

04,10

Термоионизационный распад E' -центров в диоксиде германия

© А.Ф. Зацепин, Д.Ю. Бирюков, А.И. Слесарев

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: a.f.zatsepin@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 15 апреля 2014 г.)

Экспериментально и теоретически изучен процесс термостимулированного распада кислородно-дефицитных E' -центров в стеклах и керамике GeO_2 . Эффект электронной эмиссии, сопровождающий термоиндуцированный распад указанных дефектов, интерпретирован на основе модели Переля–Карпуса для многофононной ионизации центров в электрическом поле. Установлено, что в аморфных и кристаллических модификациях GeO_2 распад E' -центров носит обратимый характер и протекает по термоионизационному механизму.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 13-08-00568, 13-02-91333).

1. Введение

Диоксид германия является одним из технически важных оптических материалов [1,2]. Дефекты, индуцированные радиацией или обработкой, могут приводить к изменению его оптических свойств, поэтому их изучение актуально для применения данного материала в оптике, волоконной технике, микроэлектронике.

К числу наиболее значимых дефектов GeO_2 относятся E' -центры. Они играют существенную роль в процессах деградации волоконно-оптических материалов и переходов металл–оксид–полупроводник, влияют на процессы записи решеток показателя преломления [3,4]. Их возникновение приводит к значительным изменениям структуры и функциональных свойств GeO_2 и SiO_2 [2].

Модели дефектов в диоксиде германия и SiO_2 во многом аналогичны. В частности, считается, что E' -центры в кристаллическом GeO_2 также представляют собой положительно заряженную асимметрично релаксированную вакансию кислорода ($\equiv \text{Ge} \cdot \text{Ge} \equiv$) с электроном, локализованным на sp^3 -орбитали атома германия [5–7]. Помимо вакансионных дефектов в структуре аморфного GeO_2 могут существовать E' -центры типа оборванных связей. К таким дефектам относится компонент нарушенной германиево-кислородной связи — трехкоординированный атом германия ($\equiv \text{Ge} \cdot$), который наблюдался в порошке аморфного GeO_2 [7].

В литературе рассматривается несколько механизмов образования E' -центров [8,9]. Одним из наиболее обсуждаемых является ионно-атомный (радиационно-индуцированный) механизм, связанный с разрывом регулярных и примесных связей или с ударным смещением атомов кислорода из их позиций [10,11]. В то же время существование в структуре GeO_2 предцентров радиационного или технологического происхождения и возможность их перезарядки позволяют выделить также электронно-дырочные механизмы образования E' -центров. В этом случае происходит захват дырки на нейтральную кислородную вакансию (дыроч-

ный механизм) [2,8] либо захват электрона на положительно заряженную вакансию кислорода (электронный механизм) [12]. Генерация указанных дефектов посредством перезарядки предполагает также и обратный процесс освобождения электронов или дырок. Существует ряд данных, указывающих на то, что процесс распада E' -центров в SiO_2 сопровождается эмиссией электронов при нагреве [12,13] или оптической стимуляции [14,15]. Термостимулированная электронная эмиссия при распаде дефектов данного типа наблюдалась и в силикатах сложного состава [16]. В работах [12–15] высказываются аргументы в пользу того, что процесс распада E' -центров сопровождается их перезарядкой и делокализацией электронов. В отличие от SiO_2 в диоксиде германия механизмы отжига E' -центров до настоящего времени практически не изучались.

В связи с этим основной задачей настоящей работы является исследование закономерностей и механизма термического распада E' -центров в GeO_2 . В качестве основного экспериментального метода использован чувствительный к ионизационным процессам метод термостимулированной электронной эмиссии (Thermally Stimulated Electron Emission — TSEE) [17]. Анализ результатов эмиссионных экспериментов выполнен в рамках модели Переля–Карпуса [18], применимость которой для решения подобных задач была успешно продемонстрирована на примере кристаллических и аморфных модификаций SiO_2 [13].

