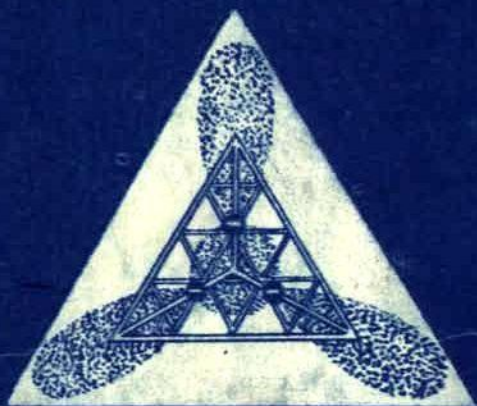


УЧЕНЬЕ ЗАПИСКИ



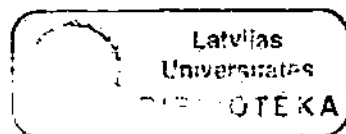
**ФИЗИКА И ХИМИЯ  
СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ  
СИСТЕМ**

1

Министерство высшего и среднего специального образования  
Латвийской ССР  
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки  
Проблемная лаборатория физики полупроводников

Ученые записки  
Латвийского государственного университета  
имени Петра Стучки  
том 182

Ф И З И К А И Х И М И Я  
С Т Е К Л О Б Р А З У Ю Щ И Х С И С Т Е М  
Выпуск I



Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки  
Рига 1973

Настоящий сборник статей-это обобщение экспериментальных результатов, полученных в процессе физических и химических исследований стеклообразных материалов работниками ПЛФП ЛГУ им. П.Стучки и Рижского политехнического института в течение 3-4 лет.

Изучались меднофосфатные и борофосфатные стекла, кристаллический и стеклообразный кварц, вопросы их синтеза, геометрической и энергетической структуры, дефектов, электронно-ионных процессов и воздействия радиации на них.

Сборник предназначен для научных работников в области физики и химии твердых тел, для аспирантов, инженеров, а также для студентов старших курсов специальностей физики и химии.

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ю.Закис (главный редактор), А.Лусис,  
И.Миллере, А.Силинь, Ю.Эйдук, В.Зирап

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Несмотря на существенный вклад ученых многих стран в изучение структуры и свойств стеклообразных материалов, уровень знаний в этой области значительно отстает от соответствующего уровня знаний в области кристаллических веществ. Одной из причин этого являются трудности, возникающие при исследовании столь сложных и трудно моделируемых систем, каковыми являются стекла. Однако многие физические свойства стекол в настоящее время привлекают внимание ученых и практиков.

Наиболее перспективным представляется использование богатого опыта изучения кристаллов применительно к стеклам. Возможность этого определяется общностью многих характеристик различных твердых тел, независимо от их внутренней структуры. Это послужило стимулом для начала исследований стекол и в Проблемной лаборатории физики полупроводников Латвийского государственного университета им. П.Стучки.

Исследования проводятся в следующих основных направлениях: 1) изучение функциональных свойств стекол и механизма электронных и электронно-ионных процессов в них с использованием методик и опыта, накопленного при изучении кристаллов; 2) изучение структуры и свойств примесных и собственных дефектов в стеклах; 3) технология синтеза и обработки стекол с целью получения материалов с заданными свойствами. По последнему направлению работа выполняется в тесном сотрудничестве с кафедрой технологии силикатов (заведующий проф. Ю.Эйдук) Рижского политехнического инсти-

тута, а также с другими организациями соответствующего профиля в нашей стране.

Настоящий сборник представляет собой первое обобщение некоторых результатов исследовательской работы, проведенной в течение последних 3-4 лет.

В вводной статье сборника (автор Ю. Закис) рассмотрено понятие дефекта стекла, которое широко используется при описании различных физических явлений в стеклах, однако до сих пор не имеет определения. На основе общих представлений о структуре стекла показано, что часть дефектов этого материала может быть определена аналогично их определению для кристалла, однако имеются и такие дефекты, которые имеет смысл рассматривать только в кристаллах. В стеклах они не могут быть выделены на фоне бездефектного стекла. В статье дается критерий разграничения этих двух типов дефектов.

В статье А.Р. Силина "Энергетические схемы электронов в кварце" дается анализ существующих работ по энергетической схеме электронов в кварце и предлагается наиболее обоснованная схема, которая была успешно использована при изучении электронных процессов в кварце.

Элементарные электронные возбуждения в кварце, определяющие характер большинства оптических и электрических свойств любых твердых тел, рассмотрены в статье А.Н. Трухина, Ю.Р. Закиса, В.П. Химова. Авторами впервые экспериментально выявлен характер электронных возбуждений, создаваемых при возбуждении в области длинноволнового района фундаментального поглощения кварца. На основе этих данных определено значение ширины запрещенной зоны кварца.

Рядом авторов (статьи 4-7) приведены результаты комплексных исследований электронных процессов в кварце, определяющих люминесценцию, поглощение и радиационную устойчивость этого материала. Изучено также влияние примесей на эти процессы. Особое внимание уделено роли примеси меди, которая вводилась в кварц методом электролиф-

фузии, описанной в статье А.В.Шендрика и А.Р.Силиня.

В нескольких статьях (9–10) дается характеристика физико-химических свойств лазерных материалов на основе борофосфатных стекол. В них рассмотрены вопросы термодинамики образования (Я.А.Вайвад, С.Е.Лагздиня, И.П.Порман, У.Я.Седмалис, Ю.Я.Эйдук) и структуры (Г.П.Седмале, У.Я.Седмалис, Ю.Я.Эйдук) этих стекол.

В сборнике сообщается также о результатах изучения полупроводниковых оксидных стекол. Вопросы синтеза полупроводниковых меднофосфатных стекол, в том числе влияние окислительно-восстановительных условий синтеза на их строение, рассмотрены в статьях И.В.Миллере, И.В.Брант, Г.Л.Крастинь. В следующих статьях на основе анализа оптических (А.Р.Лусис, Ю.Л.Лагздонис, Ю.Р.Закис) и электрических (А.Р.Лусис, Я.Я.Пиннис, Я.К.Клявинь, Т.В.Замоздик) свойств меднофосфатных стекол установлены физические причины, позволяющие объяснить эффект переключения проводимости с памятью в этих стеклах. Кроме того, важное место занимают физико-химические аспекты технологии получения тонких слоев меднофосфатных стекол термическим испарением монолитного стекла в вакууме.

В последней статье сборника (Ю.Р.Закис, В.П.Зейкатс, А.В.Москальонов) приведены первые результаты применения оригинальной методики изучения микроструктуры стеклообразующих материалов.

## ВОЗМОЖНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОБСТВЕННОГО ДЕФЕКТА СТЕКЛА

Понятие дефекта широко используется в физике кристаллов. В настоящее время наблюдается тенденция переноса этого понятия на аморфные (стеклообразные) твердые тела (см., напр., [1]). Однако принципиальная возможность такого переноса пока не доказана. Для этого необходимо попытаться дать определение дефекту твердого тела (как кристаллического, так и стеклообразного).

В физике кристаллов дефектом называют нарушение совершенной решетки идеального кристалла [2] <sup>х)</sup>. Поскольку решетка кристалла является его структурной характеристикой, дефект твердого тела можно определить так же, как нарушение структуры идеального твердого тела.

Структура твердого тела может быть охарактеризована химическими и геометрическими параметрами.

Химическим параметром является качественный и количественный (стехиометрический) химический состав основного вещества твердого тела. Любое отклонение от химического состава основного вещества будет являться дефектом. Так как химический состав основного вещества может быть одина-

---

<sup>х)</sup> Это определение не совсем удачное, так как оно относит к дефектам также элементарные возбуждения кристаллов (фононы, дырки, электроны и др.), не являющихся дефектами в обычном смысле этого понятия. Чтобы исключить из дальнейшего рассмотрения долгоживущие электронные возбуждения (например, электрон, захваченный вакансией), будем считать, что электронная система всегда находится в равновесном состоянии относительно к любому рассматриваемому состоянию атомно-ионной системы.

ково легко определен и для кристаллов, и для стекол, определение дефектов, связанных с нарушением химического состава, может быть использовано для всех твердых тел. К этим дефектам относятся так называемые примесные дефекты.

Геометрические параметры характеризуют взаимное расположение атомов основного вещества в твердом теле. В связи с высокой симметрией расположения атомов в кристаллах их геометрическую структуру можно определить, задав тип симметрии и параметры решетки. Локальное отклонение геометрической структуры от структуры идеального кристалла является доказательством наличия в данном месте дефекта. Если этот дефект не вызван нарушением химического состава основного вещества, его называют собственным дефектом.

В случае стекол пространственная группа, характеризующая расположение атомов в так называемой сетке стекла, не имеет никаких элементов симметрии. Поэтому геометрическую структуру можно определить, только задав координаты всех атомов. Однако это практически невозможно и к тому же не позволяет получить критерий наличия собственных дефектов.

Одна из возможностей обнаружения этих дефектов основана на существовании в стеклах так называемого ближнего порядка расположения атомов. Локальное нарушение ближнего порядка будет критерием наличия собственного дефекта. Выявление таких дефектов экспериментально осуществляется не прямыми методами структурного анализа, а более чувствительными косвенными методами, в которых используются некоторые энергетические характеристики дефектов.

Высокая симметрия кристаллов является следствием того, что кристаллическое состояние имеет минимальную внутреннюю энергию по сравнению с другими состояниями твердого тела того же химического состава [3]. Аналогично стекло с ближним порядком расположения атомов имеет меньшую энергию по сравнению со стеклом, в котором этот порядок отсутствует.



Следовательно, вместо структурного критерия определения дефектов твердых тел, можно пользоваться энергетическим критерием. Последний указывает на возможность спектроскопического обнаружения и исследования дефектов твердых тел.

Рассмотрим подробнее, что означает энергетический критерий определения дефектов твердых тел.

Дефекты в кристаллах проявляются как центры рассеяния (света, электронов или дырок, фононов), центры захвата или рекомбинации, доноры или акцепторы, центры люминесценции, генераторы других дефектов и т.д. [4]. Во всех случаях первостепенное значение имеет то обстоятельство, что дефект является местом в кристалле с особым энергетическим спектром (отличающимся от спектра идеального кристалла). Эта особенность может быть использована в качестве другого определения дефекта. Пользуясь этим определением в случае кристалла, необходимо только уметь разграничить энергетический спектр бездефектного кристалла от энергетического спектра в районе дефекта. При условии малой концентрации дефектных узлов кристаллической решетки по сравнению с концентрацией узлов идеальной решетки и существенного отличия указанных спектров это нетрудно сделать.

Стеклообразное состояние, являясь видом аморфного состояния, не имеет четко определенного энергетического спектра. В настоящее время установлено (см., напр., [7]), что в стеклах также имеется набор чередующихся разрешенных и запрещенных зон энергий. В отличие от кристаллов в стеклах функция плотности состояний разрешенных зон имеет "хвосты", простирающиеся довольно глубоко в запрещенные зоны. В этих "хвостах" при удалении от разрешенной зоны происходит плавный переход от зонных состояний к локальным. Поэтому дефектами стекла можно называть места в структуре стекла с локальными энергетическими состояниями, дающими максимумы на фоне "хвоста" функции зонных состояний. Об определенном типе дефектов стекла (как и кристаллов) можно говорить только в случае малой их концентрации, обес-

печивающей возможность пренебрегать энергией их взаимодействия.

Рассмотрим с точки зрения термодинамики возможность выявления дефектного места твердого тела. При этом будем пользоваться свойствами твердого тела, которые являются общими как для кристаллов, так и для стекол. Твердым телом, как известно, является такая конденсированная система, в которой атомы совершают малые колебания относительно фиксированных точек равновесия [5]. Следовательно, свободную энергию твердого тела можно представить в виде [3]:

$$F = -E - kT \sum_{\nu=1}^{3N} \ln Z_{\nu}, \quad (1)$$

где  $E$  - энергия взаимодействия всех атомов тела в положениях равновесия (включая также энергию нулевых колебаний)<sup>х)</sup>;

$N$  - количество атомов тела;

$Z_{\nu}$  - колебательная статистическая сумма колебания типа  $\nu$ , которая определяется

$$Z_{\nu} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar \omega_{\nu v}}{kT}}, \quad (2)$$

где  $v$  - колебательное квантовое число;

$\hbar \omega_{\nu v}$  - энергия осциллятора типа  $\nu$  в состоянии с колебательным квантовым числом  $v$ .

Для простоты будем считать, что твердое тело состоит из одного сорта атомов. В кристалле все атомы имеют одинаковую энергию взаимодействия с другими атомами (эффектов, связанных с поверхностью, не будем учитывать). Следователь-

---

х) Началу отсчета энергии  $E$  соответствует состояние невзаимодействующих атомов (идеальный газ). При этом уменьшение абсолютного значения  $E$  в выражении (1) будет означать переход твердого тела в состояние с большей внутренней энергией.

но, эта энергия равна:

$$\xi_k = \frac{E_k}{N}, \quad (3)$$

где  $E_k$  - энергия  $E$  в выражении (I) для кристалла.

В стеклообразном твердом теле в принципе каждый атом может иметь свою энергию взаимодействия со всеми остальными. Если для  $i$ -того атома эту энергию обозначить  $\xi_{ci}$ , то

$$E_c = \sum_{i=1}^N \xi_{ci}, \quad (4)$$

где  $E_c$  - энергия  $E$  в выражении (I) для стекла.

Введем обозначение

$$\xi_{ci} = \xi_k + \Delta \xi_{ci}, \quad (5)$$

где  $\xi_k$  определяется по уравнению (3) и означает энергию взаимодействия в случае, если это же вещество образует кристалл.

Тогда

$$E_c = \sum_{i=1}^N (\xi_k + \Delta \xi_{ci}) = N\xi_k + \sum_{i=1}^N \Delta \xi_{ci}. \quad (6)$$

Из условия, что кристалл является энергетически наиболее выгодным состоянием [3], следует

$$\sum_{i=1}^N \Delta \xi_{ci} < 0. \quad (7)$$

Однако нет основания утверждать, что  $\Delta \xi_{ci} < 0$  при любом  $i$ .

Рассмотрим поведение вещества в широком температурном интервале. Из выражения (I) следует, что

$$F \Big|_{T=0} = -E. \quad (8)$$

В выражении (I) для свободной энергии с ростом температуры растет второй член. нас будут интересовать только такие температуры, при которых

$$kT \sum_{j=1}^{jN} \ln Z_j < E, \quad (9)$$

так как при

$$kT \sum_{j=1}^{jN} \ln Z_j \geq E \quad (10)$$

конденсированное состояние переходит в газообразное (путем испарения или сублимации).

