

Механизм и особенности фотоиндуцированной электронной перестройки кислородной вакансии в легированном кварцевом стекле

© К.М. Голант, В.В. Тугушев

Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики Российской академии наук,
117756 Москва, Россия

E-mail: golant@fo.gpi.ac.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 1998 г.)

Предложен механизм электронной перестройки возбужденного кислородо-дефицитного центра (КДЦ) в легированном кварцевом стекле, связанный с частичной делокализацией одного из валентных электронов. В рамках модельного гамильтониана Фаликова качественно определены энергия связи, радиус и критерий перехода электрона из локализованного состояния в состояние промежуточного радиуса. Предсказан возможный эффект уплотнения матрицы стекла вокруг КДЦ, вызванный перестройкой его валентных электронов. Предложено объяснение необратимых фотоиндуцированных изменений показателя преломления, спектров фотолуминесценции и электронного парамагнитного резонанса, экспериментально наблюдаемых в легированных кварцевых стеклах после их обработки большими дозами ультрафиолетового излучения.

Легированные кварцевые стекла являются распространенными материалами современной оптоэлектроники. Многие их физические свойства представляют значительный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения и связаны, в первую очередь, с наличием дефектов в сетке стекла. Одним из наиболее ярких физических явлений, наблюдаемых в легированных кварцевых стеклах, является фоторефрактивный эффект (ФЭ) — необратимое и довольно сильное изменение показателя преломления ($\Delta n \approx 10^{-4} - 10^{-3}$) при поглощении больших доз ультрафиолетового (УФ) излучения [1]. ФЭ лежит в основе технологии записи волоконных решеток показателя преломления — важного компонента систем оптической связи и волоконно-оптических датчиков. Хотя ФЭ в настоящее время обнаружен в кварцевых стеклах с различными легирующими добавками и достаточно подробно исследован экспериментально, вопрос о его физическом механизме и построении адекватной теоретической модели оставался довольно неясным.

Наиболее полно изучены стекла и световоды состава $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$, как наиболее распространенные в системах волоконно-оптической связи. Установлено, что величина ФЭ зависит от количества германиевых кислородно-дефицитных центров (КДЦ) в структуре стекла. Ge-КДЦ представляет собой хорошо известный дефект типа "кислородная вакансия" и имеет полосу поглощения в УФ-области с максимумом вблизи 242 nm. ФЭ проявляется при облучении стекла на длине волны, лежащей в полосе поглощения Ge-КДЦ, и сопровождается необратимой структурной перестройкой сетки стекла, связанной с разрушением Ge-КДЦ. Кроме того, обработка мощным УФ-излучением приводит к уплотнению стекла ($\Delta\rho/\rho \approx 10^{-3}$).

Заметим, что в нелегированном SiO_2 кислородная вакансия приводит к образованию Si-КДЦ с характерной для этих дефектов полосой поглощения в области 248 nm, однако воздействие УФ-облучения в этом случае не приводит к проявлению ФЭ. Сделать безгерманат-

ное кварцевое стекло фоточувствительным позволяет замещение части атомов кислорода азотом [2], причем ФЭ в этом случае наблюдается при экспонировании стекла лазерным излучением на длине волны 193 nm и отсутствует при возбуждении стекла через полосу поглощения Si-КДЦ.

Спектроскопия КДЦ в высокочистых кварцевых стеклах изучена очень подробно (см., например, [3]). Помимо уже упоминавшихся выше полос поглощения (248 nm для нелегированного SiO_2 и 242 nm для $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$), большой интерес представляют полосы люминесценции с длинами волн порядка 400 и 290 nm, которые связаны с электронными переходами из возбужденных состояний КДЦ в основном, причем времена высвечивания этих полос отличаются на три порядка величины. Характерно, что наблюдаемые фотоиндуцированные изменения показателя преломления в $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ сопровождаются фотообесцвечиванием полос люминесценции диамагнитных КДЦ и одновременно образованием других, парамагнитных центров, которые легко обнаруживаются методом ЭПР [4]. Такое преобразование диамагнитных центров в парамагнитные свидетельствует о фотоиндуцированном перераспределении валентных электронов КДЦ. При этом электронная перестройка сопровождается сильной атомной релаксацией в окрестности КДЦ [5].