2. Образцы и детали эксперимента

В работе исследовались стеклообразные и керамические образцы диоксида германия. Стекла GeO_2 , синтезированные в сухой воздушной атмосфере при температуре 1500–1700°C, представляли собой прозрачные плоскопараллельные диски диаметром 7 мм и толщиной 0.5 мм. Образцы из керамики были получены путем спекания порошка аморфного GeO_2 , в структуре кото-

рого в результате термообработки возникала кварцеподобная (гексагональная) кристаллическая фаза диоксида германия.

Для создания E' -центров исследуемые образцы возбуждались электронной бомбардировкой (1 keV, 50 μ A). Идентификация дефектов осуществлялась методом электронного парамагнитного резонанса (Electron Spin Resonance — ESR). Изменение концентрации парамагнитных E' -центров при нагревании контролировалось в режиме изохронного отжига с выдержкой образцов в течение 30 с при соответствующей температуре.

Для изучения динамики термического распада дефектов использован метод TSEE. Измерения TSEE производились в диапазоне температур 290–590 К со скоростью нагрева 0.3 К/с. Регистрация тока электронов осуществлялась с помощью вторично-электронного умножителя ВЭУ-6 в вакууме 10^{-4} Па. Очистка поверхности образцов от слоя адсорбатов производилась посредством термовакuumной тренировки. Обработка кривых TSEE и расчет кинетических параметров выполнялись с использованием специального алгоритма и пакета программ ANALYZER [19].

Энергия термоэлектронов определялась методом задерживающего потенциала. Измерялись энергетические спектры $I(E)$ электронов в температурном интервале распада E' -центров, при этом в качестве информативного параметра использовалась средняя энергия термоэлектронов

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} I(E)E dE / \int_0^{\infty} I(E) dE. \quad (1)$$

3. Результаты эксперимента

Первичная аттестация облученных образцов стекла и керамики показала наличие в них парамагнитных E' -центров ($g_{\parallel} = 2.0010$, $g_{\perp} = 1.9950$ [20]). Методом изохронного отжига установлено, что указанные дефекты в исследуемых образцах распадаются в диапазоне температур 450–550 К (рис. 1, *a*).

Кривые TSEE в интервале температур 300–600 К содержат множество максимумов различной природы. Специальными экспериментами при варьировании глубины вакуума установлено, что пики TSEE, расположенные при температурах ниже 425 К в керамике и стекле, связаны с поверхностными центрами адсорбционного происхождения. В стеклообразном GeO_2 наиболее интенсивные максимумы проявляются при температурах, превышающих 425 К (рис. 1, *a*). В керамическом диоксиде высокой интенсивностью характеризуется также полоса адсорбционных центров (рис. 1, *b*), что обусловлено развитой поверхностью керамических образцов. Максимум TSEE при 505 К попадает в диапазон термического отжига парамагнитных E' -центров, что позволяет связать его с указанными дефектами. Эмиссионный мак-

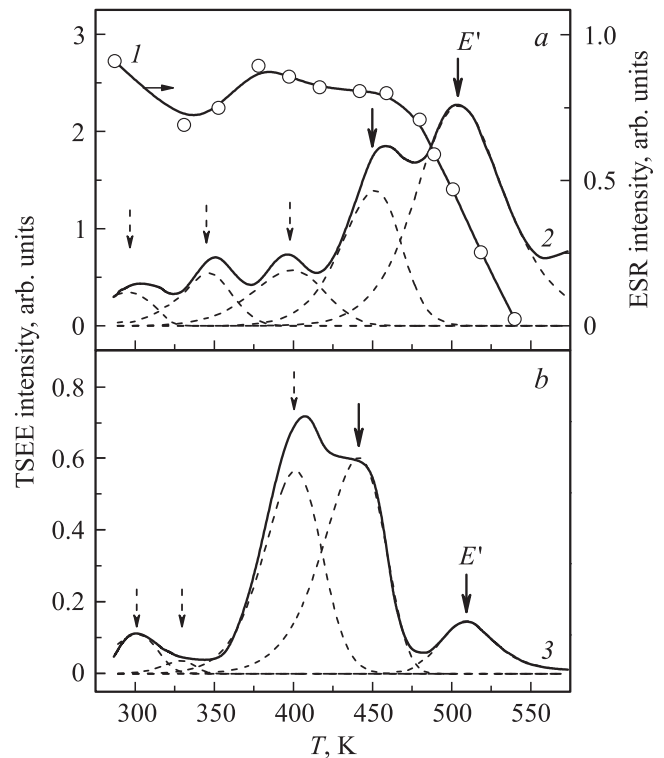


Рис. 1. Изохронный отжиг сигнала ESR E' -центров (1) и кривые TSEE (2, 3) образцов стеклообразного (*a*) и керамического (*b*) GeO_2 . Штриховыми стрелками обозначены положения максимумов эмиссионных центров адсорбционной природы, сплошными — структурных.

