

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»  
Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В.Скобельцына

На правах рукописи

Заворотный Юрий Станиславович

**Фотопроцессы в кислородно-дефицитных центрах  
кварцевых и германосиликатных стекол**

Специальность 01.04.05 – оптика

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

*Научный руководитель*

*к.ф.-м.н., в.н.с. А.О.Рыбалтовский*

г. Москва, 2017 г.

## Оглавление.

Оглавление.....	2
Введение.....	5
Чистый диоксид кремния и фотохимические процессы. Актуальность темы исследования.....	5
Степень разработанности.....	5
Цели и задачи исследования.....	9
Научная новизна.....	10
Теоретическая и практическая значимость работы.....	11
Методология и методы исследования.....	12
Положения, выносимые на защиту.....	13
Личный вклад автора.....	13
Достоверность работы.....	13
Апробация результатов.....	14
Краткая характеристика данной работы.....	15
1 Оптические и фотохимические свойства дефектов чистых и легированных германием кварцевых стёкол. Обзор литературы.....	17
1.1 Фотохимические процессы и методы идентификации центров окраски.....	17
1.2 Общая классификация ЦО кварцевого стекла. Обзор оптических свойств центров окраски кварцевых стёкол.....	18
1.3 E'-центры в чистом КС.....	21
1.4 Ge(n)-центры.....	22
1.5 КДЦ(I). Полоса поглощения E.....	24
1.6 КДЦ(II). Полоса поглощения B <sub>2</sub> .....	25
2 Фотоионизация кислородно-дефицитных центров как один из механизмов фотохимических реакций в кварцевых стёклах.....	29
2.1 Фотохимия КДЦ при одноквантовом и двухквантовом возбуждении в синглетную полосу поглощения. Постановка задачи.....	29
2.2 Синхронные измерения фототока и триплетной люминесценции в чистом КС и в ГСС в зависимости от мощности возбуждающего УФ излучения 248нм.....	34
2.2.1 Образцы и методика эксперимента.....	34

2.2.2	Задача о движении фотоиндуцированного объёмного заряда в диэлектрике.....	38
2.2.3	Импульс фототока.....	39
2.2.4	Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	43
2.2.4.1	Оценка сечения фотоионизации ККДЦ из возбуждённого состояния.....	45
2.2.4.2	Оценка сечения фотоионизации ГКДЦ из возбуждённого состояния.....	48
2.2.4.3	Оценка средней длины пробега электрона в КС и ГСС.....	51
2.3	Выводы к главе 2.....	55
3	Каналы релаксации возбуждённого триплетного состояния в кварцевых стёклах, легированных германием.....	56
3.1	Квантовые состояния ГКДЦ в приближении трёхуровневой схемы.....	56
3.1.1	Кинетические уравнения и их решения для частных случаев.....	56
3.1.2	Краткий обзор работ, посвященных ФЛ спектроскопии ГКДЦ и их интерпретация. Постановка задачи.....	60
3.2	Каналы релаксации возбуждённого триплетного состояния в кварцевых стёклах, легированных германием.....	63
3.2.1	Образцы и методика эксперимента.....	63
3.2.2	Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	64
3.2.2.1	Влияние концентрации $\text{GeO}_2$ и температуры на характеристики триплетной люминесценции.....	64
3.2.2.2	Влияние молекулярного водорода.....	69
3.2.2.3	Оценка энергии активации фотораспада ГКДЦ в присутствии молекулярного водорода.....	72
3.3	Выводы к главе 3.....	76
4	Кислородно-дефицитные центры наночастиц кремния.....	77
4.1	Наночастицы кремния. Размерно-квантовые эффекты. Роль кислородно- дефицитных центров.....	77
4.1.1	Понятие размерно-квантового эффекта.....	77
4.1.2	Наночастицы прямозонных и непрямозонных полупроводников.....	77
4.1.3	Наночастицы кремния как люминесцентный материал.....	79
4.1.4	Излучательная рекомбинация экситонов. S-полоса спектра ФЛ.....	80

4.1.5	Влияние примесей, захваченных на поверхности ядра наночастицы.....	81
4.2	ФЛ гибридных НЧ Si/SiO <sub>2</sub> , полученных из монооксида кремния. ....	83
4.2.1	Материалы и методы исследований. ....	83
4.2.1.1	Синтез наночастиц Si/SiO <sub>x</sub> и полимерных нанокомпозитов. ....	83
4.2.1.2	Структура наночастиц Si/SiO <sub>x</sub> .....	85
4.2.1.3	Аппаратура для измерения фотолюминесценции. ....	87
4.2.1.4	Методика исследования ФЛ фоточувствительных образцов.....	89
4.2.2	Экспериментальные результаты. ....	90
4.2.2.1	Спектры фотолюминесценции золь и композитов наночастиц Si/SiO <sub>x</sub> .....	90
4.2.2.2	Лазерное выжигание фотолюминесценции. ....	95
4.2.2.3	Темновое восстановление фотолюминесценции.....	95
4.2.3	Обсуждение результатов. ....	98
4.2.3.1	Неоднородность спектров и эффекты насыщения фотолюминесценции.....	98
4.2.3.2	Механизмы фотовыжигания и темнового восстановления фотолюминесценции.....	99
4.3	Выводы к главе 4.....	102
	Заключение. ....	104
	Выводы.....	104
	Наиболее значимые результаты. ....	104
	Благодарности. ....	105
	Список сокращений и условных обозначений. ....	106
	Список литературы. ....	108
	Список иллюстративного материала. ....	121
	Список рисунков. ....	121
	Список таблиц. ....	124
	Приложение А. ....	125
	Типы кварцевых стёкол согласно классификации [142] и [143]. ....	125

## **Введение**

### **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. Высокая однородность кварцевого стекла и большая ширина запрещённой зоны помимо прозрачности обеспечивают хорошую стойкость к электрическому пробую, что, в свою очередь, позволяет использовать диоксид кремния как изолятор в структурах транзисторов МОП (металл-оксид-полупроводник).

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  $\text{SiO}_2$  в относительно больших концентрациях (до 35 мол.%), позволяя увеличивать показатель преломления в видимой и ближней ИК области на величину до 5%.

Большое количество собственных дефектов кварцевых стёкол образуется и трансформируется при воздействии ионизирующих излучений, снижая оптическое пропускание стёкол и изготовленных из них ВС. Проблема получения радиационно-стойких стёкол инициировала интенсивные исследования не только радиационно-стимулированных, но и собственных дефектов кварцевого стекла как предшественников радиационных центров окраски.

### **Степень разработанности**

Обнаружение в 1978 году [1] явления эффективного образования решёток показателя преломления (РПП) в ВС под действием высокоинтенсивного лазерного излучения явилось новым толчком к исследованию специфических свойств чистых и легированных германием КС,

определяемых именно дефектными центрами. Решётки показателя преломления в волоконных световодах создаются за счёт фоторефрактивного эффекта – изменения показателя преломления стекла под действием большой дозы поглощённой световой мощности, как правило, в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. В 1986 году открытие другого явления – генерации второй гармоники в ВС [2] даёт дополнительный стимул к изучению дефектных структур КС. Генерация второй гармоники возможна в стекле после создания в нём так называемой решётки квадратичной нелинейной восприимчивости, или решётки  $\chi^{(2)}$ , которая, в свою очередь, образуется благодаря фотовольтаическому эффекту [3]. Большинство моделей, объясняющих эти явления, опирается на фотостимулированное преобразование дефектных центров, однако структура и свойства самих дефектов исследованы далеко не полностью.

Если говорить об энергии кванта излучения, поглощаемого центром окраски в ходе фотохимической реакции, наиболее привлекательны центры, имеющие полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Это условие продиктовано соображениями устойчивости конечного устройства: чем бóльшая энергия используется для создания того или иного возмущения, тем больше будет энергия активации конечных, «рукотворных» дефектов. Современные оптические устройства работают, в основном, в условиях больших плотностей световой энергии (лазеры и лазерные источники излучения) и повышенной температуры (вызванной соседством с быстрыми сигнальными микросхемами в приборах цифровой связи). Создание центров окраски с устойчивыми характеристиками – одна из важнейших задач современного материаловедения. Кроме того, для изменения свойств материалов – оптической многократной записи информации, голографического моделирования, нужно создавать центры окраски с управляемыми характеристиками. Таким образом, изучение центров окраски является не только познавательной, но и экономически оправданной задачей.

Поскольку в германосиликатных ВС удалось получить хорошую эффективность записи и РПП, и решёток  $\chi^{(2)}$ , германосиликатные световоды приобрели большую популярность как материал интегральной оптики. Сегодня многие законченные оптические устройства, содержащие в себе волоконные интерферометры (а значит, интерференционные фильтры и зеркала), могут создаваться на базе недорогих световодов широкого применения.

С внедрением новых технологий весьма актуальной стала 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. Следовательно, возникает потребность в РПП и решётках  $\chi^{(2)}$ , созданных на базе безгерманатных ВС. Таким образом, 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 подобных центров, и само понятие КДЦ применительно к конкретному центру с определёнными свойствами постепенно утрачивает смысл. Но исторически термин КДЦ вводился как обобщение множества свойств кислородно-дефицитного стекла, таких как полосы в спектре поглощения, фоточувствительность и фотолюминесценция. Позже 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.

В отличие от записи РПП, генерация второй гармоники не получила пока широкого применения в силу недолговечности решёток  $\chi^{(2)}$ , записываемых обычными лазерами видимого и ИК диапазона. Одна из причин – относительно низкая энергия активации центров, захватывающих направленно перенесённый в процессе записи заряд. Другая причина состоит в том, что в процессе генерации второй гармоники неизбежно возникают гармоники и высших порядков, весьма слабые по интенсивности, но эффективно поглощаемые дефектами КС и даже длинноволновым краем фундаментальной полосы поглощения.

Из задачи стабилизации перенесённого (разделённого) в КС объёмного заряда развилось прикладное направление – полинг. Полинг КС – это создание стационарной электрической поляризации с помощью термообработки или УФ обработки образцов во внешнем электрическом поле.

Было показано [см., например, 4 и 5], что при приложении к образцу из кварцевого стекла, нагретому до 300°C, электрического поля напряжённостью 250÷1000 кВ/см в объёме образца возникает перенос щелочных ионов. После охлаждения и снятия внешнего электрического поля образец сохраняет внутреннее поле. «Вмороженное» таким образом в диэлектрический образец поле позволяет на имеющейся в КС нелинейности диэлектрической

восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$  получить нелинейность второго порядка. В частности, в нескольких коммерчески используемых видах безгерманатных КС с помощью такой методики была получена оптическая нелинейность  $\chi^{(2)}$  около 1 пм/В [4, 5, 6]. Были сделаны успешные опыты по получению решёток фазового квазисинхронизма [7, 8] – структур, состоящих из периодических фрагментов поляризованного и неполяризованного стекла. Такие решётки могут быть созданы из предварительно поляризованного стекла локальным разрядом внутреннего поля посредством фототока, наведённого возбуждением тех или иных дефектов КС.

Рекордно большая величина оптической нелинейности второго порядка (6 пм/В, в 2 раза больше, чем у кристалла  $\text{LiNbO}_3$ !) была получена авторами [9] с помощью УФ-полинга. Полинг германосиликатного образца производился посредством облучения его  $\text{ArF}$ -лазером ( $\lambda=193$  нм) во внешнем электрическом поле (до 100 кВ/см). Кроме того, было показано [10], что в процессе полинга не только создаётся внутреннее электрическое поле, но и растёт величина  $\chi^{(3)}$ .

Среди пространственно-модулированных направленных воздействий на кварцевое стекло с целью создания фазовых решёток (паттернов), наиболее привлекательными с точки зрения получения высокого пространственного разрешения являются фотовоздействие и воздействие пучками частиц. При этом метод фотовоздействия наиболее технологически универсален, поскольку он позволяет формировать в кварцевом стекле структурированные неоднородности с помощью фотолитографических, голографических и интерференционных методов.

В последнее время большую популярность приобретают метаматериалы<sup>1</sup> на базе кремния и диоксида кремния: наночастицы кремния (нчSi), 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 [11], в составе конвертеров солнечного излучения для развиваемой стратегии «полезное солнце» [12], а также в ряде других перспективных направлений.

Наночастицы кремния 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)

---

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



наночастиц кремния обусловлена различными факторами, однако одним из основных факторов, существенно определяющим её квантовый выход, является наличие оксидов кремния, на поверхности кремниевого ядра<sup>1</sup>. Поэтому наночастицы кремния, получаемые для введения в прозрачные полимеры, должны в определённой концентрации содержать окисленные формы кремния ( $\text{SiO}_x$ , где  $x$  принимает значения от 1 до 3). Поверхность таких гибридных наночастиц  $\text{Si/SiO}_x$  (нч $\text{Si/SiO}_x$ ) должна быть пассивирована с целью препятствия 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.

### **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, их классификация дана в главе 1. 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.25). 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 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.

---

<sup>1</sup> Подробнее о люминесценции наночастиц кремния см. 4.1.3 на странице 79.

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 имеющихся гибридных наночастиц кремния Si/SiO<sub>x</sub> (где Si - кремниевое ядро наночастицы, SiO<sub>x</sub> – оболочка наночастицы, состоящая из оксидов, соответствующих валентным состояниям кремния Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup> и Si<sup>3+</sup>) и материалов на их основе определить зависимости спектров ФЛ от характера окружающей среды, температуры, интенсивности и длины волны лазерного возбуждения.
5. Изучить эффекты фотодеградации 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 фотодеградации.

### **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 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 пострадиационного 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 хорошие предпосылки для совершенствования волоконно-оптических устройств, для объёмной записи информации, для создания устройств интегральной оптики (волоконных, планарных и объёмных).

Что же касается фотолюминесценции гибридных наночастиц кремния с оксидной оболочкой ( $n\text{чSi/SiO}_x$ ), то 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. Так, в работах [13, 14] сообщается об идентификации в  $n\text{чSi/SiO}_x$  люминесцентных центров, характерных для кислородно-дефицитного кварцевого стекла<sup>1</sup>. Нет пока адекватной модели влияния размеров кремниевого ядра на наблюдаемые квантоворазмерные эффекты ФЛ оболочки  $n\text{чSi/SiO}_x$  [14, 15, 16].

Одним из важных свойств, обнаруженных у наночастиц  $\text{Si/SiO}_x$ , являются их фоточувствительность, проявляющаяся в изменении интенсивности ФЛ при лазерном воздействии на частицы. Так, воздействие на  $n\text{чSi/SiO}_x$  непрерывного лазерного излучения может вызывать деградацию (фотовыжигание) интенсивности их красно-инфракрасной ФЛ в

---

<sup>1</sup> Речь идёт о КДЦ(II). Подробно фотолюминесцентная активность этого типа рассматривается в 1.6 на стр.25

процессе облучения [17]. Наблюдаемые процессы фотовыжигания ФЛ являются, как правило, полностью или частично обратимыми. Более того, как было показано в [17], импульсное лазерное воздействие на частицы после фотовыжигания ФЛ может быстро и практически полностью восстанавливать интенсивность ФЛ до исходного значения. Фотолюминесцентные свойства  $n\text{-Si/SiO}_x$  оказываются весьма чувствительными к составу среды, контактирующей с  $\text{SiO}_x$  оболочкой. Так, покрытие частицы различными полимерами приводит к различной чувствительности их ФЛ к лазерному излучению [18].

Все эти интересные особенности ФЛ  $n\text{-Si/SiO}_x$  требуют детального изучения с тем, чтобы обеспечить возможность управления фотолюминесцентными свойствами наночастиц. Например, наночастицы с очень высокой фоточувствительностью ФЛ могут быть использованы для оптической записи информации со сверхвысокой плотностью. Напротив, для использования в биовизуализации [11, 19] 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 стеклянных образцах регистрировались как токи смещения в 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 в Московском государственном университете тонких химических технологий коллективом этого института, химического факультета Московского государственного университета и Института прикладных лазерных технологий РАН. 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 от 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<sub>x</sub> 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<sup>+</sup>, 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, сборка и наладка экспериментального оборудования, обработка экспериментальных данных, анализ экспериментальных результатов. Совместно с руководителем к.ф.-м.н Рыбалтовским А.О. проходило обсуждение и обобщение научных результатов.

### **Достоверность работы.**

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается систематическим характером проведённых исследований; использованием современной аппаратуры и методов обработки полученных результатов; полученные результаты согласованы 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:

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*

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*

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*

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*

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<sub>x</sub>, 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*

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

Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Chernov P.V., Rybaltovskii 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

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

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

Dong L., Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Zavorotny Y.S., Rybaltovskii 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

Rybaltovskiy 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<sub>x</sub> core/shell nanoparticles by thermal disproportionation of SiO: structural and spectral characterization.** *Journal of Materials Science*, 2015, **50**(5), p.2247-2256

Рыбалтовский А.О., Заворотный Ю.С., Свиридов А.П., Фекличев Е.Д., Ищенко А.А., Баграташвили В.Н. **Широкополосная люминесценция гибридных наночастиц Si/SiO<sub>x</sub>, полученных из монооксида кремния.** *Российские нанотехнологии*, 2015, **10**(9-10), с.106-115

### **Краткая характеристика данной работы.**

Данная работа состоит из шести частей: четырёх глав, *Введения* и *Заключения* и одного *Приложения*. Во *Введении* приводятся некоторые факты, касающиеся вопроса изучения кристаллического кварца, кварцевого стекла и нанокремния как перспективных с точки зрения прикладных задач материалов. Также *Введение* содержит актуальность темы исследования,

степень ее разработанности, цели и задачи, научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, методологию и методы исследования, список защищаемых положений, степень достоверности и апробацию результатов, краткую характеристику диссертации.

В первой главе будет сделан обзор публикаций, отражающих основные свидетельства тех или иных фотохимических и оптических свойств чистых и легированных германием КС. В силу большого количества публикаций, моделей и противоречий, обзор не претендует на полноту, но содержит ссылки на более подробные обзорные работы по конкретным предметам. Также будут рассмотрены наиболее значимые для этой работы публикации, касающиеся фотолюминесценции кремниевых наночастиц.

Вторая глава посвящена изучению одного из важных механизмов фоточувствительности кварцевых стёкол – фотоионизации кислородно-дефицитного центра (КДЦ).

В третьей главе рассмотрена роль долгоживущего треплетно-возбуждённого состояния КДЦ в качестве промежуточного состояния для фотохимических реакций, а также влияние молекулярного водорода на фоточувствительность кварцевого стекла.

Четвёртая глава посвящена изучению фотолюминесцентных свойств гибридных наночастиц кремния и их фотостойкости. Рассматривается роль КДЦ в исследуемых фотопроцессах.

*Приложение А* содержит таблицу типов кварцевого стекла, используемую во второй и третьей главах.



# **1 Оптические и фотохимические свойства дефектов чистых и легированных германием кварцевых стёкол. Обзор литературы**

Цель этого краткого обзора – описать известные на сегодняшний момент оптические свойства центров окраски и известные реакции с их участием. Также будут рассмотрены методы исследования свойств центров окраски КС. Подробные обзоры оптических свойств центров окраски чистых и легированных КС содержатся в [20] (общий обзор), [21] (кислородно-дефицитные дефекты), [22] (общий обзор по германосиликатным стёклам) и обзор по математическому моделированию оптических свойств различных дефектов в КС [23].

## **1.1 Фотохимические процессы и методы идентификации центров окраски.**

Так как фотохимические реакции в прозрачных диэлектриках с шириной запрещённой зоны более 5 эВ протекают, как правило, с участием дефектных центров или центров окраски (ЦО), исследование фотохимических свойств такого материала тесно связано с исследованием структуры его ЦО.

Обычно работа по выявлению и идентификации ЦО начинается с исследования спектров поглощения и люминесценции образца. Однако оптические свойства материала могут быть истолкованы как оптические свойства отдельных центров окраски только после идентификации молекулярной структуры последних. К сожалению, оптические измерения, как правило, не дают для этого достаточной информации.

Мощным методом установления молекулярной структуры центра окраски является ЭПР-спектроскопия, способная не только определять симметрию и измерять концентрацию конкретных парамагнитных ЦО, но и в некоторых случаях дающая информацию о ближайшем окружении центров. Поэтому задача идентификации центра окраски разбивается, как правило, на два этапа: (1) – установление типа симметрии, а в отдельных случаях и молекулярной структуры дефекта методами ЭПР, (2) – поиск оптических проявлений центра окраски по корреляции интенсивности ЭПР-сигнала и интенсивности какой-либо полосы в спектре поглощения (фотолюминесценции) в процессе внешнего воздействия на предполагаемый центр. В качестве таких активирующих воздействий применяется  $\gamma$ -облучение, мощное селективное световое возбуждение в известные полосы поглощения образца, пропитка водородом, термообработка, а также комбинации перечисленных процедур.

Методика активирующих воздействий имеет существенный недостаток: невозможность селективного влияния на центры окраски единственного определённого типа в процессе установления корреляции. Любое воздействие, применяемое для изменения концентрации

парамагнитных ЦО в образце, теоретически (и, к сожалению, зачастую и практически) неизбежно меняет концентрации диамагнитных ЦО, невидимых для спектроскопии ЭПР, но вносящих свой вклад в оптические спектры. Несмотря на такой недостаток методика пользуется популярностью, так как имеет и «экстенсивную» познавательную сторону – в процессе изучения каждого конкретного вещества (сорта кварцевого стекла) накапливается большой объём эмпирических знаний о фото-, термо- и радиохимических изменениях его свойств. Этот объём знаний может быть использован задолго до того, как будут изучены все центры окраски с полным сопоставлением их конкретным полосам поглощения, люминесценции, спектрам ЭПР. Как отмечалось во *Введении*, фотохимические технологии применительно к чистому кварцевому и кварцгерманатному стеклу уже давно широко используются, хотя структура центров окраски и их роль в каждой конкретной реакции (или цепочке реакций) до сих пор уточняется.

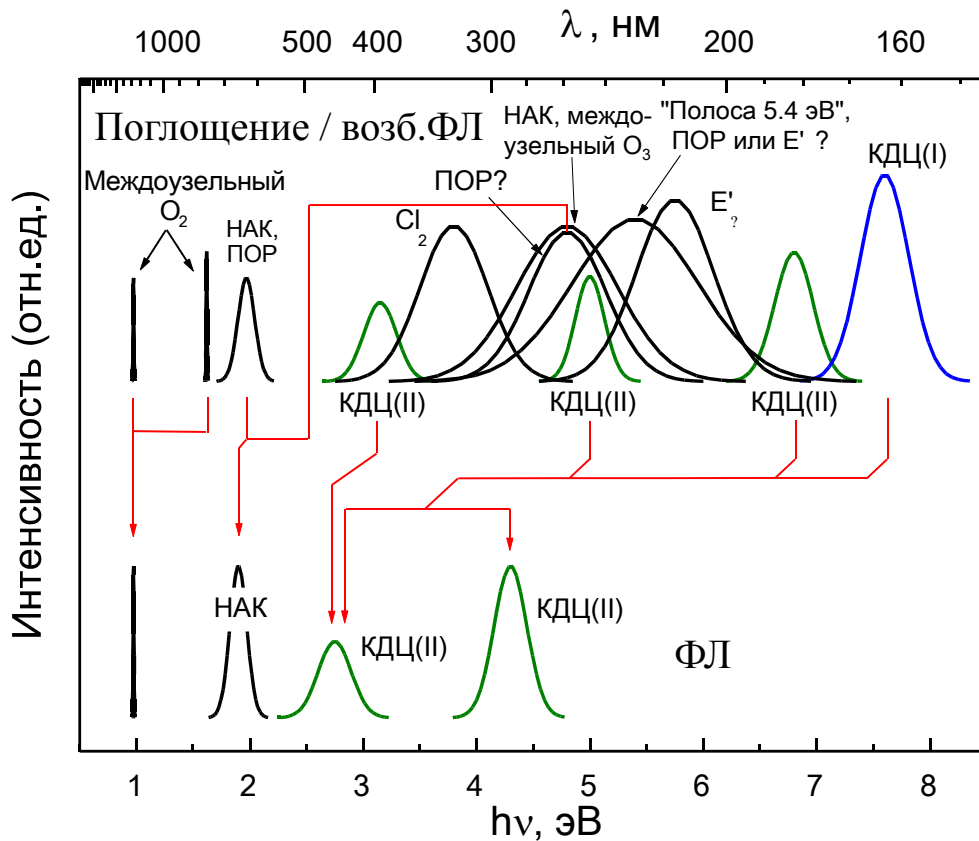
Применяются и другие методы идентификации ЦО. В частности, с помощью метода оптически регистрируемого магнитного резонанса в работе [24] было показано, что полоса наведённого рентгеновским облучением поглощения 4.42 эВ соответствует Ge(1)-центру, а слабое наведённое оптическое поглощение в районе 5.65 эВ имеет отношение к Ge(2)-центру, как предполагалось ранее.

## **1.2 Общая классификация ЦО кварцевого стекла. Обзор оптических свойств центров окраски кварцевых стёкол.**

Оптические свойства центров окраски чистого кварцевого стекла представлены на **рис. 1.1**, взятом из обзора [21]. Как видно из рисунка, фиолетовая, ультрафиолетовая и вакуумно-ультрафиолетовая области спектрального диапазона весьма плотно перекрыты полосами поглощения центров окраски. В реальных условиях, как правило, эти центры одновременно себя не проявляют.

Одна из исторически сложившихся классификаций ЦО кварцевого стекла – их разделение на дефекты, связанные с избытком кислорода и с его недостатком. Так, кислородно-избыточными дефектами являются немостиковый атом кислорода (НАК)  $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ , пероксидный радикал (ПОР)  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$ , междуузельная молекула кислорода и междуузельная молекула озона.

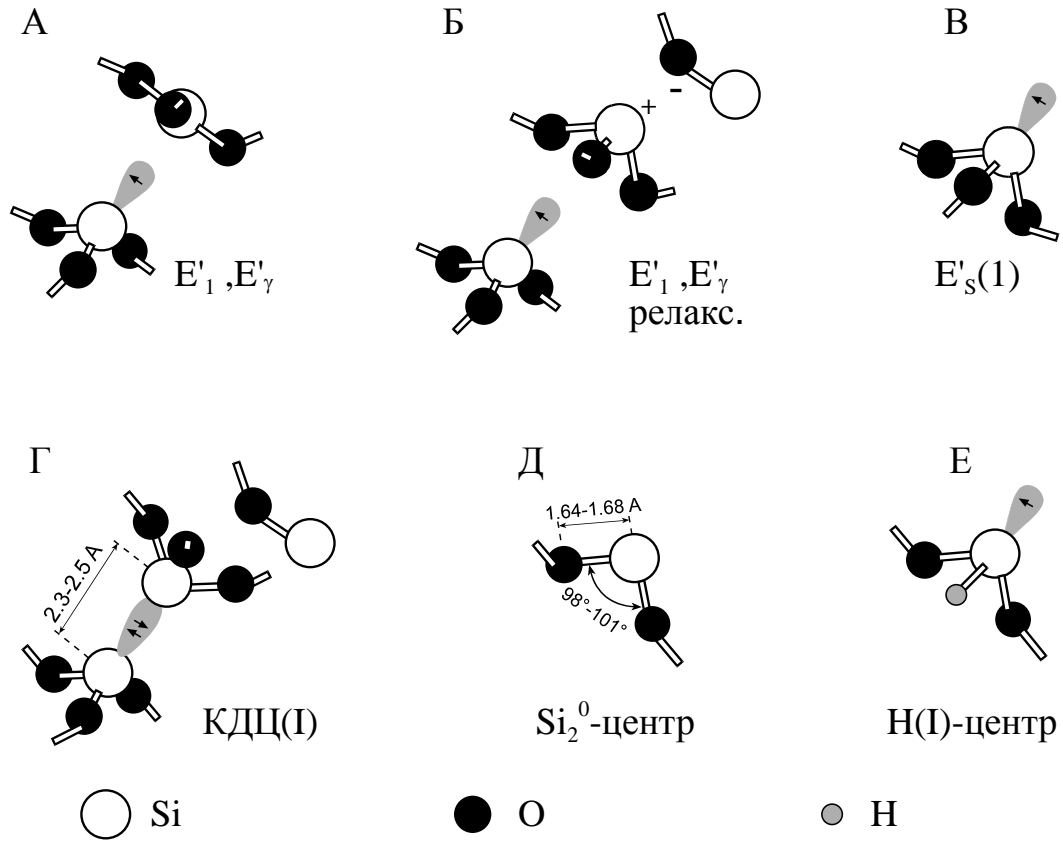
Кислородно-дефицитные центры (КДЦ) кварцевого стекла классифицируются по двум основным принципам. Принцип, предполагающий знание молекулярной структуры дефекта, позволяет определить три основных типа дефектов, устойчивых с квантово-химической точки зрения. Это  $E'$ -центр, нейтральная кислородная вакансия (кремний-кремниевая связь  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ ) и двухкоординированный атом кремния ( $=\text{Si}:$ ), или нейтральная кислородная дивакансия. Молекулярные модели дефектов изображены на **рис. 1.2 А, Г и Д** соответственно. Существует и другой тип классификации, апеллирующий к спектроскопическим свойствам ЦО. По этой



**Рис. 1.1** Оптические свойства центров окраски чистого кварцевого стекла [21].

классификации КДЦ разделяются также на три типа:  $E'$ -центр, КДЦ(I) и КДЦ(II) (см. **рис. 1.1**). Различие в классификациях исторически было связано с отсутствием неопровержимых доказательств соответствия молекулярных моделей одной классификации спектрально-химическим свойствам центров окраски другой.

Присутствие легирующей добавки германия расширяет число кислородно-дефицитных центров. Атом германия может становиться центром дефекта, тогда не изменяя общности наших классификаций можно добавить к ним ряд германиевых E'-центров, нейтральную



**Рис. 1.2** Некоторые модели кислородно-дефицитных центров [21].

А, Б – кислородная вакансия, захватившая дырку (E'-центр) с расположенным рядом плоским (А) и вывернутым, «puckered» (Б) узлом SiO<sub>3</sub>. В – поверхностный вариант E'-центра. Г – релаксировавшая кислородная вакансия (кремний-кремниевая связь), NOMV, или КДЦ(I). Д – возможная структура КДЦ(II), двухкоординированный нейтральный атом кремния (силиленовый центр). Е – двухкоординированный атом кремния, захвативший атом водорода, или Н(I)-центр.

кислородную вакансию на атоме германия (германий-кремниевую связь) и двухкоординированный атом германия (называемый также GLPC или Ge<sub>2</sub><sup>0</sup>). Молекулярные модели дефектов можно получить из **рис. 1.2** А, Г и Д, заменяя левый нижний атом кремния на атом германия. Согласно спектроскопической классификации можно говорить о GeE'-центре, ГКДЦ(I) и ГКДЦ(II), имеющих схожие общие спектрально-химические свойства с их аналогами

в чистых КС, однако отличающихся от последних тем больше, чем в большей степени легировано кварцевое стекло. Кроме того, атомы германия могут, безусловно, входить и в различные координационные сферы дефекта, усложняя и видоизменяя его спектры.

### 1.3 E'-центры в чистом КС.

E'-центр – один из наиболее изученных дефектов КС. Он был обнаружен Виксом (R.A.Weekes) в 1956 году в лаборатории ЭПР отдела кристаллофизики национальной лаборатории Окриджа как ЭПР-сигнал, появляющийся в результате облучения потоком нейтронов кристаллического  $\alpha$ -кварца [25]. Простейший вариант E'-центра в  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, именуемый E'<sub>1</sub>-центром, – дырка, захваченная на кислородной вакансии (рис. 1.2 А и Б). Методами ЭПР также были определены различные E'-центры в нелегированном стеклообразном SiO<sub>2</sub>. Один из них – E'<sub>γ</sub>-центр, близкий по свойствам аналог E'<sub>1</sub>-центра. Существует также и весьма хорошо изучен E'<sub>s</sub>-центр – поверхностный вариант E'-центра (рис. 1.2 В). Его ЭПР и оптические свойства весьма близки к свойствам E'<sub>γ</sub> [21].

Расчёты, проведённые с целью детализации модели образования E'-центра показали, что происходит при захвате дырки на кислородной вакансии. Кислородная вакансия (рис. 1.2 Г) после захвата дырки испытывает асимметричную релаксацию [26]. Положительный заряд локализуется на единственном атоме кремния, который втягивается в плоскость расположения атомов кислорода (рис. 1.2 А). Дальнейшее уточнение модели с учётом влияния соседних атомов [27] показало, что процесс релаксации приводит к «выворачиванию» тетраэдра SiO<sub>3</sub> (рис. 1.2 Б) благодаря притяжению соседнего мостикового атома кислорода.

В спектрах оптического поглощения КС, содержащих E'-центры, присутствует полоса поглощения 5.85 эВ. Интенсивность этой полосы хорошо коррелирует с сигналом ЭПР от E'<sub>γ</sub>-центра [25]. Эта корреляция не раз проверялась различными авторами в независимых экспериментах [28, 29], и на сегодняшний день это одна из самых надёжных корреляций для всего рассматриваемого спектра центров окраски КС. По имеющимся данным облучение образцов КС УФ излучением с энергией кванта 5.85 эВ не вызывает фотолюминесценции.

Сила осциллятора для полосы поглощения 5.85 эВ измерялась в работе [25] и составила 0.14±0.04. Согласно предположению [30] и расчётам [31], полоса 5.85 эВ может соответствовать переходу электрона между двумя соседними трёхкоординированными атомами кремния.

В экспериментах по созданию в кварцгерманатном стекле (с различным уровнем легирования – 10 и 15 мол.% GeO<sub>2</sub>) эффективной нелинейности второго порядка было показано, что полинг стекла сопровождается ростом концентрации E'-центров [32, 10].

Однако в некоторых экспериментах, например, при облучении КС нейтронами [33] или даже в необлучённом образце КС [34], корреляция между полосой поглощения и сигналом ЭПР не обнаруживается. Это говорит о существовании ЦО с полосой поглощения, близкой по свойствам к полосе E'-центра 5.85 эВ.

В германосиликатном стекле существует аналог E'<sub>γ</sub>-центра, Ge(3)-центр (или GeE'-центр). О нём будет рассказано ниже.

#### 1.4 Ge(n)-центры.

В германосиликатном стекле существует четыре типа парамагнитных центров, связанных с легирующей добавкой германия. Некоторые из них могут быть обнаружены только после радиационного воздействия. Это Ge(n)-центры (n=0÷3).<sup>1</sup> Центры первоначально были разделены по термостабильности и эффективности их радиационного образования.

Наиболее термостабильный Ge(3) присутствует в малых количествах даже в исходных, не подвергавшихся никаким воздействиям образцах ГСС. Наименее стабильный, Ge(0), наблюдается только при низкотемпературном облучении ГСС и при дозах, при которых концентрации Ge(1) и Ge(2) уже не увеличиваются (выходят на насыщение).

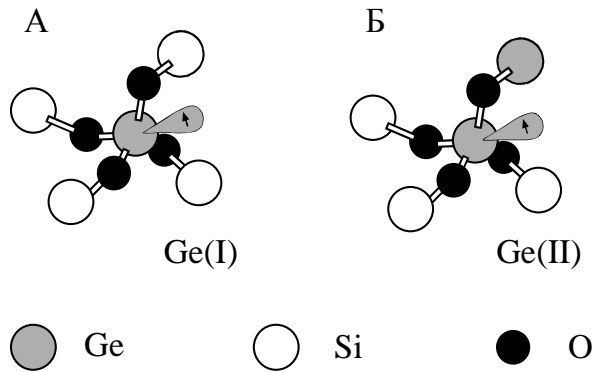
В работе [35] можно встретить классификацию Ge(n)-центров, подразделяющую их на электронные и дырочные центры. В ходе эксперимента одновременно измерялись спектры оптического поглощения и ЭПР спектры для образцов ГСС, облучённых при температуре 77К 100-кэВ рентгеновским источником. Серия измерений была выполнена при последовательном отжиге образцов от температуры жидкого азота до 970 К. Рассматривая последовательные превращения центров окраски и центров ЭПР, авторы выдвигают гипотезы о происхождении центров в результате захвата либо освобождения электрона. Если при образовании парамагнитного центра электрон был захвачен неким диамагнитным предшественником центра, центр называют электронным. При этом германиевым электронным центром (GEC) называют четырёхкоординированный атом германия, захвативший электрон. Ge(1) и Ge(2) центры авторы [35] классифицируют как GEC (**рис. 1.3**).

С помощью методики пробного иона Ce<sup>3+</sup> было показано, что Ge(1) и Ge(3) центры образуются в процессе захвата электронов. Ge(2) центры, напротив, при захвате электрона подавляются [36]. Учитывая этот факт, вряд ли можно назвать Ge(2) электронным центром.

---

<sup>1</sup> Первоначальная модель ставила в соответствие число *n* числу атомов германия во второй координационной сфере центра.

В ходе распада ГКДЦ под действием ультрафиолетового излучения Krf- или XeCl-лазеров в результате двухфотонного процесса образуются Ge(1) и Ge(2), к такому выводу приходят авторы множества работ, посвящённых изучению фотохимических процессов в ГСС [37]. Донором электрона, захватываемого четырёхкоординированным атомом германия является центр типа «автолокализованная дырка», или STN.



**Рис. 1.3** Модели германиевых электронных парамагнитных центров Ge(1) и Ge(2) (А и Б соответственно) согласно [35].

Парамагнитный центр Ge(3) является аналогом E'<sub>γ</sub>-центра в чистом КС. Согласно [35] – это трёхкоординированный атом германия, отдавший электрон, и находящийся на месте кислородной вакансии. Модель германиевого E'-центра (также называемого GeE') можно наглядно представить, заменив на **рис. 1.2** (Б) нижний атом кремния на атом германия.

Авторы [36] утверждают, что существует два типа GeE'-центров, причём один из них, имеющий меньшую термостабильность (до 150°C), является электронным центром, т.е. может быть образован в результате захвата электрона на атоме германия. ЭПР-сигнал GeE'-центров полностью исчезает при 650°C.

Согласно [38], E'-центр образуется при широкополосном облучении образца ГСС в спектральной области 220-360 нм. В этом случае предшественником дефекта является нейтральная кислородная вакансия (о ней см. ниже).

Спектральные проявления Ge(n)-центров изучались многими авторами. Согласно [35], [39] и [40], полосами наведённого поглощения, соответствующими ЭПР-сигналу Ge(1) и Ge(2), являются 4.4 и 5.8 эВ соответственно. GeE'-центр связывается с полосой поглощения 6.2 эВ. Авторы [32] присваивают центрам Ge(1), Ge(2) и GeE' полосы поглощения 4.5, 5.5 и 6.3 эВ соответственно. Изучая фотохимические реакции, авторы [41] определяют силу осциллятора (0.5) полосы поглощения 6.3 эВ, приписываемой GeE'-центру.

