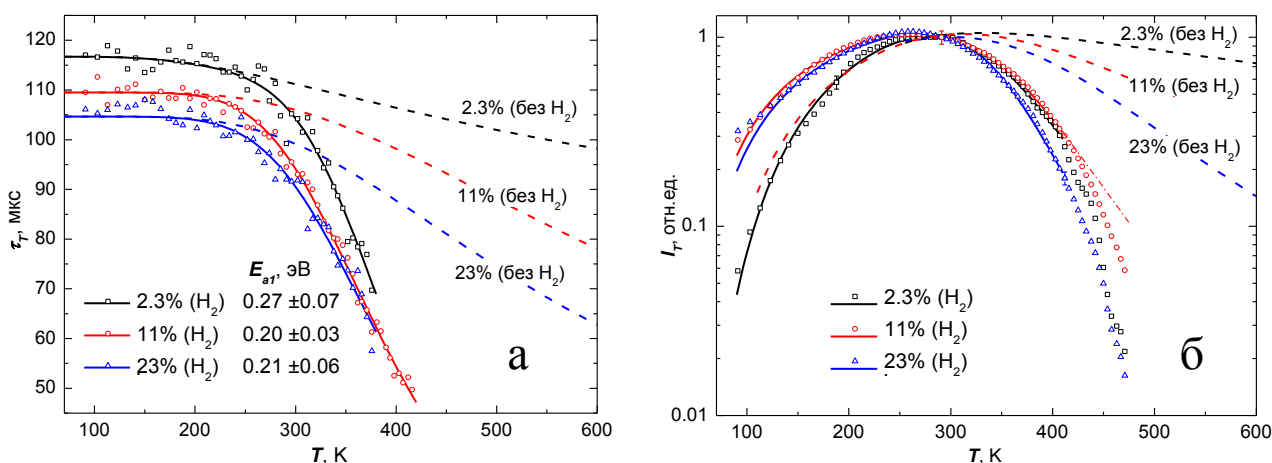


Рис. 3.2 Температурные зависимости времени релаксации (а) и интенсивности (б) триплетной ФЛ в световодах, насыщенных молекулярным водородом. Пунктирными линиями изображены зависимости для образцов без водорода.

3.2.2 Анализ полученных температурных зависимостей

Зависимости $\tau(T)$ (рис. 3.1, а и рис. 3.2, а) были обработаны с использованием модели, в которой обеднение уровня T_1 происходит за счёт температурно-независимой радиационной релаксации и одного или двух температурно-активируемых каналов безызлучательной релаксации. Предполагалось, что два канала существуют только в образцах, насыщенных водородом. Представив безызлучательные каналы релаксации простейшими активационными функциями, для времени релаксации триплетного уровня при импульсном возбуждении можно получить соотношение (3.1). Три члена в знаменателе соответствуют оговоренным выше каналам релаксации, E_{a0} и E_{a1} – энергии активации для безызлучательных каналов без водорода и с водородом, $\tau_{T,r}$ – радиационное время релаксации T_1 , а $\tau_{T,nr0}$ и $\tau_{T,nr1}$ – температурно-независимые константы, отражающие величину, обратно пропорциональную концентрации тех центров, на которые уходит возбуждение с уровня T_1 . В целях презентабельности полученных параметров, их размерность была выбрана сообразно с радиационным временем релаксации.

$$\tau_T(T) = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{T,r}} + \frac{1}{\tau_{T,nr0}} e^{-\frac{E_{a0}}{kT}} + \frac{1}{\tau_{T,nr1}} e^{-\frac{E_{a1}}{kT}}} \quad (3.1)$$

Результаты аппроксимации пар зависимостей $\tau(T)$ для образцов с водородом и без водорода при общих подбираемых параметрах E_{a0} , E_{a1} , $\tau_{T,r}$ и $\tau_{T,nr0}$ представлены на рис. 3.1, а и рис. 3.2, а. Функции, соответствующие подобранным параметрам, изображены на этих рисунках сплошными линиями. Видно, что с ростом концентрации германия энергия активации безызлучательного канала релаксации увеличивается, при этом константа скорости безызлучательной релаксации (величина, обратная $\tau_{T,nr0}$) также заметно возрастает.

Анализ полученных зависимостей $I(T)$ был проведён согласно трёхуровневой модели (рис. 1.1 на стр. 7). При условии малости фотохимического канала и при мощности возбуждения, не приводящей к насыщению уровней, для стационарного возбуждения ГКДЦ в синглетную полосу поглощения интенсивность триплетной ФЛ можно представить соотношением (3.2). Вероятности интеркомбинационной конверсии и безызлучательной синглетной релаксации представлены здесь температурно-активируемыми функциями с соответствующими им барьерами Δ_{IC} и E_{as} , τ_{IC} и $\tau_{S,nr}$ – температурно-независимые константы, вводимые по аналогии с $\tau_{T,nr0}$ и $\tau_{T,nr1}$ (см. выше), $\tau_{S,r}$ – радиационное время релаксации уровня S_1 .

$$I_T(T) \sim \frac{1}{1 + \frac{\tau_{ic}}{\tau_{S,nr}} e^{-\frac{\Delta_{IC}-E_{as}}{kT}} + \frac{\tau_{ic}}{\tau_{S,r}} e^{-\frac{\Delta_{IC}}{kT}}} \cdot \tau_T(T) \quad (3.2)$$

Из (3.2) следует, что процесс увеличения интенсивности триплетной ФЛ при повышении температуры (в нашем случае это температурный интервал 90-280 К, см. рис. 3.1, б, рис. 3.2, б и рис. 3.3) обусловлен активацией канала интеркомбинационной конверсии. Детальное сравнение кривых $\tau(T)$ и $I(T)$ показало, что во всех случаях спад интенсивности ФЛ на участке от 300 до 600 К оказывается более значительным, чем спад времени релаксации. Это говорит о существенном вкладе температурно-активируемого канала безызлучательной релаксации уровня S_1 . Пример сравнения для одного из образцов приведён на рис. 3.3.