симум при 450 К в исследуемых образцах обусловлен структурными центрами неизвестной природы.

Разложение экспериментальных кривых TSEE на индивидуальные полосы (штриховые линии на рис. 1) осуществлялось с использованием методики [19], описывающей элементарный пик TSEE выражением

$$I_{\text{TSEE}} = I_0 \exp\left(-\frac{E_a + \chi}{kT}\right) \times \left[1 + \frac{s(l-1)}{\gamma} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right]^{-\frac{l}{l-1}} \int_0^L W_0(x, T) dx, \quad (2)$$

где $I_0 = eGsn_0$, e — заряд электрона, n_0 — начальная концентрация локализованных носителей заряда, E_a — энергия активации или глубина ловушки, T — температура, l — порядок кинетики, γ — скорость нагрева, s — частотный фактор, G — геометрический фактор, χ — электронное сродство, L — максимальная глубина выхода электронов, $W_0(x, t)$ — функция, описывающая распределение делокализованных электронов по глубине образца.

Анализ полос TSEE позволил установить, что энергетическая глубина E' -центров в стекле и керамике составляет 1.13 и 1.61 eV соответственно. При этом кинетика

Таблица 1. Термоактивационные параметры E' -центров

Образец	E' -центр		
	T_{\max} , К	E_A , eV	l
Стекло	505	1.13	2.03
Керамика	509	1.61	2.06

распада указанных дефектов характеризуется вторым порядком как в кристаллической, так и в аморфной модификации GeO_2 (табл. 1).

Информация об особенностях термического распада E' -центров была получена при измерении энергии эмитируемых электронов. Энергоспектры регистрировались во всем температурном интервале кривой TSEE E' -центров. Установлено, что средняя энергия электронов снижается с ростом температуры, причем \bar{E} в максимуме пика TSEE при 505 К составляет 0.55 eV, что заметно превышает энергию термализованных электронов при данной температуре (рис. 2).

4. Обсуждение

4.1. Ионизация E' -центров. Экспериментальные данные, полученные с использованием методов ESR и TSEE, свидетельствуют о делокализации электронов при термическом распаде E' -центров в стеклах и керамике GeO_2 . Повторное облучение образцов полностью восстанавливает концентрацию парамагнитных E' -центров

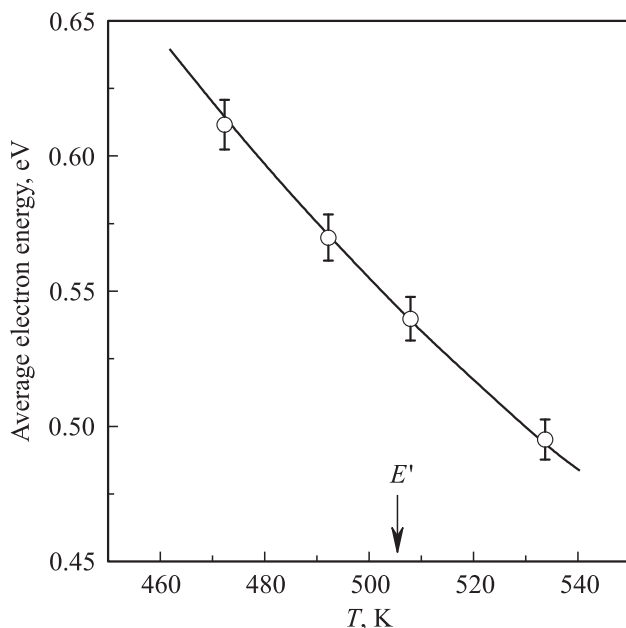


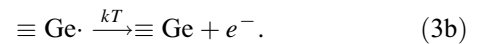
Рис. 2. Температурная зависимость средней энергии электронов, эмитируемых в интервале распада E' -центров стеклообразного GeO_2 . Стрелкой обозначено температурное положение эмиссионного максимума.