Однако при достаточно высоких температурах, даже при выполнении условия (9), не все атомы будут совершать колебания около фиксированных точек равновесия. В связи с большой амплитудой колебаний атомы могут изменить точки равновесия. При этом в твердой фазе могут наблюдаться следующие явления:

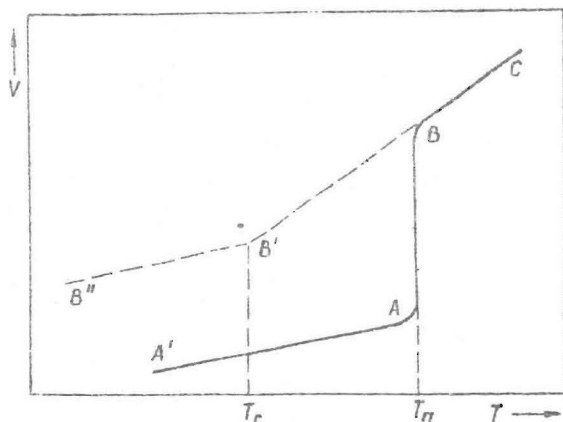
- 1) полиморфный переход (изменение состояний равновесия всеми атомами или отдельной группой одинаковых атомов);
- 2) образование дефектов по Шоттки или Френкелю (изменение состояний равновесия только отдельными атомами);
- 3) диффузия атомов.

Этими явлениями может быть обусловлено так называемое предплавление кристаллов [6]. При достаточно высокой температуре (но все же из области выполнения условия (9)) все атомы или молекулы тела становятся способными к изменению своих точек равновесия. При этом твердое тело переходит в жидкость.

Интересно отметить, что в случае кристаллов с разными типами химических связей (например, ионная и ковалентная) после плавления ковалентно связанные атомы в молеку-

ляных ионах продолжают совершать малые колебания друг относительно друга. В этом случае с ростом температуры можно ожидать как бы "вторую температуру плавления", при которой внутримолекулярные колебания также станут большими и молекулярные ионы потеряют свою жесткость. В жидкой фазе может наблюдаться постепенное изменение состава или структуры этих молекул (явление аналогично полиморфному переходу в кристаллах).

Рассмотрим кривую зависимости удельного объема от температуры (рис. I).



Р и с. I. Зависимость удельного объема ( $V$ ) от температуры ( $T$ ) для кристалла и стекла.

$T_n$  - температура плавления;  $T_c$  - температура стеклования [5];  $A'A$  - кристаллическое состояние;  $AB$  - область плавления кристалла;  $BC$  - жидкое состояние;  $B'B''$  - переохлажденная жидкость;  $B''B''$  - стеклообразное состояние.

В случае "идеального перехода" кристалла в жидкость, т.е. без наличия вышеуказанных явлений в кристаллах и жидкостях, кривая имела бы острые углы в точках  $A$  и  $B$ . Реальная кривая около  $A$  и  $B$  имеет область плавного перехода.

В районе точки А это связано с изменением удельного объема кристалла при образовании дефектов типа вакансий. Величину вклада образования вакансий в тепловое расширение кристалла легко оценить. Обычное тепловое расширение твердых тел приближенно описывается формулой

$$\left(\frac{V}{V_0}\right)_T = 1 + \alpha T, \quad (II)$$

где  $\alpha$  - коэффициент теплового расширения,  $V_0 = V|_{T=0}$ .

Изменение удельного объема, связанное с образованием дефектов Шоттки, определяется

$$\left(\frac{V}{V_0}\right)_ш = \frac{N}{N-n} = 1 + \frac{n}{N-n}, \quad (I2)$$

где  $N$  - количество нормальных узлов,  
 $n$  - количество вакансий.

Поскольку  $N \gg n$ , то

$$\left(\frac{V}{V_0}\right)_ш = 1 + \frac{n}{N}. \quad (I3)$$

Известно [4], что

$$\frac{n}{N} = e^{-\frac{g}{kT}} \quad (I4)$$

где  $g$  - свободная энергия образования вакансий. Таким образом полное изменение объема (при  $g = f(V)$ ):

$$\frac{V}{V_0} = 1 + e^{-\frac{g}{kT}} + \alpha T. \quad (I5)$$

Для кристалла кварца при  $2000^\circ\text{K}$   $\alpha T \approx 2 \cdot 10^{-2}$ . По работе [1]  $g \approx 4 \text{ эВ}$  и  $e^{-\frac{g}{kT}} \approx 10^{-10}$ . Видно, что вклад вакансий является небольшим и, следовательно, переход в точке А достаточно резким.

Поскольку энергия взаимодействия между атомами в выражении (1)  $E \neq f(v)$ , следует, что  $E \neq f(n)$ . Поэтому свободную энергию кристалла с малой концентрацией дефектов можно представить в виде

$$F_g = -E - kT \left( \sum_{v=1}^{3N} \ln Z_v + S_g \right), \quad (16)$$

где  $S_g$  - энтропия, связанная с образованием дефектов.

С учетом того, что колебательный спектр стекол относительно мало отличается от спектра соответствующих материалов в кристаллическом состоянии, а также

$$S_g \ll \sum_{v=1}^{3N} \ln Z_v, \quad (17)$$

при низких температурах можно определить

$$\Delta F = F_c - F_k = E_k - E_c. \quad (18)$$

На основе выражений (6) и (7)

$$\Delta F = - \sum_{i=1}^N \Delta \mathcal{E}_{ci} > 0. \quad (19)$$

Так как образование собственных дефектов твердого тела обычно связано с разрывом связей между некоторыми атомами, существование согласно (19)  $\Delta F > 0$  должно изменить энергию образования дефектов. Для оценки такого изменения нам представляется удобным ввести функцию плотности  $\rho(\mathcal{E})$ , характеризующую вероятность нахождения в твердом теле атома с энергией связи  $\mathcal{E}$ . Интересно отметить, что эта функция является в некоторой степени аналогом функции плотности  $\rho(x, y, z)$ , введенной Ландау и Лифшицем [3] для характеристики вероятности различных геометрических положений атомов в твердом теле. Предлагаемый нами переход от  $\rho(x, y, z)$  к  $\rho(\mathcal{E})$  является следствием указанного выше

перехода от рассмотрения геометрической структуры к рассмотрению энергетической структуры твердых тел.

Функция  $\rho(\xi)$  должна быть нормирована согласно условию

$$\int_0^{\infty} \rho(\xi) d\xi = N. \quad (20)$$

Тогда

$$E = \int_0^{\infty} \rho(\xi) \xi d\xi. \quad (21)$$

В случае идеального кристалла

$$\rho_k(\xi) = \delta(\xi_k) \quad (22)$$

и

$$E_k = \int_0^{\infty} \rho_k(\xi) \xi d\xi = N\xi_k. \quad (23)$$

В случае кристалла с дефектами

$$E_{kg} = \int_0^{\infty} \rho_{kg}(\xi) \xi d\xi. \quad (24)$$

Функция  $\rho_{kg}(\xi)$ , кроме максимума при  $\xi_k$ , будет иметь также максимумы при всех значениях

$$\xi = \xi_k - q_i \quad (25)$$

где  $q_i$  — энергия образования  $i$ -того дефекта.

В этих точках вид функции  $\rho_{kg}(\xi)$  также будет близок к дельта-функции, и поэтому выражение (24) можно преобразовать:

$$E_{kg} = (N - \sum_i n_i) \xi_k + \sum_i n_i (\xi_k - q_i) = N\xi_k - \sum_i n_i q_i, \quad (26)$$

где  $n_i$  — количество дефектов  $i$ -того типа.

Для стекла вид функции  $\rho_c(\xi)$  неизвестен. Однако на



основе некоторых свойств твердых тел можно сделать ряд заключений относительно возможных свойств этой функции. Из факта, что кристаллическое состояние является энергетически более выгодным по сравнению со стеклообразным, следует, что

$$\int_0^{\infty} \rho_k(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon > \int_0^{\infty} \rho_l(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon \quad (27)$$

и

$$\int_0^{\varepsilon_k} \rho_c(\varepsilon) d\varepsilon \gg \int_{\varepsilon_k}^{\infty} \rho_c(\varepsilon) d\varepsilon \approx 0. \quad (28)$$

При высоких температурах [3]

$$kT \sum_{\nu=1}^{3N} \ln Z_{\nu} = 3NkT. \quad (29)$$

Это означает, что средняя кинетическая энергия каждого атома равна  $3kT$ . Поэтому условие (10) стабильности конденсированной системы можно написать в виде условия для каждого из атомов этой системы

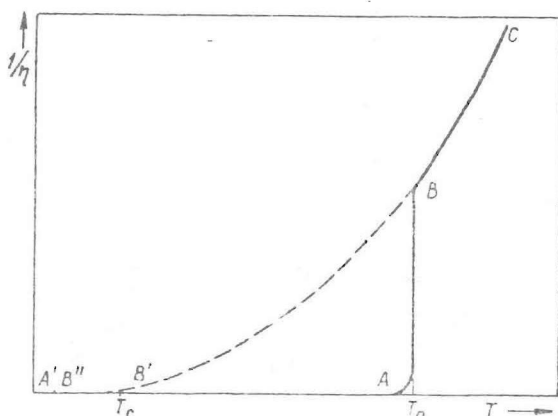
$$\varepsilon > 3kT_u,$$

где  $T_u$  - температура, при которой происходит испарение. Отсюда следует, что  $\rho_c(\varepsilon)$  должно иметь свойство

$$\rho_c(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon \leq 3kT_u} \approx 0. \quad (30)$$

Из выражений (28) и (30) следует, что  $\rho_c(\varepsilon) \neq 0$  только в интервале  $[3kT, \varepsilon_k]$ . По выражениям (24) и (25) видно, что  $\rho_k(\varepsilon)$  имеет один максимум, а  $\rho_{kq}(\varepsilon)$  - несколько максимумов (их число определяется количеством разных типов дефектов). Поэтому представляет интерес наличие экстремумов функции  $\rho_c(\varepsilon)$  в интервале  $[3kT, \varepsilon_k]$ .

Косвенный ответ на этот вопрос дает рассмотрение зависимости вязкости твердых тел от температуры (рис. 2), указывающей на большое различие в этих характеристиках между кристаллом и стеклом. Причиной большой (практически бесконечно большой) вязкости кристаллов является существование



Р и с. 2. Зависимость обратной величины вязкости от температуры ( $T$ ) (обозначения см. на рис. 1).

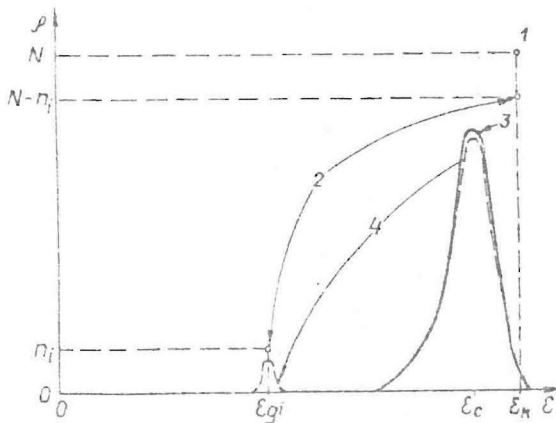
Примечание. Согласно определению в работе [5]  
 $\eta(T_c) = 10^{13} \div 10^{14}$  пуаз.

жесткого каркаса - кристаллической решетки. В то же время при повышении температуры в этом каркасе может появиться некоторая уменьшенная "микровязкость", связанная с рассмотренными явлениями в районе точки А (см. рис. 1). Однако пространственная локальность с пониженной вязкостью в жестком каркасе кристаллической решетки не дает возможности наблюдать уменьшение "макрровязкости" (вязкости, измеряемой обычными методами). В случае же относительно равномерного распределения энергии  $\Delta F$ , определяемой по выражению (18), по всем узлам должна проявляться уменьшенная "макрровязкость", изменение которой в зависимости от температуры может быть исследовано обычными методами определения вязкости материалов.

Следовательно, функция  $\beta_c(\xi)$ , по-видимому, имеет максимум около значения

$$\xi_c = \frac{E_c}{N}, \quad (31)$$

аналогично тому, как это имеет место для кристаллов (см. выражения (22) и (23)).



Р и с. 3. Виды функций плотности  $\rho(\epsilon)$ .

1 - для идеального кристалла; 2 - для кристалла с одним типом дефектов ( $n_i$  - концентрация дефектов,  $\epsilon_{gi} = \epsilon_k - g_{ki}$ ); 3 - для бездефектного стекла; 4 - для стекла с одним типом дефектов ( $\epsilon_{gi} = \epsilon_c - g_{ci}$ ).

На основе указанных свойств функции  $\rho_c(\epsilon)$  можно примерно представить ее вид (рис. 3). Из сравнения видов функций  $\rho_c(\epsilon)$ ,  $\rho_k(\epsilon)$  и  $\rho_{kg}(\epsilon)$  следует, что собственные дефекты в стеклах, также как и в кристаллах, довольно четко выделяются на фоне "идеальной" сетки стекла, которая характеризуется функцией  $\rho_c(\epsilon)$ .

Энергия образования дефектов в стекле ( $g_{ci}$ ), по-видимому, в первом приближении будет отличаться от той же энергии в кристалле ( $g_{ki}$ ) настолько, насколько средняя энергия связи атома в стекле отличается от той же энергии в кристалле, т.е.

$$g_{ci} = g_{ki} - (\epsilon_k - \epsilon_c). \quad (32)$$

Используя выражения (3), (II) и (3I), можно определить, что

$$g_{ci} = g_{ki} - \frac{\Delta F}{N} \quad (33)$$

Функция  $\rho_{cg}(\xi)$ , также как функция  $\rho_{kg}(\xi)$ , должна иметь, кроме максимума при  $\xi_c$ , максимумы при  $\xi = \xi_c - g_{ci}$ . Из равенства (32) следует, что  $\xi_c - g_{ci} = \xi_k - g_{ki}$ , т.е. максимумы функций  $\rho_{kg}(\xi)$  и  $\rho_{cg}(\xi)$ , обусловленные дефектами, совпадают.

Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. При условии  $\xi_k - \xi_c \leq g_{ki}$  можно рассматривать собственные дефекты стекла на фоне "идеальной" сетки стекла. При этом могут быть найдены аналогичные по своей структуре дефекты кристаллов и стёкол.

2. При условии  $\xi_k - \xi_c > g_{ki}$  дефекты кристалла, характеризуемые энергией образования  $g_{ki}$ , не будут выделяться на фоне сетки стекла и соответствующие им модели будут характерными только для кристаллического состояния.