Позже D. Griscom, один из авторов работы [35], в результате пересмотра экспериментальных данных, приходит к выводу, что Ge(1) и Ge(2) ЭПР-центры принадлежат одному и тому же четырёхкоординированному атому германия, захватившему электрон. Такой ЭПР-активный центр может находиться в двух энергетически неэквивалентных состояниях, каждое из которых по-своему проявляется в ЭПР-спектрах [42].

### 1.5 КДЦ(І). Полоса поглощения $E$ .

Полоса поглощения 7.6 эВ (называемая также  $E$ -полосой) в чистых КС авторами [43] изначально была приписана пероксирадикалам (ПОР) на основе корреляции ЭПР-сигналов ПОР и интенсивности полосы 7.6 эВ в КС типов III и IV.

Сегодня наиболее общепризнанной является модель, выдвинутая авторами [44], которая относит поглощение 7.6 эВ к  $\sigma-\sigma^*$  переходу на кислородной вакансии типа «кремний-кремниевая связь», или  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ , **рис. 1.2 Г**. Модель также часто называют «нейтральная кислородная моновакансия» («NOMV»).

В работе [45] показано, что при отжиге образца в атмосфере водорода интенсивность данной полосы убывает пропорционально с ростом ИК полосы поглощения  $2260\text{ см}^{-1}$ , соответствующей Si-H связи. По известному коэффициенту молярной экстинкции для Si-H связи было определено сечение поглощения полосы 7.6 эВ, равное  $7.5 \cdot 10^{-17}\text{ см}^2$ .

Сечение поглощения полосы 7.6 эВ уточнено теми же авторами [46] (его значение составило  $7.8 \pm 0.5 \cdot 10^{-17}\text{ см}^2$ ), наблюдавшими диффузию кислорода в пластинки из кислородно-дефицитного германосиликатного стекла при  $900^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении.

Фотовозбуждение полосы  $E$  вызывает рост полосы  $B_2$  [48]. Фотообесцвечивание полосы  $B_2$  КДЦ(II)<sup>1</sup>, напротив, не вызывает никаких изменений в интенсивности полосы  $E$  [47].

Возбуждение образцов КС излучением с длиной волны, соответствующей длине волны полосы  $E$ , вызывает также люминесценцию КДЦ(II) 4.4 эВ и 2.7 эВ (полосы ФЛ  $\alpha$  и  $\beta$ ) [49]. Однако в работе [50] показано, что образцы, не имеющие полосы поглощения  $E$ , тем не менее, имеют в спектре возбуждения ФЛ полосу в районе 7.5 эВ. По схожести люминесцентной активности полосы 7.5 эВ с люминесцентной активностью КДЦ(II)  $\beta$  и  $\alpha_E$  авторы делают вывод о том, что в спектрах возбуждения они наблюдают полосу поглощения  $S_0 \rightarrow S_2$  КДЦ(II), маскируемую в спектрах поглощения сильными полосами других центров окраски.

Авторами работ [51] и [48] полоса  $E$  приписывается не конкретному точечному дефекту, а возмущённым локализованным состояниям стекла. Возмущение это, согласно [48] может быть вызвано дефицитом кислорода в сетке КС. Согласно этой модели, возбуждение люминесценции полос КДЦ(II)  $\alpha$  и  $\beta$  происходит посредством экситонного переноса энергии.

В работе [52] с помощью оригинальной методики была построена теоретическая модель дефекта типа «кислородная вакансия». Было показано, что дефект оказывает на окружение сильное поляризующее действие: смещение атомов кремния решётки  $\alpha$ -кварца, вызванное

---

<sup>1</sup> О полосе  $B_2$  см. стр.25



влиянием кислородной вакансии, значительно даже на расстояниях вплоть до  $13 \text{ \AA}$  от дефекта. В таком случае нейтральная кислородная моновакансия будет обладать электрическим дипольным моментом. Интересно также, что энергия возбуждения первого синглет-синглетного перехода  $S_0 \rightarrow S_1$  (7.52 эВ), в сумме с энергией уровня  $S_0$  относительно потолка валентной зоны (1.67 эВ) даёт 9.19 эВ. Ширина запрещённой зоны  $\alpha$ -кварца, безусловно, больше. Однако для чистого КС [53] она составляет 7.9 эВ.

В работе [54] в результате квантово-химических расчётов предсказывается фотоконверсия некоторой (определённо конфигурированной) части КДЦ(I) в два  $E'$ -центра с энергией активации 0.6 эВ либо в КДЦ(II) с энергией активации 0.72 эВ.

В германосиликатных стёклах полоса  $E$  не наблюдается, т.к. область от 7 эВ маскирована краем фундаментального поглощения.

### 1.6 КДЦ(II). Полоса поглощения $B_2$ .

Полоса поглощения  $B_2$  довольно долго не имела непротиворечивой модели. Cohen [55] наблюдал полосу поглощения 5 эВ в облучённом нейтронами и необлучённом КС. Mitchel и Page [56] назвали её полосой  $B_2$ . Но история наблюдений этой полосы начинается с 1954 года. Согласно V.Garino-Capina [57] возбуждение ФЛ в полосе  $B_2$  (242 нм) ведёт к высвечиванию полос ФЛ  $4.2 \div 4.4$ , 3.1, 2.7 эВ (названных  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  соответственно). Полосу  $B_2$  стали связывать как с собственными дефектами КС (вызванными облучением нейтронами или простым перераспределением имеющегося набора атомов невозмущенной сетки КС), так и с примесными (вызванными посторонними примесями) дефектами.

В 1973 году Arnold [58] заметил, что ионы водорода, имплантированные в КС, вызывают рост полосы  $B_2$ , автор связывает её с собственным дефектом КС типа «кислородная вакансия».

В 1978 году Радциг В.А. и Быстриков А.В. [59] наблюдают захват атомов водорода на неизвестных диамагнитных центрах на поверхности кварца. На основе анализа сверхтонкой структуры сигналов ЭПР от  $^{29}\text{Si}$  авторы [59] заключают, что диамагнитным предшественником является двухкоординированный атом кремния, локализованный на поверхности кварца. Tsai и Griscom [60], 1987, подтверждают модель для объёмных дефектов, и Skuja в 1984 г. [61], наблюдая в чистых КС люминесценцию 4.3 и 2.7 эВ при возбуждении в полосу  $B_2$ , выдвигает в качестве модели двухкоординированный атом кремния.

В 1983 Амосов А.В. и Петровский Г.Т. [62] на основе изучения парамагнитных центров Н(I, II, III), образовавшихся с участием водорода, а также кислородно-дефицитных центров,

выдвигают гипотезу, что предшественниками Н-центров являются соответственно кремний-кремниевая, кремний-германиевая и кремний-оловянная кислородные вакансии.

Hosono и соавторы в 1988 г. [63], облучая КС лазером ArF (6.4 эВ), замечают, что распад полосы  $B_2$  пропорционален росту сигнала E'-центра. Они предлагают для  $B_2$  модель напряжённой кислородной вакансии, отличающейся от изображённой на **рис. 1.2** Г большей длиной Si-Si связи. Такой центр японские авторы часто называют NOMV – нейтральная кислородная моновакансия. Отметим, что двухкоординированный атом кремния из [61] в этой терминологии назывался бы NODV – нейтральная кислородная дивакансия.

В 1989 г. Tohmon, Ohki, Nagasawa [64] показывают, что полоса  $B_2$  может быть представлена как суперпозиция двух полос, названных  $B_{2\alpha}$  и  $B_{2\beta}$ . Полоса  $B_{2\alpha}$  проявляет люминесцентную активность типа А, т.е. возбуждает ФЛ 4.42 и 2.7 эВ (полосы  $\alpha$  и  $\gamma$ ), полоса же  $B_{2\beta}$  проявляет активность типа В, возбуждая ФЛ 4.24 и 3.16 эВ (полосы  $\alpha$  и  $\beta$ ).

Awazu и Kawazoe [65, 66] в работах 1989 и 1991 года склоняются к мысли, что активность типа В вызвана собственным дефектом КС, присутствующим в синтезированных ими в восстановительных условиях образцах КС и в качестве модели указывают двухкоординированный атом кремния, или NODV (см. также [38]).

В 1990 г. Piu и Guzzi [67] указывают на то, что наблюдаемые при возбуждении  $B_2$  полосы ФЛ не принадлежат одному центру окраски, а в 1994 г. Anedda и др. [68] замечают, что полоса ФЛ  $\alpha$  состоит из двух компонент. После облучения КС интенсивность компоненты ФЛ с центром 4.4 эВ растёт, в то время как интенсивность другой компоненты, с центром на 4.2 эВ, – падает. Активность типа А авторы приписывают собственным дефектам КС, а типа В – несобственным (примесным). Компоненты полосы ФЛ называют соответственно  $\alpha_1$  и  $\alpha_E$ .

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, одна из самых цитируемых работ, посвящённых полосе  $B_2$ , принадлежит Skuja [49], 1992 г. В ней показано, что спектрально-люминесцентные активности А и В вызваны изоструктурными центрами. При этом активность А ( $B_{2\alpha} \rightarrow \alpha_1, \gamma$ ) приписывается двухкоординированному атому кремния ( $=\text{Si}:$ ), активность В ( $B_{2\beta} \rightarrow \alpha_E, \beta$ ) – двухкоординированному атому германия ( $=\text{Ge}:$ ). Полосы ФЛ приписываются синглетным и триплетным излучательным переходам. В работах [49] и [69] (1994 г.) показано, что центры окраски, вызванные присутствием атомов олова, хорошо подтверждают модель [49].

Интересно отметить, что активность типа В была замечена в КС, изготовленных без добавок германия. Например, в работе [70] 1993 г. использовались КС типов I и II (натуральный

плавленный кварц). В «сухом» стекле типа I (см. классификацию стёкол на стр.125) авторы наблюдали преобладающую полосу поглощения  $B_{2\alpha}$ , в «мокрое» КС типа II –  $B_{2\beta}$ . Полосы поглощения (как и в [63]) были приписаны напряжённой NOMV ( $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ ), и NODV ( $=\text{Si:}$ ) соответственно. Отметим здесь, что модель напряжённой кислородной вакансии продолжает своё существование, несмотря на то, что, в противовес аргументу [63] об образовании E'-центра в результате фотостимулированной реакции распада NOMV, был выдвинут ряд других возможных механизмов фотостимулированного образования E'-центра (см., например, [71]).

Автор обзора [72] по фотохимическим превращениям КДЦ в КС и ГСС, ссылаясь на работы по лазерной дистилляции кварцевых стёкол [73], приходит к выводу, что полоса  $B_{2\alpha}$  и сопутствующие ей полосы люминесценции характерны для кремниевых КДЦ, которые ассоциировались с двухкоординированными атомами кремния ( $=\text{Si:}$ ), а полоса поглощения  $B_{2\beta}$  и связанные с ней полосы люминесценции – для германиевых КДЦ, для которых предлагалась модель двухкоординированного атома германия ( $=\text{Ge:}$ ).

В 1994 году Tsai и Friebele выдвигают ещё одну модель для полосы  $B_2$  и NODV – дивакансия на четырёхкоординированном атоме германия. Модель базируется на свидетельстве роста интенсивности полосы поглощения 5.16 эВ пропорционально квадратному корню из концентрации  $\text{GeO}_2$ .

Согласно дальнейшим исследованиям [74] 1997, [75] 1998, [76] 1999, [54] 2002, [77] 2002, полоса поглощения  $B_2$  и люминесцентная активность типов A и B не являются исчерпывающими вариантами оптических проявлений дефицита кислорода в КС. Основной обобщающий тезис этих публикаций – наличие изоструктурного дефекта с двумя переходами в оптическом диапазоне, один из которых – триплетный – является запрещённым. Возбуждённое триплетное состояние может быть заселено через возбуждённый синглетный уровень посредством интеркомбинационной конверсии, активационный энергетический барьер которой различен для разных типов центров.

Авторам работы [78] (2000 г.) удалось получить для образцов синтетического КС полосы ФЛ 3.08 эВ (100 мкс) и 3.15 эВ (10 мкс), похожие на изоструктурный ряд, описанный в [49]. Однако используемые образцы не содержали примесей олова и германия, что наталкивает на мысль о возможности возникновения дефектов, вызванных в [49] примесями, и без участия примесей.

Известно, что к росту полосы поглощения КДЦ(II) приводит фоторазрушение Ge(1)-центров [39], а также фотовозбуждение полосы E [48]. Продолжительное воздействие излучением на полосу  $B_2$  вызывает уменьшение её интенсивности (фотообесцвечивание).

Фотообесцвечивание  $B_2$  не изменяет интенсивности полосы  $E$  [47], но сопровождается образованием  $Ge(1)$  и  $GeE'$ -центров.

Авторами [36] с помощью методики пробного иона было показано, что при облучении КС излучением азотного лазера (3.68 эВ) возможен двухступенчатый фотохимический процесс, в результате которого происходит распад КДЦ(II) с образованием электрона в зоне проводимости.

Полоса  $B_2$  частично перекрывается с полосами поглощения  $Ge(1)$  и  $Ge(2)$  центров. Так как КДЦ(II),  $Ge(1)$  и  $Ge(2)$  центры могут быть исходными и конечными продуктами различных, но параллельно проходящих фотохимических реакций, оценка концентрации КДЦ(II) по полосе поглощения  $B_2$  может быть сильно затруднена.

В заключение хотелось бы отметить, что ежегодный рост данных о спектральных проявлениях КДЦ и их фотохимических свойствах существенно не проясняет картину структурного устройства дефектов КС в виду сложности полос поглощения и ФЛ, сильной зависимости их от технологии синтеза стекла и т.п., однако является движущей силой для развития прикладных фотохимических технологий.

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

### 2.1 Фотохимия КДЦ при одноквантовом и двухквантовом возбуждении в синглетную полосу поглощения. Постановка задачи.

Известно, что германосиликатное стекло (ГСС) с высокой концентрацией германия обладает фоторефрактивным свойством (способностью менять показатель преломления после и во время фотовоздействия) [79]. Это позволяет использовать германосиликатные световоды для создания Брэгговских решеток показателя преломления [80], генерации второй гармоники [81]. Поскольку основным светочувствительным дефектом ГСС является германиевый кислородно-дефицитный центр (ГКДЦ), то понимание процессов его фототрансформации представляет несомненный интерес.

Похожая фоточувствительность не раз была продемонстрирована и на чистых КС, имеющих выраженную полосу поглощения  $B_2$ .

И ГКДЦ<sup>1</sup> и ККДЦ имеют в запрещенной зоне  $\text{SiO}_2$  синглет-триплетную систему уровней (рис. 2.1). На рис. 2.1 представлены известные на настоящий момент спектроскопические параметры КДЦ [22, 49, 82, 83, 84, 85]. В то же время участие разных квантовых состояний в фототрансформации КДЦ пока не определено.

Возбуждение кварцевого стекла в полосу поглощения  $B_2$  КДЦ может приводить к реализации комплекса фотофизических и фотохимических процессов, вызванных возбуждением первого электронного состояния  $S_1$ . Вот их краткий перечень:

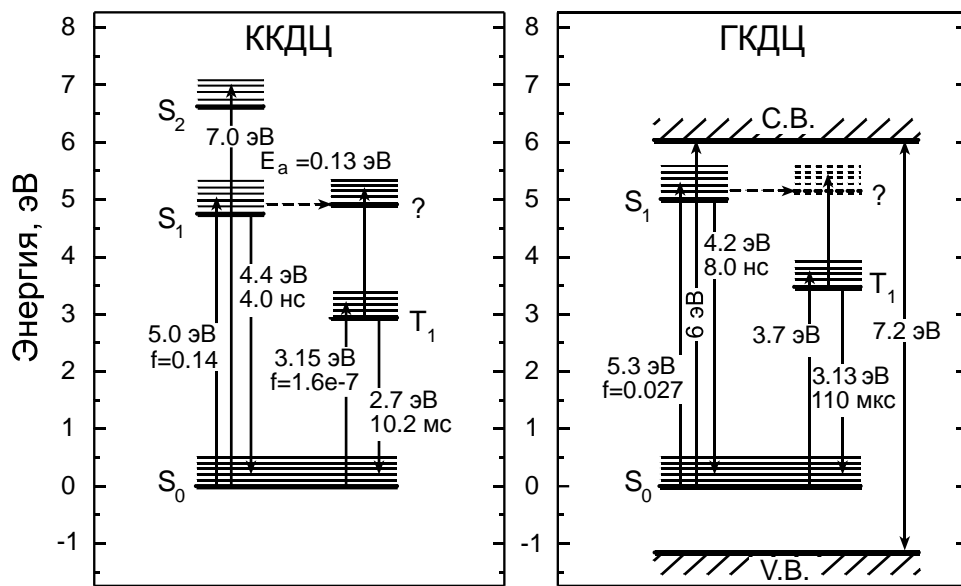
- Ф1) Интеркомбинационная конверсия, заселение уровня  $T_1$ .
- Ф2) Люминесценция. Излучение квантов при переходах  $S_1 \rightarrow S_0$  и  $T_1 \rightarrow S_0$ .
- Ф3) Безызлучательная релаксация  $S_1 \rightarrow S_0$  и  $T_1 \rightarrow S_0$ .
- Ф4) Фотоионизация КДЦ при поглощении возбуждённым КДЦ в состоянии  $S_1$  и  $T_1$  дополнительного фотона. Распад полосы поглощения  $B_2$  и образование  $E'$ -центров.

Ионизация КДЦ ведёт к следующим процессам:

---

<sup>1</sup> Здесь и далее под ГКДЦ и ККДЦ мы будем подразумевать ГКДЦ(II) и ККДЦ(II).

- И1) Захват свободных электронов, образованных в результате двухступенчатой фотоионизации КДЦ, электронными центрами захвата.
- И2) Рекомбинация ионизованных КДЦ и свободных электронов, а также электронов, освобождаемых из неглубоких ловушек при последующем нагреве.
- И3) Образование водородосодержащих центров окраски в КС, содержащих структурно связанный и физически растворённый водород.



**Рис. 2.1** Схема энергетических состояний ККДЦ и ГКДЦ кварцевого стекла основанная на данных из [82, 83, 49, 22, 84, 85].

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. Вертикальными стрелками обозначены переходы с участием фотонов.

Для чистых кварцевых стёкол IV типа (см. «Типы кварцевых стёкол» на стр.125) – объёмных образцов стекла КУВИ, плёнок стекла VAD, а также для образцов стекла Aerosil A-300, содержащих большое количество ККДЦ поверхностного типа, в работе [82] была измерена интегральная интенсивность триплетной и синглетной люминесценции при возбуждении полосы поглощения  $B_2$ . Суммарная интенсивность синглетной и триплетной ФЛ оказалась практически одинаковой для двух температур 290К и 514К. Авторы делают вывод о том, что в чистых КС для ККДЦ уровень безызлучательных каналов релаксации  $S_1 \rightarrow S_0$  и  $T_1 \rightarrow S_0$  весьма

мал. В этой работе приводятся результаты измерений радиационных времён релаксации  $\tau_S$  и  $\tau_T$ , энергии активации барьера интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightarrow T_1$  и характерного времени интеркомбинационной конверсии при комнатной температуре  $\tau_{IC}$ .

В работе [83] (1995 г), посвящённой измерению силы осциллятора полосы поглощения  $B_2$  для ГКДЦ, сделана оценка времени радиационной релаксации синглетного возбуждённого состояния. Время было оценено по результатам измерений кинетики синглетной люминесценции и отношению  $\beta$  интегральных интенсивностей синглетной и триплетной люминесценций. Оценка была сделана в предположении, что возбуждение синглетного уровня  $S_1$  релаксирует по двум каналам – радиационному и интеркомбинационному, распределяясь согласно соответствующим скоростям конверсии  $k_{IC}$  и  $k_{S,r}$ . Скорость интеркомбинационной конверсии с возбуждённого уровня  $S_1$  на уровень  $T_1$  весьма высока по сравнению со скоростью излучательной релаксации  $S_1 \rightarrow S_0$ . Параметр  $\beta$  в [83], равный также и отношению скорости излучательной релаксации  $S_1 \rightarrow S_0$  к скорости интеркомбинационной конверсии  $T_1 \rightarrow S_0$ , имеет значение 0.12, поэтому время радиационной релаксации ГКДЦ  $S_1 \rightarrow S_0$  по оценке авторов [83] оказалось неожиданно большим для синглетного перехода – равным 44 нс.

С популяризацией в спектроскопии синхротронного излучения как мощного импульсного источника накачки в УФ диапазоне длин волн, радиационное время релаксации синглетного уровня было измерено для различных образцов КС непосредственно, т.е. при температуре 4-10 К. Характерное время релаксации возбуждённого синглетного состояния для образцов из КС типа I (плавленый кварц) оказалось равным 7 нс [87] (1999 г), и 13-17 нс для образцов, легированных 2 мол.%  $GeO_2$  [74] (1997 г).

Наличие большого числа работ, в которых измерялись или оценивались бы времена релаксации  $S_1 \rightarrow S_0$  и интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightarrow T_1$  в ГКДЦ, позволяет говорить о том, что скорость интеркомбинационной конверсии при комнатной температуре оказывается в  $4 \div 10$  раз больше скоростей релаксации  $S_1 \rightarrow S_0$ . Этот результат позволяет сделать вывод, что при импульсном возбуждении ГКДЦ интенсивность триплетной ФЛ может быть использована как оценка меры заселённости уровня  $S_1$ .

В работе [84] была сделана попытка анализа различий каналов релаксации синглетно-возбуждённого ГКДЦ при разной мощности возбуждения. Авторы [84] сравнивали влияние воздействия ртутной лампы и KrF-лазера на объёмный образец ГСС (10 мол.%  $GeO_2$ ). И KrF-лазер и ртутная лампа эффективно возбуждают переход  $S_0 \rightarrow S_1$ . Облучение ртутной лампой вызывает распад 21% полосы поглощения  $B_2$  и одновременный рост полосы поглощения 6.3 эВ и слабой полосы 5.5 эВ. Последующее облучение лазером (дозой в  $10^4$  раз меньшей) вызывает

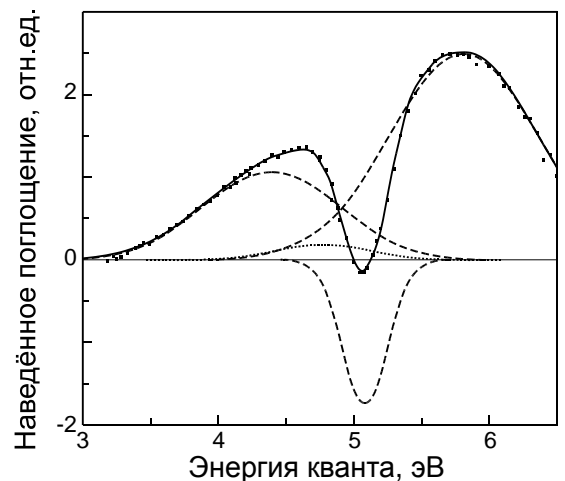
распад ещё 9% полосы  $B_2$ . Доля распада полосы поглощения  $B_2$  под действием лазера без предварительного облучения образца ртутной лампой составляет 21%.

Авторы утверждают, что ртутная лампа в результате одноквантовых процессов разрушает NOMV и образует парамагнитный центр  $E'$ , а лазер в результате двухквантового процесса ионизирует NODV, после чего образуются парамагнитные электронные центры Ge(1), Ge(2) и дырочный центр STH. Но STH при комнатной температуре не являются стабильными, поэтому они практически не наблюдаются. NODV, кроме того, могут переходить в NOMV.

Моделью образования GEC и STH вполне может служить свободный электрон в зоне проводимости. С целью доказать возможность двухквантовой фотоионизации ГКДЦ авторы [84] оптическими методами исследовали ширину запрещённой зоны для MCVD плёнки толщиной 3.8 мкм, содержащей 5 мол.%  $GeO_2$ . Спектр оптического поглощения  $\alpha$  вблизи края фундаментальной полосы поглощения авторы моделировали зависимостью вида  $\alpha \sim (h\nu - E_g)^2$  (зависимость для непрямых разрешённых переходов), где  $E_g$  – ширина запрещённой зоны. Полученная ширина запрещённой зоны оказалась равной 7.1 эВ. В [37] аналогичным способом был исследован образец толщиной 5 мкм, содержащий 10 мол.%  $GeO_2$ . Ширина запрещённой зоны в таком образце составила 7.2 эВ. Последнее не может не вызвать справедливого изумления, так как увеличение концентрации примесей должно вести к уменьшению ширины запрещённой зоны.<sup>1</sup>

Ионизированный КДЦ(II) согласно расчётам [54] способен переходить в  $E'$ -центр и расположенный рядом трёхкоординированный атом кислорода с энергией активации 0.04 эВ.

На **рис. 2.2** приведены типичные для легированного германием кварцевого стекла спектры наведённого излучением импульсного лазера с энергией кванта 5 эВ (KrF лазер) стационарного поглощения демонстрируют хорошо различимую убыль концентрации КДЦ(II)



**Рис. 2.2** Типичный спектр наведённого излучением KrF лазера поглощения в германосиликатном стекле и его гауссовы составляющие [86].

<sup>1</sup> Детальный анализ кривых, приведённых в [84] и [37] показывает, что для построения графиков использовались одни и те же данные (кривые, вплоть до шумов, совпадают при наложении).



(компонента 5.1 эВ с отрицательной амплитудой) и рост концентрации Ge(1) и Ge(2) –центров (компоненты 4.4 и 5.8 эВ).

Анализ спектров возбуждения и кинетик люминесценции  $S_1 \rightarrow S_0$  и  $T_1 \rightarrow S_0$  при возбуждении ГСС различными источниками в УФ области (от 5 до 7.2 эВ) приводит авторов [85] к выводу о том, что зона проводимости кварцгерманатного стекла расположена на 3 эВ выше уровня  $T_1$ . Этот вывод подтверждается измерением наведённого излучением KrF-лазера нестационарного поглощения в образцах КС, легированных 5 мол.%  $GeO_2$ , изготовленных по VAD технологии [88]. Характерное время распада широкой наведённой полосы поглощения, имеющей длинноволновую границу  $\sim 3$  эВ совпадает с временем распада триплетной ФЛ в образце.

Автор многочисленных трудов по радиационно-индуцированной электропроводимости диэлектриков R. Hughes опубликовал несколько работ [89, 90, 91], в которых проанализировал поведение чистого КС под действием импульсного рентгеновского излучения (3 нс,  $200 \div 400$  кЭв) с точки зрения подвижности свободных зарядов, инжектированных в зону проводимости, и моделей проводимости. Было измерено время жизни зарядов в разных сортах кристаллического кварца (3-6 нс), в стеклах типа III (12-14 нс) и типа IV ( $<1$  нс). Для стекла типа III была также измерена подвижность свободных электронов, которая составила  $20 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

Фототоковый отклик в образцах чистого кварцевого стекла типа IV наблюдался в работе [92]. Работа была посвящена изучению фотохимических преобразований КДЦ под действием импульсного KrF лазера (248 нм). Вместе с фототоком была зарегистрирована рекомбинационная люминесценция на длине волны 280 нм (соответствующей излучательному переходу  $S_1 \rightarrow S_0$ ). Кинетика рекомбинационной ФЛ неэкспоненциальна, но, судя по рисунку 6 из этой работы, можно сказать, что спад ФЛ в  $\epsilon$  раз на начальном этапе происходит за 11 мкс. Это характерное время мы используем позже при анализе экспериментальных данных. Следует отметить работы, в которых проводилось детальное изучение фотопроводимости тонких плёнок чистого диоксида кремния. Результат исследований говорит о том, что ширина запрещённой зоны в чистом кварцевом стекле равна  $7.9 \div 8.8$  эВ [53, 94].

Попытки точного измерения фототока в легированных КС в литературе встречаются не часто. По-видимому, экспериментальные методики измерения слабых токов при довольно высоких приложенных напряжениях не позволяют сколь либо достоверно зафиксировать величину фототока. Тем не менее, одна успешная попытка была отмечена в литературе. Авторы работы [93] наблюдали фототок в планарном волноводе из КС, легированного германием и фосфором (по 8 мол.% каждого лиганда), засвечивая образец второй гармоникой излучения  $Ar^+$

лазера (длина волны составляла 244 нм). Была исследована зависимость тока от интенсивности падающего излучения, и она оказалась линейной. Об интенсивности УФ излучения ничего не сказано, но из приведённых авторами размеров засвечиваемой области и средней мощности второй гармоники излучения  $Ag^+$  лазера можно получить оценку в  $1.4 \text{ Вт/см}^2$ . Для германий-фосфатного кварцевого стекла дно зоны проводимости, очевидно, удалено от основного состояния менее чем на 7.2 эВ (это значение для кварц-германатного стекла с содержанием германия 5 мол.%, как мы уже упоминали со ссылкой на работы [37] и [84]). Одноквантовое возбуждение электронов зоны проводимости в германий-фосфатном кварцевом стекле фотонами с энергией 5.08 эВ из основного состояния выглядит маловероятным. Тем более интересным представляется исследование, в котором изучалась бы зависимость фотоиндуцированного тока от мощности лазерного излучения для образцов КС с различными уровнями легирования.

Далее будет описан эксперимент, в котором регистрировались токи смещения в различных образцах чистого кварцевого и кварцгерманатного стекла при их засветке лазерным излучением с длиной волны 248 нм во внешнем электрическом поле.

Одной из основных задач этого исследования является выяснение механизма фотораспада КДЦ(II) под действием интенсивного излучения KrF-лазера на основании определения характера зависимости фототока от плотности мощности УФ излучения.

## **2.2 Синхронные измерения фототока и триплетной люминесценции в чистом КС и в ГСС в зависимости от мощности возбуждающего УФ излучения 248нм.**

### **2.2.1 Образцы и методика эксперимента.**

Для выявления природы фотохимических реакций большой интерес представляют эксперименты с синхронной регистрацией двух и более физических характеристик вещества.

Как уже отмечалось в литературном обзоре к этой главе, под действием лазерного излучения 248 нм возможны двухступенчатые процессы, приводящие к ионизации КДЦ [84], а интенсивность триплетной ФЛ КДЦ может служить мерой заселённости уровня  $S_1$ . Нами был проведён эксперимент, в котором наблюдалось изменение электропроводности стеклянного образца под действием импульсного излучения эксимерного KrF лазера (длина волны излучения 248 нм, длительность импульса 25 нс). Одновременно, когда это было возможно, регистрировалась интенсивность триплетной ФЛ КДЦ.

В измерениях были использованы пять образцов КС с различной концентрацией КДЦ, среди них три – из германосиликатного стекла и два – из чистого кварцевого стекла. Параметры образцов приведены в **таблице 2.1**.

Образцы №№ 1, 2, 4 и 5 имели прямоугольную форму, сечение  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup> и различались лишь толщиной, которая подбиралась из соображений получения оптически тонкого образца для длины волны накачки. Образец №3 представлял собой тонкую (40 мкм) плёнку германосиликатного стекла (ГСС), осаждённую на подложку из чистого кварцевого стекла типа III размером 5x5 мм. Концентрации германиевых или кремниевых КДЦ (см. **таблицу 2.1**) были определены из коэффициентов поглощения в максимумах синглетных полос поглощения КДЦ(II) (полоса  $B_2$ ) и известных значений силы осциллятора  $f$  этих полос. Для ГКДЦ  $f=0.03$  [83] а для ККДЦ  $f=0.14$  [49]. Измерение величины поглощения в УФ диапазоне было произведено с помощью спектрофотометра Specord M40. Образец №5 из стекла типа III (описание типов КС дано в приложении на стр.125) не обнаружил сколь либо заметного поглощения в полосе КДЦ(II).

Для образца №4, содержащего кремниевые КДЦ, была исследована зависимость относительной убыли КДЦ(II) за один лазерный импульс от плотности энергии импульса. Для оценки относительной убыли концентрации КДЦ до лазерного облучения в спектре поглощения образца была зарегистрирована интенсивность полосы  $B_2$ . Для каждой выбранной интенсивности лазерного излучения проводилось облучение последовательной серией импульсов до тех пор, пока энергия лазерного импульса, прошедшего через образец не уменьшалась приблизительно вдвое по сравнению с начальным значением. Затем в спектре поглощения образца вновь регистрировалась интенсивность полосы  $B_2$ .

Схема эксперимента по синхронному измерению фототока и триплетной ФЛ изображена на **рис. 2.3**. 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 подавить фотоэмиссионные эффекты.

Размер металлических электродов для образцов №№ 1, 4 и 5 был меньше размеров прилегающей к ним поверхности образца. Такая конфигурация позволяла уменьшить напряжённость поля в областях «шумовой» для данного эксперимента фотопроводимости: на поверхности образца и в близлежащем воздушном слое. Подавлению сигнала фототока, порождённого газовым разрядом, способствовало также и временное его разделение с полезным сигналом, поскольку первый связан со сравнительно долгим временем пролёта ионизированных частиц в воздухе.

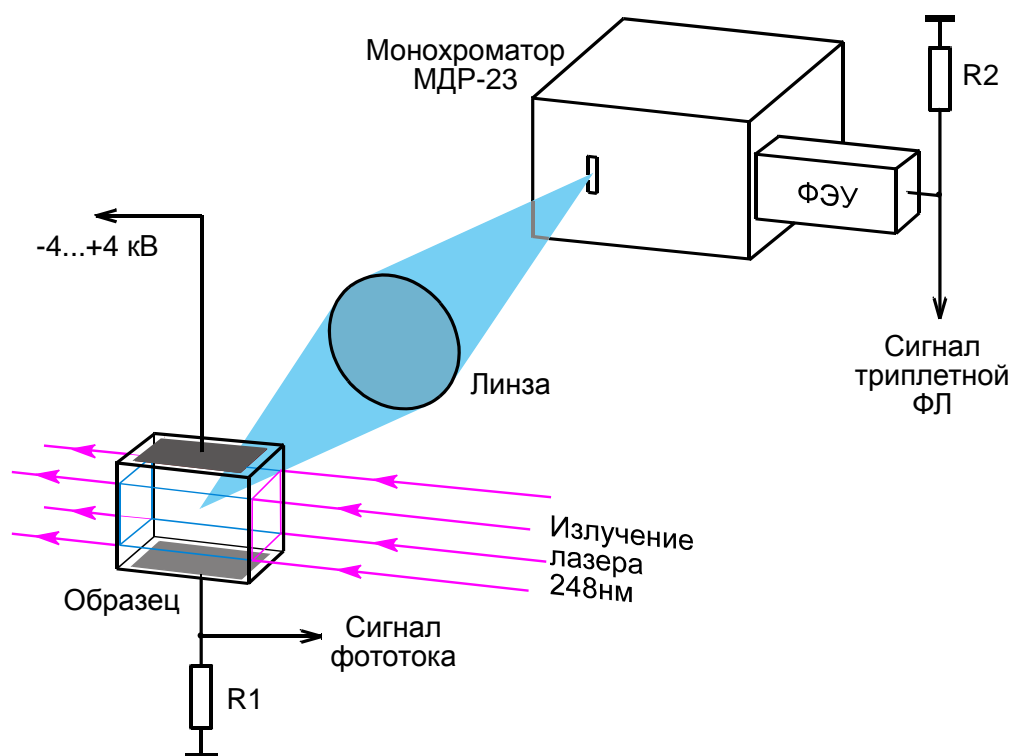
**Таблица 2.1** Параметры исследуемых образцов КС и результаты измерений фототока при плотности энергии лазерного импульса  $0.18 \text{ Дж/см}^2$ .

Образец		1	2	3	4	5
Параметр						
Тип стекла (см. стр.125)		II	II	IV	IV	III
Примеси (вес. %)	OH	0.02	0.02	$10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	0.1
	Al, Na	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-5}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-5}$
	Ge /Cl/	$\sim 0.01$	$\sim 0.05$	10	/~ 0.01/	
Тип КДЦ		ГКДЦ	ГКДЦ	ГКДЦ	ККДЦ	ККДЦ
$\lambda_{max}$ , нм.		242	242	242	248	248
Концентрация КДЦ, $\text{см}^{-3}$		$4 \cdot 10^{16}$	$1.2 \cdot 10^{18}$	$10^{20}$	$2.5 \cdot 10^{16}$	$< 10^{14}$
Толщина $a$ , мм.		14	1	0.04	8	6
Ширина засветки $c$ , мм.		5				
Коэффициент заполнения $d/b$ .		2.31	1.37	1.37	2.2	2.2
Амплитуда первого импульса фототока, $V_1$ , мВ.		50	60	3.2	150	$< 1$
Ёмкость измерительной системы, $\tau_1/R_1$ , пФ.		170				
Электрическое поле $E_{ext}$ , кВ/см.		2.4				
Показатель затухания $\tau/\tau_m$ по формуле (2.30)		0.036	0.6	1.3	0.21	$< 0.0015$
Средняя длина пробега электрона (см.стр.51), $\text{Å}$			7.8		16	
Время жизни электрона по формуле (2.46), пс			1.6		3.3	

Сигнал триплетной фотолюминесценции регистрировался с помощью монохроматора, настроенного на максимум полосы триплетной ФЛ, и ФЭУ-100. Известные временные характеристики триплетной ФЛ для чистых и легированных германием КС (см., например, [82] и [83]) позволяли дополнительно отстраиваться от сигнала рассеянного излучения накачки.

Электроды подключались к высоковольтному стабилизированному источнику напряжения ВС-22. В процессе эксперимента имелась возможность изменять полярность высокого напряжения, а также обесточивать электроды, отсоединяя их от источника напряжения и соединяя с «землей» установки.

Импульсы фототока, снятые с электродов образца и токовые сигналы с ФЭУ преобразовывались в импульсы напряжения на токоизмерительных резисторах  $R_1$  и  $R_2$



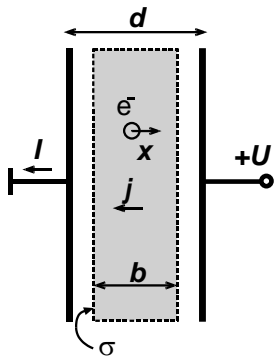
**Рис. 2.3** Схема экспериментальной установки для синхронного измерения УФ-стимулированных фототока и фотолюминесценции.

соответственно и фиксировались с помощью цифрового осциллографа С9-8. 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) [90], поэтому амплитуда  $V_{max}$  импульса фототока на экране осциллографа являлась мерой заряда  $q$ , перемещенного в образце вдоль электрического поля.

### 2.2.2 Задача о движении фотоиндуцированного объёмного заряда в диэлектрике.

Рассчитаем плотность тока  $j$  в засвечиваемой области нашего образца.