Для определения величины барьера интеркомбинационной конверсии Δ_{IC} и величины E_{as} проводилась аппроксимация пар экспериментальных точек $\{I_T(T), \tau_T(T)\}$ зависимостью (3.2). Так как $\tau_{S,r}$ в данном эксперименте не измерялось, а именно эта температурно-независимая величина является размерной константой для τ_{IC} и $\tau_{S,nr}$ в (3.2), здесь мы приводим полученные значения

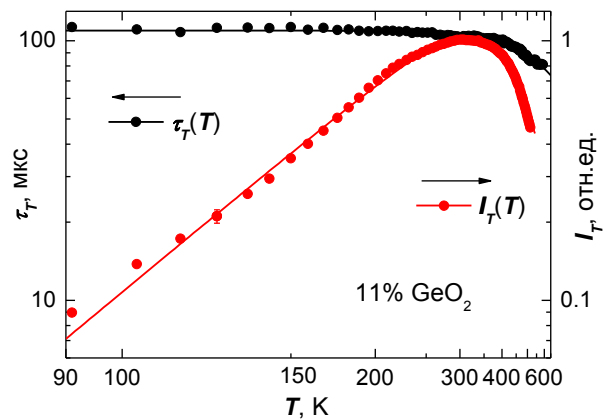


Рис. 3.3 Сравнение температурных зависимостей характерного времени релаксации и интенсивности триплетной ФЛ на диаграмме Аррениуса. Образец с 11 мол.% GeO₂ без водорода.

ΔI_C и E_{as} (рис. 3.1, б). Функции, соответствующие подобранным параметрам, изображены на рисунках рис. 3.1, б, рис. 3.2, б и рис. 3.3 сплошными и пунктирными линиями.

3.2.3 Фотораспад ГКДЦ

Наиболее вероятным каналом тушения люминесценции является процесс фотоиндуцированной одноквантовой реакции, в результате которой происходит распад ГКДЦ [14]. Как показали предварительные измерения на образцах ГСС с различной концентрацией германия, вероятность однофотонного распада ГКДЦ возрастает с повышением концентрации германия. Кроме того, было установлено, что эффективность фотораспада ГКДЦ не зависит от плотности энергии УФ излучения и определяется лишь числом поглощённых квантов, что свидетельствует в пользу одноквантового механизма фотореакции. Для детального изучения фотохимического канала при лазерном возбуждении триплетной полосы поглощения при некоторых фиксированных температурах нами были измерены зависимости распада ГКДЦ от дозы лазерного облучения.

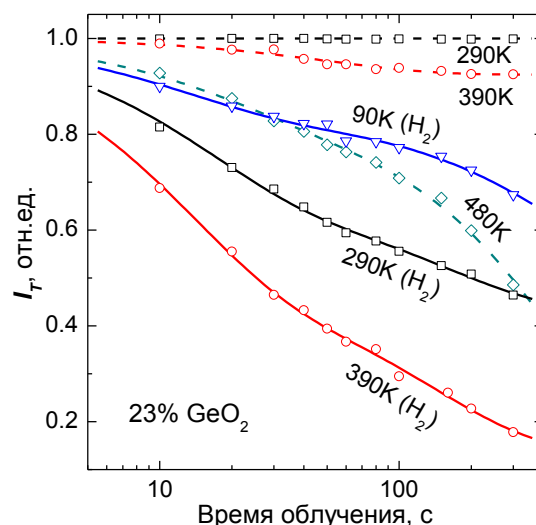


Рис. 3.4 Фотораспад ГКДЦ при различных температурах облучения в образце с водородом и без водорода.

Лучше всего наблюдаемый эффект можно продемонстрировать на образце с наибольшей концентрацией германия (рис. 3.4). Облучение образца без водорода при комнатной температуре (290 K) не дало сколько-нибудь заметного распада. При повышении температуры облучения (390 K) эффект становится заметным, и при дальнейшем увеличении температуры (480 K) можно видеть существенное увеличение и скорости убыли ГКДЦ, и доли ГКДЦ, распавшихся за время эксперимента.

Прямым подтверждением протекания реакций с водородом является увеличение эффективности распада ГКДЦ в водородсодержащих образцах по отношению к исходным. Для водородсодержащих образцов фотораспад ГКДЦ идет уже при температурах, близких к азотным.

3.2.4 Оценка энергии активации фотораспада ГКДЦ в присутствии молекулярного водорода

Энергию активации реакции ГКДЦ с водородом можно получить и из экспериментальных зависимостей фотораспада ГКДЦ от дозы УФ облучения (пример такой зависимости для образца с концентрацией 23% приведён на рис. 3.4). Скорость распада центров будет пропорциональна числу триплетно-возбуждённых за один лазерный импульс ГКДЦ и вероятности релаксации через фотохимический канал. Полагая, что последняя претерпевает температурную активацию, можно грубо оценить энергию её активации по двум температурным точкам выбранного диапазона. Такая оценка была сделана для температур 290 и 390 K (см. таблицу 3.1, колонка E_a^R). Таблица содержит также полученные ранее значения энергий активации безызлучательной релаксации триплетного возбуждённого состояния E_a^τ (на рисунке рис. 3.2, а эти величины обозначены E_{a1}) и барьера интеркомбинационной

$C(GeO_2)$, мол.%	ΔI_C , мЭВ	E_a^τ , мЭВ	E_a^R , мЭВ
2.3	40 ± 3	270 ± 70	30
11	32 ± 2	200 ± 30	50
23	18 ± 4	210 ± 60	50

Таблица 3.1 Величина барьера интеркомбинационной конверсии ГКДЦ ΔI_C и энергия активации фотохимической реакции ГКДЦ с водородом E_a , рассчитанная двумя способами.

конверсии ΔI_C (рис. 3.1, б).

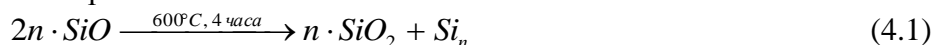
Анализ результатов, представленных в таблице 3.1, указывает на существование концентрационной зависимости величины ΔI_C : с ростом концентрации германия в световоде величина барьера ΔI_C понижается. В то же время не прослеживается какой-либо регулярной зависимости от концентрации величины E_a , хотя значения энергии активации для приведенных концентраций германия несколько отличаются друг от друга. Это не удивительно, так как для данных концентраций германия присутствие водорода является определяющим фактором при фотораспаде ГКДЦ.