3. Предложенная функция плотности  $\rho(\xi)$  не позволяет сделать никаких выводов относительно собственных дефектов, характерных только для стекол, поскольку соответствующие им значения функции  $\rho_{cg}(\xi)$  вряд ли будут выделяться на фоне "хвоста"  $\rho_{cg}(\xi)$  при  $\xi < \xi_c$ . В этом случае лучше пользоваться функцией  $\rho(x, y, z)$  [3]. Для обнаружения таких дефектов будут применены только структурные методы исследования.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Трояцкий О.А. Изв. АН СССР, неорганич. материалы, 1966, 2, 1269.
2. Физический энциклопедический словарь, т.1. М., 1960.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, М., 1964.
4. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969.
5. Физический энциклопедический словарь, т.5. М., 1966.
6. Убеллоде А. Плавление и кристаллическая структура. М., 1969.
7. Бонч-Бруевич В.Л. ЖЭТФ, 1970, 59, 985.

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ЭЛЕКТРОНОВ В КВАРЦЕ

В настоящей работе предложены энергетические схемы электронов в кварце, позволяющие объяснить практическую идентичность спектров отражения кристаллического и стеклообразного кварца в области фундаментального поглощения [1-4] и определить оптические характеристики примесей благородных металлов, образующих квазимолекулярные центры в кварце.

Энергетический спектр валентных электронов кварца в работах [4-6] рассмотрен, исходя из образования только  $\sigma$ -связи между кремнием и кислородом. Это довольно грубое приближение, поскольку есть целый ряд фактов (см., например, [7]), свидетельствующих о существовании дополнительной связи между кремнием и кислородом.

Энергетические схемы электронов в настоящей работе рассматриваются на основе теории молекулярных орбиталей (МО).

### Характеристики расположения атомов основного вещества в кварце

Для применения теории МО необходимо в первую очередь выяснить группу симметрии рассматриваемого комплекса.

Установлено [8, 9], что элементами строения как стеклообразного, так и кристаллического кварца являются тетраэдры  $SiO_4$ , которые соединены между собой общими вершинами, так называемыми мостиковыми кислородами. Длина связей

$Si-O$  равна  $1,61 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , а угол  $O-Si-O$  всегда равен  $109^\circ$ . Однако взаимное пространственное расположение элементов строения кварца мало рассмотрено и для стеклообразного состояния не получило окончательного решения. Обычно взаимная ориентация характеризуется только углом  $Si-O-Si'$  (рис. I).

Нами проведен анализ взаимного расположения тетраэдров в кварце с учетом всех степеней свободы. На рис. I схематически изображена взаимная ориентация двух правильных тетраэдров и введены независимые координаты, полностью характеризующие эту ориентацию:

- 1)  $\varphi_1$  - угол  $Si-O-Si'$  ;
- 2)  $\varphi_2$  - угол  $Si'_p-Si_p-O_1$  ;
- 3)  $\varphi_3$  - угол  $Si'_p-Si'_p-O'_1$  ,

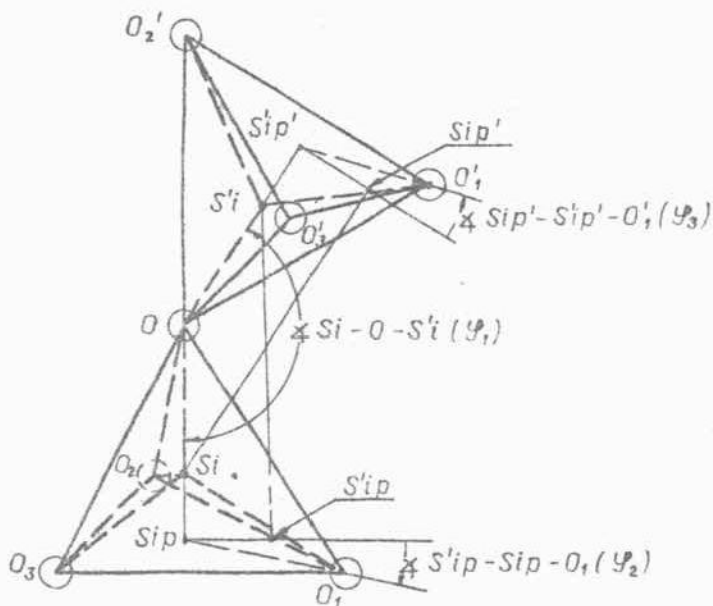
где  $O_1$  и  $O'_1$  - атомы кислорода, находящиеся ближе всего к атомам кремния соседних тетраэдров ( $Si'$  и  $Si$  соответственно). Положительным значение углов  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  называется при условии, когда, глядя со стороны кислорода  $O$ , линия  $Si'_p-O_1$  (или  $Si'_p-O'_1$ ) отклонена по часовой стрелке от линии  $Si_p-Si'_p$  (или  $Si'_p-Si'_p$ ).

По координатам атомов найдено, что, кроме упомянутых в литературе величин угла  $\varphi_1$  (для  $\alpha$ -кварца  $\varphi_1 = 144^\circ \pm 0,2^\circ$  [9], для  $\beta$ -кварца  $-146^\circ$  [10]), углы  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  примерно одинаковы и составляют для  $\alpha$ -кварца  $22^\circ \pm 2^\circ$ , для  $\beta$ -кварца  $35^\circ \pm 3^\circ$ .

В случае значений  $\varphi_2 = \varphi_3$  в пределах от  $0^\circ$  до  $\pm 30^\circ$  расстояние  $Si-O'_1$  ( $d_{Si-O'_1}$ ) короткое, а расстояния  $Si-O'_2$  ( $d_{Si-O'_2}$ ) и  $Si-O'_3$  ( $d_{Si-O'_3}$ ) длинные. Если при этом  $d_{Si-O'_2} \leq d_{Si-O'_3}$ , то

$$d_{Si-O'_2} > \frac{d_{Si-O'_2} + d_{Si-O'_1}}{2}.$$

В случае  $\varphi_2 = \varphi_3$  в пределах от  $\pm 30^\circ$  до  $\pm 60^\circ$  два расстояния короткие, т.е.



Р и с. I. Схематическое изображение взаимной ориентации тетраэдров.

$S_{ip}$  - точка проекции  $S_i$  на плоскость, определенную атомами,  $O_1 ; O_2 ; O_3$ ;  $S'_{ip}$  - точка проекции  $S'_i$  на плоскость  $O'_1 ; O'_2 ; O'_3$ ;  $S'_{ip}$  - точка проекции  $S'_i$  на плоскость  $O_1 ; O_2 ; O_3$ ;  $S'_{ip}$  - точка проекции  $S'_i$  на плоскость  $O'_1 ; O'_2 ; O'_3$ .

$$d_{\text{Si-O}'_2} < \frac{d_{\text{Si-O}'_3} + d_{\text{Si-O}'_1}}{2}.$$

В  $\alpha$ -кварце, где  $\varphi_2 = \varphi_3 = 22^\circ \pm 2^\circ$ , найдены следующие значения:  $d_{\text{Si-O}'_1} = 3,58 \text{ \AA}$ ;  $d_{\text{Si-O}'_2} = 3,99 \text{ \AA}$  и  $d_{\text{Si-O}'_3} = 4,19 \text{ \AA}$ .

В работе [8] рассмотрено пространственное расположение атомов по отношению к кремнию в кварцевом стекле. На экспериментальной кривой наблюдается плечо при  $\sim 3,60 \text{ \AA}$  и примерно два раза более интенсивный максимум в области от 4,0 до 4,2  $\text{\AA}$ . Это может указать на большое сходство между взаимной ориентацией двух тетраэдров в  $\alpha$ -кварце и в кварцевом стекле. Присоединение третьего тетраэдра к одному из двух тетраэдров (см. рис. 1) при условии, что этот тетраэдр взаимодействует только с тем тетраэдром, к которому он присоединен, возможно шестью различными ориентациями (энергетически неразличимыми) этого тетраэдра по отношению к рассмотренным двум и только одна из них приводит к образованию  $\alpha$ -кварца. Это означает, что при взаимной ориентации в кварцевом стекле каждых двух связанных тетраэдров такого же типа, как в  $\alpha$ -кварце, спонтанное образование кристалликов мало вероятно.

Для понимания причина наличия определенных выгодных значений углов  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  необходимо выяснить природу химической связи между атомами в кварце.

#### Природа химических связей

Поскольку основной структурной единицей в кварце является кремнекислородный тетраэдр, общепринято, что при образовании  $\sigma$ -связи на атоме кремния происходит  $sp^3$ -гибридизация  $3s$ - и  $3p$ -орбиталей, на которых находятся четыре валентных электрона [7]. Четыре  $sp^3$ -гибрида, каждый из которых заселен одним электроном, направлены на вершины



регулярного тетраэдра, где располагаются атомы кислорода.

На кислороде, по-видимому, происходит  $3p$ -гибридизация с образованием двух  $3p$ -орбиталей с неспаренными электронами, которые, перекрываясь с  $3p^3$ -орбиталями кремния, образуют молекулярные  $\sigma$ -орбитали. Уменьшение угла  $\varphi_1$  ниже  $180^\circ$  может быть связано с образованием дополнительной связи донорно-акцепторного типа при использовании заполненных  $2p$ -орбиталей кислорода и пустых  $4s$  - и  $3d$ -орбиталей кремния, которые в атоме кремния находятся выше частично заполненных  $3p$ -орбиталей соответственно на 5,0 и 5,6 эв [21].

Из теории групп [11] следует, что связь могут образовывать только такие орбитали центрального атома и лигандов, которые преобразуются по одинаковым неприводимым представлениям группы симметрии данного комплекса, т.е. орбитали, относящиеся к одинаковым типам симметрии. В тетраэдрических комплексах  $\sigma$ -орбитали центрального атома относятся к типу  $a_1, p_x, p_y, p_z - t_2; d_{z^2}, d_{x^2-y^2} - e; d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} - t_2$ .  $\sigma$ -орбитали лигандов относятся к типам  $a_1$  и  $t_2$ , а  $\pi$ -орбитали - к типам  $e, t_1$  и  $t_2$ .

Учитывая это, авторы работы [12] рассматривают  $\pi$ -связь в  $SiO_4$  тетраэдре, в которой используются  $d_p(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ -и  $d_z(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})$ -орбитали кремния. В  $\pi$ -связи тетраэдра участвуют 16 электронов, т.е. по четыре электрона от каждого кислорода (на  $d$ -орбиталях кремния электронов нет). Так как каждый кислород соединен с двумя атомами кремния, то использование всех четырех (оставшихся после образования  $\sigma$ -связи) электронов кислорода в каждом тетраэдре означает делокализацию  $\pi$ -связи. Делокализованная  $\pi$ -связь, в которую вклад дают пять пустых  $d$ -орбиталей кремния и по два заполненных  $p$ -орбиталей каждого кислорода, должна быть ненасыщенной. Такая ненасыщенная связь в твердом теле образует незаполненную энергетическую зону, т.е. кварц должен показывать металлические свойства, что экспериментально не наблюдается.

Считаем, что для описания дополнительной связи в  $\text{SiO}_4$  тетраэдре более адекватна следующая модель. С учетом симметрии окружения кремния для дополнительной связи более вероятным кажется образование на нем  $sd^3$ -гибридных орбиталей, имеющих тетраэдрическую симметрию.  $sd^3$ -гибридные орбитали, по-видимому, направлены по осям симметрии третьего порядка в направлениях минимального перекрытия с  $\sigma$ -связями и перекрываются с заполненными  $p$ -орбиталями кислорода. В такой ситуации, вероятно, происходит частичный перенос электронов из занятых  $p$ -орбиталей кислорода на  $sd^3$ -орбитали кремния с образованием донорно-акцепторной связи. При этом кислород использует по одной  $p$ -орбитали на каждый соседний кремний.

Такая дополнительная связь локализована не на оси  $\text{Si-O}$  ( $\pi$ -характер), а образована между  $sd^3$ -орбиталью кремния и положительным концом  $p$ -орбитали кислорода ( $\sigma$ -характер). Эта дополнительная связь стремится установить угол  $\varphi_1 = 90^\circ$ . Вышерассмотренная  $\sigma$ -связь стремится установить  $\varphi_1 = 180^\circ$ . Величину  $\varphi_1 = 180^\circ$  стремятся установить также силы электростатического отталкивания между кислородами соседних тетраэдров. Равновесие между этими тенденциями определяет экспериментально наблюдаемую величину  $\varphi_1 = 144^\circ$  [8, 9].

Аналогично величины углов  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  должны определяться равновесием между указанными силами. Электростатическое отталкивание стремится установить  $\varphi_2 = \varphi_3 = 30^\circ$ . Дополнительная  $\pi\sigma$ -связь пытается образовать  $\varphi_2 = \varphi_3 = 15^\circ$ .  $\sigma$ -связь не влияет на величины углов  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$ . Равновесие между первыми двумя тенденциями определяет экспериментально наблюдаемые величины углов  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  около  $20^\circ$  в кварце.

## Энергетический спектр электронов основного вещества

Из предыдущего раздела следует, что наиболее слабо связанными в кварце бывают те электроны, которые образуют  $\sigma$ - и  $\pi\sigma$ -связи. Переходы этих валентных электронов в возбужденные состояния будут определять длинноволновую часть фундаментального поглощения. Поэтому исследования оптических свойств кварца в области фундаментального поглощения [1-4] дают ценные сведения об энергетическом спектре электронов. В кварце энергетический спектр валентных электронов определен многими взаимно связанными кремнекислородными тетраэдрами. Поэтому следует ожидать существования энергетических зон, присущих кристаллическим твердым телам. Для определения плотности состояний в валентной зоне и в зоне проводимости кварца успешно применен метод рентгеновской спектроскопии [13]. Авторы работы [13] качественно определили максимумы плотности энергетических состояний для электронов в валентной зоне и в зоне проводимости и сопоставили эти данные со спектром отражения кварца [1-4], предполагая, что электронные переходы от максимумов плотности состояний валентной зоны на максимумы плотности состояний зоны проводимости определяют максимумы в спектре отражения. Из этого сделан вывод, что межзонные переходы начинаются при 11,3 эв, а острый максимум при 10,3 эв соответствует экситонным переходам. Это согласуется с данными по фотопроводимости кварца при возбуждении в фундаментальной области поглощения [14]. Определенный край межзонных переходов в кварце при 8,3 эв [3] кажется ошибочным. Найденное автором работы [3] плечо в спектре отражения при 8,3 эв может быть связано с примесями щелочных ионов, вызывающих появление немостиковых кислородов. На это указывают результаты работы [15], в которой обосновано, что добавление любых щелочных ионов в кварцевое стекло ведет к появлению максимума в спектре отражения при 8,5 эв.

До сих пор не рассчитана зонная структура кварца и природа максимумов как в спектре отражения, так и в плотности состояний в зонах остается необъясненной. Попытка их объяснить существованием только  $\sigma$ -связи в кремнекислородном тетраэдре [4-6], как указывалось выше, довольно грубое приближение.