Так как за пределами засвечиваемой области электропроводность практически отсутствует, на границах области как следствие фототока будет накапливаться поверхностный заряд. В силу электрической нейтральности всей области, правая и левая её границы будут заряжаться одинаково и разнополярно. Для определённости обозначим  $\sigma$  плотность заряда, накопленного на стороне отрицательной обкладки внешнего конденсатора.



**Рис. 2.4** Задача о движении фотоиндуцированного объёмного заряда. Засвечиваемая область выделена серым.

$$\sigma = \frac{q}{S} \quad (2.1)$$

Здесь  $S$  – площадь засвеченной области в сечении, параллельном обкладкам внешнего конденсатора. Запишем закон Ома в дифференциальной форме:

$$j = \frac{d\sigma}{dt} = \mu E n e \quad (2.2)$$

где  $\mu$  – подвижность носителей,  $n$  – их концентрация,  $e$  – величина их заряда,  $E$  – суммарное электрическое поле:

$$E = E_{ext} - \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon} \quad ; \quad E_{ext} = \frac{U}{d} \quad (2.3)$$

здесь подразумевается, что поле в засвечиваемой области складывается из внешней компоненты  $E_{ext}$ , создаваемой источником напряжения, и внутренней, созданной перемещённым зарядом. Из (2.2) и (2.3) получим дифференциальное уравнение (ДУ), добавив граничное условие:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \mu n e \left( E_{ext} - \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon} \right) \quad (2.4)$$

$$\sigma(t=0) = 0 \quad (2.5)$$

Преобразуем ДУ

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\mu n e}{\epsilon_0 \epsilon} \sigma = \mu n e E_{ext} \quad (2.6)$$

Характеристическое уравнение для однородного случая

$$k + \frac{\mu ne}{\varepsilon_0 \varepsilon} = 0 \quad ; \quad k = -\frac{\mu ne}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad (2.7)$$

Следовательно, общее решение (2.4) есть

$$\sigma = A e^{-\frac{\mu ne}{\varepsilon_0 \varepsilon} t} + B \quad (2.8)$$

подставляем в (2.4):

$$-A \frac{\mu ne}{\varepsilon_0 \varepsilon} e^{-\frac{\mu ne}{\varepsilon_0 \varepsilon} t} = \mu ne \left( E_{ext} - \frac{A e^{-\frac{\mu ne}{\varepsilon_0 \varepsilon} t}}{\varepsilon_0 \varepsilon} - \frac{B}{\varepsilon_0 \varepsilon} \right) \quad (2.9)$$

откуда

$$B = \varepsilon_0 \varepsilon E_{ext} \quad (2.10)$$

а подставив общее решение (2.8) в граничное условие (2.5) получим

$$A + B = 0 \quad ; \quad A = -B \quad (2.11)$$

окончательно имеем

$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon E_{ext} \left( 1 - e^{-\frac{\mu ne}{\varepsilon_0 \varepsilon} t} \right) \quad (2.12)$$

и из левой части (2.2) получим выражение для фототока

$$j = \mu ne E_{ext} e^{-\frac{\mu ne}{\varepsilon_0 \varepsilon} t} \quad (2.13)$$

### 2.2.3 Импульс фототока.

Перемещение заряда внутри плоского конденсатора, образованного внешними электродами (см. **рис. 2.3** и **рис. 2.4**), вызовет ток во внешней цепи. Работа  $\Delta A$  поля, создаваемого пластинами конденсатора, по перемещению заряда  $\Delta q$  к границам засвечиваемой области будет равна произведению перетёкшего во внешней цепи заряда  $\Delta Q$  на потенциал  $U$  между пластинами. Перемещение заряда  $\Delta q$  происходит в момент времени, определяемый длительностью лазерного импульса, либо временем жизни свободных носителей. Не фиксируя

пока внимание на том, какое время является определяющим, обозначим его отрезком на шкале времени  $[t_0; t_1]$ .

$$\Delta q = \int_{t_0}^{t_1} j(t) S dt \quad (2.14)$$

$$\Delta A = \int_{t_0}^{t_1} j(t) SE(t) dt \quad (2.15)$$

Интервал интегрирования внешнего заряда мы можем выбирать произвольно, с тем лишь условием, чтобы он превышал  $[t_0; t_1]$ .

$$\Delta Q = \int_{t_0}^{t_2} I(t) dt \quad , \quad t_2 \geq t_1 \quad (2.16)$$

Как уже говорилось на стр.37, постоянная времени цепи измерения фототока  $\tau_1$  много больше длительности лазерного импульса и времени жизни свободных носителей, поэтому цепь регистрации можно считать интегрирующей по отношению к измеряемой величине. В момент воздействия лазера мы увидим на экране осциллографа импульс напряжения амплитуды  $V_{max}$ , убывающий экспоненциально с характерной длительностью  $\tau_1$ . Заряд, протёкший в цепи за один лазерный импульс, будет равен

$$\Delta Q = I_{max} \tau_1 = \frac{V_{max}}{R_1} \tau_1 \quad (2.17)$$

где  $I_{max}$  – амплитуда зарегистрированного экспоненциального импульса фототока, преобразующегося в импульс напряжения на токоизмерительном резисторе  $R_1$ .

Итак, закон сохранения энергии для перемещённых зарядов примет вид:

$$\int_{t_0}^{t_1} j(t) SE(t) b dt = U \frac{V_{max}}{R_1} \tau_1 \quad (2.18)$$

Подставив в левую часть этого уравнения зависимости  $j(t)$  (2.13) и  $E(t)$  (2.3) с учётом известной зависимости  $\sigma(t)$  (2.12), получим выражение

$$\int_{t_0}^{t_1} \mu n e E_{ext} e^{-\frac{\mu n e t}{\varepsilon_0 \varepsilon}} S \left( E_{ext} - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon E_{ext} \left( 1 - e^{-\frac{\mu n e t}{\varepsilon_0 \varepsilon}} \right)}{\varepsilon_0 \varepsilon} \right) b dt = U \frac{V_{max}}{R_1} \tau_1 \quad (2.19)$$

приводящее нас к



$$bS\mu neE_{ext}^2 \int_{t_0}^{t_1} e^{-\frac{tme}{\varepsilon_0 \varepsilon}} dt = U \frac{V_{\max}}{R_1} \tau_1 \quad (2.20)$$

интегрируем

$$\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon b S E_{ext}^2 \left( e^{-\frac{tme}{\varepsilon_0 \varepsilon} t_0} - e^{-\frac{tme}{\varepsilon_0 \varepsilon} t_1} \right) = U \frac{V_{\max}}{R_1} \tau_1 \quad (2.21)$$

и, воспользовавшись выражением для  $E_{ext}$  в правой части (2.3), получим

$$V_{\max} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon \frac{b S U}{d^2} \frac{R_1}{\tau_1} \left( e^{-\frac{tme}{\varepsilon_0 \varepsilon} t_0} - e^{-\frac{tme}{\varepsilon_0 \varepsilon} t_1} \right) \quad (2.22)$$

Последнее соотношение будет определять амплитуду импульса фототока, полученного при облучении образца в течение времени  $[t_0; t_1]$  при условии

$$t_1 - t_0 \ll \tau_1 \quad (2.23)$$

Если эксперимент заключается в измерении последовательности импульсов фототока  $V_i$ ,  $i = \overline{1, n}$ , полученной в результате облучения образца одинаковыми по длительности лазерными импульсами, для  $V_i$ , измеряемого в момент времени  $t_{i-1}$ , можно записать на основе (2.22)

$$V_i = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon \frac{b S U}{d^2} \frac{R_1}{\tau_1} e^{-\frac{tme}{\varepsilon_0 \varepsilon} t_{i-1}} \left( 1 - e^{-\frac{tme}{\varepsilon_0 \varepsilon} \tau} \right) \quad (2.24)$$

где  $\tau$  – время, в течение которого в образце носители заряда имеют концентрацию  $n$ . Это время может определяться временем жизни носителей, если это время гораздо больше длительности импульса накачки, или же длительностью лазерного импульса, если носители заряда захватываются центрами, их породившими, и процесс создания свободных зарядов в зоне проводимости на период засветки лазерным импульсом можно считать равновесным.

Пользуясь тем, что  $\tau$  одинаково для всех импульсов, и

$$t_{i-1} = (i-1)\tau \quad (2.25)$$

получим окончательное выражение для последовательности импульсов фототока

$$V_i = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon \frac{b S U}{d^2} \frac{R_1}{\tau_1} \left( 1 - e^{-\frac{tme}{\varepsilon_0 \varepsilon} \tau} \right) e^{-\frac{tme}{\varepsilon_0 \varepsilon} \tau (i-1)} \quad (2.26)$$

Произведение  $\mu ne$  имеет размерность удельной электропроводности  $\rho$ , вводимой в дифференциальной форме закона Ома

$$j = \rho E, \text{ где } \rho = \mu ne \quad (2.27)$$

и если учесть, что постоянная времени максвелловской релаксации  $\tau_M$  определяется как

$$\tau_M = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\rho}, \quad (2.28)$$

показатель экспоненты в (2.26) имеет смысл отношения времени жизни свободного носителя ко времени максвелловской релаксации  $\tau/\tau_M$ . Отношение  $\tau_l/R_l$  характеризует экспериментальную установку и является входной ёмкостью её измерительной цепи, которую далее будем обозначать как  $C_l$ . Отношение  $U/d$  является величиной внешнего электрического поля  $E_{ext}$ , а  $d/b$  – коэффициентом заполнения образца лазерным излучением по высоте.

С помощью выражения (2.26) можно определить показатель экспоненты  $\tau/\tau_M$  по амплитуде  $V_i$  любого импульса фототока, однако, вследствие большого шумового разброса интенсивности лазерных импульсов даже в пределах последовательной серии, оно может давать лишь оценочную величину  $\tau/\tau_M$ . Более точное определение отношения  $\tau/\tau_M$  возможно по известному показателю затухания импульсов фототока в серии из нескольких экспериментальных точек.

Величина  $\tau/\tau_M$  не является фундаментальной характеристикой вещества в полном смысле этого слова, в противоположность таким универсальным его характеристикам как, например,  $\mu$  или  $\tau$ . Однако в экспериментах, где измеряемые величины не позволяют разделить неизвестные параметры (в нашем случае это  $\mu$ ,  $\tau$  и  $n$ ), для переносимости результатов на другие физические задачи, мы воспользуемся их комбинацией. В случае, когда из независимых измерений известна концентрация носителей  $n$ , будет определена средняя длина пробега носителей

$$\bar{x} = \mu \tau E \quad (2.29)$$

а также оценено время жизни носителей  $\tau$  при известной их подвижности  $\mu$ .

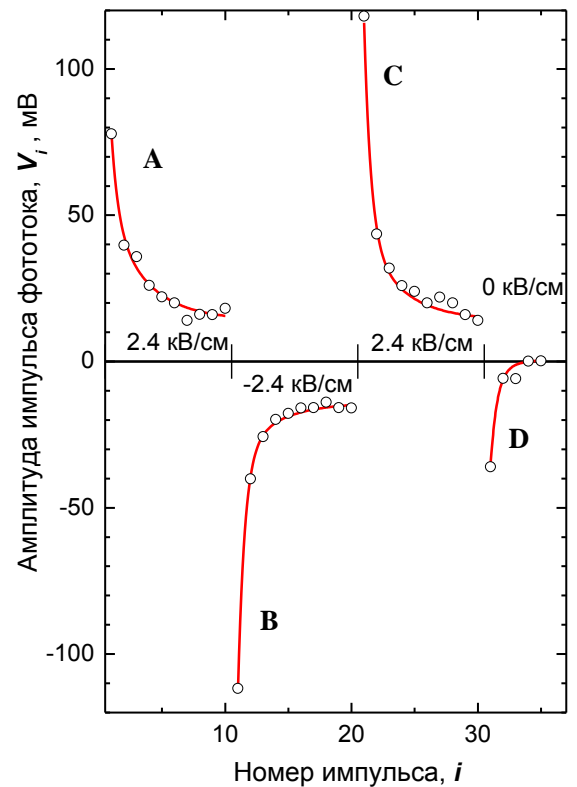
### 2.2.4 Экспериментальные результаты и их обсуждение.

Для всех экспериментальных образцов были сняты зависимости амплитуды импульса фототока от его номера в серии. Типичная зависимость представлена на **рис. 2.5**. Последовательные серии соответствуют кривым **A, B, C, D**. Серии **A, B, C** отличаются знаком внешнего электрического поля  $E_{ext}$ . В серии **D** внешнее поле было выключено. Нетрудно видеть, что в пределах каждой серии амплитуда импульса фототока спадает по закону, близкому к экспоненциальному. Смещение экспоненты вдоль оси ординат вызвано весомым вкладом в сигнал фототока фотостимулированного разряда в воздухе и на поверхности образца.

Увеличение амплитуды экспонент **B** и **C** по сравнению с **A**, что вызвано, безусловно, сложением внешнего поля и поля, созданного перемещённым в предыдущей серии лазерных импульсов объёмным зарядом. Кривая **D** демонстрирует наличие накопленного внутреннего поля в чистом виде: при выключенном внешнем поле (а значит, и при отсутствии токов, вызывающих вертикальное смещение экспоненты) видны сигналы фототока, вызванные перемещением накопленного в образце объёмного заряда.

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

Величина первого импульса фототока  $V_I$  для плотности энергии излучения накачки  $0.18 \text{ Дж/см}^2$  приведена в таблице **2.1**. На основании (2.26) по формуле



**Рис. 2.5** Поведение импульсов фототока в последовательных сериях из нескольких лазерных импульсов при изменении знака внешнего электрического поля и при его отключении. Образец №2 (см. таблицу **2.1**).  $\Phi=0.4 \text{ Дж/см}^2$ .

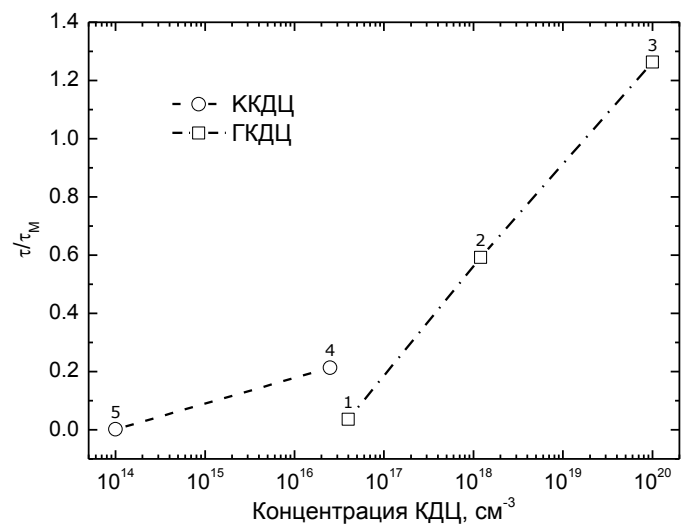
$$\frac{\tau}{\tau_M} = -\frac{1}{2} \ln \left( 1 - \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon} \frac{V_1 C_1}{E_{ext} a c b} d \right) \quad (2.30)$$

для всех экспериментальных образцов было рассчитано отношение  $\tau/\tau_M$  как наиболее универсальная физическая характеристика вещества. Зависимость величины  $\tau/\tau_M$  от концентрации КДЦ представлена на **рис. 2.6**.

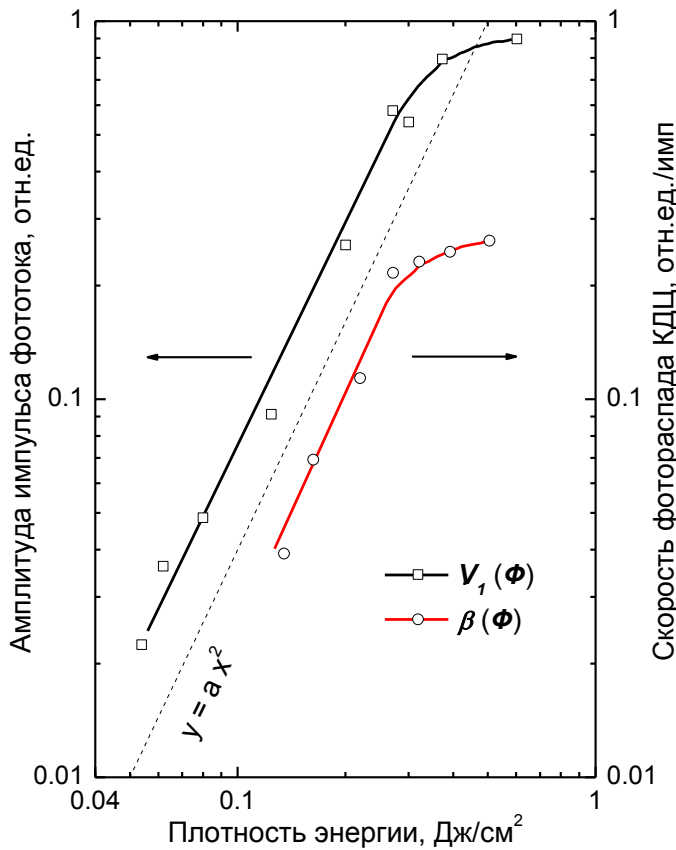
Из представленной диаграммы видно, что с ростом концентрации ГКДЦ растёт и показатель экспоненты  $\tau/\tau_M$ , связанный с фотопроводимостью. Кроме того, для образца №5 (без КДЦ) значение  $\tau/\tau_M$  составило менее 1% от такого же значения для образца №4. Полученные экспериментальные зависимости свидетельствуют о том, что основным механизмом фотопроводимости в чистом и легированном германием кварцевом стекле при возбуждении КrF-лазером (248 нм) является механизм фотоионизации КДЦ.

Как мы уже отмечали, интенсивность триплетной ФЛ ГКДЦ может служить мерой заселённости триплетного возбуждённого состояния. В связи с этим возник интерес к синхронным измерениям амплитуды фототока и триплетной ФЛ в зависимости от плотности энергии лазерного импульса.

Для образца из чистого КС (№4) триплетная ФЛ не могла быть измерена во всём диапазоне энергий импульсов накачки. Для кремниевых КДЦ интегральная интенсивность триплетной ФЛ в 10 раз слабее синглетной ФЛ (см., например, [82]), и к тому же весьма неудобна для регистрации в эксперименте с импульсной накачкой в силу того, что характерное время высвечивания  $T_1$  составляет по данным [82] 9.8 мс (в 100 раз больше, чем для ГКДЦ [83]). Так как исследование предполагало конечной целью изучение роли фотоионизации в процессах фотораспада ККДЦ, было решено заменить зависимость триплетной ФЛ от плотности энергии импульсов накачки  $I_{PL}(\Phi)$  на скорость распада ККДЦ  $\beta(\Phi)$ , измеряемую как относительное изменение



**Рис. 2.6** Зависимость относительного времени жизни носителей заряда от концентрации КДЦ. Плотность энергии возбуждающего излучения 0.18 Дж/см<sup>2</sup>. Цифрами обозначены номера образцов.



**Рис. 2.7** Зависимость скорости фотораспада ККДЦ (относительная убыль поглощения в полосе 250 нм за один лазерный импульс)  $\beta$  и амплитуды импульса фототока  $V_I$  (в относительных единицах) от плотности энергии лазерного импульса для чистого КС. Образец №4 (см. таблицу 2.1). Пунктирной линией изображена квадратично возрастающая функция.

того, подтверждается предположение [95], согласно которому основным механизмом фоторазрушения КДЦ в чистых КС при низкоинтенсивном возбуждении КгF-лазером является двухступенчатое фотовозбуждение ККДЦ с его ионизацией. При плотности энергии возбуждающего лазерного импульса более 300 мДж/см<sup>2</sup> наступает насыщение обеих зависимостей, что может говорить об обеднении плотности состояний уровня  $S_0$ , и позволит нам оценить сечение поглощения возбуждённого состояния  $S_1$ .

#### 2.2.4.1 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,

концентрации ККДЦ, вызванное лазерным импульсом с заданной плотностью энергии. Концентрация ККДЦ оценивалась по интенсивности полосы поглощения ККДЦ  $B_2$ . Методика измерений  $\beta(\Phi)$  изложена в 2.2.1 на стр.34.

На **рис. 2.7** представлены полученные экспериментально зависимости амплитуды первого импульса фототока  $V_I(\Phi)$  и скорости фотораспада ККДЦ для кислородно-дефицитного образца из чистого КС (№4).

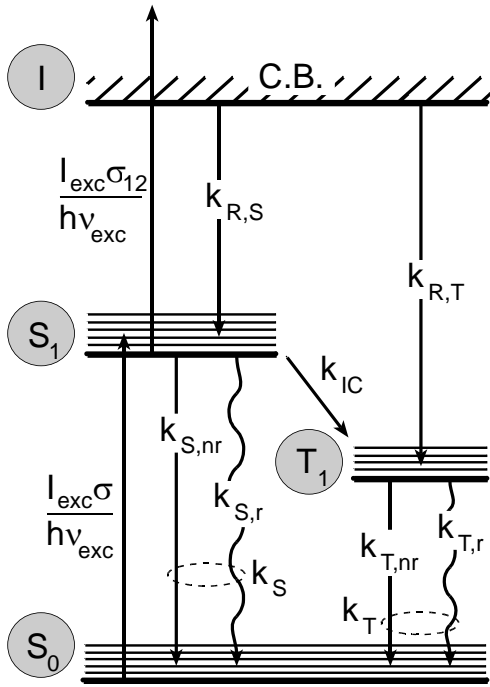
Наклон зависимостей  $\beta(\Phi)$  и  $V_I(\Phi)$ , наблюдаемых при плотностях энергии менее 300 мДж/см<sup>2</sup>, указывает на то, что эти зависимости квадратичны по плотности энергии. Можно сделать вывод о том, что наблюдаемый фототок не является фототоком, обусловленным однофотонным распадом ККДЦ, описанным в работе [93], о которой мы говорили во вступлении к этой главе (стр.33). Более

если взять красную границу фотоэффекта в кварцевом стекле 7.9 эВ из [53] 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. 2.1** на стр. 30 (3.15 и 2.7 эВ). Очевидно, что перевод ККДЦ из состояния  $T_1$  в ионизованное состояние квантом 5 эВ маловероятен. Поэтому, полагая, что двухступенчатая фотоионизация происходит с возбуждённого синглетного состояния, для населённостей уровней  $S_0, S_1, T_1$  ( $N_{S0}, N_{S1}, N_{T1}$ ) и концентрации электронов, образовавшихся в зоне проводимости при ионизации ККДЦ ( $N_I$ ), можно записать систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial N_{S0}}{\partial t} = N_{T1}k_T + N_{S1}k_S - N_{S0} \frac{I_{exc}\sigma}{h\nu_{exc}} \\ \frac{\partial N_{S1}}{\partial t} = N_{S0} \frac{I_{exc}\sigma}{h\nu_{exc}} - N_{S1} \left( k_S + k_{IC} + \frac{I_{exc}\sigma_{12}}{h\nu_{exc}} \right) + N_I k_{R,S} \\ \frac{\partial N_{T1}}{\partial t} = N_{S1}k_{IC} - N_{T1}k_T + N_I k_{R,T} \\ \frac{\partial N_I}{\partial t} = N_{S1} \frac{I_{exc}\sigma_{12}}{h\nu_{exc}} - N_I (k_{R,S} + k_{R,T}) \end{cases} \quad (2.31)$$

Здесь  $k_S$  и  $k_T$  для компактности выкладок означают суммы вероятностей радиационных и безызлучательных переходов  $k_{S,nr}+k_{S,r}$  и  $k_{T,nr}+k_{T,r}$ , а  $k_{R,S}$  и  $k_{R,T}$  – вероятностей рекомбинации электронов с ионизованным ККДЦ,  $\sigma_{12}$  – искомое сечение поглощения с возбуждённого состояния;  $\sigma$  – сечение поглощения основного состояния ККДЦ на длине волны возбуждения,  $I_{exc}$  и  $h\nu_{exc}$  – энергия кванта возбуждающего излучения и его интенсивность. На **рис. 2.8** схематически изображены возможные переходы квантовой системы между состояниями и обозначены соответствующие вероятности этих переходов.

В работе [82] приводятся времена радиационной релаксации и интеркомбинационной конверсии для образца из чистого кварцевого стекла типа IV:  $k_{S,r}=(8.3 \text{ нс})^{-1}$   $k_{T,r}=(9.8 \text{ мс})^{-1}$  и  $k_{IC}=(104 \text{ нс})^{-1}$ . Кроме того, в этой же работе показано, что доля безызлучательной релаксации  $k_{S,nr}$  и  $k_{T,nr}$  по сравнению с радиационными процессами пренебрежимо мала. Поэтому в (2.31) мы можем считать известными  $k_S$ ,  $k_T$  и  $k_{IC}$ . Заметим, что  $k_T$  пренебрежимо мала по сравнению с  $k_{IC}$  и  $k_S$ . В работе [92], как мы уже упоминали ранее на стр.33, приведён рисунок «Figure 6» с кинетикой рекомбинационной синглетной ФЛ в таком же образце. Из анализа приведённой кинетической кривой следует, что  $k_{R,S}<(11 \text{ мкс})^{-1}$ . О рекомбинации через триплетное возбуждённое состояние ничего не известно, но, учитывая, что энергетический зазор между дном зоны проводимости и триплетным возбуждённым уровнем составляет как минимум 4.98 эВ, можно считать, что, во всяком случае,  $k_{R,S}<k_{R,T}$ . Таким образом, скорость рекомбинации ионизованных ККДЦ также пренебрежимо мала. Заметим также, что пока



**Рис. 2.8** Упрощённая схема энергетических состояний ККДЦ. Стрелками обозначены возможные переходы при возбуждении системы квантами 5 эВ.

проводимости. Заселённость  $T_1$  в этот момент медленно возрастает. Считая  $N_{S1}$  квазистационарной к концу лазерного импульса ( $\frac{\partial N_{S1}}{\partial t} \approx 0$ ), из второго уравнения системы (2.32) получим оценку для числа ККДЦ, находящихся к концу лазерного импульса в состоянии  $S_1$ :

$$N_{S1} = N_{S0} \frac{I_{exc} \sigma}{h \nu_{exc} \left( k_S + k_{IC} + \frac{I_{exc} \sigma_{12}}{h \nu_{exc}} \right)} \quad (2.33)$$

Прямое интегрирование четвёртого уравнения системы (2.32) даёт  $N_I = N_{S1} \frac{I_{exc} \sigma_{12}}{h \nu_{exc}} \tau_{UV}$ , и выразив также интенсивность лазерного излучения  $I_{exc}$  через плотность энергии лазерного импульса  $\Phi$ , получим

$$\frac{N_I}{N_{S0}} = \frac{\sigma \sigma_{12} \Phi^2}{(h \nu_{exc})^2 \tau_{UV} \left( k_S + k_{IC} + \frac{\sigma_{12} \Phi}{h \nu_{exc} \tau_{UV}} \right)} \quad (2.34)$$

активно лазерное возбуждение, и  $N_{S1}$  не приблизилось к общему числу ККДЦ (т.е. система далека от насыщения),  $N_{S0} > N_{S1} > N_{T1} > N_I$ . Тогда из (2.31), пренебрегая членами с  $k_T$ ,  $k_{R,S}$  и  $k_{R,T}$ , получим:

$$\begin{cases} \frac{\partial N_{S0}}{\partial t} = N_{S1} k_S - N_{S0} \frac{I_{exc} \sigma}{h \nu_{exc}} \\ \frac{\partial N_{S1}}{\partial t} = N_{S0} \frac{I_{exc} \sigma}{h \nu_{exc}} - N_{S1} \left( k_S + k_{IC} + \frac{I_{exc} \sigma_{12}}{h \nu_{exc}} \right) \\ \frac{\partial N_{T1}}{\partial t} = N_{S1} k_{IC} \\ \frac{\partial N_I}{\partial t} = N_{S1} \frac{I_{exc} \sigma_{12}}{h \nu_{exc}} \end{cases} \quad (2.32)$$

При длительности лазерного импульса 25 нс, в три раза превышающей характерное время релаксации  $S_1$ , и в четыре раза меньшей, чем характерное время интеркомбинационной конверсии, можно считать, что к концу лазерного импульса заселённость  $S_1$  становится практически стационарной, но всё же очень медленно убывает за счёт перетекания состояний на  $T_1$  и в зону

где  $\sigma_{12}$  – искомое сечение поглощения с возбуждённого состояния;  $\sigma=3.2 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> - сечение поглощения основного состояния ККДЦ на длине волны возбуждения,  $\tau_{UV}$  - длительность лазерного импульса, равная 25 нс;  $k_{S,r}=(8.3 \text{ нс})^{-1}$  и  $k_{IC}=(104 \text{ нс})^{-1}$  соответственно радиационное время релаксации возбуждённого синглетного состояния и обратная скорость интеркомбинационной конверсии. Значения  $\sigma$ ,  $k_S$  и  $k_{IC}$  взяты из работ [95,82], где были проведены кинетические измерения параметров синглетной и триплетной ФЛ.

Для плотности энергии  $\Phi$  выше плотности насыщения (300 мДж/см<sup>2</sup>) предположим, что  $N_I=N_{S0}$ . Тогда

$$\sigma_{12} = \frac{(\hbar \nu_{exc})^2 \tau_{UV} (k_S + k_{IC})}{\Phi(\sigma\Phi - \hbar \nu_{exc})} \quad (2.35)$$

Для  $\lambda=248$  нм  $\hbar \nu_{exc} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{248 \cdot 10^{-9}} \approx 8 \cdot 10^{-19}$  Дж, и окончательно для ККДЦ получим:

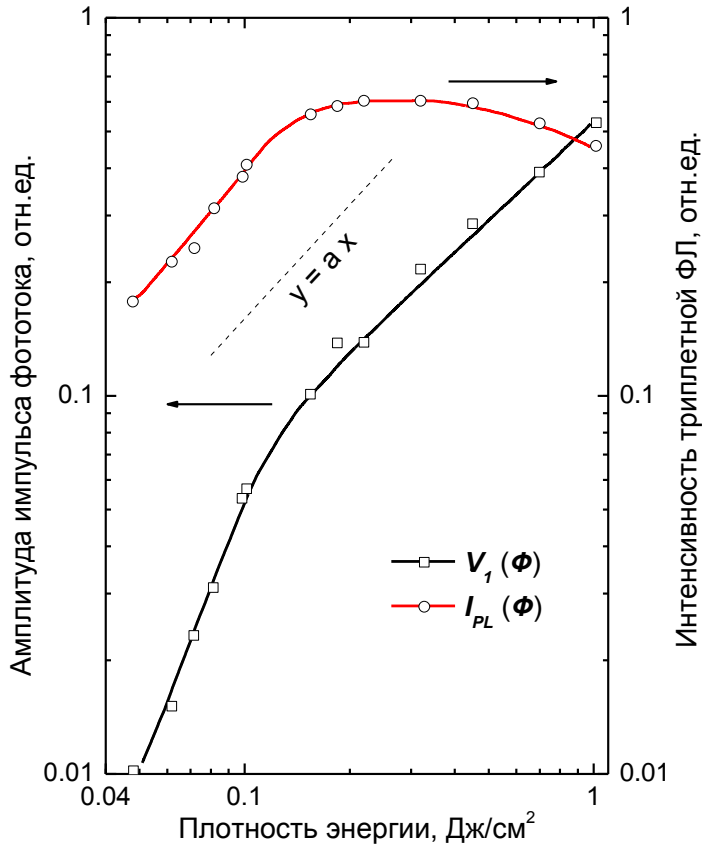
$$\sigma_{12} = \frac{(8 \cdot 10^{-19})^2 25 \left( \frac{1}{8.3} + \frac{1}{104} \right)}{0.3 \cdot (3.2 \cdot 10^{-17} \cdot 0.3 - 8 \cdot 10^{-19})} \approx 8 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2 \quad (2.36)$$

#### 2.2.4.2 Оценка сечения фотоионизации ГКДЦ из возбуждённого состояния.

На рис. 2.9 представлены зависимости интенсивности триплетной ФЛ  $I_T$  и величины импульса фототока  $V_I$  от энергии лазерного импульса  $\Phi$  для образца №1. Зависимости снимались при возрастающей плотности энергии лазерных импульсов. Наклон зависимости  $V_I(\Phi)$  для  $\Phi < 0.1$  Дж/см<sup>2</sup> указывает на то, что фототок пропорционален квадрату интенсивности возбуждения, при  $\Phi > 0.22$  Дж/см<sup>2</sup> зависимость  $V_I(\Phi)$  становится линейной. Для триплетной ФЛ  $V_I(\Phi)$  при  $0.1 < \Phi < 0.22$  Дж/см<sup>2</sup> наступает насыщение одноквантового процесса заселения триплетного возбуждённого состояния и при плотности энергии более 0.3 Дж/см<sup>2</sup> видно обеднение уровня T<sub>1</sub> вызванное, очевидно, дальнейшим возбуждением ГКДЦ. Зависимость фототока от плотности энергии при  $\Phi > 0.3$  Дж/см<sup>2</sup> не отклоняется от линейного роста, что можно объяснить двумя гипотезами:

1. Населённость триплетного уровня обедняется с ростом интенсивности возбуждения, но величина фототока не связана с населённостью триплетного уровня.
2. Населённость триплетного уровня обедняется за счёт фотоионизации с триплетно-возбуждённого состояния.





**Рис. 2.9** Зависимость интенсивности триплетной ФЛ  $I_{PL}$  и импульса фототока  $V_I$  от плотности энергии лазерного импульса для КС, легированного германием. Образец №1 (см. таблицу 2.1). Пунктирной линией изображена линейно возрастающая функция.

можно повторить без изменений и для синглетно-возбуждённого состояния. Так как триплетный уровень заселяется с возбуждённого синглетного через канал интеркомбинационной конверсии, обеднение синглетного уровня посредством дальнейшего возбуждения, неизбежно приведёт к падению триплетной ФЛ.

Пусть двухступенчатое возбуждение происходит и через синглетное возбуждённое состояние, и через триплетное. Вернёмся к системе дифференциальных уравнений (2.31). Третье и четвёртое уравнение системы мы дополним членом, отражающим ионизацию из триплетного состояния.

$$\frac{\partial N_{T1}}{\partial t} = N_{S1}k_{IC} - N_{T1} \left( k_T + \frac{I_{exc} \sigma_{T12}}{h\nu_{exc}} \right) + N_I k_{R,T} \quad (2.37)$$

«Измерение» населённости триплетного уровня по интенсивности ФЛ в нашем эксперименте происходит, в основном, после лазерного импульса: время радиационной релаксации триплетно-возбуждённого состояния составляет 100 мкс, лазерный импульс, обедняющий уровень  $T_1$ , заканчивается через 25 нс.

В пользу второй гипотезы говорит тот факт, что при низких интенсивностях связь фототока и триплетной ФЛ, очевидно, прослеживается: излом зависимостей фототока и интенсивности ФЛ от интенсивности возбуждающего излучения происходит практически при одной и той же интенсивности –  $0.18 \text{ Дж/см}^2$  (рис. 2.9).

Наши рассуждения об ионизации ГКДЦ через триплетно-возбуждённое состояние, конечно,

$$\frac{\partial N_I}{\partial t} = \frac{I_{exc}}{h\nu_{exc}} (N_{S1}\sigma_{12} + N_{T1}\sigma_{T12}) - N_I (k_{R,S} + k_{R,T}) \quad (2.38)$$

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. [83]). При характерном времени радиационной релаксации возбуждённого синглетного состояния 13-17 нс ([74]) к концу лазерного импульса длительностью 25 нс населённости синглетного и триплетного возбуждённых состояний можно считать квазистационарными, если пренебречь медленным перетеканием состояний с  $T_1$  на  $S_0$  со скоростью  $(100 \text{ мкс})^{-1}$  [83], а также каналами ионизации из триплетного состояния, и рекомбинации через триплетное и синглетное состояния.

Для населённости триплетного уровня при таком допущении квазистационарности ( $\frac{\partial N_{T1}}{\partial t} \approx 0$ ) из (2.37) можно получить:

$$N_{T1} = \frac{N_{S1}k_{IC} + N_I k_{R,T}}{k_T + \frac{I_{exc}\sigma_{T12}}{h\nu_{exc}}}, \quad (2.39)$$

а из (2.38) для начального момента времени, когда  $N_I=0$  или всё ещё пренебрежимо мало для того, чтобы были задействованы каналы рекомбинации  $k_{R,S}$  и  $k_{R,T}$ , получим

$$N_I = \frac{I_{exc} (N_{S1}\sigma_{12} + N_{T1}\sigma_{T12})}{h\nu_{exc}} \tau_{UV} \quad (2.40)$$

Так как при повышении интенсивности накачки мы видим сначала насыщение триплетной ФЛ, а затем её спад, можно утверждать, что в момент наступления насыщения величина  $N_I$  мала, так же как мала скорость ионизации триплета  $\frac{I_{exc}\sigma_{T12}}{h\nu_{exc}}$  по сравнению с  $k_T$  при этой плотности мощности ( $0.22 \text{ Дж/см}^2$ ). Тогда отношение числа ГКДЦ, находящихся в триплетно-возбуждённом состоянии к числу ГКДЦ в синглетно-возбуждённом состоянии в стационарном режиме возбуждения равно  $\frac{k_{IC}}{k_T}$ . При  $k_{IC}=(5.3 \text{ нс})^{-1}$  и  $k_T=(100 \text{ мкс})^{-1}$  [83]

$\frac{N_{T1}}{N_{S1}} = 1.9 \cdot 10^4$ . Если взять оценку  $k_{IC}=(21-24 \text{ нс})^{-1}$  других авторов [74], то отношение населённостей получается всё равно очень большим,  $\frac{N_{T1}}{N_{S1}} = 4.5 \cdot 10^3$ . Так как вероятность ионизации из некоторого квантового состояния пропорциональна числу центров, находящихся

в этом состоянии, канал двухступенчатой ионизации ГКДЦ через триплетно-возбуждённое состояние можно рассматривать как наиболее вероятный.

По убыви триплетной ФЛ при росте плотности энергии возбуждающего излучения от 0.22 до 1 Дж/см<sup>2</sup> (см. **рис. 2.9**) можно сделать оценку сечения поглощения с возбуждённого состояния.

При плотности энергии более 0.22 Дж/см<sup>2</sup> (см. **рис. 2.9**) наступает насыщение зависимости  $I_{PL}(\Phi)$ , т.е. все ГКДЦ оказываются в синглетно-возбуждённом и триплетно-возбуждённом состояниях и  $N_{SI}+N_{TI}=N_{ODC}$ .