Следует обратить внимание на то, что энергия активации E_a^R , полученная из измерений выхода фотораспада, существенно меньше величин E_a^T . Это связано с тем, что величина E_a^R отражает некий суммарный процесс, в котором существенную роль играют рекомбинационные процессы (как послеимпульсные, так и фотостимулированные), приводящие к восстановлению ГКДЦ. Кроме того, данные рекомбинационные процессы также являются термоактивированными.

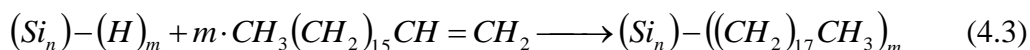
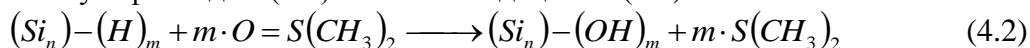
4 Кислородно-дефицитные центры наночастиц кремния

4.1 Материалы и методы исследований

Синтез гибридных фотолуминесцирующих нчSi/SiO_x методом термического диспропорционирования монооксида кремния (ТДМК) был проведён выдержкой в печи при температуре 600°C в течение четырёх часов предварительно измельчённого до размеров частиц 100 мкм поликристаллического порошка SiO:



Затем для удаления SiO₂ полученная смесь продуктов реакции подвергалась травлению в концентрированной плавиковой кислоте. После поверхность полученных наночастиц пассивировалась диметилсульфоксидом (4.2) либо 1-октадеценем (4.3):



Стадии этого эффективного метода синтеза нчSi/SiO_x, приводящие к получению из исходного микродисперсного порошка SiO нанодисперсных коллоидов Si/SiO_x подробно изложены в [3, А10, 18]. Наночастицы нчSi/SiO_x, пассивированные диметилсульфоксидом и 1-октадеценем далее будем называть нчSi/SiO_x/ДМСО и нчSi/SiO_x/ОД соответственно. Для дальнейшего синтеза нанокомпозитов были использованы наночастицы нчSi/SiO_x/ОД. На снимках со сканирующего электронного микроскопа наночастицы имеют ярко выраженное кристаллическое ядро из атомов кремния и аморфную оболочку. Средний размер кристаллического ядра составляет 5.8 нм.

На основе частиц нчSi/SiO_x/ОД и полимеров – политетрафторэтилена (ПТФЭ), полибутилметакрилата (ПБМА) и трековой мембраны на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) – были также получены фотолуминесцирующие полимерные нанокомпозиты.

ПЭТФ-мембрана представляет собой плёнку полиэтилентерефталата, облучённую пучком ускоренных ионов и затем подвергнутую химическому травлению с целью расширения треков, оставленных ионами. Толщина ПЭТФ мембраны составляла 23 мкм, диаметр треков составлял 100-150 нм, их поверхностная плотность $4.37 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Для получения нанокомпозитов нчSi/SiO_x/ОД/ПТФЭ использовался микродисперсный порошок ПТФЭ (Флуралит синтез, Россия) с размером частиц 1-2 мкм, и долей аморфной фазы 90-95 масс %. Внедрение нчSi/SiO_x в микрочастицы ПТФЭ и ПЭТФ было осуществлено с использованием метода дрейфового внедрения наночастиц в полимер с помощью сверхкритического флюидного (СКФ) коллоида [17]. Среднее количество нчSi/SiO_x, вошедших в одну микрочастицу ПТФЭ, оцененное из СЭМ изображений, составило $10^3 - 10^4$ ед.

Для получения нанокompозитов $n\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{ОД}/\text{ПБМА}$ золь $n\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{ОД}$ был добавлен в ПБМА на стадии полимеризации. Благодаря наличию на поверхности наночастиц некоторого остаточного количества Si-H групп, часть частиц присоединялась к цепям растущего полимера по механизму гидросилилирования, тому же, что имеет место в (4.3). Не пришитые к молекулам полимера частицы удаляли из полученного нанокompозита $n\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{ОД}/\text{ПБМА}$ многократным растворением его в дихлорметане и осаждением гексаном.

В измерении кинетик фотовыжигания/восстановления в качестве источника возбуждения использовался GaN полупроводниковый лазер непрерывного излучения с регулируемой мощностью до 200 мВт и длиной волны 404 нм. Этот же лазер был использован при стартовой характеристике образцов (измерение исходных спектров ФЛ) и при измерении зависимости спектра ФЛ от интенсивности излучения накачки в золе $n\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{ДМСО}$ в ДМСО.

Спектры ФЛ регистрировались с помощью волоконных спектрометров USB4000 и Maya2000pro (Ocean Optics, США). Спектральное разрешение приборов было не хуже 1.3 нм. В канале наблюдения применялся также светофильтр ЖЗС-6, надёжно подавляющий излучение на длине волны 404 нм. При использовании в качестве источника накачки импульсного азотного лазера в канале наблюдения устанавливался светофильтр БС-7. На всех спектрах приводится скорректированная на спектральную чувствительность канала наблюдения относительная спектральная плотность интенсивности излучения.

Жидкие образцы – золи $n\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{ДМСО}$ в ДМСО и $n\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{ОД}$ в толуоле или гексане помещались в стеклянный капилляр с внутренним диаметром 0.6 мм. Концентрация золь выбиралась такой, чтобы на длине волны возбуждения было выполнено условие оптически тонкого образца. При измерениях зависимости спектра ФЛ от мощности лазерного излучения золь медленно протекал через капилляр. В экспериментах с фотовыжиганием – в запаянный капилляр помещалось небольшое количество золя с таким расчётом, чтобы весь его объём равномерно засвечивался лазерным излучением.

В измерениях ФЛ при повышенных температурах (50 и 70°C) использовался термостатированный поток нагретого воздуха. Измерения при температуре -196°C проводились в прозрачном сосуде Дьюара при погружении образца в жидкий азот.

Для измерения спектров ФЛ при разных длинах волн возбуждения дополнительно был использован импульсный азотный лазер (337 нм), а также набор светодиодов с различными длинами волн излучения, запитанных от источника постоянного тока.