В качестве исходной позиции для объяснения энергетического спектра электронов в кварце предлагается схема МО (рис.2). Максимумам плотности состояний в зонах должно отвечать энергетическое положение МО кремнекислородного тетраэдра, поскольку ближний порядок в кварце определяет энергетический спектр электронов [2-4]. Поэтому, учитывая результаты работ [13-15], изменено энергетическое положение МО кремнекислородного тетраэдра по сравнению с ранее предложенной [16], где за основу энергетического расположения МО был выбран спектр отражения кварца по работе [2]. Вероятно, наименьшую энергию имеет невырожденная заполненная  $\sigma$  МО, которая относится к типу симметрии  $A_1$ .

С повышением энергии следуют заполненные молекулярные орбитали  $\sigma$  ( $T_2$ ),  $\pi\sigma$  ( $A_1$ ) и  $\pi\sigma$  ( $T_2$ ) (в скобках указан тип симметрии МО).

Наименьшими незаполненными МО являются несвязывающие  $d_p$  кремния  $n$  ( $E$ ), которые относятся к типу симметрии  $E$ . Они расположены на расстоянии примерно  $11,3$  эв от  $\pi\sigma$  ( $T_2$ ) и находятся очень близко к пустым  $(\pi\sigma)^*$  ( $T_2$ ). Выше находятся пустые молекулярные орбитали  $(\pi\sigma)^*$  ( $A_1$ ),  $\sigma^*$  ( $T_2$ ) и  $\sigma^*$  ( $A_1$ ) (рис.2).

При переходе к твердому телу из пустых МО происходит образование зоны проводимости, а из заполненных - образование валентной зоны. Энергетические уровни около дна зоны проводимости, по-видимому, будут генетически связаны с  $n$  ( $E$ ) и  $(\pi\sigma)^*$  ( $T_2$ ) МО. Энергетические уровни потолка валентной зоны генетически связаны с  $\pi\sigma$  ( $T_2$ ) МО.

Можно сопоставить максимумы плотности состояния в

зонах для кварца [13] с определенными МО кремнекислородного тетраэдра, а переходы между МО - с максимумами спектра отражения кварца [1-4], как это показано на рис.2.

Острый пик в спектрах отражения с максимумом при 10,3 эв связан с образованием экситона на краю зонных переходов ( $\pi^* (T_2) \rightarrow n(E)$ ,  $(\pi^*)^* (T_2)$ ). Это предполагается также в работе [2], исходя из температурной зависимости коэффициента отражения в указанном пике, и согласуется с данными работы [14].

Такой энергетический спектр электронов в кварце относится к идеальной трехмерной структуре как кристалла, так и стекла, в которой химические связи между атомами кремния и кислорода осуществляются по вышеизложенной схеме. Любое нарушение этой идеальности приводит к локальному изменению энергетического спектра. Случай, когда эти нарушения представляют квазимолекулярные примесные центры, рассмотрен в следующем разделе.

#### Энергетические схемы электронов квазимолекулярных примесных центров

Ионы благородных металлов, введенные методом электродиффузии в кварцевые стекла, заменяют ионы неконтролируемых примесей щелочных металлов и образуют квазимолекулярные центры - одновалентный ион благородного металла связывается с немостиковым кислородом [17]. Осуществлено также введение меди методом электродиффузии в кристаллический кварц [18].

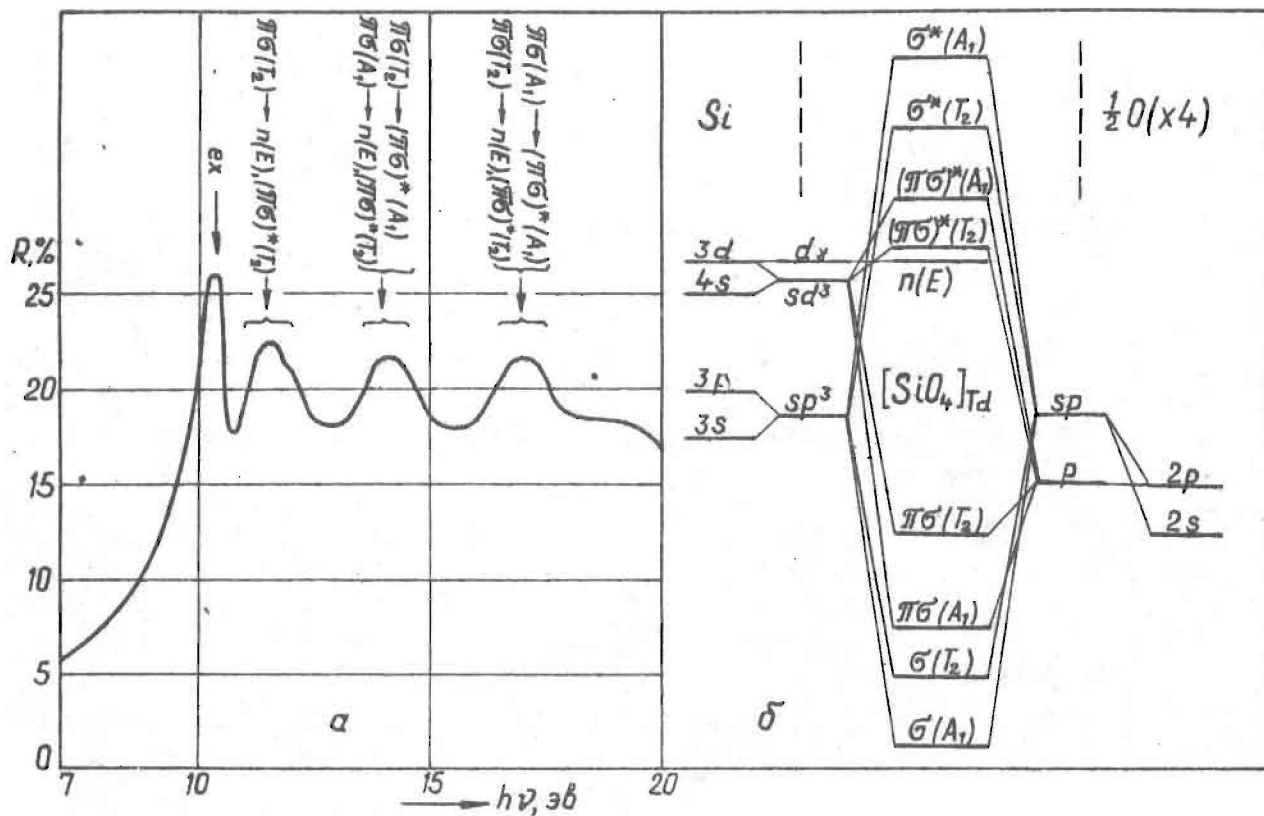
Для объяснения спектров поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции таких центров [16] предложена следующая энергетическая схема электронов этих центров (в качестве примера рассматривается примесь меди).

Немостиковый кислород в кварце связан с одним атомом кремния. Для этой связи использованы три электрона кислорода (см. раздел "Природа химических связей"). С другой

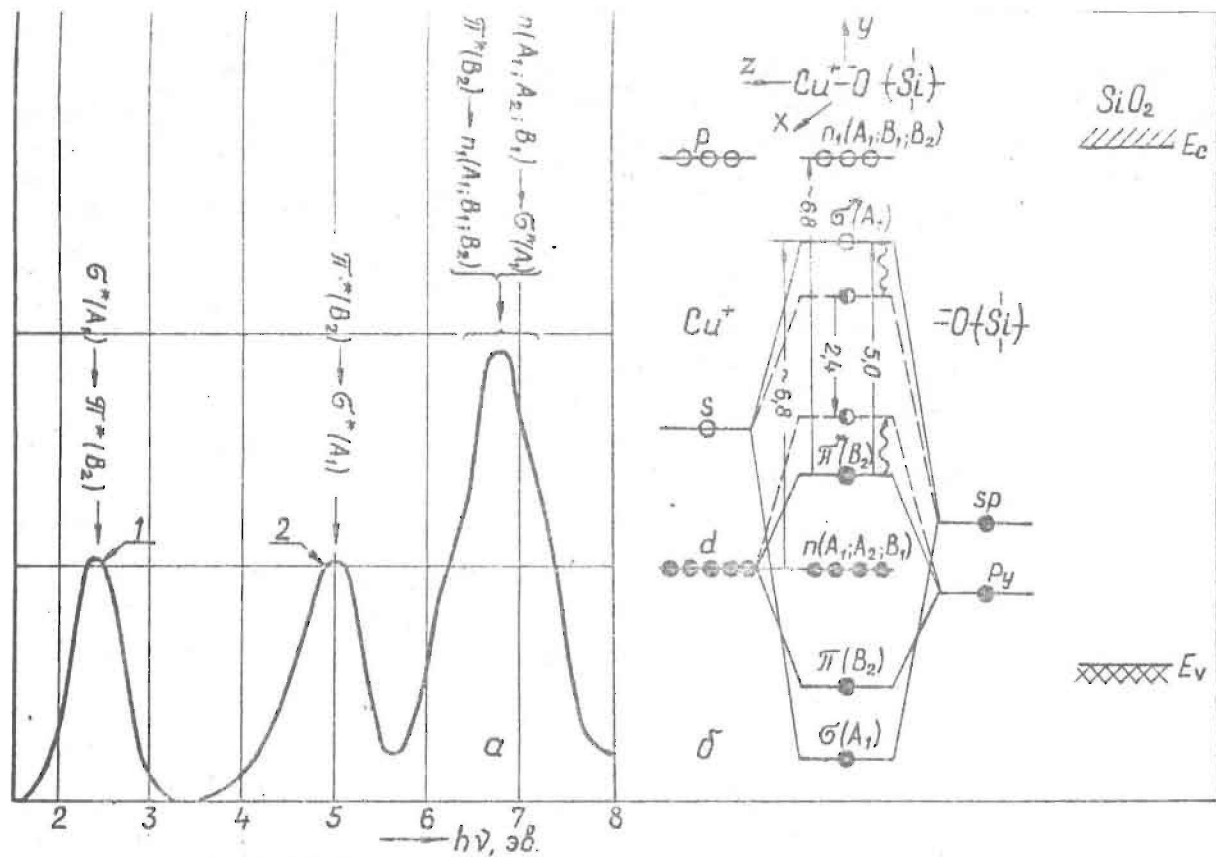
сторону, он связан с модификатором — обычно с примесью щелочных металлов. При легировании кварца методом электро-диффузии эта примесь уходит из материала в виде одновалентных ионов [17, 18]. Поэтому для взаимодействия с ионом вводимой примеси у нестикового кислорода остаются четыре электрона (три нейтрального кислорода и один из ушедшего щелочного иона), которые по два локализованы на  $sp$ -гибриде и на одной из перпендикулярных  $p$ -орбиталей. Другие атомы кислорода и кремния, находящиеся в ближайшем окружении примесного иона, все свои электроны используют для образования химических связей между собой и, по-видимому, не могут образовать добавочных связей с примесными ионами.

Поэтому для объяснения оптических и других свойств комплекса с **о** **д** **н** **о** **в** **а** **л** **е** **н** **т** **н** **а** **я** **м** **е** **д** **ь** **-** **н** **е** **м** **о** **с** **т** **и** **-** **к** **о** **в** **н** **й** **к** **и** **с** **л** **о** **р** **о** **д** целесообразно, по-видимому, рассмотреть образование ковалентной связи на основе теории молекулярных орбиталей [7, II].

Можно полагать, что при образовании ковалентной связи с нестиковым кислородом ион меди частично использует заполненные  $d$ -орбитали и пустые  $s$ - и  $p$ -орбитали (рис.3). Со стороны нестикового кислорода использована  $p_y$ -орбиталь со спаренным электроном и один конец  $sp$ -орбиталей также со спаренными электронами. Анализ расположения орбиталей в такой квазимолекуле показывает, что симметрия её относится к группе  $C_{2v}$  (ось  $z$  направлена вдоль линии связи  $O^- - Cu^+$ ). Из теории группы следует, что атомные орбитали относятся к следующим неприводимым представлениям: к  $a_1$  относятся  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $p_z$ ,  $s$ -орбитали меди и  $sp$ -гибридные орбитали кислорода; к  $a_2$  относится  $d_{xy}$ -орбиталь меди; к  $b_1$  относятся  $d_{xz}$ ,  $p_x$ -орбитали меди и к  $b_2$  относятся  $d_{yz}$ ,  $p_y$ -орбитали меди и  $p_y$ -орбиталь нестикового кислорода. Учитывая, что связи могут образовать только орбитали одинаковой симметрии, получаем приведенную на рис.3 схему МО такого квазимолекулярного центра, где расстояния между МО в электрон-вольтах выбраны, исходя из оптических свойств центра [16].



Р и с. 2. а - спектр отражения кварцевого стекла и кристаллического кварца [1-4]; б - энергетическая схема МО кремнекислородного тетраэдра.



Р и с. 3. Квазимолекулярный центр  $\text{Cu}^+\text{O}(\text{Si})$   
 а - спектр люминесценции (1) и спектр возбуждения (2) б - энергетическая схема МО.



Оценим, насколько разрешены электронные переходы между энергетическими уровнями МО. Известно [19], что переход разрешен, если в разложении прямого произведения представлений, по которым преобразуются волновые функции исходного и конечного состояния, содержатся неприводимые представления, по которым преобразуется оператор электромагнитной волны в данной группе симметрии, поскольку лишь тогда матричные элементы не равны нулю. В дипольном приближении оператор электромагнитной волны представляется вектором и поэтому переход разрешен, если в вышеуказанном прямом произведении содержатся неприводимые представления данной группы симметрии, по которым преобразуются компоненты вектора. Для  $C_{2v}$  компоненты вектора преобразуются соответственно:  $T_z$  по  $A_1$ ;  $T_x - B_1$ ;  $T_y - B_2$  [20].

Рассмотрим интересующие нас переходы  $\pi^* \rightarrow \sigma^*$  (5,0 эв),  $n \rightarrow \sigma^*$  (6,8 эв) и  $\pi^* \rightarrow n_1$  (6,8 эв). В первом случае произведение представлений содержит  $B_2$ , т.е. неприводимое представление, по которому преобразуется  $T_y$ . Можно полагать, что этот переход частично разрешен. В последних двух случаях, обуславливающих полосу с максимумом около 6,8 эв, переход электрона может осуществляться между орбиталями, относящимися ко многим неприводимым представлениям (рис.3). При их последовательном перемножении четырежды получаются неприводимые представления, по которым преобразуются  $T_x$  и  $(T_z)$ , и дважды - неприводимое представление, по которому преобразуется  $T_x$ . Следовательно, можно полагать, что этот переход более разрешен, чем первый. Это объясняет, почему в спектре возбуждения интенсивность полосы с максимумом при 6,8 эв больше, чем для полосы с максимумом около 5,0 эв.