Полагая в (2.40), что ионизация происходит с триплетно-возбуждённого состояния и выразив интенсивность лазерного излучения  $I_{exc}$  через плотность энергии лазерного импульса  $\Phi$ , получим следующее выражение:

$$\sigma_{T12} = \frac{N_I}{N_{T1}} \frac{h\nu_{exc}}{\Phi} \quad (2.41)$$

Отношение  $\frac{N_I}{N_{T1}}$  легко определить из полученной зависимости  $I_{PL}(\Phi)$  (**рис. 2.9**),

$$\frac{N_I}{N_{T1}} = \frac{I_{PL}(0.22) - I_{PL}(1)}{I_{PL}(0.22)} \quad (2.42)$$

$$\sigma_{T12} = \frac{(0.6 - 0.46) \cdot 8 \cdot 10^{-19}}{0.6 \cdot 1} \approx 1.9 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2 \quad (2.43)$$

### 2.2.4.3 Оценка средней длины пробега электрона в КС и ГСС.

Зная, что для образца №4 при плотности энергии лазерного импульса более 0.4 Дж/см<sup>2</sup> достигается насыщение плотности носителей в зоне проводимости (**рис. 2.7**), и предположив, что при таком насыщении концентрация носителей равна общему числу КДЦ в образце, мы можем оценить среднюю длину пробега носителей согласно (2.29).

Ранее мы посчитали отношение  $\tau/\tau_M$  из величины первого импульса фототока (см.(2.30)). Это отношение определяет показатель экспонент (обозначим его  $\delta$ ) в (2.26).

$$\delta = 2 \frac{\tau}{\tau_M} = 2 \frac{\mu n e}{\epsilon_0 \epsilon} \tau \quad , \quad (2.44)$$

Тогда 
$$\bar{x} = \frac{\delta}{n} \cdot \frac{\varepsilon_0 \varepsilon E}{2e} \quad (2.45)$$

и 
$$\tau = \frac{\delta}{n} \cdot \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2\mu e} \quad (2.46)$$

Для образца №4  $\tau/\tau_M=0.21$  (таблица 2.1) при  $\Phi=0.18$  Дж/см<sup>2</sup>.

С целью определения концентрации носителей при плотности энергии лазерного импульса, меньшей чем значение насыщения, используем полученную экспериментально зависимость  $V_I(\Phi)$  (рис. 2.7). Доля фототока при 0.18 Дж/см<sup>2</sup>, определяемая от насыщенного значения при 0.6 Дж/см<sup>2</sup>, составит :  $\frac{V_I(0.18)}{V_I(0.6)} = \frac{0.24}{0.89} = 0.27$  . Таким образом, концентрация электронов в зоне проводимости при 0.18 Дж/см<sup>2</sup> будет составлять 27% от концентрации КДЦ. Для образца №4, пользуясь полученной оценкой концентрации, согласно (2.45) получим:

$$\bar{x} = \frac{0.42}{2.5 \cdot 10^{16} \left[ \frac{1}{\text{см}^3} \right] \cdot 0.27} \cdot \frac{8.85 \cdot 10^{-14} \left[ \frac{\Phi}{\text{см}} \right] \cdot 3.8 \cdot 2.4 \cdot 10^3 \left[ \frac{B}{\text{см}} \right]}{2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} [\text{Кл}]} \approx 16 [\text{Å}] \quad (2.47)$$

Воспользовавшись известной подвижностью электронов 20 см<sup>2</sup>/(В·с) в кварцевом стекле из работы [89] и соотношением (2.46), получим время жизни электрона:

$$\tau = \frac{0.42}{2.5 \cdot 10^{16} \left[ \frac{1}{\text{см}^3} \right] \cdot 0.27} \cdot \frac{8.85 \cdot 10^{-14} \left[ \frac{\Phi}{\text{см}} \right] \cdot 3.8}{2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} [\text{Кл}] \cdot 20 \left[ \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}} \right]} \approx 3.3 \cdot 10^{-12} [\text{с}] \quad (2.48)$$

Для образца №2, содержащего ГКДЦ, декремент затухания импульсов фототока  $\delta$  был определён по сериям **A-D** (рис. 2.5). Экспериментальные точки, изображённые на рис. 2.5 были аппроксимированы двухэкспоненциальными зависимостями вида  $y = y_0 + A_1 e^{-\delta_1 i} + A_2 e^{-\delta_2 i}$ , где  $i$  – номер точки от начала каждой серии. Аппроксимация проводилась сразу по всем четырём сериям, декременты затухания подбирались как общие параметры для всех четырёх серий. Таблица 2.2 содержит подобранные параметры.

Смещение  $y_0$ , проявляющееся как фототок при больших значениях  $i$ , обусловлено эмиссией с внешних электродов: на рис. 2.5 видно, что в серии D при отсутствии напряжения на электродах такое смещение практически отсутствует. Из двух компонент на роль обусловленной токами смещения в объёме стекла наиболее подходит первая, так как

$2A_1(A) \approx -A_1(B) \approx A_1(C) \approx -2A_1(D)$  (таблица 2.2). Для второй компоненты это условие не выполняется, к тому же  $A_2(A) \gg -A_2(D)$ , что позволяет причислить эту компоненту к токам, удалённым от поля, накапливаемого внутри образца, то есть к поверхностным токам.

**Таблица 2.2** Параметры двухэкспоненциальной аппроксимации для серий **A,B,C,D** на рис. 2.5.

Параметр Серия	$y_0$	$A_1$	$\delta_1$	$A_2$	$\delta_2$
<b>A</b>	14±5.2	29±21	1.9±0.58	34±15	0.35±0.25
<b>B</b>	-14±3.1	-80±19		-19±15	
<b>C</b>	14±4.2	72±22		29±17	
<b>D</b>	1.1±1.6	-34±7.4		-2.9±6	

Воспользуемся предположением, что насыщение триплетного уровня не зависит от концентрации ГКДЦ. Оценим долю ионизованных ГКДЦ по убыли триплетной ФЛ на зависимости  $I_{PL}(\Phi)$ , полученной для образца №1 с меньшей концентрацией центров (рис. 2.9), при увеличении плотности энергии лазерного импульса от 0.22 до 1 Дж/см<sup>2</sup>. Таким образом мы получим долю фотоионизованных ГКДЦ от их общего числа при плотности энергии 1 Дж/см<sup>2</sup>. Примем во внимание, что эта доля при 0.22 Дж/см<sup>2</sup> будет уменьшена пропорционально уменьшению плотности энергии:

$$\frac{I_{PL}(1) - I_{PL}(0.22)}{I_{PL}(1)} \cdot \frac{0.22}{1} = \frac{0.6 - 0.46}{0.6} \cdot 0.22 \approx 0.05$$

Тогда окончательно для средней длины пробега носителей и их времени жизни в образце №2 получим:

$$\bar{x} = \frac{1.9}{1.2 \cdot 10^{18} \left[ \frac{1}{\text{см}^3} \right] \cdot 0.05} \cdot \frac{8.85 \cdot 10^{-14} \left[ \frac{\Phi}{\text{см}} \right] \cdot 3.8 \cdot 2.4 \cdot 10^3 \left[ \frac{B}{\text{см}} \right]}{2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} [\text{Кл}]} \approx 7.8 [\text{Å}] \quad (2.49)$$

$$\tau = \frac{1.9}{1.2 \cdot 10^{18} \left[ \frac{1}{\text{см}^3} \right] \cdot 0.05} \cdot \frac{8.85 \cdot 10^{-14} \left[ \frac{\Phi}{\text{см}} \right] \cdot 3.8}{2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} [\text{Кл}] \cdot 20 \left[ \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}} \right]} \approx 1.6 \cdot 10^{-12} [\text{с}] \quad (2.50)$$

Средний размер элементарной ячейки кварцевого стекла, посчитанный из молярной массы и удельного веса ( $2.2 \text{ г/см}^3$ ) составляет  $3.6 \text{ \AA}$ . Расстояние между КДЦ, оцененное по концентрации, в образце №2 составляет  $94 \text{ \AA}$ , в образце №4 –  $340 \text{ \AA}$ . 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.

### 2.3 Выводы к главе 2.

1. Корреляция зависимостей величины фототока и скорости фотообесцвечивания триплетной ФЛ от интенсивности возбуждения в чистом кварцевом стекле свидетельствует о том, что фотоионизация КДЦ является основным механизмом фоточувствительности при воздействии импульсного лазера на длине волны 248 нм.
2. Установлена двухфотонная (двухступенчатая) природа фотоионизации кремниевых и германиевых кислородно-дефицитных центров под действием импульсного лазера на длине волны 248 нм.
3. Для кварцевого и германосиликатного стекла представлены оценки сечения фотоионизации с возбужденных состояний. Для чистого кварцевого стекла с концентрацией КДЦ  $2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  сечение фотоионизации с возбуждённого состояния  $S_1$  составляет  $8 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ . Для германосиликатного стекла с концентрацией ГКДЦ  $1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  сечение фотоионизации с возбуждённого состояния  $T_1$  составляет  $1.9 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ .
4. Оценена средняя длина пробега электрона, для чистых кварцевых стёкол она составляет 16 Å, для германосиликатных стёкол – 7.8 Å. Полученные значения позволяют сделать вывод о том, что КДЦ в кварцевом стекле, являясь донорами электронов, к захвату электронов напрямую отношения не имеют. Захват электронов происходит во второй-пятой координационной сфере КДЦ.
5. Время жизни электронов, полученных при фотоионизации кислорододефицитных центров в кварцевых и германосиликатных стёклах, варьируется в пределах от 1.6 до 3.3 пс.

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

#### 3.1 Квантовые состояния ГКДЦ в приближении трёхуровневой схемы.

##### 3.1.1 Кинетические уравнения и их решения для частных случаев.

Теперь перейдём к изучению роли триплетного состояния ГКДЦ для фотохимических преобразований с участием этих центров. Схема энергетических уровней при возбуждении  $S_0 \rightarrow S_1$  изображена на **рис. 3.1**. Рядом со стрелками, изображающими возможные переходы, проставлены соответствующие им вероятности для кинетических уравнений. Так как нас интересуют фотохимические реакции с участием ГКДЦ, находящихся в возбуждённом триплетном состоянии, на схеме добавлен «безвозвратный» канал релаксации  $T_1$  с вероятностью  $k_{T,nr1}$ , обозначенный горизонтальной стрелкой.

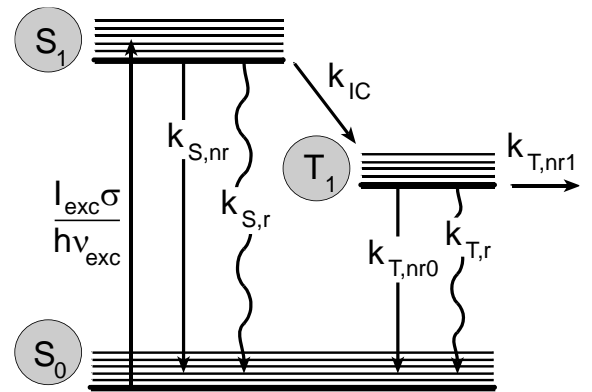
Вероятность безызлучательной релаксации  $T_1$  без каких-либо превращений ГКДЦ обозначена  $k_{T,nr0}$ .

Для синглетного и триплетного состояний справедливы кинетические уравнения:

$$\begin{cases} \frac{\partial N_{S1}}{\partial t} = N_{S0} \frac{I_{exc} \sigma}{h\nu_{exc}} - N_{S1} (k_{S,r} + k_{S,nr} + k_{IC}) \\ \frac{\partial N_{T1}}{\partial t} = N_{S1} k_{IC} - N_{T1} (k_{T,r} + k_{T,nr0} + k_{T,nr1}) \\ \frac{\partial N_{S0}}{\partial t} = N_{T1} (k_{T,r} + k_{T,nr0}) + N_{S1} (k_{S,r} + k_{S,nr}) - N_{S0} \frac{I_{exc} \sigma}{h\nu_{exc}} \end{cases} \quad (3.1)$$

Где  $N_i$  – плотность состояний на энергетическом уровне  $i$ ,  $I_{exc}$  – интенсивность излучения накачки,  $\sigma$  – сечение поглощения невозбуждённого КДЦ,  $h\nu_{exc}$  – энергия кванта возбуждения.

В стационарном режиме (наблюдение люминесценции при постоянной накачке  $S_0 \rightarrow S_1$ ) и при условии малости фотохимического канала ( $k_{T,nr1} \ll k_{T,nr0}, k_{T,r}$ ), все  $\frac{\partial N_i}{\partial t} = 0$ , поэтому из первого и второго уравнений (3.1) можно легко получить выражение, связывающее стационарные заселённости  $N_{S0}^{SS}$ ,  $N_{S1}^{SS}$  и  $N_{T1}^{SS}$  уровней  $S_0$ ,  $S_1$  и  $T_1$ :



**Рис. 3.1** Упрощённая схема энергетических состояний КДЦ. Стрелками обозначены возможные переходы при возбуждении в синглетную полосу поглощения  $B_2$ .



$$N_{T1}^{SS} = N_{S1}^{SS} \frac{k_{IC}}{k_{T,r} + k_{T,nr0} + k_{T,nr1}} = \frac{I_{exc} \sigma}{h\nu_{exc}} \cdot \frac{N_{S0}^{SS}}{k_{S,r} + k_{S,nr} + k_{IC}} \cdot \frac{k_{IC}}{k_{T,r} + k_{T,nr0} + k_{T,nr1}} \quad (3.2)$$

Интенсивности люминесценции для синглетного и триплетного уровней будут пропорциональны, соответственно произведениям:

$$I_S \sim N_{S1}^{SS} \cdot k_{S,r} \cdot h\nu_S \quad ; \quad I_T \sim N_{T1}^{SS} \cdot k_{T,r} \cdot h\nu_T \quad (3.3)$$

(так как интенсивность учитывает площадь приёмника и геометрию излучателя, для точного равенства понадобились бы некие пространственные коэффициенты, впрочем, одинаковые для триплетного и синглетного случая). И для отношения интегральных интенсивностей  $\theta$ , используя левое равенство в (3.2), можем записать:

$$\theta = \frac{I_S}{I_T} = \frac{k_{S,r}}{k_{IC}} \cdot \frac{k_{T,r} + k_{T,nr0} + k_{T,nr1}}{k_{T,r}} \cdot \frac{\nu_S}{\nu_T} \quad (3.4)$$

Наибольшую практическую значимость имеет модификация последней формулы, связывающая спектрально-измеряемые параметры ( $I, \nu$ ) с квантовыми:

$$\eta = \frac{I_S}{I_T} \cdot \frac{\nu_T}{\nu_S} = \frac{k_{S,r}}{k_{IC}} \cdot \frac{1}{\alpha} \quad ; \quad \alpha = \frac{k_{T,r}}{k_{T,r} + k_{T,nr0} + k_{T,nr1}} \quad (3.5)$$

Параметр  $\eta$  может быть определён как отношение интегральных квантовых потоков для синглетной и триплетной ФЛ при возбуждении в синглетную полосу поглощения  $S_0 \rightarrow S_1$ . Величина  $\alpha$  представляет собой не что иное, как квантовый выход триплетной ФЛ для случая возбуждения синглет-триплетного перехода  $S_0 \rightarrow T_1$ .

В случае уширения спектра, неоднородного – за счёт наличия в образце множества одинаковых центров, имеющих различное окружение, или однородного – за счёт влияния колебательных состояний квантово-механической системы, упрощённая трёхуровневая модель также может быть применена. Но в этом случае вместо интегральной интенсивности для каждой полосы ФЛ нужно использовать интегральный квантовый поток  $Q$ .

$$Q = \int \frac{I(\nu)}{h\nu} d\nu \quad , \quad \eta = \frac{Q_S}{Q_T} \quad (3.6)$$

Для нестационарного случая, когда переход в возбуждённое состояние происходит быстро по сравнению с любым из времён релаксации, а затем в момент  $t=0$  канал возбуждения выключается, в системе уравнений (3.1) будем иметь  $I_{exc}=0$ , что даст для  $N_{S1}$  и  $I_S$  решение в виде

$$I_S \sim e^{-(k_{S,r}+k_{S,nr}+k_{IC})t} \quad (3.7)$$

Если же  $k_{IC}$  существенно больше, чем  $(k_{T,r}+k_{T,nr0}+k_{T,nr1})$ , то для  $N_{TI}$  и  $I_T$  будет справедливо соотношение

$$I_T \sim e^{-(k_{T,r}+k_{T,nr0}+k_{T,nr1})t} \quad (3.8)$$

Показатель экспоненты в (3.7) и (3.8) содержит выражение в скобках, определяющее экспериментально определяемое время затухания синглетной и триплетной полос ФЛ:

$$\tau_S = \frac{1}{k_{S,r} + k_{S,nr} + k_{IC}} \quad ; \quad \tau_T = \frac{1}{k_{T,r} + k_{T,nr0} + k_{T,nr1}} \quad (3.9)$$

Радиационные скорости релаксации  $k_{S,r}$  и  $k_{T,r}$  являются температурно-независимыми величинами, а  $k_{IC}$  и все  $k_{nr}$ , напротив, при понижении температуры уменьшаются, появляется возможность для оценки всех кинетических параметров переходов.

В случае КДЦ методика оценки параметров квантово-механической системы может выглядеть так: На основании температурной зависимости  $\tau_T(T)$  в предположении  $k_{T,nr}(T=0) = 0$  определяются  $\tau_{T,r}$  и  $\alpha$ . Затем из спектров фотолюминесценции можно определить отношение интегральных квантовых потоков синглетной и триплетной люминесценций  $\eta$ , проведя перед интегрированием все необходимые коррекции на спектральную чувствительность аппаратуры. Необходимо провести измерение температурной зависимости  $\tau_S(T)$ . Максимальное значение этой зависимости при низких температурах даст  $\tau_{S,r}$ . Далее, используя (3.5), оценить  $k_{IC}$ . Можно также оценить  $\tau_{S,nr}$ , используя выражение для  $\tau_S$  из (3.9).

Интеркомбинационный переход, скорость которого обозначена  $k_{IC}$ , согласно модели, предложенной в работе [49], носит барьерный характер и температурная зависимость  $k_{IC}(T)$  может быть описана активационной функцией:

$$k_{ic} = \frac{1}{\tau_{IC}} e^{\frac{-\Delta_{IC}}{kT}} \quad (3.10)$$

где  $\Delta_{IC}$  – высота барьера (или энергия активации) интеркомбинационного канала релаксации,  $\tau_{IC}$  – температурно-независимая константа, отражающая характерное время интеркомбинационной конверсии при  $kT \gg \Delta_{IC}$ . Рост интенсивности триплетной ФЛ при переходе от азотной к комнатной температуре впервые наблюдался в [62].

Мы уже обращались в предыдущей главе к работе [82], где обсуждались ККДЦ, для которых доля безызлучательной релаксации  $k_{S,nr}$  и  $k_{T,nr}$  по сравнению с радиационными

процессами оказалась пренебрежимо мала. Так как справедливость такого же соотношения для ГКДЦ не была продемонстрирована, в последующих выкладках мы не будем пренебрегать безызлучательными процессами.

Нерадиационные релаксационные процессы, определяемые вероятностями  $k_{S,nr}$ ,  $k_{T,nr0}$  и  $k_{T,nr1}$  также носят активационный характер, поэтому вполне можно ожидать, например, сокращения наблюдаемого времени высвечивания люминесценции с ростом температуры образца. Из правой части (3.9) можем получить:

$$\tau_T = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{T,r}} + \frac{1}{\tau_{T,nr0}} e^{\frac{-E_{a0}}{kT}} + \frac{1}{\tau_{T,nr1}} e^{\frac{-E_{a1}}{kT}}} \quad (3.11)$$

Здесь  $\tau_{T,nr0}$  и  $\tau_{T,nr1}$  добавлены уже как температурно-независимые константы, отражающие, скорее, величину, обратную концентрации тех центров, на которые уходит возбуждение с уровня  $T_1$ .

В случае, если канал фотохимической реакции отсутствует,  $\tau_{T,nr1}$  будет принимать очень большие значения, что соответствует очень малой вероятности  $k_{T,nr1}$ .

Для интенсивности триплетной люминесценции при стационарном возбуждении в синглет из (3.2 и 3.3) получим:

$$I_T \sim \frac{I_{exc} \sigma \cdot N_{S0}^{SS} V_T}{\nu_{exc}} \cdot \frac{k_{IC}}{k_{S,r} + k_{S,nr} + k_{IC}} \cdot \frac{k_{T,r}}{k_{T,r} + k_{T,nr0} + k_{T,nr1}} \quad (3.12)$$

Здесь  $\sigma$ ,  $\nu_T$ ,  $\nu_{exc}$  и  $k_{T,r}$  – константы, интенсивность накачки  $I_{exc}$  согласно условиям наблюдения поддерживается постоянной, по этой же причине постоянна и величина  $N_{S0}^{SS}$ . Знаменатель третьего множителя совпадает с  $\tau_T$  (3.9). Представив  $k_{IC}$  и  $k_{S,nr}$  активационными функциями (3.10), получим для интенсивности триплетной ФЛ следующее выражение:

$$I_T \sim \frac{1}{1 + \frac{\tau_{ic}}{\tau_{S,nr}} e^{\frac{A_{IC} - E_{as}}{kT}} + \frac{\tau_{ic}}{\tau_{S,r}} e^{\frac{A_{IC}}{kT}}} \cdot \tau_T \quad (3.13)$$

где  $E_{as}$  – высота барьера (или энергия активации) безызлучательного канала релаксации возбуждённого синглетного состояния,  $\tau_{S,nr}$  – температурно-независимая константа, отражающая характерное время релаксации при  $kT \gg E_{as}$ . Зависимости (3.11) и (3.13) будут полезны при обработке полученных экспериментально температурных зависимостей времени высвечивания и интенсивности триплетной люминесценции.

### 3.1.2 Краткий обзор работ, посвященных ФЛ спектроскопии ГКДЦ и их интерпретация. Постановка задачи.

Исследования спектров ФЛ, связанных с кислородно-дефицитными центрами в КС, проводились многими авторами. Как только была установлена связь между изменениями в полосе поглощения  $B_2$  и полосах люминесценции  $\alpha$  и  $\beta$  с изменением показателя преломления при ультрафиолетовом облучении кварцевого и кварц-германатного стекла, многие экспериментаторы попытались прояснить квантово-химические механизмы трансформации КДЦ.

Как уже отмечалось в гл.1, КДЦ(II) по-разному проявляет себя в КС с различными легирующими добавками. Состав стекла и метод изготовления (тип стекла, согласно общепринятой классификации) определяет, какими будут спектральные параметры полос  $B_2$ ,  $\alpha$  и  $\beta$ . Так как эта глава посвящена КС, легированным германием, и основная экспериментальная работа, освещённая в ней, была проведена с образцами КС типа IV, легированными 2-23 мол%  $\text{GeO}_2$ , остановимся на опубликованных данных по спектральным проявлениям ГКДЦ(II).

В работе [83] на основе измерения кинетик синглетной и триплетной ФЛ, а также на основе точного измерения соотношения интегральных квантовых выходов синглетной и триплетной люминесценций  $\eta$ , в предположении, что нерадиационная релаксация синглетного и триплетного возбуждённых состояний пренебрежимо мала ( $\alpha=1$  в (3.5) и  $k_{s,rr}=0$  в (3.9)), получено радиационное время релаксации  $\tau_{s,r}=44$  нс. Такая постоянная времени для синглетного состояния является неожиданно большой.

В работах [87, 74] было экспериментально показано, что  $\tau_s$  и  $\eta$  не изменяются при температурах ниже 200 К. Это позволяет авторам сделать вывод, что при таких температурах экспериментально наблюдаемое время распада синглетной ФЛ  $\tau_s$  соответствует радиационному времени релаксации  $\tau_{s,r}$ . Полученное в этом предположении время радиационной релаксации  $\tau_s$  оказывается в [74] равным 8 и 10 нс (авторы разделили два схожих типа ГКДЦ), а в работе [87] 7.4 нс.

**Таблица 3.1** содержит данные из работ [83, 87, 74], дополненные величинами, рассчитанными по формулам (3.5) и (3.9).

**Таблица 3.1** Кинетические параметры трёхуровневой схемы КДЦ при комнатной температуре, рассчитанные на основе экспериментальных данных различных авторов.

В работе [74] полосы синглетной и триплетной люминесценции  $\alpha$  и  $\beta$  наблюдались каждая как суперпозиция двух полос с близкими параметрами. В работе [87] были исследованы разные образцы КС, здесь приведены данные для образца I301. Кинетика синглетной ФЛ при 300 К неэкспоненциальна, даны верхняя и нижняя оценки для  $\tau_s$ .

Автор/[ссылка] Параметр	Баграташвили В.Н. и др. [83], 1995	A.Anedda и др. [74], 1997	M.Leone и др. [87], 1999
Тип стекла.	IV	IV	I
$C(\text{GeO}_2)$ , мол. %	10	2	~ 0.05
$\tau_{s,r}$ , нс	15 Экспериментально не определялось, взято мной из [74]	13, 17 Определено как $\tau_s$ при 10 К	7.4 Определено из $\tau_s$ и $\eta$ при 10 К
Наблюдаемое $\tau_s$ , нс	4.7	8, 10	0.9÷5.6
$1/k_{IC}$ согласно (3.9), нс	6.8	21, 24	1.0÷23
$\eta \cdot \alpha$ согласно (3.5)	0.46	1.6, 1.4	0.14÷3.1
$\eta$ согласно (3.6)	0.12	0.034 Определено по приведённым в работе спектрам ФЛ.	0.22

Как видно из таблицы, отношение  $\eta$  интегральных квантовых выходов синглетной и триплетной полос люминесценции для образцов из КС типа IV оказывается всегда меньшим, чем соответствующее отношение скоростей релаксации  $k_{s,r}/k_{IC}$  (согласно (3.5) равно произведению  $\eta \cdot \alpha$ , в таблице соответствующая графа обозначена как  $\eta \cdot \alpha$ ). В рамках приведённой трёхуровневой модели это говорит о том, что при определении  $k_{s,r}$  и  $k_{IC}$  первая величина регулярно занижается и (или) вторая – регулярно завышается. И нет никакой возможности оценить квантовый выход  $\alpha$  триплетной ФЛ при релаксации  $T_1-S_0$ , так как  $\alpha$  не может быть больше единицы. Кроме того, там, где для определения  $k_{s,r}$  и  $k_{IC}$  делалось предположение  $k_{s,nr}=0$ , может оказаться, что безызлучательный канал релаксации синглетного возбуждённого состояния всё же играет роль. Для образца стекла типа I (правая колонка таблицы), используя верхнюю и нижнюю оценки для  $\tau_s$ , полученные из приведённой в работе [87] кинетики  $I_T(t)$ , получим, что  $k_{s,r}/k_{IC}$  лежит в диапазоне от 0.14 до 3.1, при том, что отношение  $\eta$  интегральных квантовых выходов равно 0.22. Таким образом, в континууме КДЦ,

немного отличающихся параметром  $k_{IC}$ , есть такие центры, для которых  $k_{S,r}/k_{IC} < \eta$ . Однако для того, чтобы определить, вызвано это завышенной оценкой  $k_{IC}$  в силу отличия от нуля  $k_{S,nr}$  (безызлучательная релаксация синглета), либо отличием от единицы  $\alpha$  (безызлучательная релаксация триплета), нужно провести дополнительные измерения.

Оценить уровень безызлучательной релаксации триплетного возбуждённого состояния можно, возбуждая триплетную люминесценцию без участия синглетного и интеркомбинационного канала, используя поглощение  $S_0-T_1$ . Полоса поглощения 325 нм, соответствующая этому переходу, наблюдалась в кварц-германатных ВС [96]. Задача, поставленная в этой главе, будет заключаться в изучении безызлучательных каналов релаксации триплетно-возбуждённого состояния ГКДЦ.

В предыдущей главе мы показали, что при превышении определенного уровня мощности УФ возбуждения ( $S_0 \rightarrow S_1$ ), доминирующими оказываются двухфотонные процессы распада КДЦ, сопровождающиеся ионизацией центров, переносом заряда через зону проводимости и захватом его на определенных ловушках. Так, в ГСС при ионизации ГКДЦ образуется дырочный парамагнитный Ge(3) - центр и электронный парамагнитный Ge(1) - центр [22].

Цель данной главы – выделить роль триплетного долгоживущего состояния  $T_1$  в фотохимических преобразованиях ГКДЦ при низких уровнях интенсивности возбуждения, в условиях, когда фотоионизация центров невозможна. Также мы постараемся определить факторы, влияющие на фоточувствительность ГСС в этих условиях.

Как мы уже говорили, фоточувствительность кварцевого и кварцгерманатного стекла востребована в технологиях волоконно-оптических систем для записи решёток показателя преломления. Известно, что существенно повысить фоточувствительность волоконного световода можно, подвергнув его обработке водородом [97]. С другой стороны, волоконный световод является объектом, удобным для фотолюминесцентных исследований: высокая однородность образца вдоль оси волокна (диаметр, концентрация легирующей добавки, температура отжига при вытяжке), способность каналировать триплетную ФЛ ГКДЦ (396 нм), возможность возбуждения ФЛ через боковую поверхность ВС и относительно большая скорость насыщения водородом в силу малого поперечного размера (при стандартном диаметре ВС 125 мкм насыщение при комнатной температуре достигается за две недели). Поэтому исследования, которые будут описаны далее, были проведены на волоконных световодах с сердцевиной из германосиликатного стекла. Будут подробно изучены кинетики триплетной ФЛ в широком диапазоне температур облучения для образцов ГСС с различной концентрацией  $GeO_2$ , а также будет рассмотрено влияние импрегнированного в сетку ГСС

молекулярного водорода на величину  $\tau_T$ , интенсивность триплетной люминесценции и эффективность фотораспада ГКДЦ.

### **3.2 Каналы релаксации возбуждённого триплетного состояния в кварцевых стёклах, легированных германием.**

#### **3.2.1 Образцы и методика эксперимента.**

Для измерений были отобраны следующие образцы германосиликатных волоконных световодов (ВС): одномодовые, с концентрациями  $\text{GeO}_2$  в сердцевине 2,3, 16 и 23 мол.% (диаметр сердцевины – 5-6 мкм), и многомодовые, с концентрацией  $\text{GeO}_2$  11 мол.% и диаметром сердцевины 40 мкм. Все исследованные ВС были вытянуты из заготовок, полученных методом MCVD (краткое описание метода см. в «Списке сокращений»).

Регистрация кинетики триплетной люминесценции осуществлялась следующим образом. Импульсно-периодическое излучение азотного лазера ЛГИ-21 (длина волны 337 нм, длительность импульса 10 нс, частота повтора импульсов 100 Гц) фокусировалось на боковой поверхности ВС (диаметр пятна 120 мкм), предварительно очищенного от полимерной оболочки. Максимальная плотность излучения на световоде составляла 230 мДж/см<sup>2</sup>, максимальная средняя мощность – 23 Вт/см<sup>2</sup>. Облучаемый участок световода закреплялся в кварцевом сосуде Дьюара для жидкого азота на специальном нагревательном устройстве, позволяющем медленно поднимать температуру от 77 до 600 К. Сигнал фотолюминесценции каналировался по световоду длиной 0.5-1 м до фотоэлектронного умножителя ФЭУ-100 и регистрировался с помощью цифрового запоминающего осциллографа С9-8. В корпусе ФЭУ был также помещён светофильтр БС-8, поглощающий УФ излучение с длинами волн, меньшими 360 нм. Величина  $\tau_T$  оценивалась как временной интервал, на котором интенсивность сигнала ФЛ спадала в  $e^2$  раз.

Для измерения температурной зависимости  $I_T(T)$  интенсивности триплетной ФЛ при возбуждении ГКДЦ в синглетную полосу поглощения  $S_0 \rightarrow S_1$  использовалась широкополосная оптическая схема. В качестве источника возбуждения была применена дейтериевая лампа ДДС-30. Излучение лампы фокусировалось, как и в предыдущем случае, на боковой поверхности световода. Канал регистрации и поддержания температуры оставался без изменения, за исключением электронной части регистрирующей аппаратуры – вместо осциллографа был использован синхронный фазочувствительный нановольтметр 232В фирмы

Unipan. Модуляция полезного оптического сигнала на частоте порядка 500 Гц осуществлялась механическим прерывателем в канале возбуждения ФЛ.

Необходимо отметить, что использование оптической схемы без применения монохроматоров позволило избежать ошибок в измерении интенсивности сигнала ФЛ, связанных с температурным изменением формы полосы поглощения. Как показали предварительные измерения на объемных образцах ГСС, при повышении температуры образца происходит уширение полосы синглетного поглощения ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) и смещение ее максимума в длинноволновую область на 3-4 нм при переходе от 290 к 500 К. Было обнаружено также и температурное смещение максимума триплетной ФЛ.

Обработка световодов в атмосфере водорода осуществлялась при комнатной температуре в камере с давлением газа 24 атм. в течение двух недель. Оценка концентрации молекул водорода в сердцевине одномодового световода общим диаметром 125 мкм была проведена в соответствии с результатами [98] для насыщенного состояния и составила  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

### 3.2.2 Экспериментальные результаты и их обсуждение.

#### 3.2.2.1 Влияние концентрации $\text{GeO}_2$ и температуры на характеристики триплетной люминесценции.

На рис. 3.2 представлены температурные зависимости величины  $\tau_T$  для трех ВС с различным содержанием германия. Общим для всех световодов является практически полное отсутствие зависимости от температуры величины  $\tau_T$  в интервале от 90 до 250 К. При дальнейшем повышении температуры наблюдается заметное уменьшение величины  $\tau_T$ , причем, чем выше концентрация германия в световоде, тем значительнее это уменьшение. Так для световода с 23 мол.%  $\text{GeO}_2$  время распада уменьшается со 105 мкс при 90 К до 62 мкс при 580 К,

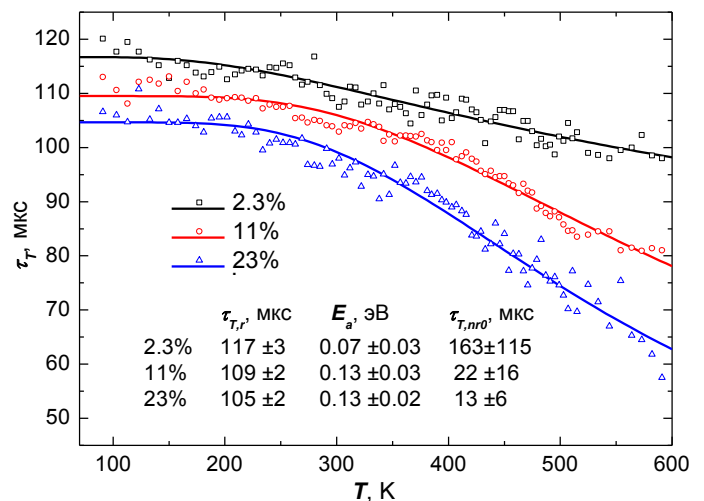


Рис. 3.2 Влияние молярной концентрации  $\text{GeO}_2$  на температурные зависимости времени релаксации триплетного возбужденного состояния.



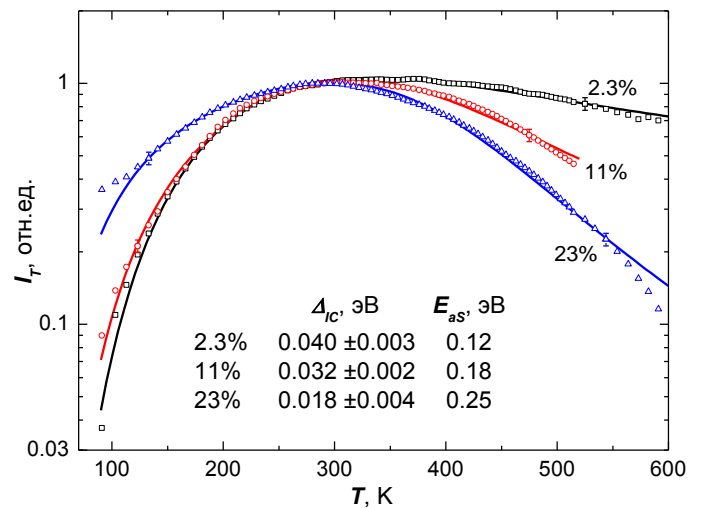
на 40 %, в то время как для образца с 2.3 мол.% GeO<sub>2</sub> характерное время распада в том же температурном диапазоне уменьшилось со 120 до 99 мкс, т.е. на 18 %.

Влияние концентрации германия на величину  $\tau_T$  при низкой температуре сказывается в существенно меньшей степени: 120 мкс для ВС с 2.3 мол.% GeO<sub>2</sub> и 107 мкс для ВС с концентрацией 23 мол.% GeO<sub>2</sub>.

В результате аппроксимации экспериментальных значений соотношением (3.11) без члена с  $\tau_{T,nr1}$ , были получены энергии активации  $E_a$  для трёх молярных концентраций GeO<sub>2</sub>. На **рис. 3.2** проведены сплошные кривые и приведены параметры  $E_a$ ,  $\tau_{T,r}$  и  $\tau_{T,nr0}$ . Видно, что с ростом концентрации германия энергия активации безызлучательного канала релаксации также увеличивается, при этом константа скорости безызлучательной релаксации (величина, обратная  $\tau_{T,nr0}$ ) также заметно возрастает.

Для тех же световодов были получены температурные зависимости интенсивности триплетной люминесценции  $I_T$ . На **рис. 3.3** представлены зависимости  $I_T(T)$ , измеренные в том же самом диапазоне температур (90÷600) К, при возбуждении в синглетную полосу поглощения. В этом случае возбуждения ФЛ по схеме  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1$ , все кривые имеют максимум в области 300 К, причем отношение  $I_T(290 \text{ К}) / I_T(90 \text{ К})$  близко к 10 для ВС с малой концентрацией GeO<sub>2</sub> и снижается до 3 для ВС с концентрацией 23 мол.% GeO<sub>2</sub>. Для высоких температур соотношение обратное, величина  $I_T(290 \text{ К}) / I_T(580 \text{ К})$  максимальна для ВС наибольшей концентрацией GeO<sub>2</sub>. В рамках трёхуровневой модели, рассмотренной в гл.3, это связано с ростом вероятности  $k_{IC}$  интеркомбинационного перехода системы из возбужденного состояния  $S_1$  в состояние  $T_1$  (**рис. 3.1**).