4.2 Экспериментальные результаты и их обсуждение

4.2.1 Спектры фотолюминесценции золь и композитов наночастиц Si/SiO_x

Рис. 4.1, а демонстрирует спектры ФЛ золя $n\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{ОД}$ в гексане, полученные при возбуждении излучением с различными длинами волн. При увеличении длины волны возбуждения $\lambda_{\text{в}}$ от 337 до 592 нм максимум полосы ФЛ сдвигается в длинноволновую область примерно на 60 нм, а ширина полосы ФЛ несколько уменьшается. Отметим, что аналогичный сдвиг максимума полосы ФЛ с ростом $\lambda_{\text{в}}$ имеет место при возбуждении ФЛ $n\text{Si}/\text{SiO}_x$ и во всех других исследуемых золях и композитах.

Распределение $n\text{Si}/\text{SiO}_x$ по размерам вызывает неоднородное уширение спектров ФЛ, поскольку с ростом размера частицы наблюдается размерно-квантовый длинноволновый сдвиг максимума полосы ФЛ. Это неоднородное уширение, оцененное по величине максимального изменения ширины полосы ФЛ при изменении $\lambda_{\text{в}}$ на **рис. 4.1** (0.16 эВ), вносит существенный вклад в общую ширину полосы спектра ФЛ (FWHM=0.31-0.455 эВ).

Уменьшение интенсивности возбуждающего излучения в 20 раз с 4.7 до 0.23 Вт/см² вызывает сдвиг максимума полосы ФЛ $n\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{ДМСО}$ на 40 нм. Из анализа амплитудной зависимости различных компонент спектра, снятой по 30 точкам в диапазоне 0.23÷4.7 Вт/см² (**рис. 4.1, б**) можно заключить, что при интенсивностях возбуждения выше 0.5 Вт/см² интенсивность ФЛ имеет отчетливую тенденцию к насыщению, причем такое насыщение быстрее проявляется для участков спектра ФЛ, соответствующих большим длинам волн.

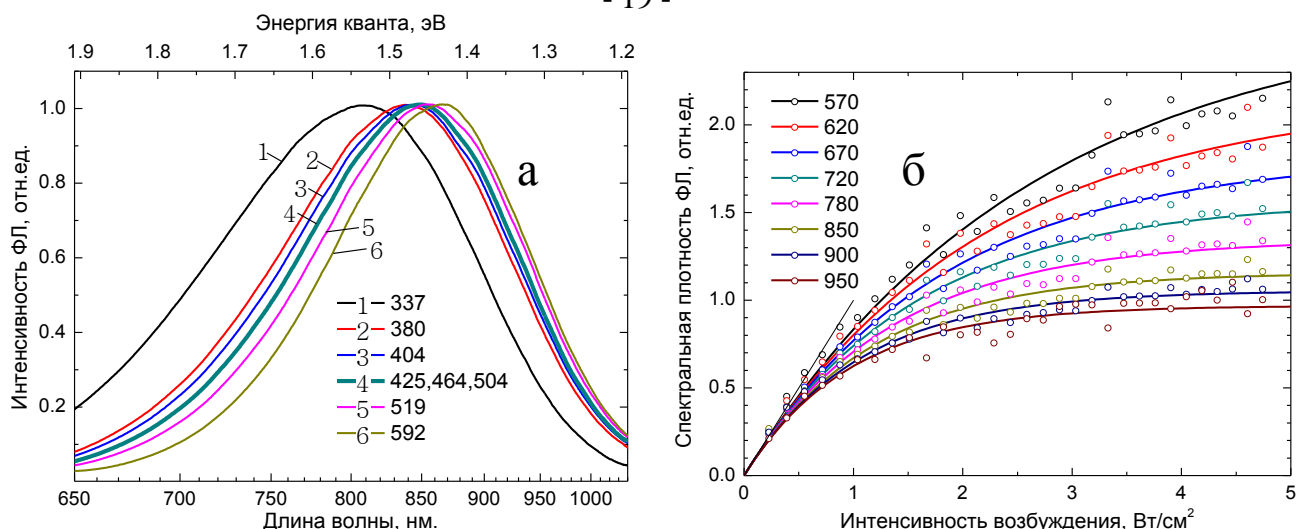


Рис. 4.1 а: Нормированные на максимум излучения спектры ФЛ золя нчSi/SiO_x/ОД в гексане, полученные при возбуждении излучением с различными длинами волн. Длины волн возбуждения в нанометрах указаны в легенде. **б:** Зависимость спектральной плотности интенсивности ФЛ золя нчSi/SiO_x/ДМСО от интенсивности возбуждения для разных длин волн ФЛ (указаны в легенде в нанометрах). Кривые и экспериментальные зависимости нормированы на производную в точке $x=0$.

Используя полученную из такой зависимости для 780 нм оценку для энергии насыщения в 1.3 Вт/см² можно получить величину сечения поглощения $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-15}$ см², которая согласуется с известными данными для наночастиц кремния, синтезированных другими методами [20]. Поскольку радиационное время жизни τ_r для нчSi/SiO_x растет с увеличением длины волны [5], величина $I_{в,нас}$ должна уменьшаться на длинноволновом крыле полосы ФЛ.

Тип органического покрытия (см. рис. 4.2), очевидно, оказывает влияние на положение максимума полосы ФЛ нчSi/SiO_x. Так, покрытие из молекул ДМСО приводит к сдвигу полосы ФЛ не менее чем на 20 нм в коротковолновую область относительно той же полосы для частиц, содержащих во внешней оболочке молекулы 1-октадецена. Кроме того, в последнем случае и ширина полосы возрастает с 0.4 до 0.55 эВ. Скорее всего, сдвиг полосы обусловлен развитием окислительных процессов в кремниевом ядре за счет присутствующих молекул ДМСО [4].

4.2.2 Лазерное выжигание фотолуминесценции

Как уже отмечалось выше, важной особенностью нчSi/SiO_x является деградация интенсивности (фотовыжигание) их ФЛ в ходе лазерного облучения [5]. Рис. 4.3, а демонстрирует динамику лазерного фотовыжигания интенсивности ФЛ нчSi/SiO_x в различных средах. Видно, что при температуре образца 22°C в процессе лазерного облучения для всех образцов имеет место непрерывное падение интенсивности ФЛ. Ход зависимостей $I_{фл}(t)$ несколько различен для всех рассматриваемых образцов.