Необратимая перестройка структуры КДЦ при релаксации из возбужденного состояния служит исходной предпосылкой для большинства теоретических моделей ФЭ. Предполагается, однако, как и в [5], что атомная перестройка ограничена масштабом первой координационной сферы КДЦ, а электронная сводится к фотоионизации валентного электрона кислородной вакансии с последующим захватом другим (либо тем же, но срелаксированным) точечным дефектом. Слабым местом такого "точечного" подхода к перестройке системы является то, что для получения наблюдаемых в эксперименте $\Delta n \approx 10^{-4} - 10^{-3}$ при разумных концентрациях "перестроившихся" под действием света КДЦ порядка

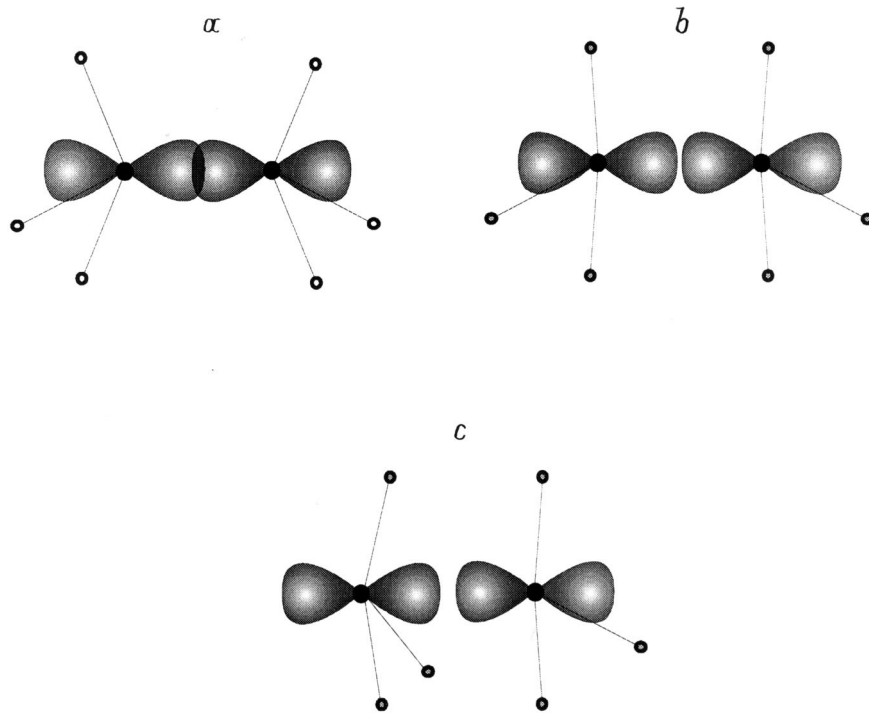


Рис. 1. Схема структурной перестройки КДЦ при фотовозбуждении: *a* — локализованный нерелаксированный центр до возбуждения; *b* — локализованный релаксированный фотовозбужденный КДЦ (“нормальная” конфигурация); *c* — локализованный релаксированный фотовозбужденный КДЦ (“аномальная” конфигурация).

10^{18} cm^{-3} поляризуемость отдельного точечного центра должна возрасти на два-три порядка величины, но механизм такого возрастания совершенно непонятен.

В данной работе мы обсудим альтернативную модель, в которой фотовозбуждение КДЦ сопровождается не только структурной, но и радикальной электронной перестройкой с изменением масштаба волновой функции одного из валентных электронов. Предполагаем, что этот электрон переходит в частично делокализованное состояние, генетически связанное с полосой зонных состояний матрицы стекла. Частичная делокализация электрона КДЦ в свою очередь инициирует деформационную перестройку (уплотнение) стекла в области десяти и более элементарных объемов SiO_3 -тетраэдра вокруг центра. Электронный (связанный с частичной делокализацией) и деформационный (связанный с уплотнением) вклады в изменение Δn оказываются при этом одного порядка величины и легко могут достигать значений, наблюдаемых в эксперименте.