Из полученных экспериментальных зависимостей «разгорания» триплетной ФЛ при увеличении температуры от 90 до 300 К можно оценить величину барьера  $\Delta_{IC}$ . Согласно схеме, представленной на **рис. 3.1** и соотношению (3.13), распад возбужденного состояния  $S_1$  проходит по трём каналам: с вероятностью  $k_{S,r}=1/\tau_{S,r}$  идет температурно-независимый излучательный



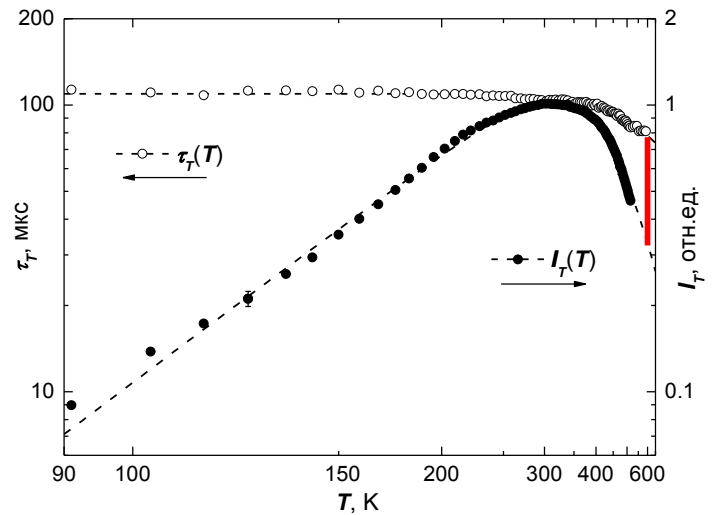
**Рис. 3.3** Температурные зависимости интенсивности триплетной ФЛ в световодах с различной молярной концентрацией GeO<sub>2</sub>.

процесс  $S_1 \rightarrow S_0$ , с вероятностью  $k_{IC}$  происходит конверсия  $S_1 \rightarrow T_1$ , с вероятностью  $k_{S,nr}$  идёт безызлучательная релаксация  $S_1 \rightarrow S_0$ . Процесс «разгорания» триплетной ФЛ при повышении температуры обусловлен температурной зависимостью  $k_{IC}(T)$  (3.10). Если анализировать  $I_T(T)$ , используя (3.13) и экспериментально полученную зависимость  $\tau_T$  (рис. 3.2), можно аппроксимировать пары экспериментальных точек  $\{I_T(T), \tau_T(T)\}$  функцией

$$\frac{I_T(T)}{\tau_T(T)} \sim \frac{1}{1 + \frac{\tau_{IC}}{\tau_{S,nr}} e^{\frac{\Delta_{IC} - E_{a,s}}{kT}} + \frac{\tau_{IC}}{\tau_{S,r}} e^{\frac{\Delta_{IC}}{kT}}} \quad (3.14)$$

Согласно результатам измерений  $\tau_T(T)$  (рис. 3.2), для низкотемпературного участка (90÷250) К  $\tau_T(T) = \text{const}$ . Кроме того, как было сказано выше (см. стр. 60), по данным исследований трёх независимых коллективов, в этом температурном диапазоне  $k_{S,nr}(T) = 0$ , и, следовательно, рост интенсивности триплетной ФЛ с повышением температуры в диапазоне (90÷250) К обусловлен, в основном, активационной температурной зависимостью вероятности интеркомбинационной конверсии (3.10). На рис. 3.4 изображена зависимость  $I_T(T)$  в координатах  $\log(I_T) = f(1/T)$  для образца с содержанием  $\text{GeO}_2$  11 мол.%. В том же масштабе изображена соответствующая зависимость  $\tau_T(T)$ . Видно, что в диапазоне температур (110÷250) К интенсивность триплетной ФЛ на диаграмме Аррениуса практически линейна. Считая, что в этом диапазоне можно пренебречь безызлучательной релаксацией синглетного возбуждённого состояния ( $\Delta_{IC} \ll E_{a,s}$ ), а также пренебрегая единицей в знаменателе (3.14), получим

$$I_T(T) \sim e^{-\frac{\Delta_{IC}}{kT}}, \quad (3.15)$$



**Рис. 3.4** Диаграмма Аррениуса для интенсивности триплетной ФЛ  $I_T(T)$  в световоде с концентрацией  $\text{GeO}_2$  11 мол.%. Для сравнения показаны точки  $\tau_T(T)$  с соблюдением логарифмического масштаба по оси ординат.

поэтому для вычисления  $\Delta_{IC}$  достаточно выбрать две точки на линейном участке диаграммы Аррениуса, что и было сделано в [99].

В данной работе была выполнена аппроксимация пар точек  $\{I_T(T), \tau_T(T)\}$  по закону (3.14) на температурном участке (110÷400) К. Сплошные кривые на **рис. 3.3** соответствуют проведённой аппроксимации.

При  $T < 110$  К интенсивность триплетной ФЛ оказывается больше, чем предсказывает наша упрощённая модель (**рис. 3.3, рис. 3.4**). Это может быть связано с эффектом, описанным в [87]: в силу конформационной разупорядоченности для ГКДЦ в кварцевом стекле, активация интеркомбинационного канала может быть описана модифицированной функцией Аррениуса с заменой физической температуры на некоторую эффективную температуру. Свойства модифицированной функции Аррениуса таковы, что при температуре абсолютного нуля она не обращается в ноль (подробнее см. [87]).

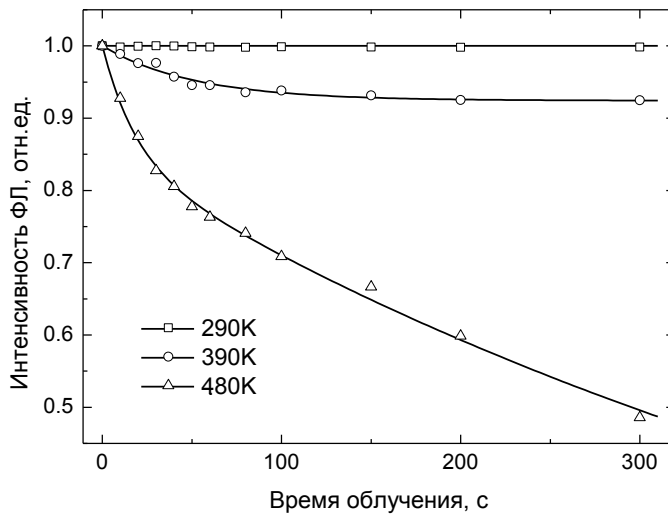
При температурах более 350 К мы видим, что падение интенсивности триплетной ФЛ обусловлено не только активацией тушения триплетного уровня  $T_1$ , но и, по-видимому, активацией синглетной безызлучательной релаксации. На **рис. 3.4** зависимости  $I_T(T)$  и  $\tau_T(T)$  для одного из образцов изображены в одинаковом логарифмическом масштабе. Видно, что на интервале (350÷600) К с ростом температуры  $I_T(T)$  спадает быстрее, чем  $\tau_T(T)$ . Это наблюдение было сделано для всех образцов, причём с увеличением концентрации германия увеличивается и относительный разрыв между спадом  $I_T(T)$  и  $\tau_T(T)$ . Для образца 11 мол.%  $\text{GeO}_2$  этот разрыв схематически обозначен на **рис. 3.4** красным вертикальным отрезком. При температуре 600 К величина разрыва составляет 23, 58 и 82% для образцов с концентрацией германия 2.3, 11 и 23 мол.% соответственно.. В результате аппроксимации экспериментальных точек функцией (3.14) были получены приблизительные значения энергии активации безызлучательной релаксации возбуждённого синглетного состояния  $E_{as}$  от 0.12 до 0.25 эВ (см. легенду на **рис. 3.3**).

**Таблица 3.2** (стр. 75) содержит значения  $\Delta_{IC}$ , полученные путем обработки экспериментальных кривых на низкотемпературном участке (**рис. 3.3**). Необходимо отметить, что процесс передачи возбуждения из состояния  $S_1$  на уровень  $T_1$  может быть и более сложным [100] и, возможно, включает в себя передачу возбуждения сначала на промежуточный триплетный уровень  $T_2$ . Однако вероятность перехода из  $T_2$  в  $T_1$  согласно выводам [100] должна быть значительно выше  $1/\tau_{T,r}$  и поэтому в рамках нашей модели может не учитываться.

Спад интенсивности триплетной ФЛ при переходе к температурам выше 290К для всех исследованных ВС сильно зависит от содержания в них германия. В основе этого эффекта лежит процесс тушения люминесценции, связанный с появлением дополнительного канала

распада возбужденного состояния  $T_1$ . Прежде всего, в стеклах с большой концентрацией германия с повышением температуры образца может увеличиваться вероятность процесса, связанного с миграцией возбуждения по однотипным ГКДЦ с последующей безызлучательной релаксацией на каких-либо других примесных центрах. Подобные механизмы дезактивации возбужденных состояний рассматривались, например, для трёхзарядных ионов редких земель в фосфатных стеклах [101], где в качестве центров тушения выступали гидроксильные группы ОН.

Наиболее вероятным каналом тушения люминесценции является процесс фотоиндуцированной одноквантовой реакции, в результате которой происходит распад ГКДЦ



**Рис. 3.5** Зависимость интенсивности триплетной ФЛ в световоде с 23 мол.%  $GeO_2$  от дозы лазерного облучения ( $\lambda=337$  нм,  $f=100$  Гц) при фиксированных температурах облучения: 290 К, 390 К и 480 К.

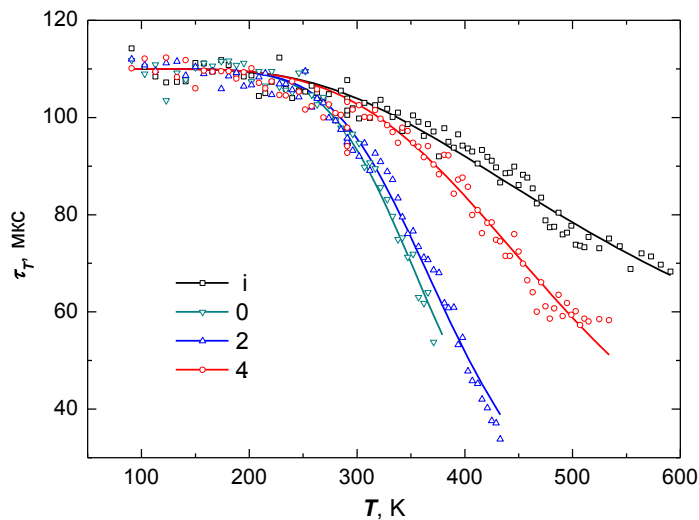
[95, 102, 103]. Как показали предварительные измерения на образцах ГСС с различной концентрацией германия, вероятность однофотонного распада ГКДЦ возрастает с повышением концентрации германия. Далее, для подтверждения гипотезы существования фотохимического канала тушения триплетной ФЛ был проведён следующий эксперимент: при определенных фиксированных температурах были измерены зависимости распада ГКДЦ от дозы лазерного облучения для ВС с концентрацией 23 мол.%  $GeO_2$ . Распад ГКДЦ фиксировался по падению сигнала  $I_T$ .

Как видно из **рис. 3.5**, облучение при комнатной температуре (290 К) не дало сколько-нибудь заметного распада ГКДЦ. При повышении температуры облучения (390 К) эффект становится заметным, и при дальнейшем увеличении температуры (480 К) можно видеть существенное увеличение и скорости убыли ГКДЦ, и доли ГКДЦ, распавшихся за время эксперимента. 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.

Схожий характер температурной активации распада ГКДЦ позволяет предположить, что сокращение времени  $\tau_T$  распада триплетного возбужденного состояния при высоких температурах облучения связано с фотореакцией из триплетного возбужденного состояния.

### 3.2.2.2 Влияние молекулярного водорода.

Так как присутствие молекулярного водорода в германосиликатном стекле сильно влияет на его фоточувствительность [97], ожидаемым результатом было увидеть влияние молекулярного водорода на температурные зависимости времени распада возбужденного состояния  $T_1$ . Волоконный световод с содержанием 16 мол.%  $GeO_2$  в сердцевине был насыщен водородом при давлении 24 атм. После насыщения водородом световод был извлечён из водородной камеры. При нормальных атмосферных условиях водород выходит из ВС в течение нескольких дней, таким образом была использована возможность проводить измерения на одном и том же образце с разной концентрацией водорода. Измерения проводились каждый



**Рис. 3.6** Изменение температурной зависимости характерного времени высвечивания триплетной ФЛ в световоде с 16 мол.%  $GeO_2$  от концентрации молекулярного водорода в его сердцевине:

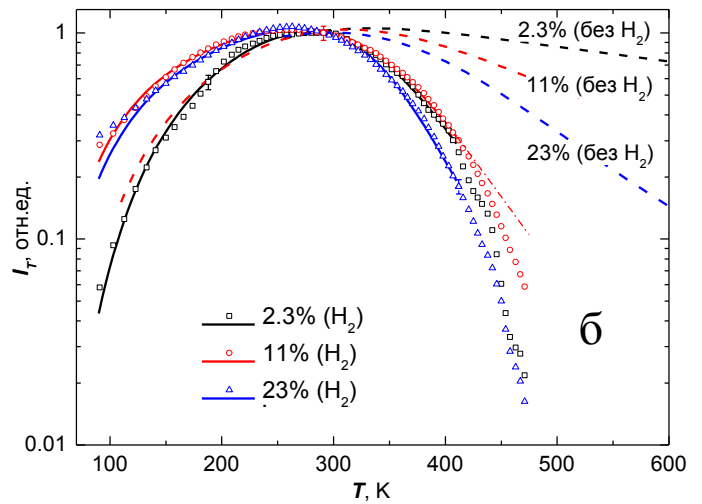
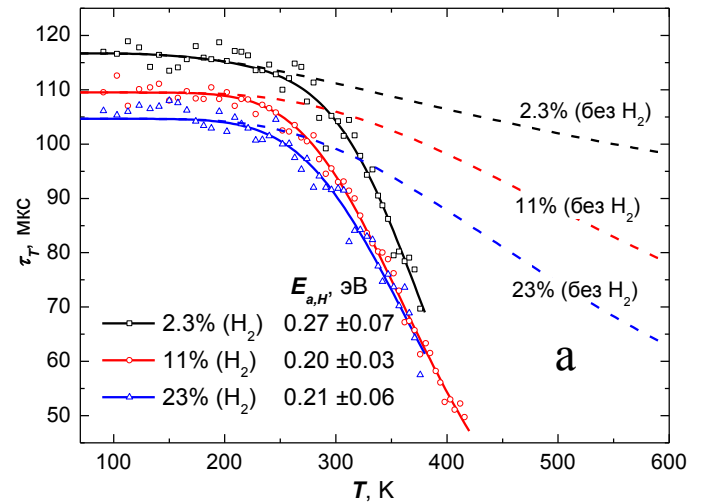
**1** - исходный образец (без водорода); **0** - образец сразу после насыщения водородом; **2** - через два дня после насыщения и **4** - через четыре дня после насыщения водородом.

день в течение недели. На **рис. 3.6** представлены некоторые кривые для измеренных экспериментально температурных зависимостей величины  $\tau_T$ , в насыщенном водородом ВС. Как видно из рисунка, по мере выхода водорода из сердцевины световода, то есть с уменьшением концентрации молекул  $H_2$  в сетке стекла, наблюдается существенное изменение наклона зависимостей  $\tau_T(T)$  при  $T > 300$  К. Так, для кривой (**1**), снятой через 3 часа после прекращения водородной обработки, уже при  $T = 370$  К величина  $\tau_T$  уменьшается почти в 2 раза, до 60 мкс. В то же время, для безводородного образца (**4**) при этой же температуре  $\tau_T$  уменьшается всего на 9 %. По мере выхода

водорода из ВС кривые  $\tau_T(T)$  по своему характеру становятся похожи на кривую для безводородного образца. Аналогичное влияние оказывает присутствие молекулярного водорода на величину  $\tau_T(T)$  в ВС с другими концентрациями германия.

Одним из возможных вариантов объяснения, вызванного присутствием водорода сокращения времени  $\tau_T$  и изменения величины  $I_T$ , могла бы быть передача возбуждения от ГКДЦ молекулам водорода. В области спектра, соответствующей фотолуминесцентным полосам ГКДЦ (295 и 395 нм), для молекулярного водорода не существует заметных полос поглощения. Было показано, что основная колебательная полоса  $H_2$  в сетке  $\alpha\text{-SiO}_2$  имеет длину волны 2.42 мкм [98]. Предполагаемая излучательная дезактивация состояния  $T_1$  должна была бы происходить в результате, по крайней мере, трехфотонного процесса, что кажется весьма маловероятным.

Укорочение времени распада возбуждённого состояния  $T_1$  в насыщенных водородом ВС должно проявиться и в зависимостях интенсивности  $I_T(T)$ , особенно для температур выше 250 К. На **рис. 3.7** сплошными линиями показаны зависимости  $\tau_T(T)$  и  $I_T(T)$  для насыщенных водородом образцов. Для удобства сравнения с безводородными образцами некоторые кривые с рисунков **рис. 3.2** и **рис. 3.3** частично перенесены на **рис. 3.7** и изображены пунктирными линиями. Действительно, сравнение кривых  $\tau_T(T)$  и  $I_T(T)$  водородсодержащих и безводородных образцов показывает,



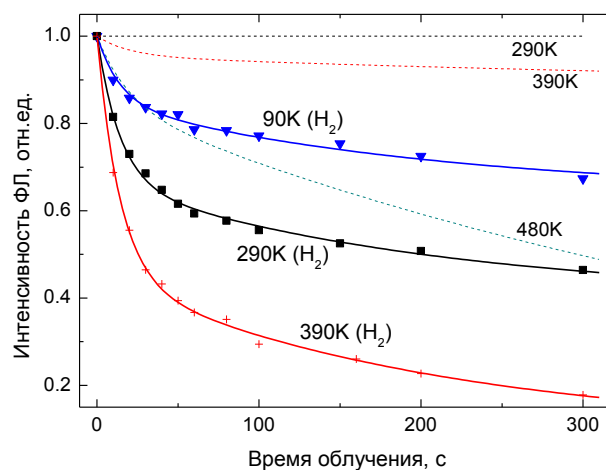
**Рис. 3.7** Температурные зависимости времени релаксации (а) и интенсивности (б) триплетной ФЛ в световодах, насыщенных молекулярным водородом. Пунктирными линиями изображены зависимости для образцов без водорода.

что для всех концентраций германия присутствие в стекле молекулярного водорода приводит к более резкому спаду кривых с ростом температуры. Причем максимальное влияние водорода проявляется в световоде с наименьшей концентрацией  $\text{GeO}_2$ , в результате чего высокотемпературные крылья кривых для всех образцов с водородом на **рис. 3.7** оказываются близки друг к другу. Этот факт говорит о том, что наличие молекул водорода в концентрации  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (для стеклообразного  $\text{SiO}_2$  это 0.2 мол.%) практически полностью определяет температурное поведение интенсивности триплетной ФЛ для ГКДЦ вне зависимости от концентрации германия.

Полученные результаты для водородсодержащих ВС могут быть объяснены участием молекул  $\text{H}_2$  в фотохимических реакциях ГКДЦ из возбужденного состояния  $T_1$ , причем эффективность таких реакций как раз должна возрастать по мере повышения температуры облучаемого образца.

Прямым подтверждением протекания реакций с водородом является увеличение эффективности распада ГКДЦ в водородсодержащих образцах по отношению к исходным. Для всех исследованных образцов с водородом были получены зависимости интенсивности триплетной ФЛ от дозы лазерного облучения. На **рис. 3.8** изображены кривые фотораспада насыщенного водородом образца при трёх температурах. Для удобства сравнения с безводородным образцом кривые с **рис. 3.5** перенесены на этот рисунок в виде пунктирных линий. Мы уже отметили тот факт, что в безводородных ГСС при комнатной температуре распад ГКДЦ не происходит, и только при  $T > 300 \text{ К}$  наблюдается заметный рост эффективности процесса распада. В то же время из **рис. 3.8** видно, что для водородсодержащих образцов фотораспад ГКДЦ идет уже при температурах, близких к азотным.

При рассмотрении аналогичных процессов в чистых кварцевых стеклах, насыщенных водородом, фоторазрушения КДЦ при низких температурах не наблюдалось [104]. В работе [104] это



**Рис. 3.8** Зависимость интенсивности триплетной ФЛ в световоде с 23 мол.%  $\text{GeO}_2$  после насыщения водородом от дозы лазерного облучения ( $\lambda=337 \text{ нм}$ ,  $f=100 \text{ Гц}$ ) при температурах облучения: 90 К, 290 К и 390 К. Пунктирными линиями обозначены зависимости для безводородного образца.

объяснялось тем, что при азотных температурах диффузия молекулярного  $H_2$  в сетке аморфного  $SiO_2$  оказывается «замороженной», и при достаточно малых концентрациях кремниевых КДЦ ( $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , для кварцевого стекла это 0.38 ppm) в их ближайшем окружении  $r < 10^{-8} \text{ см}$  на момент фотовозбуждения отсутствуют молекулы  $H_2$ . Кроме того, при возбуждении в состояние  $S_1$ , которое осуществлялось в [104], интеркомбинационный переход системы из состояния  $S_1$  в  $T_1$  при 80 К, судя по приведённому в работе соотношению полос на спекте ФЛ  $I_S$  и  $I_T$ , практически запрещен. Эти два фактора исключают возможность какого-либо участия молекулярного  $H_2$  в фотохимических реакциях кремниевых КДЦ при азотной температуре.

В стеклах с ГКДЦ, исследуемых в данной работе, реализуется несколько иная ситуация. Концентрация ГКДЦ в ГСС с большим содержанием германия по нашим оценкам достигает  $10^{19}$ - $10^{20} \text{ см}^{-3}$ . При концентрации водорода  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (одна молекула водорода на один-два ГКДЦ) вероятность того, что даже неподвижная молекула  $H_2$  окажется в ближайшем окружении триплетно-возбужденного ГКДЦ, велика. Кроме того, при низких температурах вероятность безызлучательной релаксации триплетно-возбуждённого состояния мала (см. **рис. 3.2**), поэтому, по крайней мере, в пределах нескольких центров, можно допустить межцентровую миграцию триплетного возбуждения. Вполне понятно, что присутствие водорода в непосредственной близости от возбужденного центра сказывается на эффективности его распада.

### **3.2.2.3 Оценка энергии активации фотораспада ГКДЦ в присутствии молекулярного водорода.**

Оценка энергии активации процесса фотораспада ГКДЦ проводилась путем анализа экспериментальных зависимостей  $\tau_T(T)$  и  $I_T(T)$  для исходных и водородсодержащих световодов.

Для зависимостей  $\tau_T(T)$  проводилась групповая аппроксимация пар водородсодержащий - безводородный образец по формуле (3.11) с тремя членами в знаменателе для водородсодержащего образца и двумя – для безводородного. Общими подбираемыми параметрами для пар были  $\tau_{T,r}$ ,  $\tau_{T,nr0}$ ,  $E_{a0}$ . Энергия активации  $E_{a1}$  согласно такой модели соответствует энергии активации фотохимической реакции с водородом. Результаты анализа представлены в **таблице 3.2**, колонка  $E_a^r$ .

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. 3.8**). Скорость распада центров будет пропорциональна числу триплетно-возбуждённых ГКДЦ  $N_{T1}$  и вероятности релаксации



через фотохимический канал. Предположим, что в безводородном образце есть такой канал, обозначим соответствующую ему вероятность  $k_a$ . В образце с водородом к имеющемуся уже каналу добавится канал с участием водорода, обозначим соответствующую ему вероятность  $k_{a,H}$ . Отметим, что на схеме энергетических состояний и переходов для ГКДЦ (рис. 3.1 на с.56) сумма  $k_a+k_{a,H}$  соответствует вероятности  $k_{T,nr1}$ . Запишем систему уравнений для уровней ГКДЦ при возбуждении в триплетную полосу поглощения:

$$\begin{cases} \frac{\partial N}{\partial t} = N_{T1}(k_a + k_{a,H}) \\ \frac{\partial N_{T1}}{\partial t} = N_{S0} \frac{I_{exc} \sigma_T}{h\nu_{exc}} - N_{T1}(k_{T,r} + k_{T,nr0} + k_a + k_{a,H}) \\ \frac{\partial N_{S0}}{\partial t} = N_{T1}(k_{T,r} + k_{T,nr0}) - N_{S0} \frac{I_{exc} \sigma_T}{h\nu_{exc}} \\ N + N_{S0} + N_{T1} = \text{const} \end{cases} \quad (3.16)$$

Здесь  $N$  – объёмная плотность распавшихся ГКДЦ,  $N_{S0}$  и  $N_{T1}$  – плотность состояний на основном и триплетно-возбуждённом энергетических уровнях,  $\sigma_T$  - сечение триплетного поглощения ГКДЦ на длине волны возбуждения,  $h\nu_{exc}$  и  $I_{exc}$  – энергия кванта возбуждающего излучения и его интенсивность. Для безводородного образца  $k_{a,H}=0$ .

При импульсном лазерном возбуждении, когда переход в возбуждённое состояние происходит быстро по сравнению с любым из времён релаксации, но плотность энергии лазерного импульса всё же не так высока, чтобы перевести все центры из основного состояния в возбуждённое (на практике в этом легко убедиться экспериментально), количество возбуждённых центров сразу после лазерного импульса будет определяться числом центров до импульса и плотностью энергии возбуждающего излучения  $\Phi_{exc}$ . Пусть лазерный импульс имеет длительность  $\tau_{UV}$ , и пусть время  $t=0$  соответствует моменту выключения канала возбуждения.

$$N_{T1}(0) = N_{S0}(-\tau_{UV}) \frac{\Phi_{exc} \sigma_T}{h\nu_{exc}} \quad (3.17)$$

При  $t=0$  в (3.16) будем иметь  $I_{exc}=0$ , что даст для  $N_{T1}$  решение:

$$N_{T1}(t) = N_{S0}(-\tau_{UV}) \frac{\Phi_{exc} \sigma_T}{h\nu_{exc}} e^{-\frac{t}{\tau_T}} \quad ; \quad \tau_T = \frac{1}{k_{T,r} + k_{T,nr0} + k_a + k_{a,H}} \quad (3.18)$$

Так как моментальное значение интенсивности триплетной ФЛ пропорционально  $N_T \cdot k_{T,r}$ , амплитуда наблюдаемого на экране осциллографа сигнала триплетной ФЛ не зависит от  $k_{T,nr0}$ ,  $k_a$ ,  $k_{a,H}$ , а значит и от температуры, и определяется лишь числом ещё не разрушенных ГКДЦ.

Из первого уравнения (3.16) получим число распавшихся центров и число распавшихся за один лазерный импульс центров  $dN$ :

$$N(t) = N_{S0}(-\tau_{UV}) \frac{\Phi_{exc} \sigma_T}{h\nu_{exc}} (k_a + k_{a,H}) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_T}}, \quad dN = N_{S0}(-\tau_{UV}) \frac{\tau_T \Phi_{exc} \sigma_T}{h\nu_{exc}} (k_a + k_{a,H}) \quad (3.19)$$

Если лазерные импульсы следуют периодически с интервалом, значительно превышающим  $\tau_T$ , мы имеем возможность рассматривать систему в моменты, предшествующие лазерному импульсу, когда  $N_T=0$  и  $N+N_{S0}=\text{const}$ , что следует из четвёртого уравнения (3.16). Для этих моментов времени  $dN=-dN_{S0}$  и

$$dN_{S0} = -N_{S0} \frac{\tau_T \sigma_T}{h\nu_{exc}} (k_a + k_{a,H}) \cdot dD, \quad dD = \Phi_{exc} \quad (3.20)$$

Мы пришли к уравнению, описывающему распад ГКДЦ под действием дозы облучения  $D$ . Амплитуда импульсов триплетной ФЛ на экране осциллографа, как мы уже говорили, пропорциональна числу ГКДЦ ( $N_{S0}$  в момент перед лазерным импульсом). Тогда, предполагая, что  $\sigma_T$  не зависит от температуры и объединяя все температурно-независимые величины, получим для амплитуды импульсов  $I_T^P$  следующее выражение:

$$dI_T^P = -\alpha \cdot I_T^P \tau_T (k_a + k_{a,H}) dD \quad (3.21)$$

Зависимость  $I_T^P$  от дозы будет, очевидно, экспоненциальной. В случае, когда для некоторого диапазона температур  $k_{T,r} + k_{T,nr0} \gg k_a + k_{a,H}$ , либо, что то же самое, характерное время высвечивания триплетной ФЛ для водородсодержащего и безводородного образцов в некотором диапазоне температур отличаются не сильно, можно воспользоваться в этом диапазоне температур отношением пар экспериментальных точек  $I_T(D)$  без водорода и с водородом, и получим соотношение:

$$\frac{I_T^P}{I_{T,H}^P} = e^{\alpha \tau_T k_{a,H} D} \quad (3.22)$$

Полагая, что  $k_{a,H}$  претерпевает температурную активацию, можно грубо оценить энергию активации по двум температурным точкам выбранного диапазона. Такая оценка была проведена для двух температур: 290 и 390 К (см. табл.3.2, величина  $E_a^R$ ):

$$E_a^R = \left( \ln \left( \ln \frac{I_{390}^P}{I_{390,H}^P} \right) - \ln \left( \ln \frac{I_{290}^P}{I_{290,H}^P} \right) \right) \cdot k \Delta T, \quad (3.23)$$

где  $k\Delta T$  – разность температур (100 К), выраженная в энергетических единицах.

Анализ всех результатов, представленных в **таблице 3.2**, указывает на существование концентрационной зависимости величины  $\Delta_{IC}$ : с ростом концентрации германия в световоде величина барьера  $\Delta_{IC}$  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  $E_a^\tau$ . 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.

**Таблица 3.2** Величина барьера интеркомбинационной конверсии ГКДЦ  $\Delta_{IC}$  и энергия активации фотохимической реакции ГКДЦ с водородом  $E_a$ , рассчитанная двумя способами.

$C(\text{GeO}_2)$ , мол. %	$\Delta_{IC}$ , мэВ	$E_a^\tau$ , мэВ	$E_a^R$ , мэВ
2.3	$40 \pm 3$	$270 \pm 70$	3
11	$32 \pm 2$	$200 \pm 30$	5
23	$18 \pm 4$	$210 \pm 60$	5

### 3.3 Выводы к главе 3.

Экспериментально исследованно влияние основных факторов (температура облучаемого образца, концентрация германия и присутствие молекул  $H_2$  в сетке ГСС) на величину характерного времени релаксации  $\tau_T$  возбужденного состояния  $T_1$ , интенсивность сигнала триплетной ФЛ ГКДЦ ( $I_T$ ) и скорость распада ГКДЦ под действием импульсного лазерного излучения с длиной волны 337 нм. На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. В световодах с разной концентрацией германия в сердцевине сокращение характерного времени релаксации  $\tau_T$  и интенсивности триплетной ФЛ при повышении температуры от 300 до 600 К объясняется в рамках механизма термостимулирования одноквантовых фотохимических реакций ГКДЦ из триплетного возбужденного состояния  $T_1$ . Чем выше концентрация германия, тем значительнее это сокращение: для концентраций германия 2.3, 11 и 23 молярных процента сокращение  $\tau_T$  при повышении температуры от 300 до 600 К составляет соответственно 12, 26 и 37 %.
2. Из экспериментальных данных по увеличению интенсивности триплетной ФЛ при повышении температуры от 77 до 300 К проведена оценка величины барьера интеркомбинационной конверсии  $\Delta_{IC}$ . Установлено, что с ростом концентрации германия в германосиликатном стекле величина барьера  $\Delta_{IC}$  понижается: для концентраций германия 2.3, 11 и 23 молярных процента она составляет 40, 32 и 18 мэВ соответственно.
3. При температурах выше 400 К становится заметным канал синглетной безызлучательной релаксации. Уровень синглетной безызлучательной релаксации тем больше, чем больше концентрация германия. При температуре 600 К доля синглетной безызлучательной релаксации составляет 23, 58 и 82% для образцов с концентрацией германия 2.3, 11 и 23 молярных процента соответственно.
4. Присутствие молекул водорода в сетке ГСС также приводит к дополнительному сокращению времени  $\tau_T$  при повышении температуры образца. Это происходит в результате фотохимической реакции молекул водорода с триплетно-возбужденным ГКДЦ. Происходит необратимое разрушение ГКДЦ. Молекулы водорода взаимодействуют с электронно-возбужденными ГКДЦ уже при 90 К.
5. Наличие молекул водорода в концентрации  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (для стеклообразного  $SiO_2$  это 0.2 мол.%) практически полностью определяет температурное поведение интенсивности триплетной ФЛ для ГКДЦ вне зависимости от концентрации германия.

## 4 Кислородно-дефицитные центры наночастиц кремния

### 4.1 Наночастицы кремния. Размерно-квантовые эффекты. Роль кислородно-дефицитных центров.

#### 4.1.1 Понятие размерно-квантового эффекта.

При достаточно малых размерах полупроводниковых и металлических частиц электроны проводимости в них могут иметь лишь дискретные значения энергии. Особенности электронно-волновых свойств, вызванные приближением размера твердотельных частиц к нанометровым подробно изложены в [105, 106]. Физическая суть данного явления заключается в том, что электрон, представленный в твёрдом теле волновой функцией, может беспрепятственно распространяться лишь в тех направлениях, в которых размер твёрдого тела существенно больше длины волны электрона. Если же вдоль некоторого направления размер ограничен, то в такой структуре возможно распространение волн только с длиной волны (и энергией), кратной геометрическим размерам. Соответствующие этим волновым функциям электроны получают дополнительное квантование энергетических уровней.

При попадании электрона в одном из пространственных направлений в глубокую потенциальную яму шириной  $L$ , согласно принципу неопределённости, его импульс должен возрасти на величину  $\frac{h}{L}$ , и соответственно, минимальная возможная энергия электрона

увеличится на  $\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{эфф} L^2}$ , где  $m_{эфф}$  – эффективная масса электрона в кристалле, определяемая как

$$m_{эфф} = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2} ; \quad h = \frac{\hbar}{2\pi} - \text{постоянная Планка, } E \text{ и } k - \text{энергия и волновое число электрона.}$$

Дополнительное квантование энергетических уровней электронов и изменение минимальной энергии находящихся в ловушках электронов приводят к тому, что свойства таких ограниченных размерами структур отличаются от свойств объёмного материала. Причину такого изменения свойств материалов называют размерным квантованием, а свойства, приобретённые в силу размерного квантования – размерно-квантовыми свойствами, или размерно-квантовыми эффектами.

#### 4.1.2 Наночастицы прямозонных и непрямозонных полупроводников.

Важной характеристикой, не только для наночастиц полупроводников, но и для самих полупроводников, является их реакция на фотонное облучение. В полупроводнике, свободном

от примесей, все состояния валентной зоны заполнены, все состояния зоны проводимости свободны, и переходы возможны лишь из валентной зоны в зону проводимости. Фотон с энергией, меньшей чем ширина запрещённой зоны  $E_g$ , не вызывает переходов между электронными состояниями полупроводника, и полупроводник прозрачен для такого фотона.

Дополнительные ограничения на взаимодействие электромагнитного излучения с полупроводником накладываются правилами отбора. В частности, в силу закона сохранения импульса, разрешены электронные переходы, в которых импульс электрона не меняется. Полупроводники, зонная структура которых имеет такую конфигурацию, где электрон, находящийся вблизи дна зоны проводимости, имеет тот же импульс, что и электрон, находящийся вблизи потолка валентной зоны, называются прямозонными. Переход электрона между зонами в прямозонном полупроводнике разрешён правилами отбора (такой переход также называют вертикальным), такие полупроводники начинают сильно поглощать свет, как только энергия светового кванта становится больше  $E_g$ , возникает фотопроводимость и испускание фотонов при обратном переходе (рекомбинации электронно-дырочных пар). К таким полупроводникам относятся все соединения  $A^{III}B^V$ , например, арсенид галлия и нитрид галлия, а также селенид цинка, селенид магния, сульфид цинка.

В случае, когда электрон, находящийся вблизи дна зоны проводимости, имеет импульс, отличающийся от импульса электрона, находящегося вблизи потолка валентной зоны, переход электрона между зонами возможен только при условии компенсации различия импульсов. Полупроводники с такой зонной конфигурацией называют непрямозонными. К непрямозонным полупроводникам относятся кремний, германий, фосфид галлия. Компенсация различия импульсов при переходах электрона между зонами в таких полупроводниках возможна в случае, когда в процессе кроме фотона и электрона участвует третья частица, например, фонон. Такие переходы принято называть непрямыми. Коэффициент поглощения для электромагнитного излучения с энергией кванта, большей ширины запрещённой зоны, в непрямозонных полупроводниках существенно меньше, чем в прямозонных. Кроме того, он сильно зависит от температуры.

Наночастицы прямозонных полупроводников благодаря эффекту размерного квантования могут обладать ФЛ в различных областях спектра благодаря зависимости  $E_g$  от их размера. Квантовый выход такой ФЛ весьма высок в силу того, что действуют вертикальные переходы между зоной проводимости и валентной зоной.

В наночастицах и наноструктурах непрямозонных полупроводников помимо увеличения энергии  $E_g$ , в силу действия соотношения неопределённостей Гейзенберга, закон сохранения импульса при не прямых переходах перестаёт быть строгим. Кроме того, в кремнии при

условиях ограничения размера, разность импульсов электрона вблизи минимума зоны проводимости и вблизи максимума валентной зоны сокращается. Сокращение размера наночастиц, таким образом, помимо смещения спектров ФЛ в видимую область, увеличивают также и вероятность непрямых оптических переходов.

#### **4.1.3 Наночастицы кремния как люминесцентный материал.**

Сложность трактовки природы люминесцирующих центров в нчSi связана в первую очередь с тем, что в одном и том же диапазоне излучения в разных ситуациях может возникать люминесценция, связанная с разными механизмами и центрами свечения. В принципе, все виды ФЛ для нчSi можно условно разделить на несколько типов по способу локализации самих люминесцирующих центров.

Это, во-первых, люминесценция, длина волны которой зависит от размеров ядра, связанная с рекомбинацией электронов и дырок (экситонов) в кремниевом ядре. Так как кремний – непрямозонный полупроводник, возможны два сценария рекомбинации: рекомбинация «горячего» экситона (экситона с энергией, существенно превышающей эффективную ширину запрещённой зоны), либо остывание экситона и рекомбинация «холодного» экситона. Остывание экситона происходит довольно быстро, за время до 100 пс, поэтому рекомбинация горячего экситона хоть и разрешена правилами отбора, является маловероятным каналом релаксации. Рекомбинация «холодного» экситона запрещена правилами отбора, но так как все экситоны весьма быстро (за 100 пс) превращаются из «горячих» в «холодные», излучательная рекомбинация холодных экситонов представляется наиболее вероятным каналом излучательной релаксации для наночастиц кремния.

Во-вторых, люминесценция может быть связана или инициирована примесями, захваченными на поверхности ядра наночастицы. Учитывая, что наиболее вероятный механизм «остывания» экситона связан с передачей его энергии локализованным на поверхности ядра связям Si-O и обратно, в литературе (см. обзор [107]) активно обсуждается возможность люминесценции через излучательную рекомбинацию экситона, автолокализованного на поверхности ядра наночастицы. В принципе, можно ожидать, что подсоединяя к поверхности кремниевое ядра определенные другие атомы или группы, можно некоторым образом управлять полосой ФЛ от нчSi.