Процесс выжигания ФЛ является неэкспоненциальным во времени: скорость выжигания ФЛ максимальна в момент начала облучения и в ходе облучения быстро падает. Максимальная глубина выжигания получена для зольей нчSi/SiO_x/ДМСО. При нагреве до 70°C скорости выжигания ФЛ для всех образцов увеличиваются, особенно на

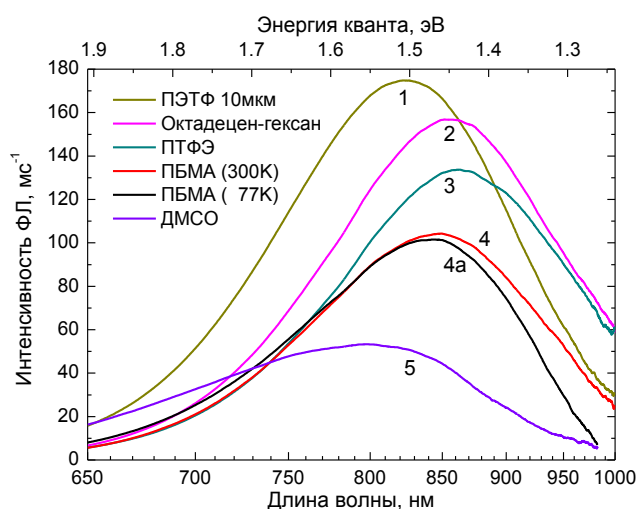


Рис. 4.2 Спектры ФЛ, полученные при возбуждении лазерным излучением 404 нм, для образцов, содержащих частицы нчSi/SiO_x с разным покрытием и в различных полимерных матрицах.

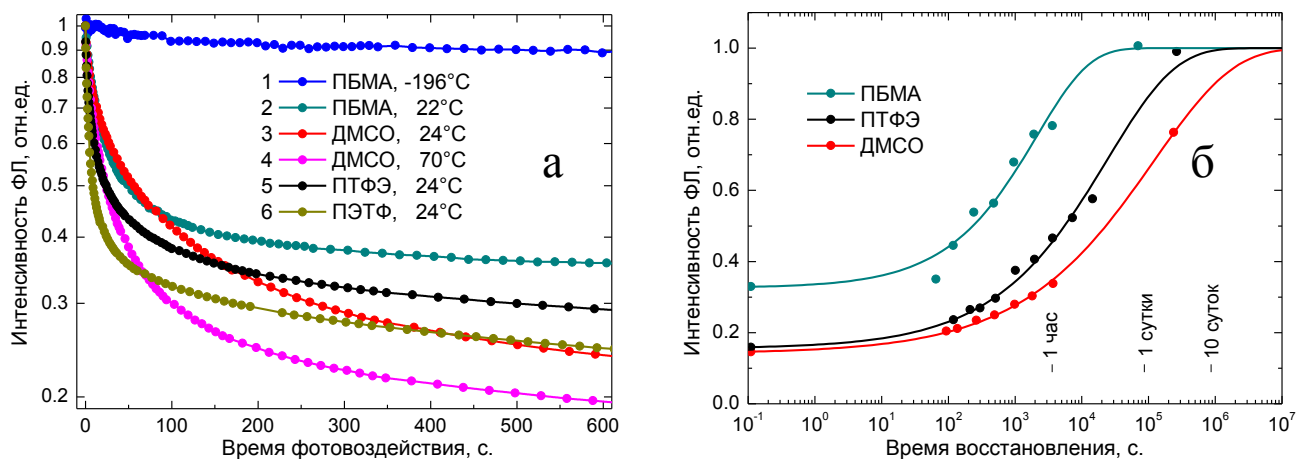


Рис. 4.3 а: Динамика лазерного фотovyжигания полосы ФЛ $n\text{чSi/SiO}_x$ на длине волны 850 нм в различных средах при вариации температуры; **б:** Темновое восстановление интенсивности ФЛ $n\text{чSi/SiO}_x$ (после лазерного выжигания при интенсивности излучения 6 Вт/см^2) в различных средах при 22°C . Данные нормированы на интенсивность ФЛ в исходном образце.

начальных участках зависимостей $I_{fl}(t)$. Это явно видно из сравнения кривых (3) и (4) на **рис. 4.3, а**. Напротив, при охлаждении образца до температуры жидкого азота (**рис. 4.3, а**, кривые 1 и 2) скорость выжигания ФЛ сильно уменьшилась, и максимальное выжигание составило лишь около 10% от первоначальной величины.

4.2.3 Темновое восстановление фотolumинесценции

Было установлено, что после прекращения лазерного облучения образцов на основе $n\text{чSi/SiO}_x$ всегда имеет место процесс медленного темнового восстановления ФЛ.

На **рис. 4.3, б** приведена кинетика темнового восстановления ФЛ для трех различных образцов при комнатной температуре. Для регистрации текущего значения I_{fl} (определяющего число фотolumинесцирующих наночастиц) в процессе темнового восстановления лазерное излучение с $I_0 = 0.3 \text{ Вт/см}^2$ включалось лишь на короткое время (2 с), чтобы зарегистрировать уровень ФЛ. Величина I_{fl} определялась вблизи максимума полосы ФЛ. Представленные на **рис. 4.3, б** плавные кривые соответствуют функциям Колярауша.

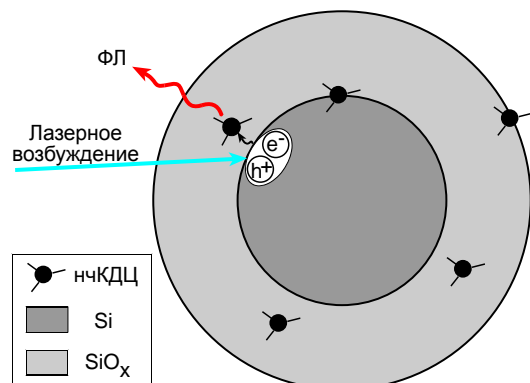


Рис. 4.4 Схематическое представление структуры $n\text{чSi/SiO}_x$.

Из представленных на **рис. 4.3, б** результатов видно, что кинетика темнового восстановления (так же, как и лазерного фотovyжигания) в каждой среде обладает определенной индивидуальностью. Оказалось также, что кинетика восстановления интенсивности ФЛ при 70°C для образца $n\text{чSi/SiO}_x/\text{ОДПТФЭ}$, фотovyжигание которого предварительно осуществлялось при комнатной температуре, практически повторяет кинетику восстановления интенсивности при 22°C в диапазоне времен от 10^2 до $8 \cdot 10^3$ с.