1. Энергетический спектр локализованных электронных состояний фотовозбужденного КДЦ

Для исследования фоточувствительности будем строить энергетическую схему КДЦ исходя из модели нейтральной кислородной вакансии $V[\text{Si}-\text{Si}]$ (см. обзор лите-

ратуры в [5]), которая широко используется для объяснения оптических свойств диоксида кремния. В основе этой модели лежит представление о КДЦ как о своеобразной водородоподобной “молекуле”, состоящей из двух соседних с вакансией атомов Si, находящихся в вершинах SiO_3 -тетраэдров. В основном сиглетном (S_0) состоянии атомы Si сильно сдвигаются друг к другу и за счет связывания sp -гибридных орбиталей Si вдоль оси $\text{Si}=\text{Si}$ образуют устойчивый комплекс, встроенный в матрицу диоксида кремния (рис. 1, *a*). Нижние однократно возбужденные внутрицентровые состояния S_1 (синглетное) и T_1 (триплетное) в системе $V[\text{Si}-\text{Si}]$ характеризуются переходом одного из двух sp -электронов со связывающей на антисвязывающую орбиталь. Из экспериментов по оптическому поглощению и фотолюминесценции энергия синглет-синглетного дипольно-разрешенного перехода определяется как $E(S_1) - E(S_0) \approx 4.5-5.0 \text{ eV}$. Синглет-триплетный переход является запрещенным по спину, и положение уровня $E(T_1)$ относительно уровня $E(S_1)$ можно оценить из экспериментов по фотолюминесценции: $E(S_1) - E(T_1) \approx 1.5-1.8 \text{ eV}$. Точные значения энергий внутрицентровых одночастичных возбуждений $E(S_1) - E(S_0)$ и $E(T_1) - E(S_0)$ сами по себе для построения нашей модели особой роли не играют. Заметим только, что двукратно возбужденное состояние S_2 , связанное с внутрицентровым синглет-синглетным переходом, лежит намного выше по энергии (более 10 eV) и здесь не рассматривается.

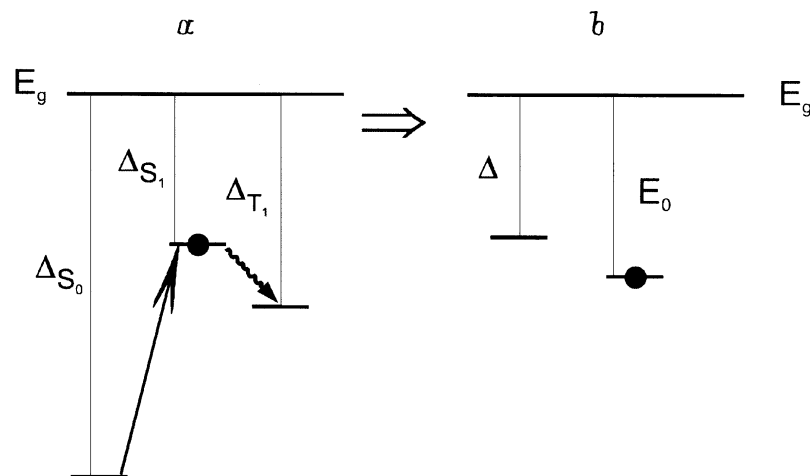


Рис. 2. Изменение одноэлектронного спектра при переходе возбужденной кислородной вакансии из нормального (а) в аномальное (b) состояние.

Следует подчеркнуть [5,6], что переход в возбужденное состояние сопровождается значительной релаксацией атомов Si в комплексе $V[\text{Si-Si}]$, а именно, увеличением расстояния между ними по сравнению с конфигурацией S_0 (рис. 1, b). Таким образом, под равновесными значениями $E(S_1)$ и $E(T_1)$ следует понимать полные (с учетом релаксации) энергии соответствующих конфигураций.

Помимо возбуждений, не меняющих зарядовое состояние комплекса $V[\text{Si-Si}]$, имеются также возбуждения с перезарядкой этого комплекса. Обсудим подробнее однократно перезаряженные конфигурации $V[\text{Si-Si}]$. Обозначив энергию такой конфигурации как E^+ , введем энергии $\Delta(A)$ одночастичных возбуждений с перезарядкой вакансии, отсчитанные относительно дна зоны делокализованных разрешенных состояний E_g : $\Delta(A) = E_g - \varepsilon(A)$, $\varepsilon(A) = E^+ - E(A)$, $E(A)$ — энергия конфигурации $A = S_0, S_1, T_1$ (см. рис. 2, a). Оценить величины $\Delta(A)$ можно лишь весьма грубо. Мы примем $\Delta(S_1) \approx 1.5-2.5$ eV, $\Delta(T_1) \approx 3-4$ eV и $\Delta(S_0) \approx 7-9$ eV, причем конкретные значения сильно меняются при замещении части Si на Ge в германо-силикатных стеклах.