В-третьих, ФЛ в нчSi может быть связана с образованием люминесцирующих центров внутри оксидной оболочки частицы. Кремниевое ядро наночастицы при окислении на воздухе (или при отжиге на воздухе в процессе изготовления) частично превращается в аморфный диоксид кремния. Диоксид кремния, как было отмечено в предыдущих главах, является

широкозонным диэлектриком и потенциально может содержать все дефекты чистых кварцевых стёкол (см. главу 1): КДЦ, НАК,  $E'$ -центры и др.

#### 4.1.4 Излучательная рекомбинация экситонов. S-полоса спектра ФЛ.

Убедительные эксперименты в существовании ФЛ, связанной с размерным квантованием, были представлены в работах [107, 108, 109] на основании исследования люминесцентных свойств наночастиц, полученных разложением  $\text{SiH}_4$  в микроволновой плазме. Причем в [109] размеры частиц регулировались последовательностью процессов травления в плавиковой кислоте с последующей обработкой в азотной кислоте. Полоса ФЛ в зависимости от размеров полученного ядра может сдвигаться от 560 до 750 нм. В [107] было показано, что при изменении размеров ядра от 2.5 до 5.0 нм сдвиг ФЛ происходит от 750 до 950 нм и ФЛ связана с излучательной рекомбинацией экситонов. Время высвечивания такой полосы ФЛ лежит в диапазоне 10-100 мкс, поэтому полоса называется S-полосой (от англ. slow). Столь большое время высвечивания связано с «непрямым» характером перехода.

Кинетика спада ФЛ S-полосы обычно аппроксимируется различными авторами с помощью функции Кольрауша (или «растянутой экспоненты») с указанием на то, что существует достаточно широкое распределение наночастиц по размерам, и, следовательно, по характерным временам затухания ФЛ. Нельзя не отметить работу [110], где была сделана попытка восстановить функцию распределения отдельных центров излучения (время высвечивания которых должно зависеть от их размера) из полученных экспериментальных кинетик ФЛ S-полосы с помощью численного обратного преобразования Лапласа.

Не следует забывать, что между излучателями ансамбля существуют обменные взаимодействия. В работе [111] для очень малых концентраций  $\text{nSi}$  отмечается одноэкспоненциальная кинетика. Существование обмена энергиями между  $\text{nSi}$  в стекле было продемонстрировано в работе [112], где для образца с ансамблем частиц со средним размером 4 нм было показано, что низкоэнергетичная часть спектра ФЛ  $\text{nSi}$  (точка крыла ФЛ, соответствующая 7% от максимальной интенсивности) обладает практически экспоненциальной кинетикой спада. Авторам [112] удалось аппроксимировать спад высокоэнергетичной компоненты полосы ФЛ, расположенной в спектре по другую сторону от максимума (и соответствующей 45% интенсивности максимума) двухэкспоненциальной кинетикой: медленная компонента спада соответствует излучательному времени рекомбинации экситона для данной длины волны ФЛ (и нанокристаллу соответствующего размера), быстрая же компонента определяет время передачи энергии соседнему нанокристаллу большего размера. Передача возбуждения происходит посредством нерезонансного диполь-дипольного



взаимодействия, её вероятность при расстоянии между частицами 2 нм равна  $9.7 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  и спадает обратно пропорционально шестой степени расстояния. Процесс передачи энергии сопровождается излучением двух оптических фононов.

#### **4.1.5 Влияние примесей, захваченных на поверхности ядра наночастицы.**

Люминесценция, так или иначе связанная с примесями на поверхности ядра кремниевых наночастиц, как правило, также находится в красной области спектра (см. [113, 114, 115]).

Как было показано в [113], Обработка нчSi в атмосфере кислорода приводит к тушению красной ФЛ в районе 750 нм. Присутствие молекул воды и формирование ОН-групп на поверхности ядра стимулирует усиление ФЛ. Присутствие на поверхности нчSi молекул азота также приводит к усилению ФЛ, но этот эффект обратим: при удалении молекул интенсивность ФЛ возвращается в прежнее состояние. К сожалению, все наблюдаемые факты не могут подтвердить принадлежность полосы ФЛ рекомбинационной люминесценции экситонов, либо локальным дефектам поверхности нчSi.

Подобная ФЛ наблюдалась авторами [114] для нчSi, полученных методом лазерной абляции объемной мишени в воде, и здесь также рассматривается механизм возбуждения приповерхностных дефектов в формировании люминесценции.

Возможность направленной модификации поверхности ядра с целью изменения люминесцентных свойств наночастиц не так давно была продемонстрирована в [115], где изначально наблюдавшаяся полоса ФЛ в районе 520 нм (шириной 160 нм и с характерным временем высвечивания 3-4 нс), обусловленная безфононной рекомбинацией экситонов для частиц с размером ядра 2.2 нм, может быть частично трансформирована в длинноволновую S-полосу (670 нм, характерное время высвечивания 12 мкс) путем окисления бутил-терминированных НЧ при облучении импульсным лазерным излучением 254 нм в присутствии кислорода. При этом на поверхности ядра НЧ появляются Si=O связи, и ФЛ безфононной рекомбинации трансформируется в ФЛ непрямо́й рекомбинации (S-полосу). Таким образом, управлять люминесценцией можно с помощью замены органических радикалов на поверхности ядра частицы.

Как мы уже говорили выше, ФЛ нчSi может быть связана с образованием люминесцирующих центров внутри оксидной оболочки частицы. К установленным типам центров относятся упоминавшиеся в предыдущих главах «классические» КДЦ(II) с полосами ФЛ в районе 300 и 450 нм. Наночастицы, обладающие люминесцентными свойствами КДЦ(II), подробно описаны в [13] для частиц, полученных методом лазерной абляции мишени в воде.

Что касается голубой ФЛ в районе 450 нм, то ряд авторов [116, 117] также указывает на принадлежность этой ФЛ дефектным центрам, находящимся вне ядра частицы.

Кроме того, ранее в ряде работ рассматривались центры в оксидной оболочке ядра, которые связывают с наличием дефицита кислорода (излучение в районе 690 нм). Это так называемый  $E'_\delta$ -центр, который состоит из четырех  $\text{SiO}_3$ -групп с захваченным неспаренным электроном на них [118]. По другой модели [119] такой центр связывают с наличием малых кластеров из атомов кремния в  $\text{SiO}_2$ , который, в принципе, тоже можно представлять как проявление локального дефицита кислорода в сетке диоксида кремния. К подобного типа центрам, по-видимому, относятся и дефекты с длинноволновой ФЛ (800 - 900 нм), полученные в наночастицах с помощью реакции диспропорционирования монооксида кремния [15, 124].

Аналог центра немостикового кислорода в кварцевом стекле, так называемого дефекта  $\text{NBOHC}$ , наблюдался в [120] для образцов пористого кремния, которые подвергались термообработке при  $700^\circ\text{C}$ , а также в образцах, полученных методом лазерной абляции [13]. Данный центр обладает свечением в районе 710 нм и по сравнению с другими центрами, высвечивающимися в этом диапазоне длин волн, имеет достаточно малую ширину полосы ФЛ.

Авторы [111] при температуре 4 К помимо пика ФЛ, соответствующего S-полосе, видели второй пик в области от 1.3 до 1.46 мкм. Согласно работе [107] такой пик должен возникать в результате рекомбинации экситона, автолокализованного на поверхности кремниевого ядра. При изменении размера ядра пик сдвигается по длине волны в ту же сторону, что и полоса S, однако сдвиг для него оказывается при одних и тех же вариациях размера НЧ в два раза меньше, чем для полосы S.

Существование безфононной полосы ФЛ с временем высвечивания менее 1 нс было подтверждено экспериментально в работе [121]. Безфононная рекомбинационная ФЛ обладает интересной особенностью: при уменьшении размера частиц происходит сдвиг максимума полосы в сторону больших длин волн (в то время как для «длительной» рекомбинационной ФЛ полоса сдвигается в сторону меньших длин волн).

Просматривается несколько разных путей получения наночастиц кремния с определенной полосой ФЛ. Первый – из полученных тем или иным способом наночастиц методом сепарирования на центрифуге [122] выделяются частицы нужных размеров с определенным экситонным свечением. Этот метод работает, когда отсутствуют другие центры высвечивания. Другой метод, представленный в [109], связан с проведением последовательных циклов травления и окисления полученных частиц. Третий метод представлен в [113, 115] и связан с созданием или заменой определенных химических групп на поверхности ядра частицы.

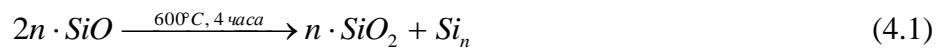
## 4.2 ФЛ гибридных НЧ Si/SiO<sub>2</sub>, полученных из монооксида кремния.

### 4.2.1 Материалы и методы исследований.

Синтез наночастиц кремния проводился методом термического диспропорционирования монооксида кремния (ТДМК). Преимущества метода заключаются в том, что при относительной простоте и низкой стоимости производства могут быть получены сравнительно большие количества наночастиц, имеющих квантовый выход ФЛ до 12% [15, 124, 125]. Синтез наночастиц кремния осуществлялся в МИТХТ им. М.В.Ломоносова коллективом сотрудников МИТХТ, химического факультета МГУ и ИПЛИТ РАН. Ниже будут изложены основные методики синтеза, а также методы контроля размера наночастиц и результаты исследований структуры наночастиц.

#### 4.2.1.1 Синтез наночастиц Si/SiO<sub>x</sub> и полимерных нанокомпозитов.

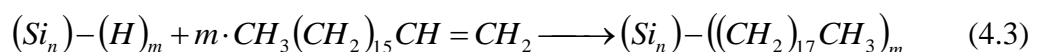
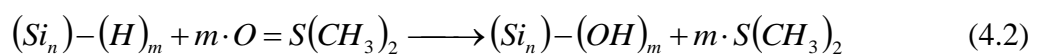
Синтез гибридных фотолуминесцирующих нчSi/SiO<sub>x</sub> методом ТДМК был проведён выдержкой в печи при температуре 600°C в течение четырёх часов предварительно измельчённого до размеров частиц 100 мкм поликристаллического порошка SiO :



Отжиг на воздухе помимо образования кремниевого ядра диаметром от 2 нм приводит также к образованию примесных центров, энергетические уровни которых лежат внутри запрещённой зоны наночастиц [15, 19, 124], что позволяет получить ФЛ в красной области спектра.

Затем для удаления SiO<sub>2</sub> полученная смесь продуктов реакции подвергалась травлению в концентрированной плавиковой кислоте. Двадцатиминутное травление проводилось в ультразвуковой ванне (Pulse 270, M-002935) в условиях нагрева до 50°C. Далее наночастицы промывались метанолом для удаления воды и гексаном для удаления метанола. Полученные НЧ кремния гидрофобны, поскольку их поверхность пассивирована атомарным водородом. В воде и в метаноле частицы собираются в агломераты, поэтому после промывки в соответствующем растворителе агломераты осаждались центрифугированием (2000g, 5 мин.).

После поверхность полученных наночастиц пассивировалась диметилсульфоксидом (4.2) либо 1-октадеценом (4.3):



Стадии этого эффективного метода синтеза нчSi/SiO<sub>x</sub>, приводящие к получению из исходного микродисперсного порошка SiO нанодисперсных коллоидов Si/SiO<sub>x</sub> подробно изложены в [15, 123, 124, 125]. Наночастицы нчSi/SiO<sub>x</sub>, пассивированные диметилсульфоксидом и 1-октадеценом далее будем называть нчSi/SiO<sub>x</sub>/ДМСО и нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД соответственно. Для дальнейшего синтеза нанокompозитов были использованы наночастицы нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД.

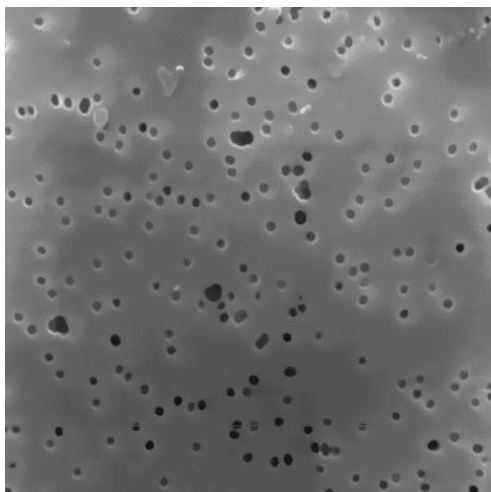
Исходные порошки монооксида кремния были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1430VP (Karl Zeiss, Германия).

Для исследования структуры наночастиц Si/SiO<sub>x</sub> и нанокompозитов использовался просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением до 200 кВ, оборудованный катодом повышенной яркости LaB<sub>6</sub>. Предельное разрешение микроскопа по точкам составляло 0.19 нм, по решетке - 0.14 нм. В качестве подложек для нанесения наночастиц использовались медные сетки диаметром 3 мм (размер ячеек 300x300 мкм) с нанесенной углеродной пленкой толщиной до 4 нм (Ted Pella, Канада). Нанесенная пленка имела дырчатую структуру (Ultrathin Carbon / Holey Support), что позволяло получать изображение нчSi/SiO<sub>x</sub> с максимальным контрастом. На подложку наносилась капля взвеси нчSi/SiO<sub>x</sub>, после чего подложка с нанесенной каплей и частицами высушивалась в течение 60 минут в вакуумном эксикаторе.

На основе частиц нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД и полимеров – политетрафторэтилена (ПТФЭ), полибутилметакрилата (ПБМА) и трековой мембраны на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) – были также получены фотолуминесцирующие полимерные нанокompозиты.

ПЭТФ-мембрана представляет собой плёнку полиэтилентерефталата, облучённую пучком ускоренных ионов и затем подвергнутую химическому травлению с целью расширения треков, оставленных ионами. Подробно о методе изготовления подобных мембран можно прочитать в [126]. Толщина ПЭТФ мембраны составляла 23 мкм, из СЭМ фотографии поверхности плёнки был оценен диаметр треков 100-150 нм, и вычислена поверхностная плотность  $4.37 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ , на **рис. 4.1** изображена СЭМ фотография поверхности используемой плёнки.

Для получения нанокompозитов нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД/ПТФЭ использовался микродисперсный порошок ПТФЭ (Флуралит синтез, Россия) с размером частиц 1-2 мкм, и долей аморфной фазы 90-95 масс % [127]. Внедрение нчSi/SiO<sub>x</sub> в микрочастицы ПТФЭ было осуществлено с использованием метода дрейфового внедрения наночастиц в полимер с помощью сверхкритического флюидного (СКФ) коллоида [128, 129]. Ранее метод СКФ импрегнации для



**Рис. 4.1** СЭМ изображение поверхности 7x7 мкм трековой мембраны ПЭТФ.

получения полимерных композитов уже применялся для введения в матрицу полимера флуоресцентных металлоорганических молекул, и для введения наночастиц CdSe [130, 131].

Процесс получения нанокompозитов нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД/ПТФЭ и нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД/ПЭТФ осуществлялся в СКФ реакторе, в который вместе с порошком ПТФЭ (в количестве 150-200 мг) либо мембраной ПЭТФ вводили 100-200 мкл золя нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД в толуоле. После этого СКФ реактор наполняли диоксидом углерода, который путем регулировки давления и температуры в реакторе переводили в сверхкритическую область ( $T > 32^{\circ}\text{C}$ ,  $P > 70$  бар) и выдерживали в этих условиях в течение нескольких часов. Композитные микрочастицы нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД/ПТФЭ формировались в процессе дрейфового внедрения нчSi/SiO<sub>x</sub> в микрочастицы ПТФЭ с помощью СКФ нанокolloида. Для удаления нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД с поверхности микрочастиц ПТФЭ полученный порошок промывался несколько раз в гексане. Поверхность мембраны ПЭТФ после пропитки также очищалась гексаном.

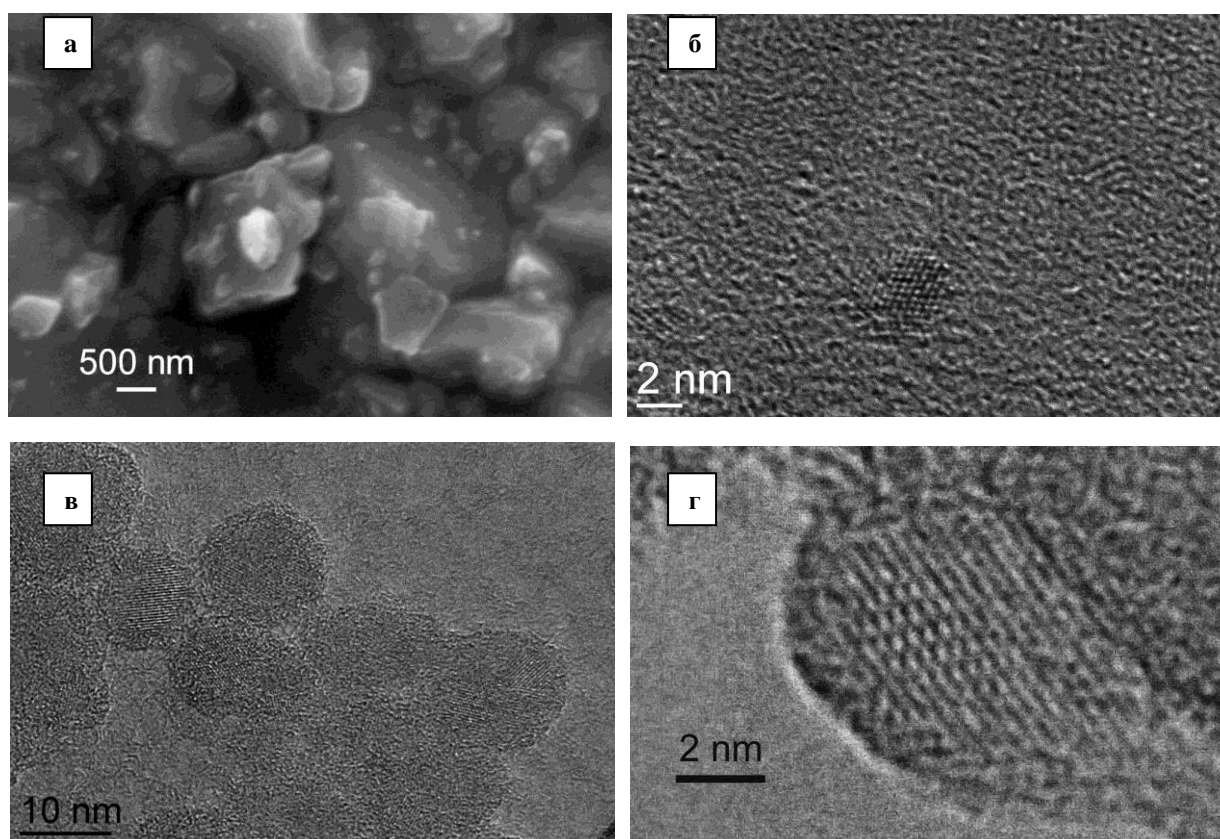
Для получения нанокompозитов нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД/ПБМА золь нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД в толуоле добавляли к бутилметакрилату, затем вводили инициатор (перекись дикумила) и проводили радикальную полимеризацию в запаянной стеклянной ампуле при 120°C. Благодаря наличию на поверхности наночастиц некоторого 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 нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД/ПБМА многократным растворением его в дихлорметане и осаждением гексаном. Из полученного образца получали пленку толщиной не более 0.5 мм путем её формования в чашке Петри из жидкого композита при растворении в дихлорметане.

#### 4.2.1.2 Структура наночастиц Si/SiO<sub>x</sub>.

На рис. 4.2, а представлено изображение со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) образца монооксида кремния, полученного после измельчения исходного порошка SiO. Наблюдаются микрочастицы с весьма широким распределением по размерам от 0.2 до 2 мкм.

После прохождения всех стадий процесса ТДМК (рассмотренных в [132, 15]) появляются нчSi/SiO<sub>x</sub>, с существенно более узким распределением по размерам ( $\Delta d/d \approx 0.3-0.4$ ).

Наночастицы имеют ярко выраженное кристаллическое ядро из атомов кремния и аморфную оболочку (хорошо проявляющуюся на рис. 4.2, г). Средний размер кристаллического ядра  $d$  существенно зависит от условий синтеза, и в первую очередь, от температуры отжига  $T_o$ . Так, при  $T_o = 350^\circ\text{C}$   $d \approx 4.7$  нм; при  $T_o = 600^\circ\text{C}$   $d \approx 5.8$  нм; при  $T_o = 900^\circ\text{C}$   $d \approx 7.9$  нм; при  $T_o = 1100^\circ\text{C}$   $d \approx 11.1$  нм (см. также рис. 4.2, б, в).



**Рис. 4.2** а - СЭМ изображение массивов исходных микрочастиц SiO<sub>2</sub>. ПЭМ изображения массивов нчSi/SiO<sub>x</sub>, полученных при температурах отжига: б - 300°C и в - 1100°C. г - ПЭМ изображение одиночной монокристаллической кремниевой наночастицы нчSi/SiO<sub>x</sub> полученной при температуре отжига 900°C.

Следует отметить, что с ростом температуры отжига  $T_o$  помимо размера кристаллического ядра  $d$  может существенно изменяться и структура синтезированных частиц. Если при  $T_o = 350-600^\circ\text{C}$  синтезированные наночастицы являются, в основном, монокристаллическими, то при более высоких  $T_o$  на ПЭМ изображениях встречается достаточно большое количество поликристаллических наночастиц.

Благодаря использованию сетчатых подложек «Ultrathin Carbon / Holey Support» вокруг кристаллического ядра наночастицы отчетливо наблюдалась аморфная оболочка (см. **рис. 4.2, г**). толщиной 0.7-1.6 нм.

Среднее количество нчSi/SiO<sub>x</sub>, вошедших в одну микрочастицу ПТФЭ, оцененное из СЭМ изображений, составило 10<sup>3</sup> - 10<sup>4</sup> ед.

#### **4.2.1.3 Аппаратура для измерения фотолюминесценции.**

Для возбуждения ФЛ наночастиц Si/SiO<sub>x</sub> в коллоидах и композитных материалах (нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД/ПТФЭ и нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД/ПБМА) применялись различные светодиодные и лазерные источники излучения с длиной волны от 337 до 519 нм. Воздействие на образец излучения, используемого для возбуждения в нём фотолюминесценции, может вызывать деградацию люминесцентных свойств образца. Поэтому для корректного измерения спектров ФЛ, а также для выявления механизмов деградации ФЛ в процессе фотовоздействия (фотовыжигания ФЛ), были применены различные методики измерения ФЛ.

Спектры ФЛ исходных образцов были получены с помощью волоконных спектрометров USB4000 и Maya2000pro (Ocean Optics, США). Ширина щели и дисперсия дифракционной решётки USB4000 и те же инструментальные параметры Maya2000pro позволяли проводить измерения со спектральным разрешением не хуже 1.3 нм.

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 (KLM-405-200, Sintec Optronics Technology Pte Ltd, Сингапур). Этот же лазер был использован при стартовой характеристизации образцов (измерение исходных спектров ФЛ) и при измерении зависимости спектра ФЛ от интенсивности излучения накачки в золе нкSi/SiO<sub>x</sub>/ДМСО в ДМСО. Предварительно с помощью измерителя мощности была тщательно изучена ампер-ваттная характеристика лазера.

В случае исследования твердых образцов на основе нчSi/SiO<sub>x</sub> изображение засвеченной излучением накачки области зондируемого образца передавалось на торец световода спектрометра с помощью короткофокусной линзы. Перед линзой в случае возбуждения ФЛ лазером 404 нм устанавливался светофильтр ЖЗС-6, надёжно подавляющий излучение накачки. При использовании в качестве источника накачки импульсного азотного лазера в канале наблюдения использовался светофильтр БС-7.

Жидкие образцы – золи нкSi/SiO<sub>x</sub>/ДМСО в ДМСО и нкSi/SiO<sub>x</sub>/ОД в толуоле или гексане помещались в стеклянный капилляр с внутренним диаметром 0.6 мм, в остальном оптическая

схема оставалась неизменной. В случае экспериментов, где изучалось фотовыжигание интенсивности ФЛ, капилляр был запаян с одной стороны, и в него помещалось небольшое количество золя (до 0.3 мкл, это 1 мм по высоте капилляра) так, чтобы весь объём исследуемого образца был засвечен лазерным излучением. Концентрация золя выбиралась такой, чтобы на длине волны возбуждения было выполнено условие оптически тонкого образца.

При измерениях зависимости спектра ФЛ от мощности лазерного излучения через капилляр медленно протекал золь на основе ДМСО. Такая процедура была необходима для минимизации паразитного влияния эффектов фотовыжигания на полученные спектроскопические данные. В оптической схеме была использована короткофокусная линза, размещённая между образцом и щелью спектрометра (без волоконного жгута или световода). За счёт уменьшения входной угловой апертуры канала наблюдения, в нём удалось существенно подавить блики излучения накачки от стенок капилляра. Цветной светофильтр в канале наблюдения не использовался, благодаря чему интенсивность полосы рассеянного лазерного излучения в спектрах ФЛ могла быть использована для коррекции данных об интенсивности лазерного излучения.

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

При изучении процессов темнового восстановления интенсивности ФЛ облученных образцов использовалось зондирующее излучение с интенсивностью 0.3 Вт/см<sup>2</sup> в виде коротких (не более 2 с) импульсов, действующих с интервалами от нескольких секунд до десятков минут. Такой подход позволял минимизировать влияние фотовыжигания ФЛ на исследуемую кинетику восстановления интенсивности ФЛ.

Для измерения спектров ФЛ золя нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД в толуоле при разных длинах волн возбуждения помимо GaN полупроводникового лазера был использован импульсный азотный лазер АИЛ-3 (ОАО "Плазма", Россия) с длиной волны 337 нм, а также набор светодиодов с максимумами излучения на 380 нм, 464 нм, 504 нм, 519 нм (NSHU590E, NSPB500S, NSPE510S, NSPG500S – Nichia corp., Япония) и 425 нм, 592 нм (LSBI3333, LUY3333H – Ligitek Electronics Co. Ltd., Китай). Для широкополосных источников возбуждения (светодиодов) цветные светофильтры в канале наблюдения не применялись.

Для всех использованных в работе конфигураций канала наблюдения ФЛ была измерена спектральная чувствительность этого канала. Измерения были проведены при постановке на место образца небольшой оправки со спрессованным порошком оксида магния, подсвечиваемой светокалибровочной лампой СИРШ. Таким образом были учтены не только



спектральные чувствительности используемых спектрометров, но и все спектральные искажения, вносимые цветными светофильтрами, короткофокусной линзой или волоконными световодами.

#### **4.2.1.4 Методика исследования ФЛ фоточувствительных образцов.**

Так как все образцы, содержащие  $n\text{Si/SiO}_x$ , изменяют свои свойства под действием излучения, используемого для возбуждения ФЛ, необходимо было разработать метод, позволяющий не только достоверно зафиксировать спектры ФЛ образцов, но и количественно охарактеризовать скорость, с которой происходят изменения в этих спектрах в зависимости от:

- размера наночастиц
- окружения (молекулярной оболочки) частиц
- растворителя (для золь) либо носителя (для полимеров, в которые внедрялись наночастицы)
- температуры
- интенсивности и длины волны света, вызывающего воздействие.

Предварительные эксперименты показали, что засветка образцов лазером 404 нм при интенсивности 5-6 Вт/см<sup>2</sup> вызывает легко наблюдаемую деградацию красной ФЛ: интенсивность в максимуме ФЛ падает вдвое уже через 20 с при комнатной температуре. Кроме того, выяснилось, что во всех образцах в течение нескольких суток после засветки люминесцентные свойства полностью восстанавливаются.

Для накопления экспериментальных данных был принят следующий формат эксперимента: спектры ФЛ регистрировались в течение 10-20-минутных серий, в каждой из которых образец подвергался воздействию лазерного излучения максимальной либо минимальной интенсивности. Число серий, длительность и последовательность были общими для всех экспериментов. Максимальная интенсивность была выбрана как интенсивность лазерного излучения при 75% максимального тока лазера. Минимальная интенсивность соответствовала надёжно регистрируемым сигналам на длинах волн, соответствующих половине максимальной интенсивности полосы ФЛ при условии возможной деградации люминесцентных свойств на два порядка. С учётом всех изложенных условий были выбраны интенсивности 0.3 и 6 Вт/см<sup>2</sup>.

## 4.2.2 Экспериментальные результаты.

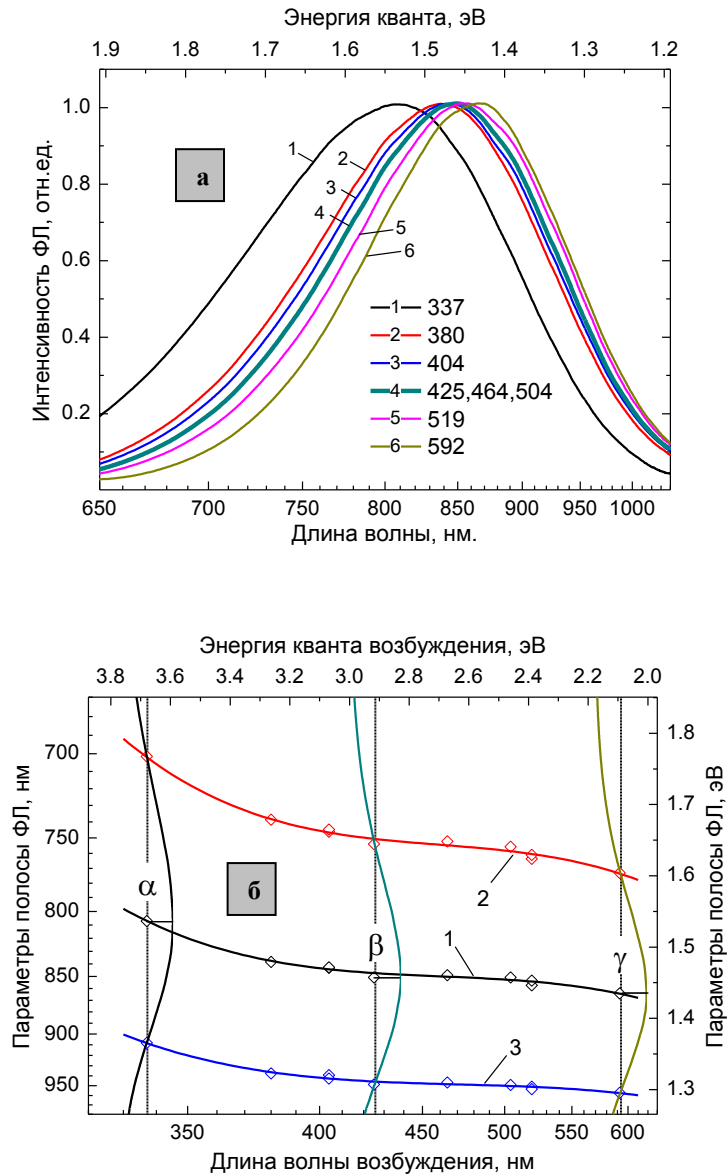
### 4.2.2.1 Спектры фотолюминесценции золей и композитов наночастиц Si/SiO<sub>x</sub>

Ранее было установлено, что гибридные наночастицы Si/SiO<sub>x</sub>, полученные методом ТДМК, обладают яркой широкополосной красно-инфракрасной фотолюминесценцией при возбуждении излучением с длиной волны короче 532 нм [15, 17]. С увеличением температуры отжига  $T_o$  от 300 до 900°C на стадии отжига и диспропорционирования SiO в процессе ТДМК имеет место рост интенсивности ФЛ ( $I_{фл}$ ) (см. также [132]), что вызвано увеличением числа синтезируемых ядер кремния в процессе их самосборки из атомов кремния. Кроме того, с увеличением  $T_o$  наблюдается длинноволновый сдвиг полосы ФЛ, вызванный ростом среднего размера ядер нчSi/SiO<sub>x</sub> и проявлением размерно-квантового эффекта для полосы люминесценции [11, 133, 16].

В данной работе исследование спектров ФЛ мы проводили для нчSi/SiO<sub>x</sub>, синтезированных методом ТДМК при  $T_o = 600^\circ\text{C}$  и имеющих средний размер кристаллического ядра  $d \approx 5.8$  нм. Было изучено влияние на параметры ФЛ как интенсивности и длины волны возбуждающего излучения (рис. 4.3-рис. 4.4), так и химического окружения (рис. 4.5).

Рис. 4.3 демонстрирует спектры ФЛ золя нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД в гексане, полученные при возбуждении излучением с различными длинами волн. Видно, что при увеличении длины волны возбуждения  $\lambda_e$  от 337 до 592 нм максимум полосы ФЛ сдвигается в длинноволновую сторону примерно на 60 нм, а ширина полосы ФЛ несколько увеличивается. Отметим, что аналогичный сдвиг максимума полосы ФЛ с ростом  $\lambda_e$  имеет место при возбуждении ФЛ нчSi/SiO<sub>x</sub> и во всех других исследуемых золях и композитах.

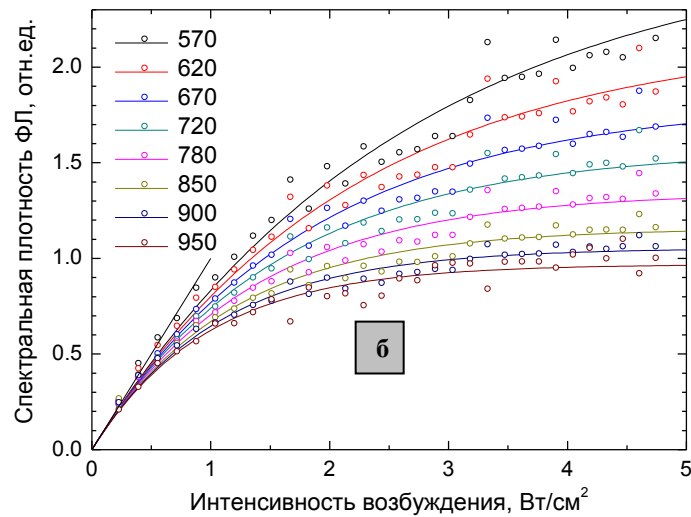
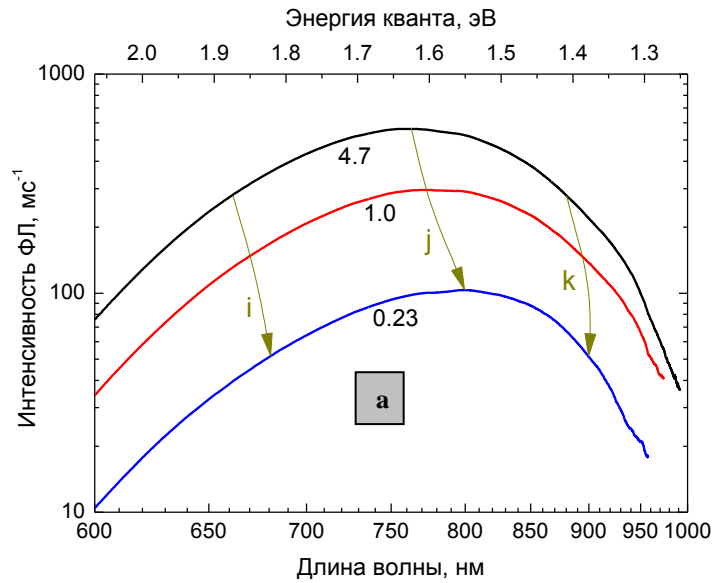
Как видно из рис. 4.4, а, уменьшение интенсивности возбуждающего излучения в 20 раз с 4.7 Вт/см<sup>2</sup> до 0.23 Вт/см<sup>2</sup> вызывает сдвиг максимума полосы ФЛ нчSi/SiO<sub>x</sub>/ДМСО на 40 нм (сдвиг отмечен стрелкой с буквой *j*). Также на рисунке стрелками изображена трансформация длинноволнового и коротковолнового крыльев полосы ФЛ: буквами *i* и *k* отмечены линии, вдоль которых при уменьшении интенсивности происходит сдвиг точек спектра, соответствующих 50% интенсивности максимума ФЛ. Отчётливо прослеживается рост несимметричности формы спектра при снижении интенсивности возбуждения: длинноволновые компоненты спектра при уменьшении интенсивности возбуждения испытывают дополнительное тушение, полоса ФЛ становится несимметричной, «обрубленной» с длинноволнового края.



**Рис. 4.3** Нормированные на максимум излучения спектры ФЛ золя нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД в гексане, полученные при возбуждении излучением с различными длинами волн.

**а:** Общий вид спектров ФЛ. Длины волн возбуждения в нанометрах указаны в легенде. Кривая **4** соответствует трём источникам возбуждения: различия в спектрах ФЛ так малы, что не заметны на рисунке.

**б:** Изменение положения максимума и формы полосы ФЛ в зависимости от длины волны возбуждения. Вертикальные кривые, обозначенные  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  соответствуют нормированным на максимум спектрам ФЛ при возбуждении 337, 425 и 592 нм. Горизонтальные кривые, обозначенные цифрами 1, 2, 3 отражают эволюцию длины волны максимума полосы ФЛ и длин волн, на которых интенсивность ФЛ падает вдвое по отношению к интенсивности в максимуме полосы. Кривые соответствуют аппроксимации экспериментальных точек, выраженных в энергетических единицах, полиномом третьей степени.

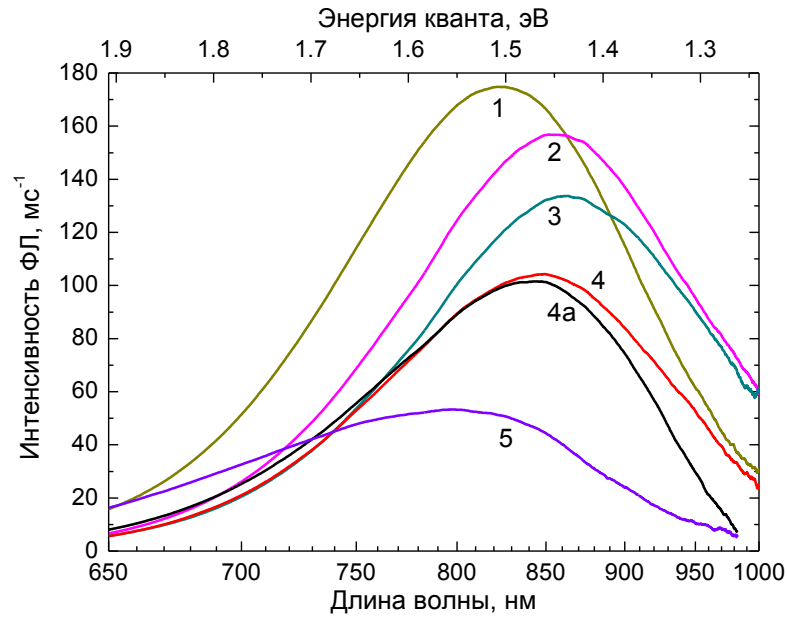


**Рис. 4.4** Зависимость спектров ФЛ  $n\text{-Si/SiO}_x/\text{DMCO}$  от интенсивности излучения возбуждения на длине волны 404 нм.