Стоксовый сдвиг в данной схеме энергетических уровней МО (рис.3) можно объяснить следующим образом. После перехода электрона на  $\sigma^*$  МО энергия  $\sigma$ -связи уменьшается, а энергия  $\pi$ -связи немного увеличивается. Изменение (уменьшение) силы связи приводит к новому равновесному

расстоянию между медью и мостиковым кислородом. После этого устанавливается новая схема МО, в которой энергетическое расстояние между  $\sigma^*$  и  $\pi^*$  уменьшено и при переходе электрона обратно на  $\pi^*$  выделяется квант света с энергией около 2,4 эв. После возбуждения в полосе при 6,8 эв (переходы  $n \rightarrow \sigma^*$  и  $\pi^* \rightarrow n_1$ ), вероятно, сначала происходят быстрые (безызлучательные) переходы  $\pi^* \rightarrow n$  или  $n_1 \rightarrow \sigma^*$ . При этом возникает ситуация, аналогичная той, которая возникает при возбуждении в полосе с максимумом при 5,0 эв, и поэтому возбуждение в обеих полосах приводит к одной и той же люминесценции с энергией кванта порядка 2,4 эв (переход  $\sigma^* \rightarrow \pi^*$ ).

## В ы в о д и

1. Относительную ориентацию любых двух взаимосвязанных кремнекислородных тетраэдров в кварце можно охарактеризовать тремя угловыми параметрами, которые имеют одинаковые значения для любых пар и в стекле и  $\alpha$ -кварце являются близкими по величине. Этим определяется сходство ближнего порядка сетки кварцевого стекла и кристаллической решетки кварца.

2. Взаимная ориентация кремнекислородных тетраэдров определяется равновесием между силами взаимодействия, определяемыми:

- а)  $\sigma$  - связью между  $sp^3$ -гибридными орбиталями кремния и  $sp$  типа орбиталями атомов кислорода;
- б)  $\pi\sigma$  - связью между  $sd^3$ -гибридными орбиталями кремния и  $p$  - орбиталями кислорода;
- в) электростатическим отталкиванием между кислородами соседних тетраэдров.

3. Энергетические уровни потолка валентной зоны в кварце генетически связаны с  $\pi\sigma$  МО кремнекислородного тетраэдра, а энергетические уровни дна зоны проводимости -

с  $n$  и  $(\pi^* \sigma)^*$  МО. В спектре межзонные переходы проявляются в сторону больших энергий от первого экситонного пика при 10,3 эв.

4. Введенная электродиффузией медь в кварцевые стекла образует центр, который представляет собой квазимолекулу  $\text{Cu}^+ - \text{O}^- - (\text{Si}^-)$  симметрии  $C_{2v}$ . Полосы поглощения и возбуждения при 5,0 эв и около 6,8 эв связаны соответственно с электронными переходами  $\pi^* \rightarrow \sigma^*$  и  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi^* \rightarrow n_1$ , а полоса люминесценции при 2,4 эв с переходом  $\sigma^* \rightarrow \pi^*$ .

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Philipp H.R. - Solid State Com., 1966, 4, 73.
2. Platzöder K. - Phys.stat.sol., 1968, 29, 1, K63.
3. Platzöder K., Steiman W. - J.Opt.Soc.Am., 1968, 58, 588.
4. Pajasova L. - Czech. J.Phys., 1969, B19, 1265.
5. Ruffa A.R. - Phys.stat.sol., 1968, 29, 605.
6. Reilly M.H. - J.Phys.Chem.Solids, 1970, 31, 1041.
7. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., "Мир", 1969.
8. Mozzi R.L., Warren B.E. - J.Appl.Cryst., 1969, 2, Part.4, 164
9. Smith G.S., Alexander L.E. - Acta cryst., 1963, 16, 462.
10. MacKenzi J.D., White J.L. - J.Am.Cer.Soc., 1960, 43, 170.
11. Маррел Дж., Кетта С., Теддер Дж. Теория валентности. М., "Мир", 1968.
12. Dodd C.C., Glen G.L. - J.Appl.Phys., 1968, 39, 12, 5377.
13. Klein G., Chun H.U. - Phys.stat.sol. (b), 1972, 49, 167.
14. См. настоящий сборник, стр. 50
15. Sigel G.H. - J.Phys.Chem.Solids, 1971, 32, 10, 2373.

16. Закис Ю.Р., Ланда Л.М., Силинь А.Р., Трухин А.Н. - Изв.АН СССР, сер.Физ., 1971, 35, 7, 1498.
17. Dunn T., Hetherington G., Jack K.H. - Phys.Chem. Glas, 1965, 6, 1, 16.
18. См.настоящий сборник, стр.92.
19. Мейстер Т.Г. Электронные спектры многоатомных молекул. Изд-во Ленинградского университета, 1969.
20. Abolipš J., Silters E. Vielas uzbūve. Rīga, 1970.

## ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В КВАРЦЕ<sup>х)</sup>

### В в е д е н и е

В настоящее время подробно изучены типы, способ генерации и свойства электронных элементарных возбуждений в довольно широком классе твердых тел [1]. Это создает благоприятные условия для проведения аналогичных исследований и в кварце.

Задача наших исследований -- изучение элементарных электронных возбуждений в кварце, генерируемых облучением в длинноволновой области фундаментального поглощения. При этом необходимо было решить следующие основные проблемы:

1) определить, в каких спектральных районах фундаментального поглощения кварца происходит генерация определенных типов электронных возбуждений (электронов и дырок, экситонов);

2) определить характеристики электронных возбуждений (например, времени жизни, подвижности);

3) изучить процессы взаимодействия электронных возбуждений с дефектами;

4) изучить влияние неупорядоченности структуры стекла на свойства электронных возбуждений.

В литературе имеются [2,3,4] только некоторые данные по исследованиям первой проблемы. В этих работах для

---

<sup>х)</sup>Результаты работы сообщены на научной конференции Латвийского государственного университета в феврале 1972 года.

области фундаментального поглощения выявлены полосы поглощения при 10,2 + 10,4; 11,6; 14; 17,5 эв. Также получена полоса при 8,3 эв, которая интерпретирована как прямой порог поглощения [4]. В той же работе, исходя из температурной зависимости полос при 10,4 + 10,2 и 11,6 эв, они были приписаны рождению метастабильных экситонов.

По рассмотренной интерпретации спектров отражения в работах [6,7,8,9] предлагается энергетический спектр электронов на основе схемы молекулярных орбиталей.

### Методика экспериментов

Для исследования электронных возбуждений в кварце был применен комплекс оптических и фотоэлектрических методов.

Электронные возбуждения создавались путем воздействия на кварц вакуумного ультрафиолетового излучения из области фундаментального поглощения.

Тип электронных возбуждений, их миграция, захват и распад исследовались по спектрам фотопроводимости, эффекту Дембера, спектрам возбуждения люминесценции в области фундаментального поглощения.

Для оптических и фотоэлектрических измерений использовалась установка с вакуумным монохроматором типа Сейд-Наймока, металлической газоразрядной лампой, азотным криостатом, электрометром с чувствительностью  $10^{-16}$  а, фотоэлектронным множителем ФЭУ-39. Для трансформации вакуумного ультрафиолетового излучения применялся салицилат натрия. Регистрация осуществлялась цифровым вольтметром I.M-1420.

С целью исключить влияние отражения света образцом при регистрации спектров поглощения в районе края фундаментального поглощения применялся метод измерения двух образцов разной толщины (0,1 и 0,06 мм). При таком методе также возможно уменьшение влияния пленки, осаждающейся на образцы при охлаждении.

Исследовались образцы синтетического кварцевого стекла с содержанием случайных примесей меньше  $10^{-5}$  вес. % и природного кристаллического кварца с концентрацией случайных примесей  $10^{-3} + 10^{-4}$  вес. % (определялось эмиссионным спектральным анализом).

Активирования стекла и кристалла осуществлялось методом электродиффузии [17].

В работе приведены результаты, полученные при исследовании кристаллов. Для стекла полученные результаты позволяют провести аналогичную интерпретацию.

#### Передача энергии электронными возбуждениями центрам меди

Известно, что центры люминесценции в твердых телах могут быть возбуждены путем непосредственного поглощения ими квантов возбуждающего излучения или при взаимодействии с электронными возбуждениями, созданными в результате поглощения возбуждающего излучения основным веществом.

Примесь меди в кварце образует центры люминесценции, имеющие характерные полосы поглощения в области прозрачности основного вещества [18]. В исследованных нами образцах при концентрации меди около  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  коэффициент поглощения в этих полосах не превышает  $10 \text{ см}^{-1}$ . Это означает, что при толщине образца 0,1 см возбуждающий свет из области прозрачности кварца проникает на всю глубину и происходит возбуждение непосредственно центров меди.

В случае облучения в области собственного поглощения коэффициент поглощения составляет около  $10^5 \text{ см}^{-1}$ . Возбуждающее излучение при этом проникает практически на глубину не более  $10^{-5} \text{ см}$  и, следовательно, может непосредственно возбуждать не более  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  центров (при наличии в этом спектральном районе полос поглощения меди), что в  $10^4$  раз меньше, чем в случае возбуждения в полосах поглощения меди в области прозрачности основного вещества. Интенсивность

люминесценции должна быть пропорциональна количеству возбужденных центров и квантовому выходу люминесценции ( $\eta_{\text{л}}$ ). Следовательно, если  $\eta_{\text{л}}$  одинаков во всех полосах поглощения меди, то интенсивность люминесценции при возбуждении в области фундаментального поглощения должна быть в  $10^5$  раз меньше, чем при возбуждении в полосах поглощения меди в районе прозрачности основного вещества. Однако экспериментальные результаты показывают (рис. 1), что интенсивность люминесценции, возбуждаемой в обеих указанных областях спектра, по порядку величины одинакова. Это может быть обусловлено следующим:

1) квантовый выход при возбуждении меди в полосах поглощения в области прозрачности основного вещества примерно в  $10^5$  раз меньше, чем при возбуждении в области собственного поглощения, т.е. около  $10^{-5}$ ;

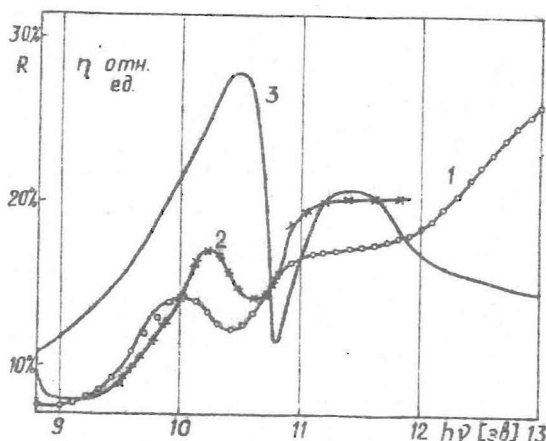
2) по крайней мере часть энергии, поглощенной основным веществом при возбуждении в области фундаментального поглощения, передается центрам меди.

Проделанная нами экспериментальная оценка дала значение квантового выхода порядка 0,1 в полосах меди из области прозрачности. Таким образом, эксперименты доказывают возможность создания облучением в области фундаментального поглощения кварца подвижных электронных возбуждений, передающих свою энергию центрам люминесценции меди. Однако эффективность этого процесса разная в различных областях фундаментального поглощения.

Определим эффективность передачи энергии как отношение интенсивности люминесценции при передаче энергии от основного вещества к интенсивности люминесценции, возбуждаемой во внутрицентровом процессе при условии полного поглощения равного числа падающих квантов.

Спектры эффективности передачи энергии к центрам меди в кристаллическом кварце (см. рис. 1) можно подразделить на четыре района, имеющие разную эффективность передачи:





Р и с. I. Спектр эффективности передачи энергии к центрам меди в кристаллическом кварце ( $\eta$ ).  
 I - при  $T = 370^\circ\text{K}$ ; 2 - при  $T = 4,5^\circ\text{K}$ ; 3 - спектр отражения.

- I район от 8,9 до 9,4 эв,  
 II район от 9,4 до 10,8 эв,  
 III район от 10,8 до 12 эв,  
 IV район выше 12 эв.

I район характеризуется малой эффективностью передачи.

При возбуждении фотонами во II, III, IV районах наблюдается эффективная передача энергии от основного вещества центрам меди. Таким образом, в этих районах рождаются электронные возбуждения, которые могут мигрировать на значительные расстояния и передавать свою энергию центрам меди.

Во II районе спектр возбуждения (см. рис. I, кривая I) коррелирует со спектром отражения (кривая 3 на рис. I) и имеет антибатный ход. Это, по-видимому, связано с тем, что в разных участках этого района возбуждающее излучение про-

никает в образец на разную глубину, а эффективность передачи энергии центрам люминесценции уменьшается с уменьшением глубины проникновения света. Антибатный ход может быть обусловлен следующим:

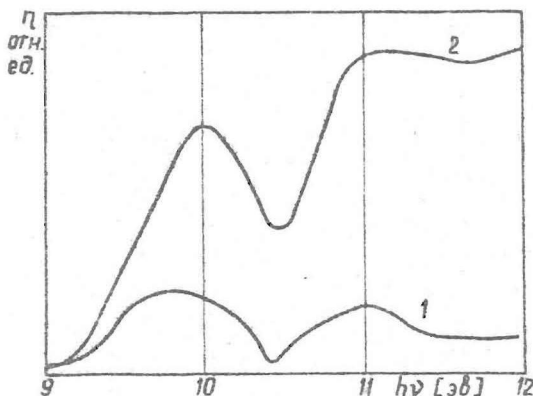
1) при малой глубине проникновения (около максимума при 10,4 эв) созданные электронные возбуждения распадаются в случае взаимодействия с поверхностными состояниями и вращением;

2) при больших плотностях электронных возбуждений начинают появляться нелинейные эффекты, связанные с тем, что средняя частота встреч электронных возбуждений с центром люминесценции становится сравнимой (или больше) с обратной величиной времени жизни центра люминесценции в возбужденном состоянии.

Для выяснения роли первой причины сравнивались спектры эффективности передачи для образцов с разным качеством поверхности. Для нетравленных образцов наблюдается менее значительное значение эффективности передачи и большая глубина антибатного хода при прочих равных условиях (рис. 2). Таким образом поверхность играет важную роль для передачи энергии при малых глубинах проникновения света.

Второй механизм тоже может иметь место. В этом случае должно наблюдаться насыщение интенсивности люминесценции при повышении интенсивности возбуждения. Однако в диапазоне доступных интенсивностей возбуждающего света этот эффект не наблюдается. По-видимому, этот механизм оказывает меньшее влияние на эффективность передачи.

С понижением температуры до  $4,5^{\circ}\text{K}$  наблюдается сужение полосы II области и коротковолновый сдвиг так, что минимум спектра возбуждения смещается до 10,6 эв. Наблюдается увеличение интеграла под кривой спектра возбуждения. Отношение интегралов для низкой ( $4,5^{\circ}\text{K}$ ) и высокой ( $360^{\circ}\text{K}$ ) температур равно 1,15, т.е. наблюдается увеличение эффективности передачи.



