

Д. М. ЮДИН

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В СТЕКЛАХ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 10 IV 1970)

Обычно при изучении в стеклах радиационных центров захвата заряда (р.д.з.з.) ограничиваются анализом их строения и на основе качественных теоретико-групповых и квантово-механических представлений строят схемы энергетических уровней для определенных р.д.з.з. (¹). При этом не рассматривается взаимосвязь построенных таким образом схем энергетических уровней с электронными состояниями недефектных узлов стеклообразующей решетки. Цель данного сообщения — обсудить взаимосвязь электронных состояний дефектных узлов, которые выступают в роли р.д.з.з., с регулярными узлами стеклообразующей матрицы и применить развитые представления к объяснению пострадиационных эффектов.

Стекла имеют микрогетерогенное строение (²), что означает наличие в них микрообластей, различающихся по своему химическому составу или строению. Естественно предположить, что в расслаивающихся стеклах на границе раздела фаз меняется ширина запрещенной зоны. Соображения о неприменимости зонных представлений к стеклам (¹) не обоснованы, так как наличие зон в твердом теле может быть выведено из факта существования ближнего порядка, а периодичность расположения атомов в кристаллах только упрощает их математическое описание. Однако для стекол нельзя представлять зоны в виде прямых на графиках энергия — координаты (¹), как и для полупроводников при наличии больших концентраций неупорядоченным образом расположенных примесей (³). В этом случае надо учитывать появление нерегулярным образом меняющегося от точки к точке электростатического потенциала, который приводит к искривлению зон.

Наряду с искривлением энергетических зон на схеме для стекол должно быть отражено наличие разрывов, характерных для гетеропереходов между веществами с разной шириной запрещенной зоны. Разрывы в валентной зоне и зоне проводимости появляются вследствие того, что материалы, образующие гетеропереход, имеют различные электронные средства и при этом должно соблюдаться условие непрерывности электростатического потенциала в вакууме (³). Энергетическая схема электронных состояний, учитывающая искривление зон и наличие разрывов, представлена на рис. 1. На приведенной схеме областям одного фазового состава соответствуют участки, на которых ширина запрещенной зоны не меняется, так как у обеих зон образуются зеркально-симметричные «хвосты». Последние появляются вследствие наличия градиентов электростатического потенциала в неупорядоченной решетке, образованной различающимися по зарядам и радиусам ионами-атомами. В силу электронейтральности отдельных фаз среднее значение флуктуирующего потенциала для них равно нулю и из-за этого сохраняется неизменной ширина запрещенной зоны.

Рассмотрим, как в рамках изложенных представлений объясняется образование в стеклах р.д.з.з. на собственных микродефектах, присутствующих в стеклах до облучения, и терморadiационных дефектах, образующихся за счет смещения отдельных ионов-атомов под действием тепла и возмущающих электрических полей, которые создаются при ионизации элементов решетки.

Под действием различного вида ионизирующих излучений в твердых телах образуются электроны и дырки, условием локализации которых на р.д.з.з. является выполнение следующего соотношения между глубиной потенциальной ямы Δ , ее линейными размерами L и эффективной массой захваченного заряда m^* (5):

$$\Delta \geq \frac{h^2}{2m^*L},$$

т. е. потенциальная энергия должна быть больше минимальной ки-

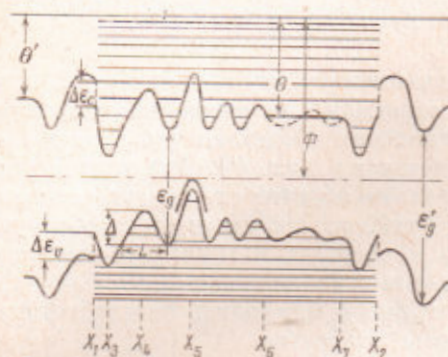


Рис. 1

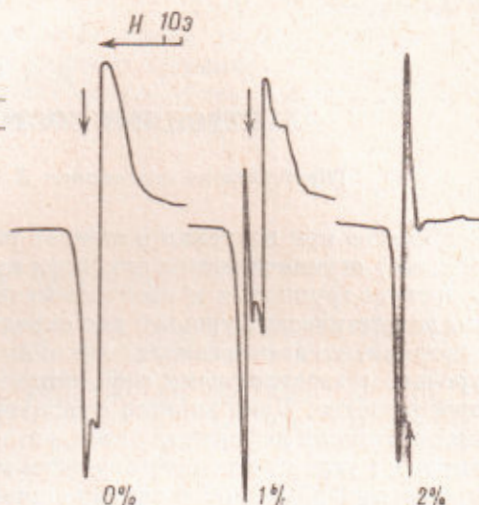


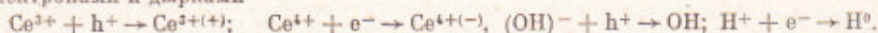
Рис. 2

Рис. 1. Энергетическая схема электронных состояний (в произвольном масштабе) для расплавленного стекла. X_1 и X_2 — границы фаз; X_3 — вероятное место локализации электрона; X_4 — вероятное место локализации дырки в стеклообразующей решетке; X_5 — месторасположение ионов (Ce^{3+}), являющихся глубокими ловушками для дырок; X_6 — X_7 — участок, на котором не выполняется условие (1) локализации электронов в потенциальных ямах зоны проводимости; ϵ_g — ширина запрещенной зоны, θ — энергия электронного сродства, Φ — работа выхода, $\Delta\epsilon_v$ и $\Delta\epsilon_c$ — разрывы на гетеропереходах в валентной зоне и зоне проводимости соответственно. Возможно, разновалентные ионы церия располагаются на границе микрофаз и не только конкурируют за захват носителей зарядов, но и ускоряют электронно-дырочную рекомбинацию за счет сглаживания барьеров на гетеропереходах и удлинения пути свободного пробега носителей зарядов