**а:** Спектры ФЛ золя  $n\text{-Si/SiO}_x/\text{DMCO}$ , полученные для трех интенсивностей излучения возбуждения: **(4.7)** - 4.7 Вт/см<sup>2</sup>, **(1.0)** - 1.0 Вт/см<sup>2</sup>, **(0.23)** - 0.23 Вт/см<sup>2</sup>. Стрелками обозначена эволюция максимума и точек, соответствующих половине интенсивности в максимуме спектра.

**б:** Зависимость энергетической спектральной плотности интенсивности ФЛ  $I_{\text{ФЛ}}^\lambda$  золя  $n\text{-Si/SiO}_x/\text{DMCO}$  от интенсивности излучения возбуждения для разных длин волн ФЛ. Числа, содержащиеся в легенде соответствуют длинам волн спектра ФЛ. Кривые и экспериментальные точки нормированы на производную в точке  $x=0$ .

Из анализа амплитудной зависимости различных компонент спектра, представленного на **рис. 4.4, б** видно, что зависимость  $I_{\text{ФЛ}}^{\lambda}(I_e)$  для спектра может считаться линейной при интенсивностях возбуждения не выше  $0.5 \text{ Вт/см}^2$ . С ростом интенсивности накачки величина  $I_{\text{ФЛ}}^{\lambda}$  имеет отчетливую тенденцию к насыщению, причем такое насыщение интенсивности ФЛ быстрее проявляется для участков полосы ФЛ, соответствующих большим длинам волн.



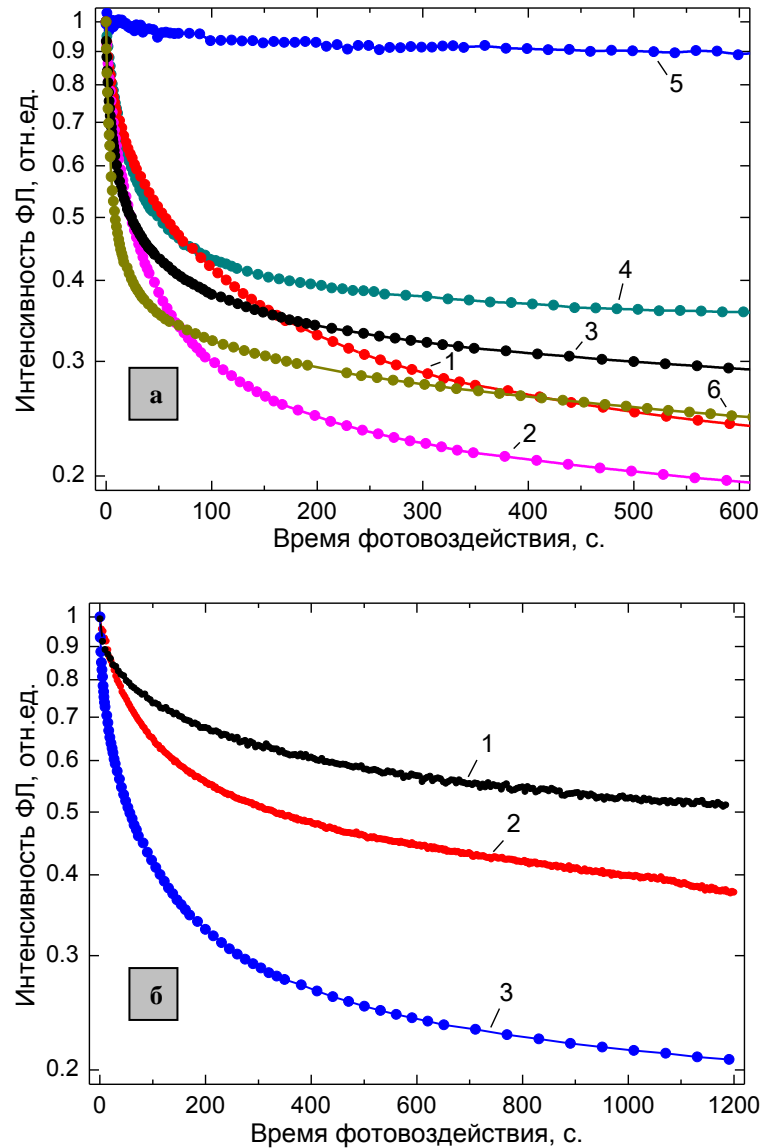
**Рис. 4.5** Спектры ФЛ, полученные при возбуждении лазерным излучением 404 нм, для образцов, содержащих частицы нчSi/SiO<sub>x</sub> с разным покрытием и в различных полимерных матрицах:

(1) - нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД в трековой мембране ПЭТФ; (2) - нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД, золь в гексане; (3) - нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД в ПТФЭ; (4) и (4а) - нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД, химически связанные с матрицей ПБМА, при комнатной температуре и при 77 К; (5) - нчSi/SiO<sub>x</sub>/ДМСО, золь в ДМСО.

На **рис. 4.5** представлены спектры ФЛ золь нчSi/SiO<sub>x</sub>, имеющих органическое покрытие молекулами ДМСО (кривая 5) или 1-октадеценом (кривая 2), а также полученных нами трёх типов нано-композитных образцов – плёнки нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД/ПБМА (кривые 4 и 4а), порошка ПТФЭ с нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД (кривая 3) и мембраны ПЭТФ с нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД (кривая 1). Наибольшая интенсивность ФЛ наблюдалась для образца ПЭТФ.

Тип органического покрытия, очевидно, оказывает влияние на положение максимума полосы ФЛ нчSi/SiO<sub>x</sub>. 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 [16].



**Рис. 4.6** Динамика лазерного фотовыжигания полосы ФЛ нчSi/SiO<sub>x</sub> на длине волны 750 нм.  
**а:** Зависимость  $I_{\text{фл}}(t)$  при  $I_0 = 0.30 \text{ Вт/см}^2$  в различных средах: (1) и (2) - в составе золя нчSi/SiO<sub>x</sub>/ДМСО при  $T = 22^\circ\text{C}$  и  $70^\circ\text{C}$  соответственно; (3) - в составе композита нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД/ПТФЭ при  $T = 22^\circ\text{C}$ ; (4) и (5) - в составе композита нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД/ПБМА при  $T = 22^\circ\text{C}$  и  $-196^\circ\text{C}$  соответственно; (6) - в составе композита нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД/ПЭТФ при  $T = 22^\circ\text{C}$ .  
**б:** Зависимость  $I_{\text{фл}}(t)$  для золя нчSi/SiO<sub>x</sub>/ДМСО при  $T = 22^\circ\text{C}$  и различных интенсивностях лазерного излучения: (1) -  $I_0 = 0.06 \text{ Вт/см}^2$ , (2) -  $I_0 = 0.12 \text{ Вт/см}^2$ , (3) -  $I_0 = 0.30 \text{ Вт/см}^2$ .

#### 4.2.2.2 Лазерное выжигание фотолюминесценции.

Как уже отмечалось выше, важной особенностью  $n\text{-Si/SiO}_x$  является деградация интенсивности (фотовыжигание) их красно-инфракрасной ФЛ в ходе достаточно интенсивного лазерного облучения [17]. **Рис. 4.6, а** демонстрирует динамику лазерного фотовыжигания интенсивности ФЛ  $n\text{-Si/SiO}_x$  в различных средах: в составе золя  $n\text{-Si/SiO}_x/\text{ДМСО}$  – (1,2); в составе композита  $n\text{-Si/SiO}_x/\text{ОД/ПТФЭ}$  – (3); в составе композита  $n\text{-Si/SiO}_x/\text{ОД/ПБМА}$  – (4,5) и в составе композита  $n\text{-Si/SiO}_x/\text{ОД/ПЭТФ}$  – (6). Видно, что при температуре образца  $22^\circ\text{C}$  в процессе лазерного облучения (экспозиции) для всех образцов имеет место непрерывное выжигание ФЛ. Ход зависимостей  $I_{\text{фл}}(t)$  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 золь  $n\text{-Si/SiO}_x/\text{ДМСО}$ . При нагреве до  $70^\circ\text{C}$  скорости выжигания ФЛ для всех образцов увеличиваются, особенно на начальных участках зависимостей  $I_{\text{фл}}(t)$ . Это явно видно из сравнения кривых (1) и (2) на **рис. 4.6, а** при лазерном выжигании ФЛ в образце  $n\text{-Si/SiO}_x/\text{ДМСО}$ . Напротив, при охлаждении образца  $n\text{-Si/SiO}_x/\text{ПБМА}$  до  $-196^\circ\text{C}$  (**рис. 4.6, а**, кривая 5) скорость выжигания ФЛ сильно уменьшилась, и максимальное выжигание составило лишь около 10% от первоначальной величины. Из **рис. 4.6, б** видно также, что увеличение  $I_{\text{л}}$  ускоряет выжигание ФЛ. При временах выжигания, больших 1200 с интенсивность ФЛ практически выходит на стационарное значение, также определяемое величиной  $I_{\text{л}}$ .

#### 4.2.2.3 Темновое восстановление фотолюминесценции

После прекращения лазерного облучения образцов на основе  $n\text{-Si/SiO}_x$  всегда имеет место процесс медленного темнового восстановления ФЛ.

На **рис. 4.7** приведена кинетика темнового восстановления ФЛ для трех различных образцов при комнатной температуре. Для регистрации текущего значения  $I_{\text{фл}}$  (определяющего число фотолюминесцирующих наночастиц) в процессе темнового восстановления лазерное излучение с  $I_{\text{л}} = 0.3 \text{ Вт/см}^2$  включалось лишь на короткое время (2 с), чтобы зарегистрировать уровень ФЛ. При этом «паразитное» фотовыжигание ФЛ, вызываемое зондирующим излучением, составляло не более 10% измеренного сигнала ФЛ. Величина  $I_{\text{фл}}$  определялась вблизи максимума полосы ФЛ. Представленные на **рис. 4.7** пунктирные кривые соответствуют

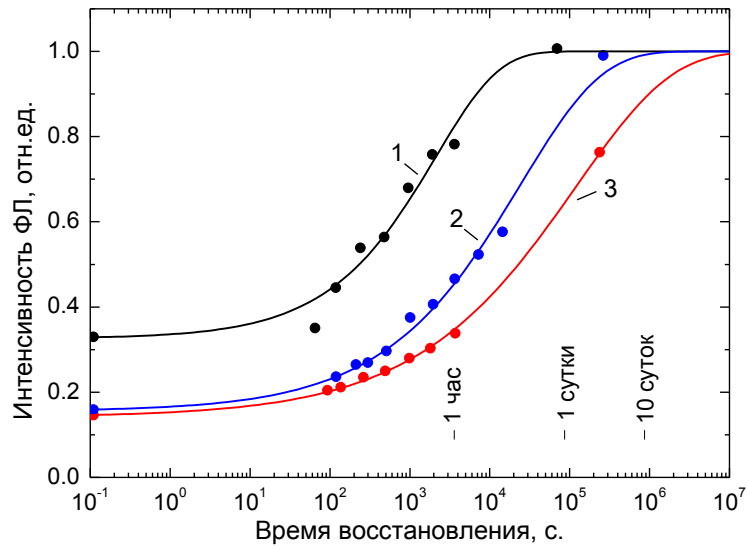
функциям аппроксимации  $I_{\text{ФЛ}}(t) = I_0 \left( 1 - A e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \right)$ , где  $\frac{1}{3} < \beta < \frac{1}{2}$ , а с учётом нормировки  $I(\infty)=1$  параметр  $I_0$  для всех кривых равен единице.

Из демонстрируемых на **рис. 4.7** результатов видно, что кинетика темнового восстановления (так же, как и лазерного фотовыжигания) в каждой среде обладает определенной индивидуальностью. Оказалось также, что кинетика восстановления интенсивности ФЛ при 70°C для образца нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД/ПТФЭ, фотовыжигание которого предварительно осуществлялось при комнатной температуре, практически повторяет кинетику восстановления интенсивности при 22°C в диапазоне времен от 10<sup>2</sup> до 8·10<sup>3</sup> с.

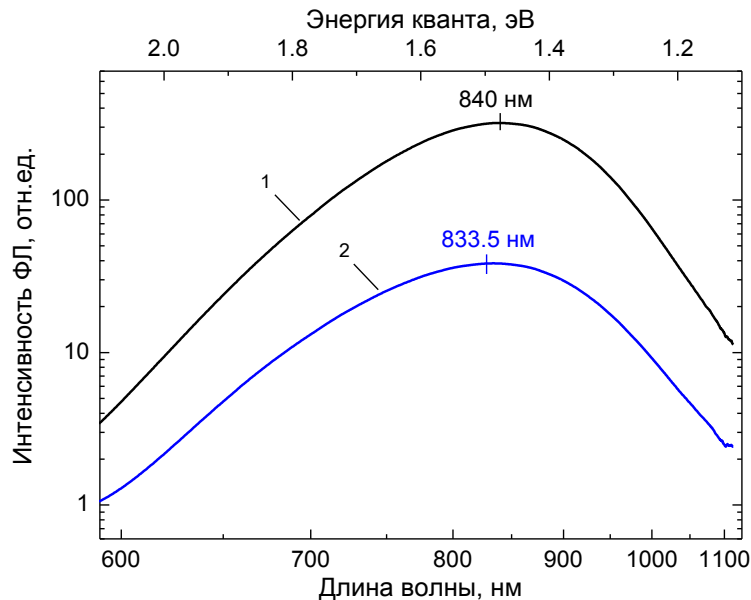
Многочисленные эксперименты показали, что независимо от типа образца и температуры облучения после окончания процесса лазерного фотовыжигания всегда происходило полное восстановление интенсивности ФЛ до исходного уровня (уровня, соответствовавшего началу лазерного облучения). Минимальное время восстановления составляло 15 часов.

Важно отметить, что процесс лазерного облучения нчSi/SiO<sub>x</sub> не только уменьшает интенсивность ФЛ, но и приводит к определенному изменению формы полосы ФЛ (см. **рис. 4.8**, на котором в качестве примера представлены кривые ФЛ для образца нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД/ПТФЭ, на исходной стадии и после выжигания в течение 30 мин). Однако уже через 44 часа после прекращения фотовыжигания форма полосы ФЛ становится практически идентичной форме исходной полосы ФЛ (до начала процесса выжигания).





**Рис. 4.7** Темновое восстановление интенсивности ФЛ  $n\text{Si}/\text{SiO}_x$  (после лазерного выжигания при интенсивности излучения  $6 \text{ Вт}/\text{см}^2$ ) в различных средах при  $T = 22^\circ\text{C}$  (1) – в составе композита  $n\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{ОД}/\text{ПБМА}$ , (2) – в составе золя  $n\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{ДМСО}$ ; (3) – в составе композита  $n\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{ОД}/\text{ПТФЭ}$ . Данные нормированы на интенсивность ФЛ в исходном образце.



**Рис. 4.8** Спектры ФЛ образца  $n\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{ОД}/\text{ПТФЭ}$ : (1) - исходный образец, (2) - после 30 минут выжигания (лазер 404 нм,  $0.3 \text{ Вт}/\text{см}^2$ ).

### 4.2.3 Обсуждение результатов

Метод синтеза гибридных наночастиц с кристаллическим Si ядром и аморфной оболочкой (метод ТДМК) позволяет получать нчSi/SiO<sub>x</sub> с интенсивной красно-инфракрасной фотолюминесценцией. Представленные результаты исследования ФЛ этих частиц в золях и полимерных композитах при возбуждении лазерным излучением продемонстрировали ряд особенностей ФЛ, непосредственно связанных с их гибридной структурой, а также внешним окружением наночастиц нчSi/SiO<sub>x</sub> в конкретных системах (золи, полимеры).

#### 4.2.3.1 Неоднородность спектров и эффекты насыщения фотолюминесценции

Наблюдаемый сдвиг максимума полосы ФЛ нчSi/SiO<sub>x</sub> при изменении длины волны и мощности возбуждающего излучения (**рис. 4.3** и **рис. 4.4, а**), а также эффект насыщения зависимостей  $I_{\text{ФЛ}}^{\lambda}$  от интенсивности лазерного возбуждения  $I_{\text{e}}$  (**рис. 4.4, б**), могут быть вызваны следующими основными факторами: 1) имеющимся распределением по размерам ( $\Delta d/d \approx 0.3-0.4$ ) нчSi/SiO<sub>x</sub>, получаемых при синтезе методом ТДМК; 2) размерно-квантовым эффектом для полос поглощения и ФЛ; 3) зависимостью времени жизни возбужденного состояния флуоресцентных центров  $\tau_{\text{ФЛ}}$  от размера частицы.

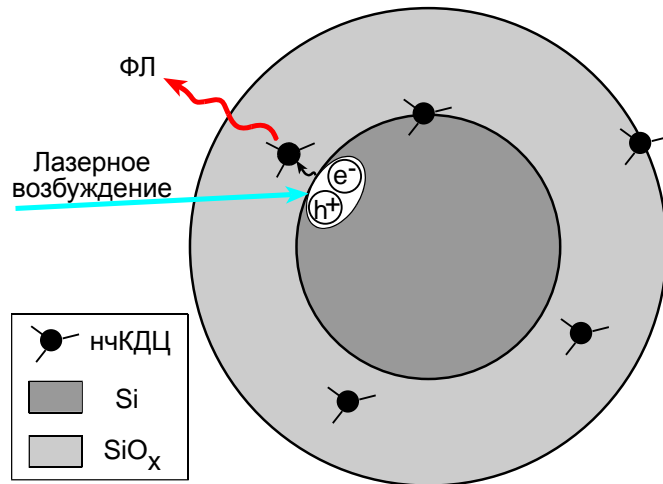
Распределение нчSi/SiO<sub>x</sub> по размерам вызывает неоднородное уширение спектров ФЛ, поскольку с ростом размера частицы наблюдается размерно-квантовый длинноволновый сдвиг максимума полосы ФЛ [133, 134]. Это неоднородное уширение, оцененное по величине максимального изменения ширины полосы ФЛ при изменении  $\lambda_{\text{e}}$  на **рис. 4.3** (0.16 эВ), вносит существенный вклад в общую ширину полосы спектра ФЛ (FWHM=0.31-0.455 эВ). Поскольку за поглощение излучения отвечает ядро, а за ФЛ – КДЦ в SiO<sub>x</sub> оболочке (далее нчКДЦ), то в целом за форму и сдвиг контура ФЛ при изменении  $\lambda_{\text{e}}$  отвечает, в значительной степени, размерно-квантовый сдвиг края поглощения нанокристалла кремния  $\alpha(\lambda)$ . Более того, наблюдаемый на **рис. 4.3** сдвиг полосы ФЛ с ростом  $\lambda_{\text{e}}$ , как раз, прямо свидетельствует о таком размерно-квантовом сдвиге  $\alpha(\lambda)$ . В отсутствие такого сдвига  $\alpha(\lambda)$  спектр ФЛ был бы также неоднородно уширен, но не сдвигался бы с ростом  $\lambda_{\text{e}}$ . Итак, при увеличении  $\lambda_{\text{e}}$  растет вероятность возбуждения «больших» наночастиц (имеющих длинноволновую ФЛ) в ансамбле нчSi/SiO<sub>x</sub> и уменьшается вероятность возбуждения «малых» наночастиц (имеющих коротковолновую ФЛ).

Представленные на **рис. 4.4, б** зависимости  $I_{\text{ФЛ}}^{\lambda}$  от интенсивности лазерного излучения  $I_{\text{e}}$ , прямо свидетельствуют о насыщении ФЛ при достаточно больших  $I_{\text{e}}$ . Кроме того, такое насыщение интенсивности ФЛ быстрее проявляется для участков полосы ФЛ,

соответствующих бóльшим длинам волн. Сама интенсивность насыщения ФЛ  $I_{\nu,нас}$  определяется выражением:

$$I_{\nu,нас} = \frac{h\nu}{\sigma\tau_p} \quad (4.4)$$

где  $h\nu$  – энергия кванта лазерного возбуждения,  $\sigma$  – сечение поглощения. Здесь предполагается, что время радиационного распада ФЛ –  $\tau_p$  много больше времени автолокализации экситона на поверхности наночастицы и передачи энергии возбуждения к нчКДЦ –  $\tau_n$ . Действительно,



**Рис. 4.9** Схематическое представление структуры нчSi/SiO<sub>x</sub>, где изображены положения нчКДЦ в субоксидной оболочке и процессы лазерного возбуждения ФЛ в частицах.

согласно [17, 135, 136] характерная величина  $\tau_p$  составляет  $10^{-4}$  с, а в [137] время  $\tau_n$  оценено как  $10^{-11}$  с. Используя полученную из **рис. 4.4, б** (780 нм) оценку для энергии насыщения  $I_{\nu,нас} \approx 1.3$  Вт/см<sup>2</sup> согласно (4.4) получаем оценку величины сечения поглощения  $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>, которая согласуется с известными данными для наночастиц кремния, синтезированных другими методами [136, 138]. Поскольку радиационное время жизни  $\tau_p$  для нчSi/SiO<sub>x</sub> растет с увеличением  $\tau_{фл}$  [17], величина  $I_{\nu,нас}$  должна возрастать с уменьшением  $\tau_{фл}$ , что и следует из **рис. 4.4, б**. Таким образом, эффекты спектральной

неоднородности (вызванные, размерно-квантовым сдвигом полос поглощения и ФЛ) и насыщения ФЛ (вследствие достаточно больших величин  $\sigma$  и  $\tau_p$ ) ответственны не только за наблюдаемое поведение спектров ФЛ (**рис. 4.3**) но и объясняют наблюдаемый экспериментально коротковолновый сдвиг спектров ФЛ с ростом  $I_\nu$  (**рис. 4.4, а**).

#### 4.2.3.2 Механизмы фотовыжигания и темнового восстановления фотолюминесценции

На **рис. 4.9** приведена предлагаемая нами структура нчSi/SiO<sub>x</sub>. Нанокристаллическое ядро Si (поглощающее лазерное излучение) окружено аморфной SiO<sub>x</sub> оболочкой, содержащей ФЛ центры нчКДЦ, расположенные на разной глубине в оболочке (**рис. 4.9**). После возбуждении ядра происходит автолокализация экситона на интерфейсе ядро-оболочка и передача энергии возбуждения к нчКДЦ за время  $\tau_n$ , оцененное в [137], 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  $\text{SiO}_x$  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  $\text{SiO}_x$  (как показано на **рис. 4.9**), о чем косвенно свидетельствуют результаты по трансформированию формы полосы ФЛ для частиц, экспонированных в водной среде [135]. 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<sup>+</sup>, приводящее к восстановлению фотолюминесцирующего 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 [139].

Наблюдаемое увеличение скорости выжигания нчКДЦ с ростом  $I_0$ , естественным образом объясняется увеличением частоты актов возбуждения нчКДЦ, а значит и их ионизации. Важным фактом является существенная неэкспоненциальность зависимостей  $I_{fl}(t)$ , регистрируемая для всех исследуемых образцов и при всех интенсивностях лазерного излучения (**рис. 4.6, а, б**). Такая неэкспоненциальность при небольших глубинах выжигания находит свое объяснение в случае неоднородного распределения ловушек электронов вокруг нчКДЦ (имеется в виду различная вероятность захвата электрона ловушками, находящимися вокруг различных нчКДЦ в  $\text{SiO}_x$  оболочке наночастицы). При больших временах лазерного облучения (больших глубинах выжигания) уже необходимо учитывать процесс темнового восстановления исходных ФЛ центров (вызванный рекомбинацией электрона), отчетливо наблюдаемый на **рис. 4.6, б**. При определенных временах лазерного облучения скорости выжигания и темнового восстановления сравниваются и интенсивность ФЛ должна выйти на стационарное значение, определяемое величиной  $I_0$ , что прямо наблюдается в эксперименте (**рис. 4.6, б**). Полное темновое восстановление интенсивности и спектра ФЛ после ее сильного лазерного выжигания (наблюдаемое для всех образцов при достаточно больших временах),

очевидно, свидетельствует о полной обратимости процесса фотовыжигания и отсутствии каких-либо химических или структурных лазерно-индуцированных изменений нчSi/SiO<sub>x</sub>.

Важным является тот факт, что изменение окружения нчSi/SiO<sub>x</sub> сказывается на динамике как фотовыжигания (**рис. 4.6, а**), так и темнового восстановления ФЛ (**рис. 4.7**). Это означает, что окружающая наночастицу среда действительно вносит вклад в рассматриваемые процессы фотовыжигания, поставляя свои специфические ловушки электронов. При этом нельзя исключать, что в процессе длительного хранения полученных образцов на воздухе эти характеристики могут также меняться за счет диффузии газовых молекул к наночастицам, если они не имеют специальной защиты.

Наблюдаемое увеличение скорости выжигания с ростом температуры образца (что видно из попарного сравнения кривых **1** и **2**, а также **3** и **4** на **рис. 4.6, а**), видимо, 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.

Анализ кривых темнового восстановления ФЛ показал, что они тоже носят неэкспоненциальный характер, что, видимо, связано с различными параметрами таких ловушек. Оценка вероятности ионизации нчКДЦ при поглощении нчSi/SiO<sub>x</sub> одного фотона -  $p_e$  дает величину  $p_e = 10^{-3}$ - $10^{-2}$  в начале процесса фотовыжигания ( $t=0$ ) и  $p_e = 10^{-5}$ - $10^{-4}$  в конце процесса фотовыжигания ( $t=10^3$  с). Заметим, что подобный неэкспоненциальный характер зависимости процесса фотовыжигания полосы ФЛ для кислородно-дефицитных центров (КДЦ) в объемных образцах кварцевого и кварцгерманатного стекла отмечался ранее в [82, 140].

Ясно, что строгое количественное описание динамики наблюдаемых процессов фотовыжигания и темнового восстановления требует знания конкретной структуры и параметров имеющихся ловушек, что пока не является реалистичным. Вместе с тем, рассмотренная простая модель дает хорошее качественное описание экспериментально наблюдаемых процессов лазерного фотовыжигания и последующего темнового восстановления интенсивности ФЛ нчSi/SiO<sub>x</sub>.

Ещё раз 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 согласно [144] представляет собой аморфный слой SiO<sub>x</sub> ( $0 < x < 2$ ).

### 4.3 Выводы к главе 4.

Для гибридных наночастиц  $\text{nчSi/SiO}_x$  с размером кристаллического ядра  $d$  от 2 до 7 нм, полученных методом термического диспропорционирования монооксида кремния, и обладающих яркой фотолюминесценцией в красно- инфракрасной области спектра с максимумом 800-850 нм и шириной полосы ФЛ около 0.35 эВ при поглощении кремниевым ядром фотонов с энергией от 2.1 до 3.6 эВ, а также полимерных композитов на основе этих наночастиц

1. Установлено, что полосы ФЛ золь и нанокомпозитов  $\text{nчSi/SiO}_x$  имеют сильное неоднородное уширение, (составляющее как минимум треть от общей ширины полосы ФЛ), вызванное, во первых, достаточно широким распределением ядер  $\text{nчSi/SiO}_x$  по размерам ( $\Delta d/d \approx 0.3-0.4$ ) и, во вторых, размерно-квантовыми сдвигами в поглощении (монокристаллическим ядром кремния) и ФЛ (дефектов нчКДЦ в аморфной  $\text{SiO}_x$  оболочке).
2. Обнаружено значительное (60 нм, 0.1 эВ) длинноволновое смещение максимума полосы ФЛ и уменьшение ее ширины (на 0.16 эВ) при росте длины волны возбуждающего излучения от 337 до 592 нм, а также коротковолновое смещение максимума полосы ФЛ (на 40 нм) с ростом интенсивности возбуждающего излучения (на 404 нм) от 0.23 до 4.3 Вт/см<sup>2</sup>. Показано, что эти сдвиги полос ФЛ вызваны сильным неоднородным уширением полосы ФЛ, размерно-квантовыми эффектами, а также, эффектами насыщения поглощения и ФЛ вследствие достаточно больших величин сечения поглощения ( $\sim 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ ) Si ядром и радиационного времени жизни ФЛ нчКДЦ в  $\text{SiO}_x$  оболочке ( $\sim 10^{-4}$  с).
3. Определены кинетики деградации (выжигания) интенсивности ФЛ при воздействии непрерывного лазерного излучения с длиной волны 404 нм. Обнаружено, что кинетика фотовыжигания ФЛ индивидуальна для каждого типа образца, но всегда имеет существенно неэкспоненциальный характер, а скорость выжигания на два порядка падает к концу процесса фотооблучения ( $\sim 10^3$  с). При этом увеличение температуры образца вызывает рост скорости фотовыжигания.
4. Представлены результаты исследования кинетик процессов темнового (пострадиационного) восстановления ФЛ на достаточно больших интервалах времени – до  $10^5$  с. Для каждого образца данная кинетика также является индивидуальной и существенно неэкспоненциальной. Увеличение температуры образца от 20 до 70°C не сказывается на кинетике темнового восстановления. Полное восстановление интенсивности ФЛ и формы исходной полосы для всех образцов происходит не менее, чем за 15 часов после окончания

процесса лазерного фотовыжигания. Эти факты свидетельствуют о полной обратимости процессов фотовыжигания ФЛ во всех изученных системах на основе нчSi/SiO<sub>x</sub>.

5. Наблюдаемые процессы в системах на основе нчSi/SiO<sub>x</sub> находят объяснение в рамках модели, в которой фотовыжигание ФЛ вызвано переносом электрона от возбуждённого нчКДЦ и захватом его подходящей ловушкой, а темновое пострадиационное восстановление ФЛ вызвано процессами туннельной рекомбинации электрона и ионизованного нчКДЦ<sup>+</sup>, приводящей к восстановлению исходного фотолуминесцирующего центра. Тот факт, что изменение окружения нчSi/SiO<sub>x</sub> сильно сказывается на динамике как фотовыжигания, так и темнового восстановления ФЛ означает, что окружающая наночастицу среда вносит вклад в рассматриваемые процессы фотовыжигания ФЛ, поставляя свои специфические ловушки электронов. Это открывает путь к управлению фоточувствительностью гибридной наночастицы нчSi/SiO<sub>x</sub> за счет создания вокруг нее подходящей дополнительной оболочки, стимулирующей или, наоборот, подавляющей фотоиндуцированное разделение зарядов.

## Заключение

### Выводы.

Выводы по главам 2, 3, 4 представлены на страницах 55, 76 и 102 соответственно.

### 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  $\text{nчSi/SiO}_x$  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 гос.поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих учёных» - соглашение №14.В25.31.0019.

## Список сокращений и условных обозначений.

ВС – волоконный световод.

ГКДЦ(I) – германиевый КДЦ(I), аналог КДЦ(I) в стёклах, легированных германием.

ГКДЦ(II) – германиевый КДЦ(II), аналог КДЦ(II) в стёклах, легированных германием. Согласно наиболее общепризнанным моделям дефектных центров, является спектральным проявлением GLPC (гермиленовый центр).

ГСС (германосиликатное стекло) – Кварцевое стекло, легированное германием.

КДЦ(I) – кислородно-дефицитный центр окраски чистого кварцевого стекла с полосой поглощения  $E$ , согласно общепринятой на момент написания работы модели является спектральным проявлением NOMV или NOV.

КДЦ(II) – кислородно-дефицитный центр с полосой поглощения  $B_2$  и полосами люминесценции  $\alpha$  и  $\beta$ , согласно многим моделям является спектральным проявлением LPC (силиленовый центр).

КС – кварцевое стекло.

НАК (немостиковый атом кислорода) – Синоним NBOHC.

нчКДЦ – кислородно-дефицитный центр, расположенный в оксидной оболочке наночастицы кремния.

ПОР (пероксидный радикал) – синоним POR.

РПП (решётка показателя преломления) – имеется в виду периодическая структура, созданная вдоль сердцевины волоконного световода. Цель создания такой решётки – вызвать селективное отражение направляемых световодных мод на длинах волн, находящихся в соответствии с периодом решётки показателя преломления.

ЦО – центр окраски.

GLPC (Germanium lone-pair center) – дефект ГСС, состоящий из двухкоординированного атома германия с локализованными на нём двумя спаренными электронами ( $=\text{Ge}:$ , гермиленовый центр). GLPC является одной из наиболее распространённых моделей ГКДЦ(II) (стр. 25).

LPC (Lone-pair center) – дефект КС, состоящий из двухкоординированного атома кремния с локализованными на нём двумя спаренными электронами ( $=\text{Si}:$ , силиленовый

центр), синоним  $\text{Si}_2^0$ . LPC является одной из наиболее распространённых моделей КДЦ(II) в чистых КС (стр. 25).

MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition) – процесс осаждения паров чистого диоксида кремния (германия, фосфора) на внутреннюю поверхность опорной кварцевой трубки. Пары  $\text{SiO}_2$  являются продуктом химической реакции из паров хлоридов кремния (германия, фосфора) и водорода в пламени кольцевой кислородно-водородной горелки, нагревающей опорную трубку снаружи. Красота и технологичность метода заключается в идее использования опорной трубки в качестве реактора и одновременно подложки для осаждения продукта реакции.

NBOHC (Non-bridging oxygen hole center) – синоним НАК, часто используемый, чтобы уточнить электронную структуру дефекта. Парамагнитный центр окраски, представляющий собой атом кислорода, связанный с одним атомом кремния. Образуется в результате захвата дырки, т.е. является дырочным парамагнитным центром.

NODV (Neutral oxygen divacancy) – чаще синоним LPC, и  $\text{Si}_2^0$  ( $\text{Ge}_2^0$ ). По структуре является тем же самым, что и LPC (GLPC), но с более жёстким требованием – нейтральности заряда.

NOMV – синоним NOV (см.далее).

NOV (Neutral oxygen (mono) vacancy) – синоним NOMV. Является одной из распространённых моделей для КДЦ(I). Структурно представляет собой связь двух трёхкоординированных атомов кремния (см. **рис. 1.2 Г**). Тем не менее, часто рассматривается как часть КДЦ(II) (полоса поглощения  $B_{2a}$ ).

PCVD (Plasma-activated Chemical Vapor Deposition) – технология производства заготовок волоконных световодов. Метод похож на MCVD, только химическая реакция протекает внутри опорной кварцевой трубки не под действием кислородно-водородной горелки, а в плазменном микроволновом разряде.

POR (Peroxy radical) – синоним ПОР.

VAD (Vapor-phase Axial Deposition) – технология производства заготовок волоконных световодов, предполагающая осаждение паров  $\text{SiO}_2$  на торец стержня-заготовки. Стержень непрерывно вытягивается из зоны реакции, подобно тому, как кристалл вытягивается из расплава. С помощью такой технологии можно получать заготовки с содержанием ОН- групп менее 1 ppb.