Р и с . 2. Влияние поверхности образца на эффективность передачи.

I – нетравленный образец; 2 – травленный образец.

Для III района не наблюдается резких особенностей с глубиной проникновения света, так как величина коэффициента поглощения этой области около  $10^4 \text{ см}^{-1}$  [3]. III район совпадает с районом полосы спектра отражения при 11,6 эв. Под кривой III района (как и для II района) имеет место увеличение интеграла при понижении температуры до  $4,5^\circ\text{К}$ . Отношение интегралов при низкой температуре к интегралу при высокой температуре равно 1,25, что несколько больше, чем отношение для второй области.

В IV районе наблюдается рост эффективности передачи с увеличением энергии возбуждающих квантов.

Таким образом, II, III и IV районы спектра возбуждения имеют разные эффективности передачи, причем для II и III районов эффективность передачи по-разному зависит от температуры. Следовательно, во II, III и IV районах рождаются раз-

ные электронные возбуждения. Возможными типами электронных возбуждений рассматриваемой области собственного поглощения могут являться экситоны, электроны и дырки. Отличительной чертой экситонов от электронов и дырок является отсутствие у них заряда. Поэтому измерение спектров фотопроводимости позволяет выделить области спектра с рождением экситонов как возбуждений, переносящих энергию, но не переносящих заряд.

### Фотоэлектрические явления в кварце

Нами были проведены измерения спектра фотопроводимости [14], результаты которых показаны на рис. 3. Для сравнения приведен спектр отражения [3].

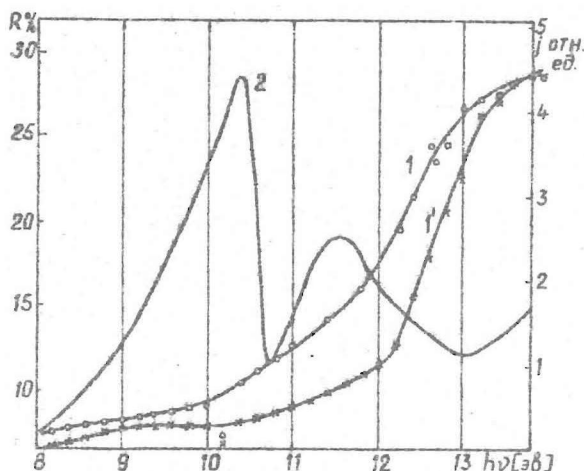
II, III и IV районам спектра, определенным в предыдущем разделе, соответствуют разные величины фотопроводимости, характер изменения величины фотопроводимости в спектре одинаков в пределах одного района.

II район характеризуется малой величиной фотопроводимости, что указывает на малое количество заряда, освобождающееся в этом районе. С понижением температуры величина фотопроводимости II района снижается. По-видимому, здесь происходит фототермический процесс освобождения заряда. С другой стороны, поглощение этой области с понижением температуры не падает [4], а эффективность передачи растет. Все это позволяет утверждать, что в этой области рождаются экситоны. х)

В III районе спектра фотопроводимость полого возрастает в сторону больших энергий. При понижении температуры величина фотопроводимости падает: происходит фототермический процесс освобождения носителей заряда. Величина поглощения

---

х) Во время оформления настоящей статьи опубликована работа [13], в которой из других данных показано также, что полоса при 10,4 эв обусловлена экситоном.



Р и с. 3. Спектры фотопроводимости кристаллического кварца.  
 I - при  $T = 290^{\circ}\text{K}$ ; I' - при  $T = 100^{\circ}\text{K}$ ; 2 - спектр отражения [3].

и эффективность передачи растут с понижением температуры. Эти данные также указывают на рождение экситона и в III районе.

Известно, что экситоны имеют три основных механизма распада:

- 1) спонтанный распад с излучением кванта энергии;
- 2) распад при взаимодействии с дефектами (например, возбуждение центра люминесценции);
- 3) термическая диссоциация на электрон и дырку, которые могут затем передавать энергию.

Передача энергии центрам осуществляется преимущественно двумя последними механизмами. Вклад в фотопроводимость дает третий механизм. Величина вклада зависит от энергии связи экситона. Но-видимому, энергия связи экситона III района меньше, чем II района.

Во II районе экситоны являются основными электронными возбуждениями, передающими энергию.

В III районе передача идет при комнатных температурах по второму и третьему механизму. При понижении температуры роль третьего механизма уменьшается.

IV район спектра выше 12 эв характеризуется резким подъемом фотопроводимости с повышением энергии падающих фотонов. Этот район можно связывать с преимущественным созданием электронно-дырочных пар.

Спектральный ход эффективности передачи этого района коррелирует с ходом фотопроводимости. Отсюда можно сделать вывод, что передача в IV районе осуществляется в основном электронно-дырочными парами.

Актуальный вопрос о соотношении подвижностей носителей заряда: являются ли в кварце электроны более подвижны, чем дырки, или нет. Проверить это можно измерением эффекта Дембера. Нами обнаружено, что при освещении кварца фотонами из области собственного поглощения на кварце возникает э.д.с. Дембера. Спектральная зависимость величины э.д.с. Дембера аналогична спектру фотопроводимости (см. рис. 3).

Известно, что э.д.с. Дембера обусловлена разностью подвижностей неравновесных носителей заряда. Неосвещенная сторона заряжается соответственно знаку носителей заряда с большей подвижностью.

Для кристаллического и стеклообразного кварца получен отрицательный знак заряда неосвещенной стороны, что свидетельствует о большей подвижности электронов в зоне проводимости по сравнению с подвижностью дырок в валентной зоне.

#### Край фундаментального поглощения кварца

Для многих диэлектриков и полупроводников найдено, что низкоэнергетический край собственного поглощения следует эмпирическому правилу Урбаха [10, 11]

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[ -\sigma_0 \frac{2}{h\omega} \left( \text{th} \frac{h\omega}{2kT} \right) (E_0 - E) \right],$$

где  $\alpha$  - коэффициент поглощения;

$E$  - энергия фотонов;

$\alpha_0, E_0, \sigma_0, h\omega$  - эмпирические постоянные, не зависящие от энергии падающих фотонов ( $E$ ) и температуры;

$E_0$  - энергия, близкая к энергии максимума длинноволновой полосы фундаментального поглощения;

$\alpha_0$  - величина поглощения, близкая к поглощению в максимуме указанной полосы.

Эмпирически найдено, что правило Урбаха хорошо описывает экситонную полосу ( $\alpha_0 \sim 10^{10} \text{ см}^{-1}$ ) или примесные состояния на краю собственного поглощения ( $\alpha_0 \sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ ) [ II ].

Нами найдено, что для края фундаментального поглощения кварца тоже выполняется правило Урбаха. На рис. 4 представлены спектры поглощения в полулогарифмическом масштабе. Отсюда найдены значения параметров:

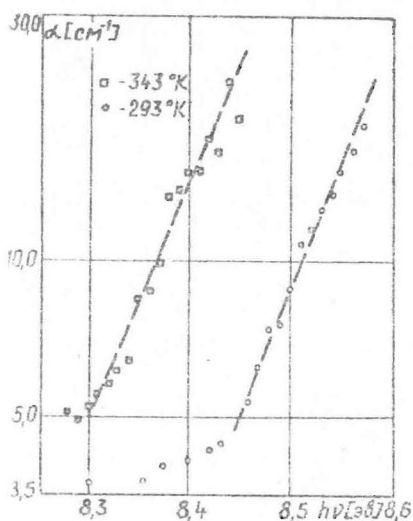
$$\alpha_0 \approx 10^{11,5} \text{ см}^{-1}; E_0 \approx 10,5 \text{ эв}; \sigma \approx 0,41; h\omega = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ эв.}$$

Температурная зависимость представлена на рис. 5.

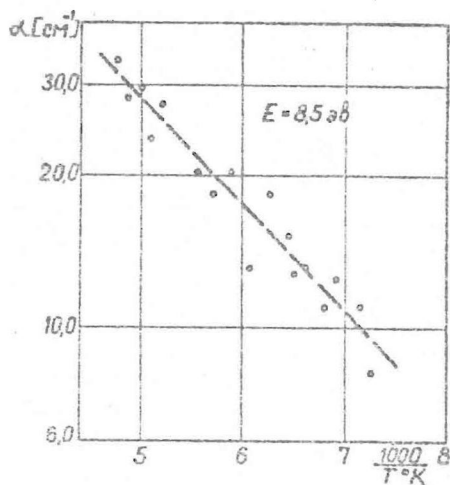
Близость параметров  $\alpha_0$  и  $E_0$  к значениям  $\alpha_{\text{max}}$  и  $E_{\text{max}}$  полосы отражения при 10,4 эв позволяет предполагать, что край поглощения обусловлен хвостом полосы с максимумом при 10,4 эв.

В работе [4] наблюдалась полоса при 8,3 эв, которую относили к междузонным переходам. Однако исследованные нами образцы кристаллического кварца не имели полос поглощения при 8,3 эв, которые можно было бы отнести к собственному поглощению. По-видимому, найденная в работе [4] полоса соответствовала примесному поглощению.

Таким образом мы пришли к выводу, что край собственного поглощения обусловлен экситонными состояниями - это под-



Р и с. 4. Спектр поглощения кристаллического кварца в полупологарифмическом масштабе.

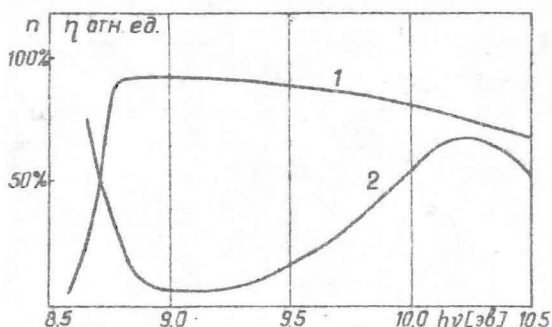


Р и с. 5. Зависимость величины поглощения на краю от температуры.

тверждается малой величиной фотопроводимости.

Однако, как указано выше, электронные возбуждения на краю фундаментального поглощения слабо передают энергию центрам. Свет, поглощаемый образцом в этой области, проникает на относительно большие глубины ( $10^{-3}$  см), где относительно большое количество центров  $10^{15}$ . На рис. 3 приведен спектр числа поглощенных квантов и спектр эффективности передачи. Эти данные противоречивы. С одной стороны, "экзитонная" полоса в районе 8,8-10,8 эв, из чего вытекал спектр возбуждения вида кривой (I на рис. 6); с другой стороны, различные части полосы имеют разную эффективность передачи, что указывает на другой тип электронных возбуждений на краю фундаментального поглощения. Предположение, что экзитоны, образующиеся в области 9,3-10,8 эв, доходят до центров в "горячем" состоянии, кажется маловероятным.





Р и с. 6. 1 - спектр числа поглощенных квантов;  
2 - спектр эффективности передачи ( $T = 4,5^{\circ}\text{K}$ ).

Поэтому допускается гипотеза, что на краю экситонной полосы образуются поляритоны, сечение захвата которых центрами меди меньше сечения захвата экситонов.

Таким образом, одно из возможных объяснений правила Урбаха - существование поляритона на краю экситонной полосы [19, 20] - коррелирует с нашими предположениями.

### В ы в о д ы

1. В длинноволновой полосе фундаментального поглощения кварца при 10,4 эв происходит рождение экситонов. В полосе при 11,6 эв также происходит рождение экситонов, но с меньшей энергией связи.

2. Ширина запрещенной зоны кварца около 12 эв.

3. Край фундаментального поглощения кварца имеет поляритонный характер.

4. Подвижность электронов в кварце больше подвижности дырок.

5. Энергия, поглощенная основным веществом кварца, эффективно передается медным центрам люминесценции в экситонном и электронно-дырочном процессах.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М., "Мир", 1965.
2. Loh E. - Solid State Commun., 1964, 2, 269.
3. Philipp H.R. - Solid State Commun., 1966, 4, 73.
4. Platzöder K. - Phys.stat.sol., 1968, 29, K63.
5. Смит Р. Полупроводники. М., ИЛ, 1962, 301.
6. Ruffa A.P. - Phys.stat.sol., 1968, 29, 605.
7. Карапетян Г.О. Диссертация. Ленинград, 1968.
8. Силинь А.Р. Диссертация, Рига, 1971.
9. Reilly M.H. - J.Phys.Chem.Solids, 1970, 31, 1041.
10. Urbach F. - Phys.Rev., 1953, 93, 1324.
- II. Hitoshi Sumi and Yutaka Toyozawa. - Technical Report of ISSP, Ser.A. 1971, 452, 1.
12. Агранович В.М. Теория экситонов. М., "Наука", 1968, 274.
13. Gr.Klein and H.-U.Chun. - Phys.stat.sol. (b), 1972, 49, 167.
14. Трухин А.Н., Химов В.П. Отчет ЛГУ им. П.Стучки, № 68054252, 1971.
15. Запис Ю.Р., Силинь А.Р., Трухин А.Н. - В кн.: Тезисы Международной конференции по люминесценции. Ленинград, 1972.
16. Запис Ю.Р., Ланда Л.М., Силинь А.Р., Трухин А.Н. - Изв. АН СССР, сер.физ., 1971, 35, 7, 1498.
17. См. наст. сборник, стр. 92.
18. См. наст. сборник, стр. 76.
19. Hopfield J.J. - Phys.Chem.Solids, 1961, 22, 63.
20. Агранович В.М., Конобеев Ю.В. - ФТТ, 1961, 3, 360.

Ю.Р.Закис, А.Н.Трухин

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАРЦА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ВАКУУМНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

### В в е д е н и е

В связи с широким использованием кварца в качестве оптического материала знание его люминесцентных свойств имеет важное значение. Первостепенной задачей при решении проблемы о создании кварца с заданными свойствами в указанном аспекте является выяснение природы центров люминесценции чистого (точнее - преднамеренно неактивированного) кварца. В этом плане и ставилась цель проведенной работы: дальше изучить природу центров, дающих характерную для преднамеренно неактивированного кварца люминесценцию с полосами при 2,7 , 3,1 и 4,4 эв.

### Методика эксперимента

Изучалась фотолюминесценция кварцевых стекол I, II и III типов и кристаллического кварца. Кварцевые стекла I типа промышленной марки КИ имеют довольно большие концентрации случайных металлических примесей ( $10^{-2}$ - $10^{-1}$  вес.%).

Стекла II типа (марка КВ) содержат металлические примеси примерно в такой же концентрации, как стекла I типа, и в них присутствует водород в концентрации  $10^{-2}$  вес.%.

Синтетические кварцевые стекла III типа (условная марка КО) содержат металлические примеси меньше  $10^{-5}$  вес.%, но большую концентрацию водорода (до  $10^{-1}$  вес.%).