Возбужденная конфигурация КДЦ является структурно нежесткой (см. обсуждение в [5]), и уход одного из электронов с валентной связывающей sp -орбитали может сопровождаться дополнительным (по сравнению с конфигурацией на рис. 1, b) увеличением расстояния между атомами Si с последующей полной структурной перестройкой КДЦ, которую, следуя Снайдеру и Фаулелю [7], можно назвать переходом из "нормальной" конфигурации в "аномальную" (рис. 1, c).

Динамика и механизм необратимой перестройки структуры КДЦ при УФ возбуждении является отдельной проблемой и нас здесь непосредственно не инте-

ресует. Существенно, однако, что согласно экспериментальным данным к изменению показателя преломления приводит как прямое синглет-синглетное возбуждение из S_0 в S_1 , так и синглет-триплетное возбуждение из S_0 в T_1 [8]. Более того, исследование кинетики фотолюминесценции показали, что время жизни возбужденного состояния S_1 мало (несколько десятков ns), а основным каналом внутрицентральной релаксации фотовозбуждения со значительным квантовым выходом является безызлучательный переход в долгоживущее (около $100 \mu\text{s}$) триплетное состояние T_1 с последующим высвечиванием [9]. Это означает, что структурная перестройка КДЦ с большой вероятностью происходит из конфигурации T_1 . Полные энергии исходной (неперестроенной T_1) и структурно измененной конфигураций близки по величине с точностью до нескольких десятых eV и разделены барьером с энергией порядка 0.5 eV.

Заметим, что в "аномальной" конфигурации меняется вся номенклатура одночастичных электронных возбуждений КДЦ, так как резко ослабляется корреляция между sp -электронами двух составляющих КДЦ атомов Si из-за слабого перекрытия соответствующих орбиталей. В результате практически исчезает различие между синглетным и триплетным возбуждением (см. рис. 2, b), и можно говорить просто об энергии одночастичного возбуждения Δ , опуская индексы S и T . Естественно предположить, что энергия Δ не может превышать минимальную из $\Delta(A)$ в более сильно связанном комплексе с "нормальной" конфигурацией, т.е. $\Delta \leq 1-2$ eV, и во всяком случае лежит сравнительно близко ко дну зоны разрешенных состояний. Последние не принимались до сих пор во внимание при расчете электронного спектра КДЦ, к обсуждению их роли перейдем в следующем разделе.

2. Слаболокализованное состояние в электронном спектре возбужденного КДЦ и изменение электронной поляризуемости

На основе сделанных допущений будем строить модель электронного спектра фотовозбуждений, полностью релаксированной кислородной вакансии для КДЦ с учетом возможности перезарядки комплекса $V[\text{Si}-\text{Si}]$ и перехода электрона на внешние (делокализованные) оболочки, сформированные sp -орбиталями диоксида кремния.

Обратимся к математической формулировке модели. Используем простейший гамильтониан Фаликова [10], предложенный для систем с двумя типами частиц (делокализованных и локализованных на центре) и учитывающий возможность перезарядки центра

$$H_0 = -\Delta n_0 + \int [\psi^+(\mathbf{r})\varepsilon(\nabla/i)\psi(\mathbf{r}) - \psi^+(\mathbf{r})(1-n_0)\psi(\mathbf{r})U(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (1)$$

где $\psi(\mathbf{r})$ — огибающая волновой функции зонных состояний, n_0 — число заполнения локализованного состояния с энергией $-\Delta$ относительно нижнего края полосы делокализованных состояний, $\varepsilon(\nabla/i)$ — кинетическая энергия, $U(\mathbf{r})$ — потенциал взаимодействия электрона из полосы делокализованных состояний с КДЦ в "аномальной" конфигурации. Ситуация $n_0 = 1$ соответствует локализованному состоянию sp -электрона в "аномальной" конфигурации КДЦ, а $n_0 = 0$ — однократному возбуждению (ионизации) из этой конфигурации. Состояние с $n_0 = 1$ обсуждалось в предыдущем разделе, а вот состоянию с $n_0 = 0$ уделим особое внимание.

Будем для простоты предполагать, что потенциал взаимодействия $U(\mathbf{r})$ в (1) достаточно велик в области остова ("core") КДЦ (т.е. на масштабах порядка расстояния между атомами Si в комплексе $V[\text{Si}-\text{Si}]$) и быстро спадает вне этой области. Детальная форма $U(\mathbf{r})$ не играет существенной роли при обсуждении перестройки электронной плотности на масштабах, больших по сравнению с размерами остова КДЦ.