## Список литературы

1. Hill K.O., Fujii Y., Johnson D.C., Kawasaki B.S.. **Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication.** *Appl.Phys.Lett.*, 1978, **32**(10), p.647-649
2. U. Österberg, W. Margulis. **Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubled in glass optical fiber.** *Opt.Lett.*, 1986, **11**, p.516-518
3. E. M. Dianov, P. G. Kazansky, D. Yu. Stepanov. **Problem of the photoinduced second harmonic generation.** *Sov. J. Quantum Electron.*, 1989, **19**, p.575-576
4. P. G. Kazansky, L. Dong, P. St. J. Russell. **High second-order nonlinearities in poled silicate fibers.** *Opt. Lett.*, 1994, **19**(10), p.701-703
5. P. G. Kazansky and P. St. J. Russell. **Thermally poled glass: Frozen-in electric field or oriented dipoles?** *Opt. Commun.*, 1994, **110**(5-6), p.611-614. doi:10.1016/0030-4018(94)90260-7
6. R.A. Myers, N. Mukherjee, S.R.J. Brueck. **Large second-order nonlinearity in poled fused silica.** *Opt.Lett.*, 1991, **16**(22), p.1732-1734
7. P. G. Kazansky, V. Pruneri, and P. St. J. Russell. **Blue-light generation by quasiphasematched frequency doubling in thermally poled optical fibers.** *Opt.Lett.*, 1995, **20**, p.843-845
8. S.Montant, H.Guillet de Chatellus, E.Freysz. **Laser-induced quasi-phase matching in thermally poled glasses.** *Opt.Lett.*, 2001, **26**(11), p.837-839
9. T. Fujiwara, D. Wong, Y. Zhao, S. Fleming, S. Poole, M. Sceats. **Electro-optic modulation in germanosilicate fiber with UV-excited poling.** *Electron.Lett.*, 1995, **31**(7), p.573-575
10. Fujiwara T., Matsumoto S., Ohama M., Ikushima A. J.. **Origin and properties of second-order optical non-linearity in ultraviolet-poled GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass.** *J.Non-Cryst.Solids*, 2000, **273**, p.203-208
11. Gao X., Nie S. **Quantum dot-encoded mesoporous beads with high brightness and uniformity: Rapid Readout Using Flow Cytometry.** *Anal. Chem.*, 2004, **76**(8), p.2406–2410. doi:10.1021/ac0354600
12. Р.Н.Храмов, И.М.Санталова, Л.И.Фахранурова, А.А.Манохин, Н.Б.Симонова, Д.И.Ржевский, А.Н.Мурашев. **Стратегия «Полезное солнце» повышает физическую работоспособность и вызывает адаптивные структурные перестройки в миокарде мышей.** *Биофизика*, 2010, **55**(3), с.507-513

13. Vaccaro L., Sciortino L., Messina F., Buscarino G., Agnello S., Cannas M. **Luminescent silicon nanocrystals produced by near-infrared nanosecond pulsed laser ablation in water.** *Applied Surface Science*, 2014, v302, p.62-65. doi:10.1016/j.apsusc.2014.01.041
14. A.Gupta, H.Wiggers. **Freestanding silicon quantum dots: origin of red and blue luminescence.** *Nanotechnology*, 2011, v22, p.055707 (5pp)
15. Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Фетисов Г.В., Ищенко А.А., Льяо 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
16. 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
17. V.N.Bagratashvili, S.G.Dorofeev, A.A.Ischenko, N.N.Kononov, V.Ya.Panchenko, A.O.Rybaltoivskii, 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/SiOx nanoparticles.** *Laser Phys. Lett.*, 2013, 10(), p.095901(7pp)
18. W.D.Kirkey, Y.Sahoo, X.Li, Y.He, M.T.Swihart, A.N.Cartwright, S.Bruckenstein, P.N.Prasad. **Quasi-reversible photoluminescence quenching of stable dispersions of silicon nanoparticles.** *J.Mater.Chem.*, 2005, 15(20), p2028-2034. doi:10.1039/B417648K
19. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. **Нанокремний: получение, свойства, применение, методы исследования и контроля.** М.: ФИЗМАТЛИТ. 2011. 648 с.
20. Griscom D. L. **Optical properties and structure of defects in silica glass.** *J.of the Ceramic Society of Japan*, 1991, vol.99, p.923-942
21. Skuja L. **Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide.** *J.Non-Cryst.Solids*, 1998, 239, p.16-48
22. Neustruev V.B. **Colour centres in germanosilicate glass and optical fibres.** *J.Phys.Condens.Matter*, 1994, 6, p.6901-6936
23. Pacchioni G., Ierano G.. **Ab initio theory of optical transitions of point defects in SiO<sub>2</sub>.** *Phys.Rev.B*, 1998, 57(2), p.818-832

24. D.P.Poulios, N.P.Bigelow, J.P.Spoonhower. **Use of optically detected magnetic resonance to correlate germanium electron centres with UV absorption bands in x-ray irradiated germanosilicate glasses.** *J.Phys.Condens.Matter*, 2000, **12**(38), p.8309-8319
25. Weekes R.A., Sonder E. in W.Low (ed.) **Paramagnetic resonance.** vol.2, *Academic, N.Y.*, 1963.
26. Feigl F.J., Fowler W.B., Yip K.L.. **Oxygen vacancy model for the E'1 center in SiO<sub>2</sub>.** *Solid State Comm.*, 1974, **14**, p.225-229
27. Rudra J.K., Fowler W.B.. **Oxygen vacancy and the E'1 center in crystalline SiO<sub>2</sub>.** *Phys.Rev.B*, 1987, **35**, p.8223-8230
28. Nishikawa N., Watanabe E., Ito D., Ohki Y.. **Kinetics of enhanced photogeneration of E' centers in oxygen deficient silica.** *J.Non-Cryst.Solids*, 1994, **179**, p.179-184
29. Boscaino R., Cainas M., Gelardi F.M., Leone M. **ESR and PL centers induced by gamma rays in silica.** *Nucl.Instr.Meth.Phys.Res.*, 1996, **B116**, p.373-377
30. Griscom D.L., Fowler W.B. in «**The physics of MOS insulator**» (G.Luckovsky at al., Eds.) p.97, *Pergamon Press, New York*, 1981.
31. Pacchioni G., Ieranò G., Márquez A.M.. **Optical absorption and nonradiative decay mechanism of E' Center in Silica.** *Phys.Rev.Lett.*, 1998, **81**(2), p.377-380. doi:10.1103/PhysRevLett.81.377
32. Takahashi M., Fujiwara T., Kawachi T., Ikushima A.J.. **Defect formation in GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass by poling with ArF laser excitation.** *Appl.Phys.Lett.*, 1997, **71**(8), p.993-995
33. Guzzi M., Martini M., Paleari A., Pio F., Vedda A., Azzoni C.B.. **Neutron irradiation effects in amorphous SiO<sub>2</sub>: optical absorption and electron paramagnetic resonance.** *J.Phys.:Condens.Matter*, 1993, **5**(43), p.8105. doi:10.1088/0953-8984/5/43/022
34. Nishikawa H., Tohmon R., Ohki Y., Nagasawa K., Hama Y.. **Effects and optical absorption bands induced by surplus oxygen in high-purity synthetic silica.** *J.Appl.Phys.*, 1989, **65**(12), p.4672-4678. doi:10.1063/1.343242
35. Friebele E.J., Griscom D.L.. «**Color centers in glass optical fiber waveguides**» in *Defects in Glasses - MRS v.61*, F.J. Galeener, D.L. Griscom, M.J. Weber, Eds. (Materials Research Society, Pittsburgh, Pa, 1986), p.319-331
36. Anoikin E.V., Guryanov A.N., Gusovskii D.D., Mashinsky V.M., Miroshnichenko S.I., Neustruev V.B., Tikhomirov V.A., Zverev Yu.B.. **Photoinduced defects in silica glass doped with germanium and cerium.** *Sov. Lightwave Commun.*, 1991, **1**, p.123-131.

37. H.Hosono, H.Kawazoe, J.Nishii. **Defect formation in SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> glasses studied by irradiation with excimer laser light.** *Phys.Rev.B*, 1996, 53(18), p.R11921-R11923
38. Hosono H., Abe Y., Kinser D.L., Weekes R.A., Muta K., Kawazoe H.. **Nature and origin of the 5-eV band in SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> glasses.** *Phys.Rev.B*, 1992, 46(18), p.11445-11451
39. Neustruev V.B., Dianov E.M., Kim V.M., Mashinsky V.M., Romanov M.V., Guryanov A.N., Khopin V.F., Tikhomirov V.A.. **Ultraviolet radiation- and  $\gamma$ -radiation-induced color centers in germanium-doped silica glass and fibers.** *Fiber and Integrated Optics*, 1989, 8, p.143-156
40. Anokin E.A., Guryanov A.N., Gusovskii D.D., Mashinsky V.M., Neustruev V.B., Tikhomirov V.A.. **Formation and bleaching of colour centres in germanium-doped silica glass by 3.68 eV photons.** *Sov. Lightwave Commun.*, 1991, 1, p.29-36
41. Hosono H., Mizuguchi M., Kawazoe H., Nishii J.. **Correlation between the GeE' centers and optical absorption bands in SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> glasses.** *Jpn.J.Appl.Phys*, 1996, 35 part2, p.L234-L236
42. D.L.Griscom. **On the natures of radiation-induced point defects in GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses: reevaluation of a 26-year-old ESR and optical data set.** *Opt.Mater.Express*, 2011, 1(3), p.400-412. doi:10.1364/OME.1.000400
43. M.Stapelbroek, D.L.Griscom, E.J.Friebele, G.H.Siegel Jr.. **Oxygen-associated trapped-hole centers in high-purity fused silicas.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1979, 32(1-3), p.313-326. doi:10.1016/0022-3093(79)90079-6
44. O'Reilly E.P., Robertson J.. **Theory of defects in vitreous silicon dioxide.** *Phys.Rev.B*, 1983, 27(6), p.3780-3795. doi:0.1103/PhysRevB.27.3780
45. Hosono H., Abe Y., Imagawa H., Imai H., Arai K.. **Experimental evidence for the Si-Si bond model for 7.6-eV band in SiO<sub>2</sub> glass.** *Phys.Rev.B*, 1991, 44(21), p.12043-12045
46. Imagawa H., Arai T., Hosono H., Imai H., Arai K.. **Reaction kinetics of oxygen-deficient centers with diffusing oxygen molecules in silica glass.** *J.Non-Cryst.Solids*, 1994, 179, p.70-74
47. H.Imai, K.Arai, H.Hosono, Y.Abe, T.Arai, H.Imagawa. **Dependence of defects induced by excimer laser on intrinsic structural defects in synthetic silica glasses.** *Phys.Rev.B*, 1991, 44(10), p.4812-4818
48. Trukhin A.N., Barfels T., A. von Czarnowski, Fitting H.-J.. **Cathodoluminescence and IR absorption of oxygen deficient silica - influence of hydrogen treatment.** *J.Non-Cryst.Solids*, 1999, 260(1-2), p.132-140

49. Skuja L. **Isoelectronic series of twofold coordinated Si, Ge and Sn atoms in glassy SiO<sub>2</sub>: A luminescence study.** *J.Non-Cryst.Solids*, 1992, **149**, p.77-95
50. M.Cannas, M.Barbera, R.Boscaino, A.Collura, F.M.Gelardi, S.Varisco. **Photoluminescence activity in natural silica excited in the vacuum-UV range.** *J.Non-Cryst.Solids*, 1999, **245**(1-3), p.190-195
51. Trukhin A.N., Skuja L.N., Boganov A.G., Rudenko V.S.. **The correlation of the 7.6 eV optical absorption band in pure fused silicon dioxide with two-fold coordinated silicon.** *J.Non-Cryst.Solids*, 1992, **249**, p.96-101
52. Sulimov V.B., Sushko P.V., Edwards A.H., Shluger A.L., Stoneham A.M.. **Asymmetry and long-range character of lattice deformation by neutral oxygen vacancy in alpha-quartz.** *Phys.Rev.B*, 2002, **66**(2), p.024108(1-14)
53. Powell R.J., Morad M.. **Optical absorption and photoconductivity in thermally grown SiO<sub>2</sub> films.** *J.Appl.Phys.*, 1978, **49**(4), p.2499-2502
54. D.Donadio, M.Bernasconi, M.Boero. **Ab initio simulations of photoinduced interconversions of oxygen deficient centers in amorphous silica.** *Phys.Rev.Lett.*, 2001, **87**(19), p.195504(4)
55. A.J.Cohen. **Neutron specific color center in fused silica and an impurity band of identical wavelength.** *Phys.Rev.*, 1957, **105**(4), p.1151-1155. doi:10.1103/PhysRev.105.1151
56. E.W.J.Mitchell, E.G.S.Paige. **The effects of radiation on the near infra-red absorption spectrum of  $\alpha$ -quartz.** *Philosophical Magazine.*, 1957, **2**(20), p.941-956. doi:10.1080/14786435708238200
57. M.-V.Garino-Canina. **La luminescence de la silice vitreuse en fonction de la temperature.** *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, 1954, **238**, p.1577-1578;  
M.-V.Garino-Canina. **Luminescence courte et à longue durée dans la silice vitreuse.** *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, 1954, **239**, p.875-877;  
M.-V.Garino-Canina. **Sur la nature de centres d'absorption de la silice vitreuse.** *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, 1955, **240**, p.1765-1767;  
M.-V.Garino-Canina. **La bande d'absorption à 2420Å de la silice vitreuse : impureté germanium et perte d'oxygène.** *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, 1956, **242**, p.1982-1984.
58. G.W.Arnold. **Ion implantation effects in noncrystalline SiO<sub>2</sub>.** *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 1974, **20**(6), p.220-223. doi:10.1109/TNS.1973.4327397



59. Радциг В.А., Быстриков А.В.. **Исследование химически активных центров на поверхности кварца методом ЭПР.** *Кинетика и катализ*, 1978, **19(3)**, с.713-718
60. Tsai T.-E., Griscom D.L.. **On the structures of hydrogen-associated defect centers in irradiated high-purity  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>:OH.** *J.Non-Cryst.Solids*, 1987, **91(2)**, p.170-179. doi:10.1016/S0022-3093(87)80300-9
61. L.N.Skuja, A.N.Streletsky, A.B.Pakovich. **A new intrinsic defect in amorphous SiO<sub>2</sub>: Twofold coordinated silicon.** *Solid State Comm.*, 1984, **50(12)**, p.1069-1072. doi:10.1016/0038-1098(84)90290-4
62. Амосов А.В., Петровский Г.Т.. **Дефекты типа «кислородная вакансия» в кварцевых стёклах.** *Доклады АН СССР – 1983, т.268, №1, с.66-68.*
63. H.Imai, K.Arai, H.Imagawa, H.Hosono, Y.Abe.. **Two types of oxygen-deficient centers in synthetic silica glass.** *Phys.Rev.B*, 1988, **38(17)**, p.12772-12775. doi:10.1103/PhysRevB.38.12772
64. Tohmon R., Mizuno H., Ohki Y., Sasagane K., Nagasawa K., Hama Y.. **Correlation of the 5.0- and 7.6-eV absorption bands in SiO<sub>2</sub> with oxygen vacancy.** *Phys.Rev.B*, 1989, **39(2)**, p.1337-1345. doi:10.1103/PhysRevB.39.1337
65. Kohketsu M., Awazu K., Kawazoe H.. **Photoluminescence center in VAD SiO<sub>2</sub> glasses sintered under reducing or oxydizing atmospheres.** *Jpn.J.Appl.Phys.*, 1989, **28**, part 1, №4, p.615. doi:10.1143/JJAP.28.615
66. K.Awazu, H.Kawasoe, K.Muta. **Optical properties of oxygen-deficient centers in silica glasses fabricated in H<sub>2</sub> or vacuum ambient.** *J.Appl.Phys.*, 1991, **70**, p.69-74. doi:10.1063/1.350245
67. Pio F., Guzzi M., Spinolo G., Martini M.. **Intrinsic and Impurity-Related Point Defects in Amorphous Silica. A Spectroscopic Study.** *Phys.Stat.Solidi(b)*, 1990, **159(2)**, p.577-588. doi:10.1002/pssb.2221590207
68. A.Anedda, F.Congiu, F.Raga, A.Corazza, M.Martini, G.Spinolo, A.Vedda. **Time resolved photoluminescence of a centers in neutron irradiated SiO<sub>2</sub>.** *Nuclear istruments and methods in physics research. Section B.*, 1994, **91(1-4)**, p.405-409. doi:10.1016/0168-583X(94)96257-X
69. L.Skuja. **Direct singlet-to-triplet optical absorption and luminescence excitation band of the twofold-coordinated silicon center in oxygen-deficient glassy SiO<sub>2</sub>.** *J.Non-Cryst.Solids*, 1994, **167(3)**, p.229-238. doi:10.1016/0022-3093(94)90245-3
70. N.Kuzuu, M.Murahara. **Excimer-laser-induced emission bands in fused quartz.** *Phys.Rev.B*, 1993, **47(6)**, p.3083-3088. doi:0.1103/PhysRevB.47.3083

71. A.V.Amossov, A.O.Rybaltofsky. **Radiation color center formation in silica glasses: A review of photo- and thermo-chemical aspects of the problem.** *J.Non-Cryst.Solids*, 1994, **179**(1-3), p.226-234
72. Марченко В.М.. **Фотоиндуцированные превращения кислородно-дефицитных центров в кварцевых и германо-силикатных стёклах.** *Физика и химия стекла*, 1995, **21**(4), с.359-372
73. Лебедев В.Ф., Марченко В.М., Рыбалтовский А.О., Тихомиров В.А.. **Кислородно-дефицитные центры в кремнезёмных стёклах, синтезированных методом лазерной дистилляции.** *Квантовая электроника*, 1994, **21**(11), с.1097-1100
74. 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
75. Trukhin A.N., Guenot P., Mashinsky V.M., Poumellec B.. **270 nm absorption and 432 nm luminescence bands in doped silica glasses.** *J.Non-Cryst.Solids*, 1998, **239**, p.84-90
76. Рыбалтовский А.О., Заворотный Ю.С., Чернов П.В., Дианов Е.М., Голант К.М., Николин И.В., Фролов А.А.. **Фотолюминесценция кварцевых стёкол, синтезированных плазмохимическим окислением SiCl<sub>4</sub> в газовой фазе при дефиците кислорода.** *Физика и химия стекла*, 1999, **25**(2), с.177-188
77. J.Garapon, B.Poumellec, S.Vacher, A.N.Trukhin. **Observation of a new photoluminescence band at 320 nm under 270 nm excitation in Ge-doped silica glass.** *J.Non-Cryst.Solids*, 2002, **311**, p.83-88
78. Sakurai Y.. **The 3.1 eV photoluminescence band in oxygen-deficient silica glass.** *J.Non-Cryst.Solids*, 2000, **271**(3), p.218-223
79. Hill K.O., Malo B., Bilodeau U.F., Jonson D.C.. **Photosensitivity in optical fibers.** *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1993, **23**, p.125-157
80. Russell P.St.J., Archambault J.-L., Reekie L.. **Fiber gratings.** *Physics World*, October 1993, 1993, p.41-46
81. Osterberg U.L., Margulis W. **Experimental studies on efficient frequency doubling in glass optical fibers.** *Opt. Lett.*, 1987, **12**, p.57-59
82. Bagratashvili V.N., Tsykina S.I., Radtsig V.A., Rybaltofskii 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**
83. Bagratashvili V.N., Popov V.K., Tsypina S.I., Chernov P.V., Rybaltovskii A.O.. **Oscillator strengths of UV absorption and luminescence for oxygen-deficient centers in germanosilicate fibers.** *Opt.Lett.*, 1995, **20**(15), p.1619-1621
84. Nishii J., Kitamura N., Yamanaka H., Hosono H., Kawazoe H.. **Ultraviolet-radiation-induced chemical reactions through one- and two-photon absorption processes in GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses.** *Opt.Lett.*, 1995, **20**(10), p.1184-1186
85. Fujimaki M., Ohki Y., Nishikawa H.. **Energy states of Ge-doped SiO<sub>2</sub> glass estimated through absorption and photoluminescence.** *J.Appl.Phys.*, 1997, **81**(3), p.1042-1046
86. Nishii J., Fukimi K., Yamanaka H., Kawamura K., Hosono H., Kawazoe H.. **Photochemical reactions in GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses induced by ultraviolet irradiation: Comparison between Hg lamp and excimer laser.** *Phys.Rev.B*, 1995, **52**(3), p.1661-1665
87. M.Leone, S.Agnello, R.Boscaino, M.Cannas, F.M.Gelardi. **Conformational disorder in vitreous systems probed by photoluminescence activity in SiO<sub>2</sub>.** *Phys.Rev.B*, 1999, **60**(16), p.11475-11481
88. Fujimaki M., Seol K.S., Ohki Y.. **Excited-state absorption measurement in Ge-doped SiO<sub>2</sub> glass.** *J.Appl.Phys.*, 1997, **81**(6), p.2913-2915
89. Hughes R.C.. **Charge-carrier transport in amorphous SiO<sub>2</sub>: direct measurement of the drift mobility and lifetime.** *Phys.Rev.Lett.*, 1973, **30**(26), p.1333-1973
90. Hughes R.C.. **Electronic and ionic charge carriers in irradiated single crystal and fused quartz.** *Radiation Effects*, 1975, **26**, p.225-235
91. Hughes R.C.. **Hot electrons in SiO<sub>2</sub>.** *Phys.Rev.Lett.*, 1975, **35**(7), p.449-452
92. Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Alimpiev S.S., Simanovskii Ya.O., Prokhorov A.M., Rybaltovskii A.O.. **UV laser decay of oxygen-deficient centers in silica glass.** *Laser Chem.*, 1992, **12**, p.211-222
93. Kashyap R., Maxwell G.D., Williams D.L.. **Photoconduction in germanium and phosphorus doped silica waveguides.** *Appl.Phys.Lett.*, 1993, **62**(3), p.214-216
94. Powell R.J., Derbenwick G.F.. **Vacuum ultraviolet radiation effects in SiO<sub>2</sub>.** *IEEE Trans: Nucl.Sci.*, 1971, **18**(6), p.99-105. doi:10.1109/TNS.1971.4326419

95. Bagratashvili V.N., Rybaltovskii A.O., Simanovskii Ya.O., Tsypina 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
96. Yuen J.. **Ultraviolet absorption studies of germanium silicate glasses.** *Applied Optics*, 1982, 21(1), p.136-140. doi:10.1364/AO.21.000136
97. Lemaire P.J., Atkins R.M., Mizrahi V., Reed W.A. **High pressure H<sub>2</sub> loadings as a technique for achieving ultrahigh UV photosensitivity in GeO<sub>2</sub> doped optical fibres.** *Electron.Lett.*, 1993, 29(13), p.1191-1193. doi:10.1049/el:19930796
98. 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
99. 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, т.23, №1, с.98-107
100. Радциг В.А. **Реакционноспособные интермедиаты на поверхности твердых тел (SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>). Состояние и перспективы развития направления.** *Химическая физика*, 1995, 14(8), с.125-154.
101. Басиев Т.Т., Воронько Ю.К., Осико В.В., Прохоров А.М. **Лазерная спектроскопия активированных кристаллов и стекол.** *Спектроскопия кристаллов. Л. Наука.* 1983. с57-82.
102. Sulimov V.B., Sokolov V.O., Dianov E.M., Poumellec B.. **Photoinduced structural transformation in silica glass: The role of oxygen vacancies in the mechanism for UV-written refractive index gratings.** *Phys.stat.sol. (a)*, 1996, 158, p155-160
103. Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Chernov P.V., Rybaltovskii 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, v.68, № 12, p.1616-1618
104. Radsig V.A., Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Chernov P.V., Rybaltovskii A.O.. **Photoinduced reactions of oxygen-deficient centers with molecular hydrogen in silica glasses.** *J.Phys.Chem.*, 1995, 99, p.6640-6647
105. В.Я. Демиховский. **Квантовые ямы, нити, точки. Что это такое?** *Соросовский Образовательный Журнал*, 1997, №5, с.80-86

106. Белявский В.И. **Экситоны в низкоразмерных системах.** *Соросовский образовательный журнал*, 1997, №5, с.93-99
107. О.Б.Гусев, А.Н. Поддубный, А.А. Прокофьев, И.Н. Ясиевич. **Излучение кремниевых нанокристаллов. Обзор.** *Физика и техника полупроводников*, 2013, **47(2)**, стр.147-167
108. G.Ledoux, J.Gong, F.Huisken, O.Guillois, C.Reynaud. **Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement.** *Appl Phys Lett*, 2002, **80(25)**, p.4834-4836. doi:10.1063/1.1485302
109. A.Gupta, M.T.Swihart, H.Wiggers. **Luminescent colloidal dispersion of silicon quantum dots from microwave plasma synthesis: exploring the photoluminescence behavior across the visible spectrum.** *Adv.Funct.Mater.*, 2009, **19(5)**, p.696–703. doi:10.1002/adfm.200801548
110. G.Zatryb, A.Podhorodecki, J.Misiewicz, J.Cardin, F.Gourbilleau. **On the nature of the stretched exponential photoluminescence decay for silicon nanocrystals.** *Nanoscale Research Letters*, 2011, **6(1)**, p.106(8p). doi:10.1186/1556-276X-6-106
111. S.Takeoka, M.Fujii, S.Hayashi. **Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime.** *Phys.Rev.B*, 2000, **62(24)**, p.16820-16825. doi:10.1103/PhysRevB.62.16820
112. О.Б.Гусев, А.А.Прокофьев, О.А.Маслова, Е.И.Теруков, И.Н.Ясиевич. **Передача энергии между нанокристаллами кремния.** *Письма в ЖЭТФ*, 2011, **93(3)**, с.162-165
113. C-J.Wang, M-Y.Tsai, C.C.Chi, T-P.Perng. **Surface effects on the photoluminescence of Si quantum dots.** *J Nanopart Res*, 2009, **11(3)**, p.569-574. doi:10.1007/s11051-007-9327-2
114. N.Mansour, A.Momeni, R.Karimzadeh, M.Amini. **Surface effects on the luminescence properties of colloidal silicon nanocrystals in water.** *Phys. Scr.*, 2013, **87(3)**, p.035701(5pp). doi:10.1088/0031-8949/87/03/035701
115. 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
116. X.D.Pi, R.W.Liptak, J.Deneen Nowak, N.P.Wells, C.B.Carter, S.A.Campbell, U.Kortshagen. **Air-stable full-visible-spectrum emission from silicon nanocrystals synthesized by an all-gas-phase plasma approach.** *Nanotechnology*, 2008, **19(24)**, p.245603(5pp). doi:10.1088/0957
117. V.V.Filippov, P.P.Pershukevich, V.V.Kuznetsova, V.S.Khomenko, L.N.Dolgi. **Blue Photoluminescence of Oxidized Films of Porous Silicon.** *Journal of Applied Spectroscopy*, 2000, **67(5)**, p.852-856. doi:10.1023/A:1004163700281

118. K.Vanheusden, A.Stesmans. **Characterization and depth profiling of E' defects in buried SiO<sub>2</sub>**. *J.Appl.Phys.*, 1993, **74**(1), p.275-283. doi:10.1063/1.354103
119. Y.Sakurai, K.Nagasawa, H.Nishikawa, Y.Ohki. **Characteristic red photoluminescence band in oxygen-deficient silica glass**. *J.Appl.Phys.*, 1999, **86**(1), p.370-373. doi:10.1063/1.370740
120. G.G.Siu, X.L.Wu, Y.Gu, X.M.Bao. **Enhanced and stable photoluminescence from partially oxidized porous Si coated with Si thin films**. *J.Appl.Phys.*, 2000, **88**(6), p.3781-3783. doi:10.1063/1.1289787
121. W.D.A.M.de Boer, D.Timmerman, K.Dohnalová, I.N.Yassievich, H.Zhang, W.J.Buma, T.Gregorkiewicz. **Red spectral shift and enhanced quantum efficiency in phonon-free photoluminescence from silicon nanocrystals**. *Nature Nanotechnology*, 2010, **5**, p.878-884; doi:10.1038/nnano.2010.236
122. S.Yang, W.Cai, H.Zhang, X.Xu, H.Zeng. **Size and structure control of Si nanoparticles by laser ablation in different liquid media and further centrifugation classification**. *J.Phys.Chem.C*, 2009, **113**(44), pp19091-19095. doi:10.1021/jp907285f
123. A.O.Rybaltovskiy, A.A.Ischenko, Y.S.Zavorotny, A.V.Garshev, S.G.Dorofeev, N.N.Kononov, N.V.Minaev, S.A.Minaeva, A.P.Sviridov, P.S.Timashev, I.I.Khodos, V.I.Yusupov, M.A.Lazov, V.Ya.Panchenko, V.N.Bagratashvili. **Synthesis of photoluminescent Si/SiO<sub>x</sub> core/shell nanoparticles by thermal disproportionation of SiO: structural and spectral characterization**. *Journal of Materials Science*, 2015, **50**(5), p.2247-2256. doi:10.1007/s10853-014-8787-x
124. Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Ищенко А.А.. **Новый способ получения флуоресцентных гидрофильных наночастиц на основе кремния**. *Нанотехника*, 2012, **29**(1), с62-64.
125. Ищенко А.А., Баграташвили В.Н., Кононов Н.Н., Дорофеев С.Г., Ольхов А.А. **Способ получения биodeградируемых частиц нанокремния для in vivo применения** Патент РФ №2491227 С1: 27.08.2013
126. Апель П.Ю., Вутсадакис Василий., Дмитриев С.Н., Оганесян Ю.Ц.. **Способ получения асимметричной трековой мембраны**. Патент РФ №2220762, МПК В01D 67/00, 69/00; опубл. 10.01.2004, бюл. №1
127. Ю.Е.Вопилов, Л.Н.Никитин, А.Р.Хохлов, В.М.Бузник. **Сепарация низкомолекулярных фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена сверхкритическим диоксидом углерода**. *Сверхкритические флюиды: теория и практика*, 2009, **4**(2), с.4-15
128. Баграташвили В.Н., Дорофеев С.Г., Ищенко А.А., Колташёв В.В., Кононов Н.Н., Крутикова А.А., Рыбалтовский А.О., Фетисов Г.В.. **Иммобилизация люминесцирующего**

- нанокремния в матрице микродисперсного политетрафторэтилена с помощью сверхкритического диоксида углерода.** *Сверхкритические флюиды. Теория и практика.* 2010, 5(2), с.79-90
129. S.M.Howdle, L.I.Krotova, V.K.Popov, A.O.Rybaltovsii, 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
130. Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Антошков А.А., Соколов В.И., Троицкая Е.В., Баграташвили В.Н.. **Модификация оптических свойств полимеров при сверхкритической флюидной импрегнации  $\beta$ -дикетонатами европия.** *Сверхкритические флюиды: теория и практика*, 2010, 5(2), с.56–69
131. Баграташвили В.Н., Вакштейн М.С., Маняшин А.О., Тараскина И.И., Кротова Л.И., Попов В.К., Рыбалтовский А.О., Заворотный Ю.С., Тимашев П.С. **Получение мелкодисперсных порошковых флуоресцирующих полимерных нанокомпозитов на основе квантовых точек CdSe с помощью сверхкритического диоксида углерода.** *Перспективные материалы*, 2010, №2, с.39-45
132. А.О.Рыбалтовский, Ю.С.Заворотный, Н.В.Минаев, В.К.Попов, Д.С.Рубашная, П.С.Тимашев. **Люминесценция нанокомпозитов, полученных методом СКФ импрегнации полимерных порошков квантовыми точками CdSe.** *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2015, 10(1), с.9-18
133. A.Colder, F.Huisken, E.Trave, G.Ledoux, O.Guillois, C.Reynaud, H.Hofmeister, E.Pippel. **Strong visible photoluminescence from hollow silica nanoparticles.** *Nanotechnology*, 2004, 15, p.L1–L4
134. G.Ledoux, O.Guillois, D.Porterat, C.Reynaud, F.Huisken, B.Kohn, V.Paillard. **Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size.** *Phys.Rev.B*, 2000, 62(23), p.15942-15951. doi:10.1103/PhysRevB.62.15942
135. 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 фотолюминесцентных гидрофильных наночастиц на основе кремния.** *Нанотехника*, 2012, 29(1), с.79-82
136. Kovalev D., Diener J., Heckler H., Polisski G., Künzner N., Koch F. **Optical absorption cross sections of Si nanocrystals.** *Phys.Rev.B.*, 2000, 61(7). P.4485-4487. doi:10.1103/PhysRevB.61.4485

137. 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
138. 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
139. 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
140. L.Dong, V.N.Bagratashvili, S.I.Tsykina, Y.S.Zavorotny, A.O.Rybaltovskii, P.V.Chernov, S.S.Alimpiev, Y.O.Simanovskii. **One photon and two photon process in photo-decomposition of germanium oxygen deficient centres.** *Jap. J. of Appl. Phys.* , 1998, **37**(51), p12-14
141. T.E. Tsai, E.J. Friebele, M. Rajaram, S. Mukhapadhyay. **Structural origin of the 5.16 eV optical absorption band in silica and Ge-doped silica.** *Appl.Phys.Lett.*, 1994, **64**, p.1481-1483. doi:10.1063/1.111891
142. Мазурин О.В., и др. **Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справ. Л. Наука 1985.-165с.**
143. Hetherington G., Jack K.H., Ramsay M.W.. **The high-temperature electrolysis of vitreous silica.** *Phys.Chem.Glasses*, 1965, **6**, p.6-15
144. М.А.Лазов, Н.В.Алов, А.М.Ионов, А.А.Перов, С.Г.Дорофеев, Н.Н.Кононов, С.Г.Протасова, Р.Н.Можчиль, В.Н.Баграташвили, А.А.Ищенко. **Определение химического состава нанокремния методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.** *Химия и химическая технология*, 2015, **58**(3), с.18-26



## Список иллюстративного материала.

### Список рисунков.

- Рис. 1.1** Оптические свойства центров окраски чистого кварцевого стекла [21]..... 19
- Рис. 1.2** Некоторые модели кислородно-дефицитных центров [21]. ..... 20
- Рис. 1.3** Модели германиевых электронных парамагнитных центров Ge(1) и Ge(2) (А и Б соответственно) согласно [35]. ..... 23
- Рис. 2.1** Схема энергетических состояний ККДЦ и ГКДЦ кварцевого стекла, основанная на данных из [82, 83, 49, 22, 84, 85]. ..... 30
- Рис. 2.2** Типичный спектр наведённого излучением KrF лазера поглощения в германосиликатном стекле и его гауссовы составляющие [86]. ..... 32
- Рис. 2.3** Схема экспериментальной установки для синхронного измерения УФ-стимулированных фототока и фотолюминесценции. .... 37
- Рис. 2.4** Задача о движении фотоиндуцированного объёмного заряда. Засвечиваемая область выделена серым. .... 38
- Рис. 2.5** Поведение импульсов фототока в последовательных сериях из нескольких лазерных импульсов при изменении знака внешнего электрического поля и при его отключении. Образец №2 (см. таблицу 2.1).  $\Phi=0.4$  Дж/см<sup>2</sup>. ..... 43
- Рис. 2.6** Зависимость относительного времени жизни носителей заряда от концентрации КДЦ. Плотность энергии возбуждающего излучения 0.18 Дж/см<sup>2</sup>. Цифрами обозначены номера образцов. .... 44
- Рис. 2.7** Зависимость скорости фотораспада ККДЦ (относительная убыль поглощения в полосе 250 нм за один лазерный импульс)  $\beta$  и амплитуды импульса фототока  $V_I$  (в относительных единицах) от плотности энергии лазерного импульса для чистого КС. Образец №4 (см. таблицу 2.1). Пунктирной линией изображена квадратично возрастающая функция. .... 45
- Рис. 2.8** Упрощённая схема энергетических состояний ККДЦ. Стрелками обозначены возможные переходы при возбуждении системы квантами 5 эВ. .... 47

- Рис. 2.9** Зависимость интенсивности триплетной ФЛ  $I_{PL}$  и импульса фототока  $V_I$  от плотности энергии лазерного импульса для КС, легированного германием. Образец №1 (см. таблицу 2.1). Пунктирной линией изображена линейно возрастающая функция..... 49
- Рис. 3.1** Упрощённая схема энергетических состояний КДЦ. Стрелками обозначены возможные переходы при возбуждении в синглетную полосу поглощения  $B_2$ . ..... 56
- Рис. 3.2** Влияние молярной концентрации  $GeO_2$  на температурные зависимости времени релаксации триплетного возбуждённого состояния. .... 64
- Рис. 3.3** Температурные зависимости интенсивности триплетной ФЛ в световодах с различной молярной концентрацией  $GeO_2$ . ..... 65
- Рис. 3.4** Диаграмма Аррениуса для интенсивности триплетной ФЛ  $I_T(T)$  в световоде с концентрацией  $GeO_2$  11 мол.%. Для сравнения показаны точки  $\tau_T(T)$  с соблюдением логарифмического масштаба по оси ординат. .... 66
- Рис. 3.5** Зависимость интенсивности триплетной ФЛ в световоде с 23 мол.%  $GeO_2$  от дозы лазерного облучения ( $\lambda=337$  нм,  $f=100$  Гц) при фиксированных температурах облучения: 290 К, 390 К и 480 К..... 68
- Рис. 3.6** Изменение температурной зависимости характерного времени высвечивания триплетной ФЛ в световоде с 16 мол.%  $GeO_2$  от концентрации молекулярного водорода в его сердцевине:..... 69
- Рис. 3.7** Температурные зависимости времени релаксации (а) и интенсивности (б) триплетной ФЛ в световодах, насыщенных молекулярным водородом. Пунктирными линиями изображены зависимости для образцов без водорода. .... 70
- Рис. 3.8** Зависимость интенсивности триплетной ФЛ в световоде с 23 мол.%  $GeO_2$  после насыщения водородом от дозы лазерного облучения ( $\lambda=337$  нм,  $f=100$  Гц) при температурах облучения: 90 К, 290 К и 390 К. Пунктирными линиями обозначены зависимости для безводородного образца..... 71
- Рис. 4.1** СЭМ изображение поверхности  $7 \times 7$  мкм трековой мембраны ПЭТФ..... 85
- Рис. 4.2 а** - СЭМ изображение массивов исходных микрочастиц  $SiO$ . ПЭМ изображения массивов  $nSi/SiO_x$ , полученных при температурах отжига: б -  $300^\circ C$  и в -  $1100^\circ C$ . г - ПЭМ изображение одиночной монокристаллической кремниевой наночастицы  $nSi/SiO_x$  полученной при температуре отжига  $900^\circ C$ . .... 86

- Рис. 4.3** Нормированные на максимум излучения спектры ФЛ золя нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД в гексане, полученные при возбуждении излучением с различными длинами волн..... 91
- Рис. 4.4** Зависимость спектров ФЛ нчSi/SiO<sub>x</sub>/ДМСО от интенсивности излучения возбуждения на длине волны 404 нм..... 92
- Рис. 4.5** Спектры ФЛ, полученные при возбуждении лазерным излучением 404 нм, для образцов, содержащих частицы нчSi/SiO<sub>x</sub> с разным покрытием и в различных полимерных матрицах:..... 93
- Рис. 4.6** Динамика лазерного фотовыжигания полосы ФЛ нчSi/SiO<sub>x</sub> на длине волны 750 нм. .... 94
- Рис. 4.7** Темновое восстановление интенсивности ФЛ нчSi/SiO<sub>x</sub> (после лазерного выжигания при интенсивности излучения 6 Вт/см<sup>2</sup>) в различных средах при  $T = 22^{\circ}\text{C}$ ..... 97
- Рис. 4.8** Спектры ФЛ образца нчSi/SiO<sub>x</sub>/ОД/ПТФЭ: (1) - исходный образец, (2) - после 30 минут выжигания (лазер 404 нм, 0.3 Вт/см<sup>2</sup>). .... 97
- Рис. 4.9** Схематическое представление структуры нчSi/SiO<sub>x</sub>, где изображены положения нчКДЦ в субоксидной оболочке и процессы лазерного возбуждения ФЛ в частицах..... 99

**Список таблиц.**

<b>Таблица 2.1</b> Параметры исследуемых образцов КС и результаты измерений фототока при плотности энергии лазерного импульса $0.18 \text{ Дж/см}^2$ .....	36
<b>Таблица 2.2</b> Параметры двухэкспоненциальной аппроксимации для серий <b>A,B,C,D</b> на <b>рис. 2.5</b> .....	53
<b>Таблица 3.1</b> Кинетические параметры трёхуровневой схемы КДЦ при комнатной температуре, рассчитанные на основе экспериментальных данных различных авторов.....	61
<b>Таблица 3.2</b> Величина барьера интеркомбинационной конверсии ГКДЦ $\Delta_{IC}$ и энергия активации фотохимической реакции ГКДЦ с водородом $E_a$ , рассчитанная двумя способами.....	75

## Приложение А

### Типы кварцевых стёкол согласно классификации [142] и [143].

**Тип I.** «Сухое»<sup>1</sup> кварцевое стекло, полученное термоэлектрическим плавлением кристаллического кварца в вакууме или в разреженной атмосфере инертного газа. Содержит малое количество ОН-групп, однако и такое же количество примесных ионов щелочных металлов. Суммарное содержание весовой доли примесей до 10 ppm.

**Тип II.** «Мокрое» кварцевое стекло, полученное плавлением кристаллического кварца в пламени кислородно-водородной горелки. Обладает большей химической чистотой, чем КС типа I, однако содержит до 150 ppm ОН.

**Тип III.** «Мокрое» синтетическое кварцевое стекло, полученное гидролизом чистых соединений кремния, таких как  $\text{SiCl}_4$ . Содержит наибольшее среди КС классифицируемого ряда количество гидроксильных групп (до 1000 ppm), свободно от примесей металлов.

**Тип IV.** «Сухое» синтетическое кварцевое стекло, полученное в результате реакции чистого осушаемого кислорода и хлорида кремния в высокочастотном разряде. Весовая доля ОН групп менее 1 ppm, однако имеет место избыток хлора и кислорода (проявляющийся в форме пероксидных связей).

---

<sup>1</sup> Сухими называют стёкла с содержанием весовой доли ОН групп менее 100 ppm.