Образцы природного кварца выбирались с наименьшей (около  $10^{-4}$  вес.%) концентрацией случайных примесей. Измерения проводились в диапазоне температур от 90 до  $400^{\circ}\text{K}$  на аппаратуре; описанной в работе [ 6 ] .

### Результаты и их обсуждение

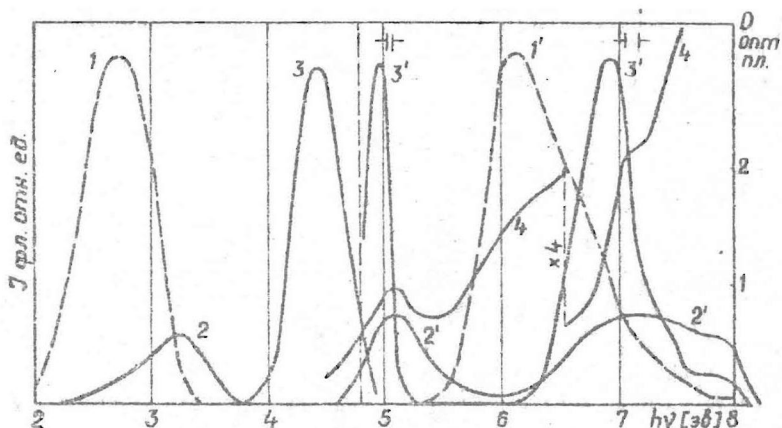
В кварцевых стеклах I и II типов имеется полоса поглощения при 5,15 эв [1,2,3,5] . Освещение в районе этой полосы возбуждает люминесценцию, в спектре которой имеются полосы с максимумами при 3,1 и 4,4 эв. В работе [ 4 ] установлено, что спектры возбуждения люминесценции при 3,1 и 4,4 эв имеют полосы с максимумами соответственно при 5,2 и 5,05 эв. Отношения интенсивности люминесценции при 3,1 и 4,4 эв различаются для разных типов стекол. Такого рода люминесценция не наблюдается в стеклах повышенной чистоты. Отсюда можно сделать вывод, что эти полосы люминесценции связаны с примесными центрами, природа которых пока не выяснена.

В спектрах рентгенолюминесценции кварцевых стекол и кристаллического кварца найдена полоса люминесценции с максимумом при 2,7 эв [ 4 ] , которая появляется только при низких температурах.

При импульсном возбуждении гамма-лучами<sup>х)</sup> интенсивность этой люминесценции спадает со спадом поглощения E-центров. В работе [ 7 ] указано, что полоса люминесценции около 2,7 эв возникает при рекомбинации дырки с электроном, захваченным кислородной вакансией. Однако пока нет данных о возможности фотовозбуждения этой люминесценции.

С целью выяснения указанных вопросов были измерены спектры возбуждения полос люминесценции при 3,1 эв; 4,4 эв; 2,7 эв во всей области прозрачности кварца, т.е. примерно до 8,5 эв (рис. 1 и 2).

х) Schulman J.H. Private communication.

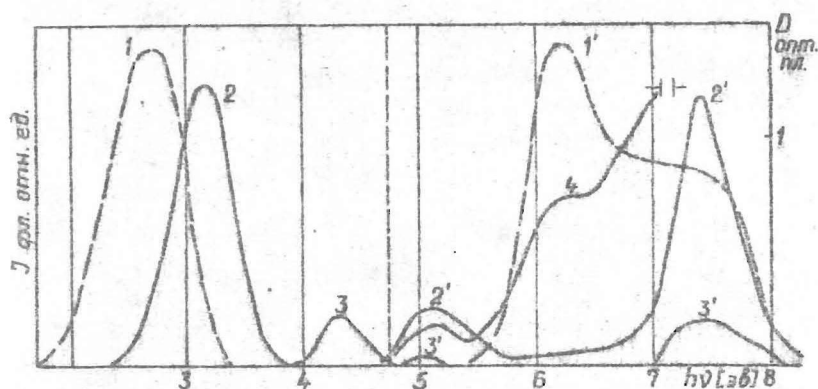


Р и с . 1. Преднамеренно неактивированное кварцевое стекло I типа.

I - спектр фотолюминесценции ( $E_{\text{возб}} = 6,2$  эв); I' - спектр возбуждения ( $E_{\text{пл}} = 2,7$  эв;  $T = 1000^{\circ}\text{K}$ ); 2, 3 - спектры фотолюминесценции ( $E_{\text{возб}} = 7$  эв); 2' - спектр возбуждения ( $E_{\text{пл}} = 3,1$  эв); 3' - спектр возбуждения ( $E_{\text{пл}} = 4,4$  эв;  $T = 293^{\circ}\text{K}$ ); 4 - спектр поглощения стекла ( $T = 293^{\circ}\text{K}$ ).

Обнаружено, что люминесценция при 2,7 эв имеет полосу возбуждения при 6,2 эв в стеклах I, II и III типов и кристаллическом кварце (рис. 1 и 2, кривая I). Для стекол I и II типов эта полоса совпадает с положением ступеньки в спектре поглощения при 6,2 эв (рис. 1 и 2, кривая 4), что указывает на внутрицентральный характер возбуждения этой люминесценции. На основе такой интерпретации центра люминесценции, дающего излучение при 2,7 эв, полосу при 6,2 эв можно связать с поглощением кислородной вакансией.

Исследования спектров возбуждения люминесценций при 3,1 и 4,4 эв дают основание сказать, что, кроме указанных выше полос возбуждения (при 5,2 эв и 5,0 эв соответственно), имеются также полосы в районе 6-8 эв (рис. 1 и 2).



Р и с . 2. Преднамеренно неактивированное стекло II типа.

I - спектр фотолюминесценции ( $E_{\text{возб}} = 6,2$  эв); I' - спектр возбуждения ( $E_{\text{фл}} = 2,7$  эв;  $T = 100^\circ\text{K}$ ); 2, 3 - спектры фотолюминесценции ( $E_{\text{возб}} = 7,5$  эв); 2' - спектр возбуждения ( $E_{\text{фл}} = 3,1$  эв); 3' - спектр возбуждения ( $E_{\text{фл}} = 4,4$  эв;  $T = 293^\circ\text{K}$ ); 4 - спектр поглощения ( $T = 293^\circ\text{K}$ ).

Относительные интенсивности люминесценций при 3,1 и 4,4 эв и положение полосы их возбуждения в районе 6+8 эв зависят от типа стекла. Более подробное исследование этой зависимости (см. таблицу) показало (в пределах точности измерений) постоянство относительных характеристик указанных люминесценций кварцевых стекол разных марок, относящихся к одному типу.

Следовательно, полосы излучения при 3,1 и 4,4 эв дают один центр, характеристики которого зависят от типа стекла, в котором он находится.

#### В в о д н

I. Спектр возбуждения люминесценции при 2,7 эв имеет полосы при 6,2 и 7,2 эв, которые соответствуют поглоще-

Т а б л и ц а

Отношение интенсивностей люминесценции при 3,1 эв  
к люминесценции при 4,4 эв

Кварцевые стекла I типа				Кварцевые стекла II типа			
$E_{возб}$ Марка	5,0 эв	6,9 эв	7,5 эв	$E_{возб}$ Марка	5,0 эв	6,9 эв	7,5 эв
КМ <sub>I</sub>	0,33	0,3	1,5	КВ	15	20	6
КС	0,38	0,25	2,0	КУ	не определено		5
КМ <sub>2</sub>	0,34	0,27	1,2	КА	не определено		7

нию кислородной вакансии.

2. За полосы люминесценции при 3,1 и 4,4 эв ответствен один центр, но этот центр имеет разные характеристики в стеклах разного типа.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Garino-Canina V. - Verres et retract, 1956, 10, 2, 63.
2. Mohn H. - Verres et refract, 1961, 15, 6, 329.
3. Turner W., Lee H. - J.Chem.Phys., 1965, 43, 4, 1428.
4. Трухин А.Н., Силинь А.Р., Ланда Л.М., Витол И.К., Закис Ю.Р., Зирап В.Э. - Изв. АН СССР, сер.физ., 1969, 33, 5, 911.
5. Garino-Canina V. - Compt. rendr, 1956, 242, 198.
6. См. наст.сборник, стр. 36.
7. Силинь А.Р. Автореферат канд.диссертации. Рига, 1971.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА  
С ПРИМЕСЬЮ ГЕРМАНИЯ

В последние годы возрос интерес к исследованию оптических свойств кристаллов с изоэлектронными примесями, т.е. примесями, расположенными в той же подгруппе Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, в которой находятся и атомы основного вещества. Проведены исследования как элементарных материалов (напр., Ge с примесью Sn [1]), так и целого ряда различных соединений: GaP-N [2], GaP-Bi [3], ZnTe-O [4], CdS-Te [5] и щелочно-галогидных кристаллов с изоэлектронными анионными и катионными примесями [6-10].

В большинстве случаев примесные атомы или ионы замещают соответствующие атомы или ионы основного вещества, создавая неглубокие уровни захвата для носителей заряда и экситонов. В спектрах поглощения на краю фундаментального поглощения появляются новые полосы, обусловленные переходами, возмущенными присутствием примесей. При анизотропии соответствующих возбуждений наблюдается излучение, квантовый выход которого может быть близок к единице.

Высокая эффективность люминесценции при возбуждении ионизирующим излучением позволяет использовать некоторые из этих систем в качестве сцинтилляторов, напр., CdS-Pb, CdS-Te [9,10,5].

До настоящего времени практически не изучено влияние изоэлектронных примесей на оптические свойства оксидов, представляющих значительный теоретический и практический интерес. Нами было проведено исследование одной из таких систем -  $SiO_2$ -Ge с целью выяснить природу электронных



возбуждений, связанных с наличием примеси.

Кристаллы  $\text{SiO}_2\text{Ge}$  изучались рядом авторов, однако основное внимание уделялось центрам окраски облученных кристаллов [11-20]. Эти центры исследовались как оптическими методами в области спектра 2-6,5 эв, так и методом ЭПР и термолюминесценции. В результате накоплен определенный экспериментальный материал и сложились некоторые представления о структуре центров захвата носителей. Однако оптические свойства необлученных кристаллов с примесью Ge в области вакуумного ультрафиолетового излучения, насколько нам известно, вообще не изучались.

Нами были измерены спектры поглощения кристаллов  $\text{SiO}_2\text{-Ge}$  с разными концентрациями германия в области спектра от 7,0 до 8,5 эв, спектры возбуждения люминесценции в области спектра от 7,0 до 10,4 эв и спектры излучения как при оптическом возбуждении, так и при возбуждении рентгеновскими лучами.

#### Объекты и методика исследований

Исследовались образцы кристаллического кварца с примесью Ge в интервале концентраций от  $10^{-3}$  до 0,1 вес.%, полученные методом гидротермального синтеза <sup>х)</sup>. В качестве контрольных образцов использовались кристаллы чистого  $\text{SiO}_2$ , полученные тем же методом. Спектральный анализ показал наличие в образцах также следов хрома, железа и алюминия.

Исследуемый кристалл помещался в металлический вакуумный криостат, позволяющий изменять температуру образца от 80 до 600°K в вакууме порядка  $10^{-5}$  торр. Для предотвращения попадания паров масла на образец последний закрывался металлическим экраном (с небольшими отверстиями для оптических измерений). Кроме того, между диффузионным насосом

<sup>х)</sup> Авторы благодарят В.С.Балицкого и М.М.Самойловича за предоставление образцов.

и криостатом устанавливалась цезитовая ловушка, охлаждаемая жидким азотом.

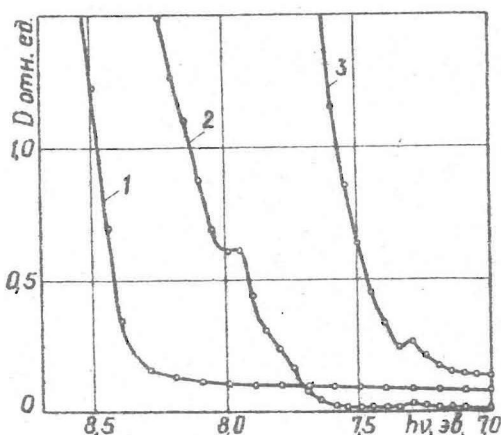
Для измерений спектров поглощения и возбуждения люминесценции использовался вакуумный монохроматор, построенный по схеме Сейя-Намиока, с вогнутой дифракционной решеткой. Источником ультрафиолетового излучения служила проточная водородная лампа, работавшая в режиме  $\sim 0,5$  а, 400 в. В качестве трансформатора света использовался слой салицилата натрия, имеющий практически постоянный квантовый выход люминесценции в области спектра от 3,5 до 30 эв [21].

Спектры люминесценции снимались при помощи монохроматора SPM-I фирмы "Карл Цейсс" с кварцевой призмой. Полученные спектры исправлялись на чувствительность фотозлектронного умножителя и дисперсию монохроматора.

### Результаты эксперимента

Спектры оптического поглощения. Спектры поглощения измерялись при комнатной температуре. Кристаллы чистого  $\text{SiO}_2$  прозрачны до энергий квантов падающего света порядка 8,4 эв. При более высоких энергиях начинается крутой рост поглощения (кривая 1 на рис. 1). Это хорошо согласуется с данными работы [22].

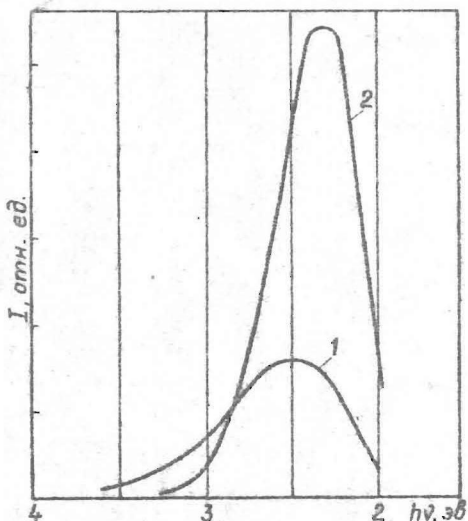
Введение примеси германия вызывает дополнительное поглощение в области спектра, прерывающей и край собственного поглощения чистого  $\text{SiO}_2$ . При концентрациях Ga порядка  $10^{-3}$  вес.% оно проявляется в виде сплошного спектра со ступеньками в области 7,7-8,0 эв (кривая 2 на рис. 1). При несколько меньших концентрациях Ge можно было различить еще одну ступеньку около 8,2 эв. При концентрациях Ga порядка  $10^{-1}$  вес.% более отчетливо выделяется небольшой максимум в спектре поглощения около 7,3 эв (кривая 3 на рис. 1), однако сильное поглощение при толщине образцов порядка 100 мкм не позволило исследовать структуру поглощения квантов света с большими энергиями.