В модели сферической прямоугольной потенциальной ямы ($U(\mathbf{r}) = U_0$ при $r < a_0$, $U(\mathbf{r}) = 0$ при $r > a_0$, a_0 — эффективный радиус порядка радиуса остова КДЦ), как известно, связанное состояние возникает при $U(\mathbf{r}) > U_{0\min}$, где $U_{0\min} = \frac{\pi^2}{8m^*a_0^2}$, m^* — эффективная масса частицы. При $|U_0/U_{0\min} - 1| \ll 1$ энергия связанного состояния [11] для гамильтониана H_0

$$|\langle H_0 \rangle| = E_0 = \frac{\pi^2}{16} U_0 (U_0/U_{0\min} - 1)^2. \quad (2)$$

Волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ на больших расстояниях $r \gg a_0$ спадает как

$$\psi(\mathbf{r}) \approx \frac{\exp(-r/c_0)}{(r/c_0)}. \quad (3)$$

Здесь c_0 — радиус связанного состояния

$$c_0 = (\sqrt{|E_0|})^{-1} \eta \gg a_0, \quad (4)$$

где $\eta = (2m^*)^{-1/2}$. Таким образом, если $U_0 > U_{0\min}$ и $E_0 > \Delta$, то состояние с волновой функцией (3) оказывается выгоднее по энергии. Это состояние очень похоже на экситон промежуточного радиуса с бесконечно тяжелой дыркой и оно служит ключом к пониманию перестройки электронного спектра системы в модели (1). Радиус этого нового состояния $c_0 \gg a_0$, что сразу приводит к резкому увеличению поляризуемости системы. Действительно, согласно [11], поляризуемость α_{el} для электрона в сферической яме при наличии одного связанного s -состояния E_0 равна

$$\alpha_{el} = \frac{m^* e^2 c_0^4}{4}, \quad (5)$$

и при концентрации перестроенных центров N_{ODC} изменение показателя преломления $n = \varepsilon^{1/2}$, где ε — диэлектрическая проницаемость среды ($\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha$, α — полная поляризуемость) составляет

$$\Delta n_{el} \approx \frac{2\pi\alpha_{el}}{n} N_{ODC} = \frac{\pi}{2n} \frac{c_0^4}{a_B} N_{ODC}, \quad (6)$$

где a_B — боровский радиус электрона с эффективной массой m^* . При концентрации $N_{ODC} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$, величине $n \approx 1.5$ изменение показателя преломления из-за электронной перестройки КДЦ можно оценить как $\Delta n_{el} \sim \left(\frac{c_0}{a_B}\right)^4 10^{-6}$, что при $\frac{c_0}{a_B} \approx 3-5$ легко достигает значений $\Delta n_{el} \approx 10^{-4}-10^{-3}$. Заметим, что в нашей модели соотношение $\frac{c_0}{a_B} \gg 1$ является принципиально необходимым для ее применимости, так как $m^* \sim m$, $a_B \sim a_0 \sim 2-4 \text{ \AA}$ — радиус остова КДЦ, $E_0 \gg U_0$ и $c_0 \gg a_0$ по условию задачи.

3. Взаимодействие возбужденных КДЦ с матрицей стекла и изменение показателя преломления, связанное с уплотнением среды

Экспериментально установлено, что фотовозбуждение КДЦ при УФ-облучении приводит к уплотнению стекла. В принципе это уплотнение также может являться причиной изменения Δn , не связанной непосредственно с изменением поляризуемости собственно КДЦ. Будем связывать это уплотнение с деформацией матрицы стекла вокруг остова КДЦ при переходе последнего в состояние с делокализацией одного валентного электрона (т.е. в состоянии гамильтониана (1) с $n_0 = 0$). Механизм такой деформации обусловлен взаимодействием делокализованных электронов с длинноволновыми акустическими колебаниями матрицы стекла, и микроскопическое описание его здесь обсуждаться не будет. Ограничимся феноменологической моделью указанного

взаимодействия в изотропном приближении деформационного потенциала (см., например, [12])

$$H_1 = \int \left[-\sigma \psi^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\beta\rho^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\gamma(\text{grad } \rho(\mathbf{r}))^2 \right] d\mathbf{r}, \quad (7)$$