Многочисленные эксперименты показали, что независимо от типа образца и температуры облучения после окончания процесса лазерного фотovyжигания всегда происходило полное восстановление интенсивности ФЛ до исходного уровня (уровня, соответствовавшего началу лазерного облучения).

4.2.4 Механизмы фотovyжигания и темнового восстановления фотolumинесценции

На **рис. 4.4** приведена предлагаемая нами структура $n\text{чSi/SiO}_x$. Нанокристаллическое ядро Si (поглощающее лазерное излучение) окружено аморфной SiO_x оболочкой, содержащей

кислородно-дефицитные центры (далее – нчКДЦ), расположенные на разной глубине в оболочке (**рис. 4.4**). Заметим, что в данном случае использование термина нчКДЦ обозначает некоторую условность, связанную с неравномерно распределённой нестехиометричностью по кислороду в оксидной оболочке. В результате особенностей синтеза оболочка представляет собой аморфный слой SiO_x ($0 < x < 2$).

После возбуждении ядра происходит автолокализация экситона на интерфейсе ядро-оболочка и передача энергии возбуждения к нчКДЦ за время τ_n , оцененное в [19], как 10^{-11} с. Возбужденное состояние нчКДЦ может релаксировать по трем различным каналам: **1** - электрон-фононная релаксация нчКДЦ; **2** - радиационный распад (фотолюминесценция); **3** - ионизация нчКДЦ и захват электрона ловушкой, находящейся в SiO_x оболочке, на ее границах с Si ядром или на границе оболочки с окружающей средой. Аналогично, и сами нчКДЦ тоже могут занимать разное положение в оболочке SiO_x (как показано на **рис. 4.4**), о чем косвенно свидетельствуют результаты по трансформированию формы полосы ФЛ для частиц, экспонированных в водной среде [18]. Вполне возможно, что энергетическая структура этих центров зависит от их положения в оболочке. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что при взаимодействии с молекулами воды в первую очередь исчезают самые длинноволновые из фотолюминесцирующих центров. Каналы **1** и **2** приводят к восстановлению исходного состояния нчКДЦ, в то время, как канал **3** приводит к исчезновению фотолюминесцентного центра. Ионизация нчКДЦ в процессе непрерывного облучения вызывает постепенное уменьшение интенсивности ФЛ. Вслед за ионизацией нчКДЦ следует медленный процесс туннелирования электрона и его рекомбинации с ионизованным нчКДЦ⁺, приводящий к восстановлению центра нчКДЦ. Судя по отсутствию заметного изменения кинетики восстановления интенсивности ФЛ при переходе от температуры 22°C к 70°C можно предположить, что основную роль в этих процессах играют туннельные внутризонные механизмы рекомбинации. Подобные механизмы рекомбинации имеют место в широкозонных диэлектриках и рассматривались, например, в [21].

При фотовыжигании неэкспоненциальность зависимостей $I_{\text{фл}}(t)$ находит свое объяснение в случае неоднородного распределения ловушек электронов вокруг нчКДЦ (имеется в виду различная вероятность захвата электрона ловушками, находящимися вокруг различных нчКДЦ в SiO_x оболочке наночастицы). Полное темновое восстановление интенсивности и спектра ФЛ после ее сильного лазерного выжигания (наблюдаемое для всех образцов при достаточно больших временах), очевидно, свидетельствует об отсутствии каких-либо химических или структурных лазерно-индуцированных изменений нчSi/SiO_x.

Важным является тот факт, что изменение окружения нчSi/SiO_x сказывается на динамике как фотовыжигания, так и темнового восстановления ФЛ. Это означает, что окружающая наночастицу среда действительно вносит вклад в рассматриваемые процессы фотовыжигания, поставляя свои специфические ловушки электронов.

Наблюдаемое увеличение скорости выжигания с ростом температуры образца вызвано увеличением вероятности ионизации нчКДЦ. Отсутствие роста скорости восстановления ФЛ при увеличении температуры естественно связать с проявлением внутризонных туннельных процессов рекомбинации для электронов из разных ловушек.

Заключение

Наиболее значимые результаты

1. С помощью прямых измерений фототоков смещения для кремниевых и германиевых кислородно-дефицитных центров окраски кварцевых стёкол установлена двухфотонная (двухступенчатая) природа их фотоионизации импульсным лазером на длине волны 248 нм.
2. Средняя длина пробега электрона, полученного в ходе такого процесса, и измеренная по декременту затухания импульсов фототока вследствие эффекта экранировки для кварцевых стёкол, составляет от двух до пяти элементарных размеров решётки кварцевого стекла.

3. Для германосиликатных стёкол с содержанием германия 2.3, 11 и 23 мол.% установлена величина барьера интеркомбинационной конверсии германиевого кислородно-дефицитного центра из синглетного возбуждённого состояния в триплетное возбуждённое состояние. Эта величина составляет 40, 32 и 18 мэВ соответственно.
4. Наличие в германосиликатных стёклах молекул водорода в концентрации $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ практически полностью определяет температурное поведение интенсивности триплетной ФЛ для ГКДЦ вне зависимости от концентрации германия.
5. Предложена модель, объясняющая фоточувствительность гибридных наночастиц кремния, согласно которой фотовыжигание люминесцентных центров с полосой фотолюминесценции при 800-850 нм вызвано переносом электрона от возбужденного КДЦ к подходящей ловушке, а пострadiационное восстановление люминесценции вызвано процессами туннельной рекомбинации электрона и ионизованного КДЦ.
6. Установлено влияние матричного окружения на кинетику фотодеградации и восстановления люминесценции гибридных наночастиц: окружающая наночастицу среда вносит вклад в рассматриваемые процессы фотовыжигания ФЛ, поставляя свои специфические ловушки электронов. Дальнейшая разработка механизма фоточувствительности даст возможность управления фоточувствительностью наночастиц nSi/SiO_x за счет создания вокруг них подходящей дополнительной оболочки стимулирующей, или, наоборот, подавляющей фотоиндуцированное разделение зарядов.