и интенсивность соответствующих пиков TSEE. Поэтому можно полагать, что в последовательных циклах облучение–нагрев протекают обратимые процессы по следующей схеме:

в кристалле GeO_2



в стекле GeO_2



Найденные значения величин энергии активации (табл. 1) позволяют предполагать, что E' -центры являются глубокими электронно-донорными дефектами, процесс ионизации которых осуществляется по многофононному механизму [21]. Энергия эмитированных электронов заметно превышает таковую для равновесных носителей при температурах распада E' -центров (рис. 2). Это дает основание считать, что процесс ионизации по схеме (3) протекает в условиях действия внутреннего электрического поля, создаваемого за счет зарядения образцов при их облучении.

Важно отметить, что второй порядок кинетики процесса термоэмиссии электронов при распаде E' -центров (табл. 1) свидетельствует о возможности повторного захвата электронов [22]. Этот результат вполне согласуется с заключением об обратимости процессов по схеме (3). Вместе с тем приблизительно равные значения кинетических параметров TSEE E' -центров в стекле и керамике свидетельствуют о доминирующей роли в механизме распада локального атомного окружения дефектов. Поэтому с учетом сходства кинетических свойств и идентичности ближнего порядка в керамике и стекле детальный анализ процесса ионизации E' -центров в GeO_2 целесообразно рассмотреть на примере стеклообразного образца, обладающего более высокой эмиссионной активностью (рис. 1, а).

4.2. Физическая модель. При выборе модели для детального анализа механизма термического распада E' -центров необходимо учитывать, что указанный процесс может быть представлен как многофононная ионизация глубоких донорных центров во внутреннем электрическом поле. С этой точки зрения наиболее приемлемой для анализа ионизации E' -центров является модель Переля–Карпуса [18].

С учетом специфики процессов электронной эмиссии выражение для средней энергии освобождаемых электронов в рамках указанной модели имеет вид

$$\bar{E} = \frac{(\varepsilon e \tau)^2}{2m} - \chi, \quad (4)$$

где ε — напряженность внутреннего электрического поля, e и m — заряд и эффективная масса электрона соответственно, τ — время туннелирования ядерной подсистемы, χ — эффективное электронное сродство.

Согласно модели Переля–Карпуса, наблюдаемое в эксперименте уменьшение энергии эмитируемых электронов с ростом температуры (рис. 2) объясняется уменьшением времени туннелирования τ

$$\tau = \frac{1}{2\omega} \ln \frac{\sqrt{1 + E_T/E_2} + 1}{\sqrt{1 + E_T/E_2} - 1} + \frac{\hbar}{2kT}, \quad (5)$$

где E_T — энергетическое расстояние между минимумами основного и ионизованного состояний, E_2 — энергетическое расстояние между минимумом ионизованного состояния и точкой пересечения термов основного и ионизованного состояний, ω — частота локального колебания дефекта в неионизованном состоянии.

Важным параметром процесса термической ионизации E' -центров является константа электрон-фононной связи β , которая характеризует силу электронно-колебательных взаимодействий и зависит от вида системы конфигурационных кривых, а также от значений энергий E_T и E_2 . Оценка влияния энергетической структуры E' -центров на особенности протекания ионизационных процессов в GeO_2 осуществлялась с использованием модели Хуанга–Рис [21]. Эта модель рассматривает основное и ионизованное состояния дефекта как два терма, пересекающихся в одной точке. Термы характеризуются смещенными относительно друг друга минимумами. Соотношение параметров E_T и E_2 в [18] для модели Хуанга–Рис задается как

$$E_T/E_2 = \beta(1 + \beta/4). \quad (6)$$

4.3. Микропараметры процесса. Информацию о параметрах модели можно получить с помощью аппроксимации экспериментальных зависимостей выражением (4) с учетом (5). Экспериментальные значения представлены соответствующими точками на рис. 2, а результаты аппроксимации — сплошными линиями. Стрелкой указано положение максимума TSEE E' -центров.