где σ — потенциал электрон-решеточного взаимодействия, $\rho(\mathbf{r})$ — относительное изменение плотности среды, β и γ — упругие постоянные. Варьируя гамильтониан (7) по $\rho(\mathbf{r})$, получим уравнение самосогласования

$$-\gamma \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) + \beta \rho(\mathbf{r}) - \sigma \psi^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (8)$$

В низшем порядке теории возмущений по деформационному потенциалу σ можно пренебречь искажением электронной плотности $N(\mathbf{r}) = \psi^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ из-за взаимодействия электрона с матрицей стекла и записать решение уравнения (8) в явном виде. В приближении "жесткой" среды, считая, что корреляционная длина изменения плотности среды $\xi_0 = (\gamma/\beta)^{1/2} \ll c_0$, можно пренебречь градиентным слагаемым в (8) и получить простое выражение

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\sigma}{\beta} N(\mathbf{r}) \sim \frac{\sigma}{\beta} \frac{\exp(-2r/c_0)}{(r/c_0)^2} \quad (9)$$

при $r \gg a_0$. Таким образом, $\rho(\mathbf{r})$ отлично от нуля только в области изменения зарядовой плотности (порядка c_0^3) вокруг КДЦ. В приближении "мягкой" среды, при $\xi_0 \gg c_0$, изменение плотности матрицы стекла захватывает область, существенно большую, чем c_0^3 . Из (8) следует, что вдали от КДЦ (при $r \gg c_0$) зависимость $\rho(r)$ имеет вид

$$\rho(r) \sim \frac{\sigma}{4\pi\gamma r} \exp\left(-\frac{r}{\xi_0}\right). \quad (10)$$

Изменение энергии системы, связанное с деформацией матрицы, можно оценить как

$$\Delta E_{\text{def}} \sim \frac{\sigma^2}{\beta\lambda^3}, \quad \lambda = \max\{\xi_0, c_0\}, \quad (11)$$

а относительное изменение средней плотности стекла в окрестности КДЦ составляет

$$\bar{\rho} \approx \frac{\Delta E_{\text{def}}}{\sigma}. \quad (12)$$

Полное относительное изменение средней плотности стекла при концентрации центров N_{ODC} может быть оценено непосредственно из гамильтониана H_1 после суммирования по всем центрам

$$\bar{\rho}_{\text{def}} \sim \frac{\sigma}{\beta} N_{\text{ODC}} = \bar{\rho}(N_{\text{ODC}}\lambda^3). \quad (13)$$

Полагая разумные значения $\bar{\rho} \sim 10^{-2} - 10^{-1}$, $(N_{\text{ODC}}\lambda^3) \sim 10^{-2}$, получим $\bar{\rho}_{\text{def}} \sim 10^{-4} - 10^{-3}$. Изменение показателя преломления Δn_{def} , происходящее из-за уплотнения среды, можно оценить из соотношения Клаузиуса–Мосотти

$$\Delta n_{\text{def}} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6} \bar{\rho}_{\text{def}} \approx 0.6 \bar{\rho}_{\text{def}}. \quad (14)$$

Таким образом, экспериментально наблюдаемое увеличение Δn может содержать деформационный вклад (14), сравнимый по порядку величины с электронным вкладом (6). Оба этих вклада обязаны своим происхождением радикальной электронной и структурной трансформациям КДЦ и окружающих атомов матрицы стекла, обусловленным формированием частично делокализованного состояния (состояния промежуточного радиуса) при УФ-фотовозбуждении.

4. Условия реализации модели и ее взаимосвязь с экспериментальными данными

Рассмотренное выше состояние комплекса, куда входят собственно КДЦ (т.е. его остов) и матрица стекла, может быть классифицировано как своеобразный экситон промежуточного радиуса, в котором кор играет роль положительно заряженного центра (дырки с бесконечной массой), в то время как второй электрон частично делокализован и сравнительно легко может быть ионизован из связанного состояния в зону проводимости. Ясно, что такая структурно измененная кислородная вакансия имеет совершенно иной спектр фотовозбуждений, чем исходная, и уже не дает вклада в коэффициент поглощения на длине волны 242 nm, чем можно объяснить наблюдаемое явление фотоотжига этой полосы, а также эффект подавления интенсивности триплетной люминесценции [13]. Напротив, с появлением структурно измененных КДЦ может быть связано возникновение красной люминесценции [14], которая объясняется рекомбинационным излучением электрона, фотовозбужденного из состояния промежуточного радиуса в зону проводимости. Понятно также, что оставшийся связанным с кремнием электрон является парамагнитным центром и должен давать вклад в сигнал ЭПР.