Рис. 2. Спектры э.п.р. силикатных стекол типа КГСС-46, γ -облученных дозой 10^6 р (5000 р/сек) с переменным содержанием церия: 0; 1 и 2 вес.%. Видно, что два дырочных сигнала $g = 2,00$ и $g = 2,01$, наблюдающихся в бесперевом стекле, исчезают, в то время как разрешение электронного сигнала $g = 1,999$ улучшается. Спектры записаны Б. Санаевым, стрелкой указано положение метки ДФПГ с $g = 2,0036$

нетической энергии, возникающей при локализации заряда в яме. В противоположном случае вообще не возникает уровней, связанных с потенциальными ямами, и зону, даже при наличии флуктуирующего потенциала, следует представлять в виде прямой линии. Дыркам свойственна меньшая подвижность и большая масса, чем электронам, поэтому в спектрах э.п.р. большинства стекол при комнатной температуре проявляются главным образом локализованные дырки (4). Введение в стекла склонных к окислению поливалентных ионов-протекторов приводит к возникновению дополнительных потенциальных ям (иначе говоря, вершин) в валентной зоне, с которыми связаны энергетические уровни ионов-активаторов, конкурирующих на захват дырок с центрами основы и тем самым защищающих стеклообразующую решетку от радиационных воздействий. Защитное действие ионо-протекторов для ряда стекол (например, церийсодержащих состава диоксида) ограничено по температуре снизу. Стекла, не окрашивающиеся за счет наличия ионов-протекторов* при комнатной температуре могут

* Сами ионы-протекторы (церий, водород) не имеют полос поглощения в видимой области спектра и ускоряют рекомбинационные процессы, взаимодействуя с электронами и дырками



утрачивать радиационно-оптическую устойчивость при низких температурах. Вероятно, в основе возрастает число образующихся р.ц.з.з. настолько, что малые концентрации ионов-протекторов становятся неконкурентно-способными и возникает задача синтеза стекол с большим содержанием поливалентных ионов. На последнее обстоятельство указывают данные о параметрах стекол после γ -облучения:

Состав стекла	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$
Концентрация р.ц.з.з., 10^{18} см^{-3}	1,0	1,6	3,0
Концентрация ионов Mn^{2+} , 10^{18} см^{-3} *	15 ± 4	5 ± 4	5 ± 4
з.о.з. $\times 10^{20} \text{ см}^3$	5 ± 1	8 ± 1	8 ± 1

Из этих данных следует, что в неактивированных литиево-силикатных стеклах при сравнительно небольшой концентрации р.ц.з.з. и высоком выходе ионов с принудительной валентностью при наличии активатора наблюдается слабое по сравнению с другими стеклами защитное действие ионов протектора, характеризующееся величиной эффективного объема захвата (з.о.з.) (¹). Вероятно, в литиево-силикатном стекле велика емкость (произведение сечения захвата на число) электронных центров захвата. Действительно, величины з.о.з. при таком кусочно-непрерывном характере искаженных зон, как в стеклах, слабо зависят от миграции зарядов, но не для всех стекол, так как в некоторых случаях при нагревании или после длительного хранения облученных образцов з.о.з. увеличивается (²). Зависимость дырочных р.ц.з.з. от содержания ионов Ce^{3+} прослеживается по спектрам э.п.р. на рис. 2. Введение Ce^{3+} уменьшает интенсивность дырочных сигналов и улучшает условия регистрации легко насыщаемого узкого сигнала с $g = 1,999$, связанного с захватом электронов на кислородных вакансиях (³). Количество отмеченных электронных центров растет с увеличением мощности γ -источника при изодозном облучении и с повышением температуры облучения от азотной до комнатной. Оба факта свидетельствуют о терморационном механизме образования указанных центров, который сопровождается изменением рельефа энергетических зон под действием облучения ввиду появления новых потенциальных ям. При этом в первую очередь терморационно будут образовываться самые неглубокие, но стабильные при температуре облучения центры и только после насыщения их будут наводиться р.ц.з.з. с более высокой энергией активации (⁴).

Автор благодарит В. А. Архангельскую и П. Н. Никифорова за полезные советы и руководителя лаборатории В. В. Варгина за содействие и помощь при выполнении работы.

Поступило
8 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. М. Юдин, ФТТ, 7, 1733 (1965); Автореф. кандидатской диссертации, Л., 1965.
² Ликвационные явления в стеклах, Тр. симпозиума, «Наука», 1969. ³ Interaction of Radiation with Solids, Ed. A. Bishay, N. Y., 1967. ⁴ J. W. H. Schreurs, J. Chem. Phys., 47, 818 (1967). ⁵ Л. В. Келдыш, Г. П. Прошко, ФТТ, 5, 3378 (1963). ⁶ Ж. И. Алферов, Сборн. Физика p-л переходов, Рига, 1966, стр. 203.
⁷ Д. Г. Галимов, Д. М. Юдин, ЖПС, 11, 3, 493 (1969). ⁸ J. S. Stroud, J. Chem. Phys., 43, 7, 2442 (1965). ⁹ А. В. Амосов, Г. Т. Петровский, Д. М. Юдин, ДАН, 188, № 5, 1020 (1969).

* Концентрация ионов марганца в принудительном валентном состоянии оценивалась для стекол, содержащих в исходном состоянии $48 \times 10^{18} \text{ см}^3$ ионов Mn^{2+} .