В работе [13] было отмечено, что чувствительным к структурному беспорядку параметром является наклон экспериментальной зависимости $\bar{E}(T)$. Из выражений (4) и (5) получено следующее соотношение:

$$\frac{d\bar{E}}{dT} = -\frac{1}{m} \left(\frac{\epsilon e \hbar}{2k} \right)^2 \left(\frac{k}{\hbar \omega T^2} \ln \frac{\sqrt{1 + E_T/E_2} + 1}{\sqrt{1 + E_T/E_2} - 1} + \frac{1}{T^3} \right). \quad (7)$$

Из (7) следует, что напряженность поля ϵ и константа электрон-фононной связи β влияют на величину производной $d\bar{E}/dT$, причем увеличение напряженности ϵ ведет к росту $d\bar{E}/dT$ и средней энергии электронов \bar{E} . Усиление электрон-фононной связи приводит к возрастанию отношения энергий E_T/E_2 и уменьшает как величину средней энергии электронов, так и ее производную по температуре. Оба параметра могут оказывать взаимно компенсирующее действие, которое в разной степени влияет на значения \bar{E} и $d\bar{E}/dT$. В связи с этим данные

Таблица 2. Параметры модели термической ионизации E' -центров в стеклообразном GeO_2

Параметр	Значение
Напряженность поля ϵ , kV/mm	131.0 ± 0.2
Наклон температурной зависимости* $ d\bar{E}/dT _{T_{\max}} \cdot 10^{-3}$, eV/K	1.95 ± 0.05
Константа электрон-фононной связи β	1.758 ± 0.003

* Параметр наклона температурных зависимостей $\bar{E}(T)$ дан в точке максимума соответствующего пика TSEE.

величины были выбраны в качестве подгоночных параметров модели ионизации. При этом предполагалось, что значения ϵ и β остаются постоянными в температурном интервале максимума TSEE, а снижение средней энергии электронов с ростом температуры обусловлено особенностями кинетики процесса.

Исходя из того, что частота локального колебания ω , как правило, определяется ближним окружением дефектного центра и практически не зависит от структурной упорядоченности матрицы, мы использовали значение $\omega = 16.5$ THz для щелевого колебания неионизованной вакансии кислорода ($\equiv \text{Ge} \cdot \text{Ge} \equiv$), полученное из кластерных расчетов фононных спектров нестехиометрического GeO_2 [23]. Электронное сродство в стеклообразном диоксиде кремния определялось экспериментально ($\chi = 0.3$ eV) и также фиксировалось при регрессионных расчетах. Процедура аппроксимации зависимости $\bar{E}(T)$ была выполнена с помощью пакета Microcal Origin 8.0. Найденные параметры модели приведены в табл. 2.

Представляет интерес сравнение полученных результатов с результатами исследования образцов кристаллического и аморфного SiO_2 [13]. Средняя энергия электронов TSEE для GeO_2 , полученная в настоящей работе (~ 0.55 eV), выше соответствующего значения для SiO_2 (~ 0.23 eV). Объяснением данного факта может служить более высокая напряженность электрического поля, создаваемого электронной бомбардировкой в диоксиде германия. Значения напряженностей ϵ , найденные при аппроксимации экспериментальных температурных зависимостей средней энергии электронов с использованием соотношений (4), (5), равны 131 и 92 kV/mm для GeO_2 и SiO_2 соответственно. Отличия имеют место и для константы β электрон-фононной связи. Для E' -центров в GeO_2 этот параметр более чем на порядок превышает таковой в случае диоксида кремния (~ 1.76 и ~ 0.14 соответственно). Можно предполагать, что одной из причин сильной электрон-фононной связи в германиевых E' -центрах является более высокая степень ионности связи Ge–O по сравнению со связью Si–O.