Даже если рассмотренное выше состояние промежуточного радиуса является метастабильным, оно тем не менее может сильно влиять на динамику релаксации фотовозбуждения КДЦ в стекле. Например, уровень E_0 , по-видимому, выполняет роль того промежуточного состояния, которое было введено эмпирически в энергетический спектр КДЦ для объяснения сложной временной динамики фотолюминесценции [15].

Принципиальным является вопрос энергетической выгоды нового состояния. Ясно, что только если

$$E_0 > \Delta, \quad (15)$$

то перезаряженное состояние центра с частичной делокализацией одного электрона будет более выгодным по энергии, чем локализованное состояние, как это условно показано на рис. 2, *b*.

Условие (15), по-видимому, не выполняется в нелегированном кварцевом стекле. Добавление Ge, с одной стороны, приводит к уменьшению Δ при неизменном E_0 из-за опускани дна зоны проводимости (напомним, что Δ и E_0 отсчитываются от E_g см. рис. 2, *b*). В твердом растворе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ при $x \approx 0.1-0.2$ этот эффект может составить 1–2 eV. С другой стороны, разрыхление матрицы стекла при замещении Si на Ge приводит к увеличению деформационного вклада в энергию (11) из-за уменьшения коэффициента β .

Этот последний эффект сам по себе невелик (порядка $10^{-1}-10^{-2}$ eV), но может сыграть роль при малом различии между E_0 и Δ . Оба указанных фактора "работают" в сторону выполнения критерия (15). Разрыхление матрицы стекла при замещении Si на Ge может также приводить к смене "жесткого" режима формирования КДЦ ($\xi_0 < c_0$) на мягкой ($\xi_0 > c_0$) из-за роста ξ_0 . Это ведет в свою очередь к увеличению эффективной доли объема, в которой происходит уплотнение среды.

Специальный случай представляет собой кварцевое стекло, легированное азотом [16]. По условиям технологии синтеза такое стекло формируется в заведомо кислородо-дефицитных условиях. Можно ожидать поэтому, что добавление азота приводит к формированию комплексов $V[\text{Si}-\text{Si}]:\text{N}$, энергия фотовозбуждения которых на 1.5–2 eV больше по сравнению с $V[\text{Si}-\text{Si}]$ [16]. Можно также предположить, что атом азота, входящий в комплекс $V[\text{Si}-\text{Si}]:\text{N}$, формирует глубокий (заполненный) уровень, находящийся существенно ниже исходного уровня Δ одночастичного возбуждения центра $V[\text{Si}-\text{Si}]$. Из-за гибридизации этих двух уровней происходит их расталкивание, и результирующее положение состояния Δ^* оказывается выше (т.е. ближе к дну зоны проводимости), чем Δ , что способствует выполнению критерия (15). Таким образом, в обеих системах (с Ge и N) легирование приводит к изменениям в электронном спектре, благоприятствующим формированию и энергетической выгоды состояния промежуточного радиуса (в системе с Ge главные изменения связаны, по-видимому, с параметрами матрицы, а в системе с N — с локальными параметрами КДЦ). Отметим, кстати, что в последнем случае наряду с $V[\text{Si}-\text{Si}]:\text{N}$ имеются и исходные комплексы $V[\text{Si}-\text{Si}]$ с энергией возбуждения 4.5–5 eV. Поглощение УФ-излучения с энергией 5 eV, как в случае нелегированного кварцевого стекла, не приводит к фоточувствительности системы, что естественно объясняется в рамках нашей модели невыполнением критерия (15) для "чистых" КДЦ в нелегированной матрице кварцевого стекла.

Дополнительное экспериментальное подтверждение предложенной модели может быть получено из исследования воздействия УФ-обработки стекла на энергию активации электропроводности. Поскольку частично делокализованный электрон перестроенной кислородной вакансии выполняет роль донора, расположенного вблизи края зоны проводимости, то его термическая ионизация в зону проводимости обусловит температурную зависимость электропроводности с энергией активации E_0 .

Таким образом, согласно предложенному сценарию, в кварцевом стекле с кислородными вакансиями при УФ-фотовозбуждении происходят совместная структурная и электронная перестройки КДЦ из фотовозбужденного состояния (S_1 или T_1). Релаксация атомов, формирующих КДЦ, сопровождается одновременным радикальным изменением электронного спектра, в частности, появлением состояния промежуточного радиуса. Перераспределение электронной плотности, связанное с формированием этого состояния, обуславливает также уплотнение матрицы стекла на значительном (в области нескольких десятков элементарных объемов) расстоянии от КДЦ.