Благодарности

Автор благодарит научного руководителя к.ф.-м.н. Рыбалтовского Алексея Ольгердовича за внимание, проявленное к работе, д.х.н. Радцига Виктора Александровича за ценные замечания по данной работе, д.ф.-м.н. профессора Баграташвили Виктора Николаевича за замечания и советы, сделанные в процессе выполнения экспериментальных исследований.

Исследования, описанные в данной работе, поддержаны грантами РФФИ №№ 95-02-05248-а, 96-02-17385-а, 97-02-17244-а, 98-02-16728-а, 09-02-00548-а, 13-02-12057, грантом РНФ № 14-33-00017, а также «Грантом для господдержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих учёных» – соглашение №14.В25.31.0019.

Список трудов, опубликованных автором по теме диссертации

В тезисах конференций:

- A1. Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Chernov P.V., Rybaltovsky A.O., Zavorotny Yu.S., Alimpiev S.S., Simanovskii Ya.O., Dong L., Russell P.St.J. **UV laser induced photocurrent in oxygen deficient silica and germanosilicate glasses.** *Technical Digest "Photosensitivity and Quadratic Nonlinearity in Glass Wave Guides: Fundamentals and Applications, September 9-11, 1995, Portland, Oregon: Summaries of the Papers Presented at the Topical Meeting", Optical Society of America, 1995, p.208-211*
- A2. Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Chernov P.V., Rybaltovskii A.O., Zavorotny Yu.S., Dong L. **Effect of molecular hydrogen on low-intensity UV photochemistry of germanosilicate glasses.** *Bragg gratings, photosensitivity, and poling in glass fibers and waveguides: applications and fundamentals: technical digest, October 26-28, 1997, Williamsburg Marriott, Williamsburg, Virginia, USA, p.68-70*
- A3. Рыбалтовский А.О., Гаршев А.В., Дорофеев С.Г., Заворотный Ю.С., Ищенко А.А., Кононов Н.Н., Минаев Н.В., Минаева С.А., Свиридов А.П., Тимашев П.С., Фекличев Е.Д., Баграташвили В.Н. **Получение, спектральные и структурные свойства люминесцентного нанокремния, предназначенного для медицинских применений.** в сборнике VI Троицкая конференция "Медицинская физика и инновации в медицине" 2-6 июня 2014, г.Троицк. Сборник трудов конференции, Типогр. ООО «Трoвант» г.Москва г.Троицк, том 6, тезисы, с.245-247

- A4. Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Баграташвили В.Н., Дорофеев С.Г., Ищенко А.А., Тимашев П.С., Чурбанов С.Н. **Полимерные композиты на основе частиц НК-Si, полученные диффузионным внедрением в среде сверхкритического диоксида углерода.** Сборник: VIII Научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», 2015. – Зеленоградск, Калининградская обл., изд. ЗАО «Шаг» (г.Москва), с.70-72
- A5. Свиридов А.П., Ищенко А.А., Рыбалтовский А.О., Заворотный Ю.С., Фекличев Е.Д., Задорожный Р.Р., Баграташвили В.Н. **Красно-инфракрасная фотолюминесценция наночастиц кремния Si/SiO_x, синтезированных из монооксида кремния.** XXV Съезд по спектроскопии: Сборник тезисов. Троицк, Москва. 3–7 октября 2016г. 2-е издание, исправленное [Электронное издание]. – Москва: МПГУ, 2016, с.142-143

В реферируемых научных журналах:

- A6. Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Chernov P.V., Rybaltoivskii A.O., Zavorotny Yu.S., Alimpiev S.S., Simanovskii Ya.O., Dong L., Russel P.St.J. **Direct observation of ultraviolet laser induced photocurrent in oxygen deficient silica and germanosilicate glasses.** *Appl.Phys.Letters*, 1996, **68**(12), p.1616-1618
- A7. Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Чернов П.В., Баграташвили В.Н., Цыпина С.И., Донг Л. **Каналы релаксации возбуждения триплетного состояния кислородно-дефицитного центра в кварцевых стеклах, легированных германием.** *Физика и химия стекла*, 1997, **23**(1), с.98-107
- A8. Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Чернов П.В., Баграташвили В.Н., Попов В.К., Цыпина С.И., Донг Л. **Спектроскопическое изучение роли молекулярного водорода в фотоиндуцированных преобразованиях кислородно-дефицитных центров кварцгерманатных стекол.** *Физика и химия стекла*, 1997, **23**(6), с.629-642
- A9. Dong L., Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Zavorotny Y.S., Rybaltoivskii A.O., Chernov P.V., Alimpiev S.S., Simanovskii Y.O. **One photon and two photon process in photo-decomposition of germanium oxygen deficient centres.** *Jap. J. of Appl. Phys.*, 1998, **37**(51), p.12-14
- A10. Rybaltoivskiy A.O., Ischenko A.A., Zavorotny Y.S., Garshev A.V., Dorofeev S.G., Kononov N.N., Minaev N.V., Minaeva S.A., Sviridov A.P., Timashev P.S., Khodos I.I., Yusupov V.I., Lazov M.A., Panchenko V.Ya., Bagratashvili V.N. **Synthesis of photoluminescent Si/SiO_x core/shell nanoparticles by thermal disproportionation of SiO: structural and spectral characterization.** *Journal of Materials Science*, 2015, **50**(5), p.2247-2256
- A11. Рыбалтовский А.О., Заворотный Ю.С., Свиридов А.П., Фекличев Е.Д., Ищенко А.А., Баграташвили В.Н. **Широкополосная люминесценция гибридных наночастиц Si/SiO_x, полученных из монооксида кремния.** *Российские нанотехнологии*, 2015, **10**(9-10), с.106-115

Список цитируемой литературы

1. K.Dohnalová, A.N.Poddubny, A.A.Prokofiev, W. D A M de Boer, C.P.Umesh, J.M J Paulusse, H.Zuilhof, T.Gregorkiewicz. **Surface brightens up Si quantum dots: direct bandgap-like size-tunable emission.** *Light: Science & Applications*, 2013, **2**(47), e47(6pp). doi:10.1038/lsa.2013.3
2. A.Gupta, H.Wiggers. **Freestanding silicon quantum dots: origin of red and blue luminescence.** *Nanotechnology*, 2011, v**22**, p.055707 (5pp)
3. Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Фетисов Г.В., Ищенко А.А., Ляо Д.-Дж.. **Нанокристаллический кремний, полученный из SiO.** *Нанотехника*, 2010, **3**(23), с.3-12
S.G.Dorofeev; A.A.Ischenko; N.N.Kononov; G.V.Fetisov. **Effect of annealing temperature on the optical properties of nanosilicon produced from silicon monoxide.** *Current Applied Physics*, 2012, **12**(3), p.718-725. doi:10.1016/j.cap.2011.10.016
4. Sun W., Qian C., Wang L., Wei M., Mastronardi M.L., Casillas G., Breu J., Ozin G.A., **Switching-On Quantum Size Effects in Silicon Nanocrystals.** *Adv. Mater.*, 2014, **27**(14), p.746–749. doi:10.1002/adma.201403552