5. Заключение

Полученные в работе результаты позволяют заключить, что E' -центры представляют собой глубокие ло-

вушки, которые могут ионизоваться посредством электронного механизма при многофононном возбуждении. Термическая ионизация E' -центров осуществляется за счет обратимой реакции их перезарядки, которая сопровождается освобождением электронов, движущихся во внутреннем электрическом поле.

Механизм эмиссионных явлений, сопровождающих термический распад E' -центров в GeO_2 , может быть интерпретирован в рамках модели Переля–Карпуса для многофононной ионизации дефектов в электрическом поле, создаваемом при электронной бомбардировке. Наблюдаемая в эксперименте температурная зависимость средней энергии эмитируемых электронов соответствует теоретической зависимости, что свидетельствует о преобладающем влиянии эффекта туннелирования ядерной подсистемы дефекта в ионизационном процессе.

Совокупность экспериментальных и расчетных данных показывает, что отличительной особенностью GeO_2 по сравнению с его структурным аналогом SiO_2 является значительно более сильное электронно-колебательное взаимодействие в E' -центрах, что обеспечивает высокую эффективность ионизации в механизме распада.

Список литературы

- [1] N. Terakado, K. Tanaka. *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 1992 (2008).
- [2] Defects in SiO_2 and related dielectrics. Science and Technology / Eds G. Paccioni, L. Skuja, D.L. Griscom. Kluwer, Dordrecht (2000). 599 p.
- [3] С.А. Васильев, О.И. Медведков, И.Г. Королев, А.С. Божков, А.С. Курков, Е.М. Дианов. *Квантовая электрон.* **35**, 12, 1085 (2005).
- [4] T.E. Tsai, E.J. Friebele, D.L. Griscom. *Opt. Lett.* **18**, 12, 935 (1993).
- [5] T. Purcell, R.A. Weeks. *Phys. Chem. Glasses* **10**, 198 (1969).
- [6] T.E. Tsai, D.L. Griscom, E.J. Friebele. *J. Appl. Phys.* **62**, 6, 2264 (1987).
- [7] А.А. Бобышев, В.А. Радциг. *Кинетика и катализ* **23**, 6, 1540 (1981).
- [8] L.N. Skuja. *J. Non-Cryst. Solids* **239**, 16 (1998).
- [9] С.М. Бреховских, В.Л. Тюльнин. *Радиационные центры в неорганических стеклах*, Энергоатомиздат, М. (1988). 200 с.
- [10] S. Agnello, L. Nuccio. *Phys. Rev. B* **73**, 115 203 (2006).
- [11] Sh.R. George, J.A. Laraas, S.C. Langford, J.T. Dickinson. *J. Appl. Phys.* **107**, 033 107 (2010).
- [12] В.С. Кортов, В.А. Губанов, А.Ф. Зацепин, Г.Б. Черлов, С.П. Фрейдман. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **49**, 9, 1841 (1985).
- [13] A.F. Zatsepin. *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 1856 (2011).
- [14] А.Ф. Зацепин, Д.Ю. Бирюков, В.С. Кортов. *ФТТ* **48**, 229 (2006).
- [15] A.F. Zatsepin. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 590 (2007).
- [16] А.Ф. Зацепин, В.И. Ушкова, В.А. Калентьев. *Поверхность. Физика, химия, механика* **6**, 100 (1990).
- [17] В.С. Кортов, А.И. Слесарев, В.В. Рогов. *Экзоэмиссионный контроль поверхностей деталей после обработки*. Наук. думка, Киев (1986). 176 с.
- [18] В. Карпус, В.И. Перель. *ЖЭТФ* **91**, 6, 2319 (1986).
- [19] C. Furetta, P.-S. Weng. *Operational thermoluminescence dosimetry*. World Scientific Publ. Co., Ltd. (1998). 252 p.
- [20] В.А. Тюлькин, Н.И. Шалуненко. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **7**, 12, 2203 (1971).
- [21] K. Huang, A. Rhys. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **204**, 406 (1950).
- [22] R. Chen, S.W.S. McKeever. *Theory of thermoluminescence and related phenomena*. World Scientific Publ., Singapore (1997). 562 p.
- [23] A.N. Kislov, A.F. Zatsepin. *Comp. Mater. Sci.* **74**, 12 (2013).