Состояние промежуточного радиуса обладает большой поляризуемостью, на два-три порядка превосходящей поляризуемость исходного (не фотовозбужденного) состояния КДЦ. Совместно с уплотнением матрицы стекла вокруг КДЦ это приводит к значительному росту показателя преломления Δn даже при сравнительно небольшой концентрации КДЦ, что позволяет объяснить наблюдаемое в экспериментах возрастание $\Delta n \approx 10^{-4}-10^{-3}$.

Предлагаемая модель позволяет также объяснить не только наблюдаемое изменение плотности германо-силикатного стекла в результате фотоиндуцированной записи брэгговских решеток в световоде [17], но и недавно обнаруженное изменение рамановского спектра вследствие экспонирования стекла сердцевины световода УФ-излучением [18]. Заметим, однако, что выше мы ограничились лишь феноменологическим описанием взаимодействия электронов КДЦ с матрицей стекла. Более строгое микроскопическое рассмотрение является, разумеется, необходимым для более детального анализа экспериментальных данных.

Согласно нашим предположениям, состояние промежуточного радиуса выгодно по энергии в стеклах, легированных Ge и(или) N, но невыгодно в нелегированных стеклах. Но даже в последнем случае, где оно является метастабильным, должно иметь место заметное влияние этого состояния на динамику процессов релаксации фотовозбужденного валентного электрона КДЦ к исходному равновесному состоянию.

Работа частично поддержана грантом РФФИ (№ 98-02-16361).

Список литературы

- [1] K.O. Hill, Y. Fujii, D.C. Johnson, B.S. Kawasaki. *Appl. Phys. Lett.* **32**, 647 (1978).
- [2] E.M. Dianov, K.M. Golant, R.R. Khrapko, A.S. Kurkov, B. Leconte, M. Douay, P. Bernage, P. Niay. *Electronics Letters* **33**, 3, 236 (1997).
- [3] M. Gallagher, U. Osterberg. *J. Appl. Phys.* **74**, 4, 2271 (1993).
- [4] K.D. Simmons, S. LaRochelle, V. Mizrahi, G.I. Stegeman. *Optics Lett.* **16**, 141 (1991).
- [5] V.B. Sulimov, V.O. Sokolov, E.M. Dianov, B. Poumellec. *Phys. Stat. Sol. (a)* **158**, 155 (1996).
- [6] V.B. Sulimov, V.O. Sokolov. *J. Non-Cryst. Solids* **191**, 260 (1995).
- [7] K.S. Snyder, W.B. Fowler. *Phys. Rev.* **B48**, 13 238 (1993).
- [8] D.S. Starodubov, V. Grubsky, J. Feinberg. *Electron. Lett.* **33**, 15, 1331 (1997).
- [9] V.N. Bagratashvili, V.K. Popov, S.T. Tsykina, P.V. Chernov, A.O. Rybaltovskii. *Optics Letters* **20**, 15, 1619 (1995).
- [10] L.M. Falicov, F.C. Cimbal. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 997 (1969).
- [11] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика, нерелятивистская теория.* Наука, М. (1974). 752 с.
- [12] А.С. Давыдов. *Квантовая теория твердого тела.* Наука, М. (1976). 643 с.
- [13] M. Poirier, S. Thibault, J. Lauzon, F. Quелlette. *Optics Letters* **18**, 11, 870 (1993).
- [14] E.M. Dianov, D.S. Starodubov, A.A. Frolov. *Electronics Letters* **32**, 3, 246 (1996).
- [15] M. Gallagher, U. Osterberg. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 22, 2987 (1993).
- [16] E.M. Dianov, K.M. Golant, R.R. Khrapko, O.I. Medvedkov, A.L. Tomashuk, S.A. Vasil'ev. *Opt. Materials* **5**, 169 (1996).
- [17] B. Poumellec, P. Guenot, I. Riant, P. Sansonetti, P. Niay, P. Bernage, J.F. Bayon. *Opt. Materials* **4**, 441 (1995).
- [18] E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko, V.G. Koltashev, Yu.N. Pyrkov, D. Varelas, H.D. Limberger, R.P. Salate. *Proc. ECOC'97 Edinburg* (1997). Vol. 2. P. 61.