5. V.N.Bagratashvili, S.G.Dorofeev, A.A.Ischenko, N.N.Kononov, V.Ya.Panchenko, A.O.Rybal'tovskii, A.P.Sviridov, S.N.Senkov, S.I.Tsykina, V.I.Yusupov, S.A.Yuvchenko, D.A.Zimnyakov. **Effects of laser-induced quenching and restoration of photoluminescence in hybrid Si/SiO_x nanoparticles.** *Laser Phys. Lett.*, 2013, **10**(1), p.095901(7pp)
6. Skuja L. **Isoelectronic series of twofold coordinated Si, Ge and Sn atoms in glassy SiO₂: A luminescence study.** *J.Non-Cryst.Solids*, 1992, **149**, p.77-95
7. Powell R.J., Morad M.. **Optical absorption and photoconductivity in thermally grown SiO₂ films.** *J.Appl.Phys.*, 1978, **49**(4), p.2499-2502
8. A.Anedda, C.M.Carbonaro, R.Corpino, A.Serpi. **Low temperature time resolved photoluminescence of the 3.1 and 4.2 eV emission bands in Ge-doped silica.** *J.Non-Cryst.Solids*, 1997, **216**, p.19-25
9. Russell P.St.J., Archambault J.-L., Reekie L.. **Fiber gratings.** *Physics World*, October 1993, 1993, p.41-46
10. Bagratashvili V.N., Tsykina S.I., Radtsig V.A., Rybal'tovskii A.O., Chernov P.V., Alimpiev S.S., Simanovskii Ya.O.. **Inhomogeneous nature of UV absorption band of bulk and surface oxygen-deficient centers in silica glasses.** *J.Non-Cryst.Solids*, 1995, **180**(2-3), p.221-229. doi:10.1016/0022-3093(94)00467-6
11. Bagratashvili V.N., Popov V.K., Tsykina S.I., Chernov P.V., Rybal'tovskii A.O.. **Oscillator strengths of UV absorption and luminescence for oxygen-deficient centers in germanosilicate fibers.** *Opt.Lett.*, 1995, **20**(15), p.1619-1621
12. Hughes R.C.. **Electronic and ionic charge carriers in irradiated single crystal and fused quartz.** *Radiation Effects*, 1975, **26**, p.225-235
13. Bagratashvili V.N., Tsykina S.I., Alimpiev S.S., Simanovskii Ya.O., Prokhorov A.M., Rybal'tovskii A.O.. **UV laser decay of oxygen-deficient centers in silica glass.** *Laser Chem.*, 1992, **12**, p.211-222
14. Bagratashvili V.N., Rybal'tovskii A.O., Simanovskii Ya.O., Tsykina S.I.. **The UV laser induced single- and two-quantum photochemistry of oxygen-deficient centers in silica glasses.** *Proc. SPIE – Int. Soc. Opt. Eng.*, 1993, vol.**1856**, pp.69-73. doi:10.1117/12.147603
15. Lemaire P.J., Atkins R.M., Mizrahi V., Reed W.A. **High pressure H₂ loadings as a technique for achieving ultrahigh UV photosensitivity in GeO₂ doped optical fibres.** *Electron.Lett.*, 1993, **29**(13), p.1191-1193. doi:10.1049/el:19930796
16. Uchida N., Uesudi N., Inagaki N. **Infrared optical loss increase in silica fibers due to hydrogen.** *JARECT 1985/1986 v.17. Opt.devices and fibers.* p.208-220
17. S.M.Howdle, L.I.Krotova, V.K.Popov, A.O.Rybal'tovskii, D.C.Smith, P.S.Timashev, J.Yang, Yu.S.Zavorotnii. **A route to diffusion embedding of CdSe/CdS quantum dots in fluoropolymer microparticles.** *Green Chemistry*, 2011, **13**(10), p.2696-2700
18. С.Г.Дорофеев, В.Н.Баграташвили, В.П.Дядченко, Н.Н.Кононов, А.О.Рыбалтовский, А.П.Свиридов, Г.В.Фетисов, С.И.Цыпина, А.А.Ищенко. **Синтез и характеристика красных фотолуминесцентных гидрофильных наночастиц на основе кремния.** *Нанотехника*, 2012, **29**(1), с.79-82
19. В.О.Компанец, С.В.Чекалин, С.Г.Дорофеев, Н.Н.Кононов, П.Ю.Барзилович, А.А.Ищенко. **Влияние замещения водорода дейтерием при функционализации поверхности гидрофильных частиц нанокремния на их спектральные и динамические свойства.** *Квантовая электроника*, 2014, **44**(6), с.552-555
20. Daldosso N., Melchiorri M., Pavesi L., Pucker G., Gourlilleau F., Chausserie S., Ali Belarouci Y., Portier X., Dufour C. **Optical losses and absorption cross-section of silicon nanocrystals.** *J.of Lumin.* 2006, **121**(2), p.344-348. doi:10.1016/j.jlumin.2006.08.083
21. Мотт, Я. **Электронные процессы в некристаллических веществах.** / Мотт Я, Дэвис Э.- М.: Мир, 1982, 664 с.-Перевод изд.:Mott N.F., Davis E.A. **Electron processes in non-crystalline materials.** Clarendon Press, Oxford, 1971

Подписано в печать 18.04.2017 г.
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Формат А4/2. Усл. печ. л.1.
Заказ № 467. Тираж 100 экз.
Типография «КОПИЦЕНТР»
119234, г. Москва, Ломоносовский пр-т, д.20
Тел. 8(929)679-13-03
www.autoreferatvmgu.ru