Р и с. 1. Спектры поглощения кристаллического кварца при комнатной температуре.

1 - чистого  $\text{SiO}_2$  ( $d = 3$  мм); 2 - с примесью Ge порядка  $10^{-3}$  вес.% ( $d = 0,1$  мм) по отношению к чистому кварцу ( $d = 0,1$  мм); 3 - с примесью Ge порядка  $10^{-1}$  вес.% ( $d = 0,22$  мм).

Спектры люминесценции. Спектры люминесценции измерялись при рентгеновском возбуждении, а также при оптическом возбуждении в области поглощения, обусловленного примесью германия. Рентгенолюминесценция кристаллов с германием при  $90^\circ\text{K}$  в несколько раз более интенсивна, чем свечение чистых кристаллов при тех же условиях, однако зависимость квантового выхода люминесценции от концентрации Ge пока не удалось исследовать из-за недостаточного количества образцов с разным содержанием Ge. Спектр излучения  $\text{SiO}_2\text{Ge}$  несколько отличается от излучения чистых кристаллов  $\text{SiO}_2$  - максимум сдвинут в сторону меньших энергий и меньше по полуширине (рис. 2). Рентгенолюминесценция как чистых  $\text{SiO}_2$ , так  $\text{SiO}_2\text{-Ge}$  термически тухнет при сравнительно низких температурах - около  $220^\circ\text{K}$ .

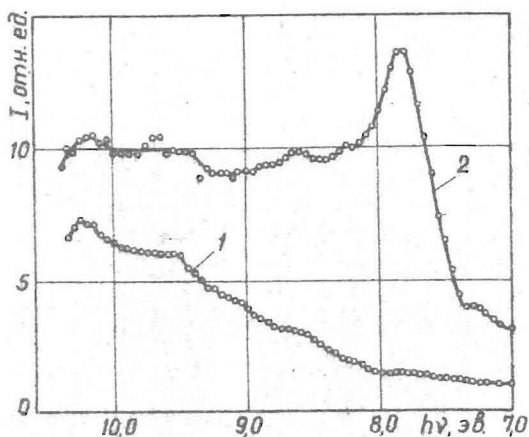


Р и с. 2. Спектры рентгенолюминесценции при температуре  $90^{\circ}\text{K}$ .

1 — чистого кристаллического кварца; 2 — кристаллического кварца с примесью Ge порядка  $10^{-1}$  вес. %.

Спектры люминесценции всех образцов при фотовозбуждении заметно не отличаются от спектров рентгенолюминесценции и положения максимумов в соответствующих спектрах совпадают. Наблюдается такая же температурная зависимость интенсивности люминесценции.

Спектры возбуждения люминесценции образцов измерялись при  $90^{\circ}\text{K}$  в диапазоне энергий от 7,0 до 10,4 эв (рис. 3). Видно, что у  $\text{SiO}_2\text{-Ge}$  имеется большой дополнительный максимум возбуждения в области 7,8 эв по сравнению с чистым  $\text{SiO}_2$ . Небольшой максимум имеется около 7,3 эв, а также различается структура в области от 8,2 до 8,7 эв. Интенсивность люминесценции при возбуждении в области 7,8 эв у  $\text{SiO}_2\text{-Ge}$  значительно выше, чем у чистых кристаллов



Р и с. 3. Спектры возбуждения фотолуминесценции при температуре  $90^{\circ}\text{K}$ ,

1 - чистого кристаллического кварца; 2 - кристаллического кварца с примесью Ge порядка  $10^{-1}$  вес. %.

$\text{SiO}_2$ . Наблюдаемые большие стоксовы потери свидетельствуют о сильном электронно-колебательном взаимодействии центров луминесценции с кристаллической решеткой.

### Обсуждение результатов

В настоящее время, насколько нам известно, еще не рассчитана зонная структура кварца. Несколько авторов [28-32] пытались интерпретировать спектры отражения  $\text{SiO}_2$  [24-27], но пока еще отсутствует единая точка зрения о природе электронных переходов, соответствующих полосам поглощения чистого кварца, тем более  $\text{SiO}_2\text{-Ge}$ .

Учитывая ковалентный характер химических связей между кислородом и кремнием в  $\text{SiO}_2$  ожидается сильное перемешивание валентных орбиталей Si и O. По выбору конкретных гибридных орбиталей еще не существует единого мнения. В работе Рейли [30], например, выбраны четыре

$3p^3$  тетраэдрические орбитали на каждом атоме кремния, сформированные из его  $3s$  и  $3p$  валентных оболочек, каждая из которых направлена на соседний атом кислорода. Четыре ортогональные гибридные орбитали на каждом атоме кислорода сформированы из его  $2s$  и  $2p$  валентных оболочек. Две из них направлены на две ближайших атома кремния, а остальные две не участвуют в связи.

Фундаментальное поглощение света в кварце может происходить при возбуждении электронов на несвязывающие и разрыхляющие орбитали, которые сформированы из этих гибридных состояний, а также на атомарные состояния кислорода. В работах [25,27-32] сделан вывод, что первый острый пик отражения при 10,3 эв обусловлен созданием экситонов на край зонных переходов. Рейли [30] предполагает, что острый пик при 6,6 эв в спектрах отражения  $GeO_2$  [26] тоже соответствует оптическому созданию экситонов, аналогично как в  $SiO_2$ . Этот вывод сделан на основании того, что структуры  $GeO_2$  и кварца изоморфны [33], а также с учетом характера спектров отражения.

Представляется правдоподобным, что поглощение около 7,9 эв в  $SiO_2$  (кривая 2 на рис. 1) обусловлено соответствующими переходами в тетраэдре  $GeO_4$  в решетке кристалла  $SiO_2$ . По энергетической схеме для кварца [28,31] это соответствовало бы созданию экситонов на край зонных переходов ( $\pi^* - (\pi^*)^*$ ). Можно еще отметить, что в первом низковолновом пике отражения  $GeO_2$  [26] можно различить трехкомпонентную структуру и, если его сравнить со спектром поглощения  $SiO_2-Ge$  (кривая 2, рис. 1), нетрудно увидеть сходные черты в низковолновых частях пиков.

Поскольку энергия этого перехода меньше энергии переходов в чистом  $SiO_2$ , можно ожидать, что при достаточно низких температурах соответствующее возбуждение останется локализованным и будет представлять локализованный или связанный экситон. При аннигиляции такого возбуждения мо-

жет испускаться квант света. Об этом свидетельствует довольно выраженный пик в спектре возбуждения люминесценции при энергии квантов излучения 7,8 эв, который отсутствует в спектре возбуждения люминесценции чистого кварца (см. рис. 3). Поэтому излучение в области 2,3 эв для  $\text{SiO}_2\text{-Ge}$  может быть связано с аннигиляцией экситоноподобных возбуждений, локализованных на дефектных тетраэдрах  $\text{GeO}_4$ .

Полученные результаты пока не позволяют ничего сказать о процессе колебательной релаксации, сопровождающей возбуждение и излучение в дефектном тетраэдре  $\text{GeO}_4$ . Можно лишь указать на то, что большие стоковые потери наблюдаются также при люминесценции щелочно-галогидных кристаллов с примесями изоэлектронных катионов [7].

В настоящей работе специально не изучался вопрос о передаче энергии от основного вещества к германиевым центрам, однако сравнительно высокая эффективность рентгенолюминесценции и люминесценции при возбуждении в полосах собственного поглощения позволяет утверждать, что такая передача идет. Задачей дальнейшей работы является определение механизма передачи энергии, а также механизма рекомбинационной люминесценции в этой системе.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Hergenrother K.M., Feldman J.M. - J.Appl.Phys., 1969, 40, 5, 2323.
2. Logan R.A., White H.G., Wiegmann W. - Sol.State Electron, 1971, 14, 55.
3. Dean P.J., Faulkner R.A. - Phys.Rev., 1969, 185, 1064.
4. Iseler G.W., Strauss A.I. - J.Luminescence, 1970, 3, 1.
5. Шичога С. - J.Luminescence, 1970, 1, 17.
6. Mahr H. - Phys.Rev., 1963, 130, 2257.
7. Валбис Я.А. - Опт. и спектр, 1966, 21, 181.
8. Валбис Я.А., Траверис В.Е., Рачко З.А. - Изв. АН СССР, сер.физ., 1966, 30, 662.

9. Brinskman P. - *Phys.Lett.*, 1965, 15, 4, 305.
10. Панова А.Н., Ширая Н.В., Шакова К.В., Кованько Н.М., Захарин Я.А. - Материалы IV Совещания по спинтиллитограм, Харьков, 1966.
11. Cohen A.I., Smith H.L. - *J.Chem.Phys.*, 1958, 28, 3, 401.
12. Cohen A.I. - *Phys.Rev.*, 1957, 105, 4, 1151.
13. Garino-Canina V. - *Compt.Rend.*, 1956, 242, 1982.
14. Halperin A., Ralph J.E. - *J.Chem.Phys.*, 1963, 39, 1, 63.
15. Kristianpoller N., Katz I. - *J.Opt.Soc.Amer.*, 1970, 60, 3, 424.
16. Балицкий В.С., Самойлович М.И., Цинобер Л.Н., Зубкова Е.И. - *Геохимия*, 1969, 4, 421.
17. Anderson J.H., Weil J.A. - *J.Chem.Phys.*, 1959, 31, 2, 427.
18. Mackey I. - *J.Chem.Phys.*, 1963, 39, 1, 74.
19. Schlesinger M., - *J.Phys.Chem.Solids*, 1965, 26, 12, 1761.
20. Feigl F.I., Anderson J.H. - *J.Phys.Chem.Solids*, 1970, 31, 4, 575.
21. Зейдель А.Н., Шрейдер Е.Я. Спектроскопия вакуумного ультрафиолета. М., "Наука", 1967.
22. Hunter W.R., Malo S.A. - *J.Phys.Chem.Solids*, 1969, 30, 12, 2739.
23. Коттон Ф., Вилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. "Мир", 1969.
24. Philipp H.R. - *Solid State Commun.*, 1966, 4, 73.
25. Platzöder K. - *Phys.status solidi*, 1968, 29, K 63.
26. Pajazova L. - *Czech. J.Phys.*, 1969, 19 B, 10, 1265.
27. Loh E. - *Solid State Commun*, 1964, 2, 269.
28. Смильня А.Р. Диссертация, Рига, 1971.
29. Ruffa A.R. - *Phys.status solidi*, 1963, 29, 605.
30. Reilly M.H. - *J.Chem.Phys.Solids*, 1970, 31, 1041.
31. См. настоящий сборник, стр. 20.
32. Klein G., H.-U.Chun - *Phys.status solidi*, 1972, 49, 1, 167.
33. Smith S., Isaacs B. - *Acta cryst.*, 1964, 17, 7, 842.



## ТУННЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ

Под воздействием радиации в кварцевых стеклах появляются подвижные электронные возбуждения, которые могут локализоваться на структурных дефектах. В результате этого происходит аккумуляция электронных и дырочных центров [1]. Оптическое или тепловое девозбуждение приводит к разрушению этих центров путем делокализации, переноса и последующей аннигиляции электронных возбуждений с локализованными на других центрах возбуждениями противоположного типа [2-4].

При рекомбинации подвижных дырок в кварцевых стеклах возникает свечение (дырочная рекомбинационная люминесценция) [5,6]. Результаты изучения температурного тушения радиолюминесценции в основных полосах излучения указывают на внутрицентровой характер малочастотных переходов [7,8]. Таким образом, для описания рекомбинационных процессов с участием подвижных возбуждений в кварцевых стеклах справедливо приближение зонной модели [6].

Кроме рекомбинационных процессов с участием зонных состояний, в кварцевых стеклах в принципе возможны также электронные малочастотные переходы между пространственно разделенными локализованными состояниями, так называемая туннельная люминесценция (ТЛ) [9-11]. ТЛ обнаружена в монокристаллах соединений  $A_{II}B_{VI}$  [12],  $A_{II}B_{VI}$  [13],  $A_{II}B_{VI}$  [14] и др. Туннельные переходы могут осуществляться преимущественно между близко расположенными электронными и дырочными центрами. Нестехиометричность состава и наличие неконтролируемых примесей в кварцевых стеклах приводит к относительно высокой

концентрации структурных дефектов, достигающей  $10^{-1}-10^{-5}$  мол. % [15,16]. Поэтому даже в случае равновероятного распределения структурных дефектов при возбуждении могут создаваться близко расположенные электронные и дырочные центры и возникать ТЛ. Эффективность ее будет особенно высокой, если при изготовлении стекла энергетически выгодным окажется образование ассоциированных пар структурных дефектов.

ТЛ в кварцевых стеклах не изучена. Цель настоящей работы - выявление туннельных переходов в рекомбинационных процессах, происходящих в кварцевых стеклах. Для этого результаты исследования послесвечения указанных материалов сопоставлены с основными положениями феноменологической теории кинетики туннельной люминесценции.

#### Кинетика туннельной люминесценции

Рассмотрим основные закономерности кинетики ТЛ [14,17]. В отличие от рекомбинационных процессов с участием зонных состояний туннельная люминесценция представляет спонтанный процесс, не требующий энергии активации. Интенсивность ее не зависит от температуры. После возбуждения в образце одновременно с туннельной рекомбинацией могут происходить термоактивационные рекомбинационные процессы. Поэтому для выделения ТЛ необходимо охладить образец и "заморозить" тепловую делокализацию возбуждений.

Вероятность туннельных переходов определяется перекрытием волновых функций электронных состояний электронного и дырочного центра. Согласно работам [14,17] вероятность туннельной рекомбинации изолированных пар центров

$$\omega = \omega_0 e^{-\frac{r}{r_0}}, \quad (1)$$

где  $r_0$  - половина радиуса Бора для более диффузионной компоненты пары;

$\omega_0$  - частотный фактор вероятности спонтанных туннельных переходов.

Кинетика затухания ТЛ зависит от пространственного распределения электронных и дырочных центров. Она рассчитана для разных моделей распределения. В работе [14] подробно рассмотрена статистическая модель при равновероятном распределении партнеров по образцу, учитывающая возможность потери разными путями электрона электронным центром. Однако непосредственные заключения о кинетике ТЛ в рамках этой модели получить трудно.

В случае малых концентраций электронных и дырочных центров справедливы модели, учитывающие переходы только между ближайшими соседними центрами. Как доказано в работах [18,19], при равновероятном распределении дефектов зависимость ТЛ от времени в конечных стадиях свечения ( $t \gg \frac{1}{\omega_0}$ ) определяется зависимостью

$$I(t) \sim \frac{\ln^2(\omega_0 t)}{t}. \quad (2)$$

Если количество близко расположенных электронных и дырочных центров значительно превышает уровень, определяемый равновероятным распределением, применима модель распределения пар ассоциированных центров [18,20]. По этой модели кинетика ТЛ рассчитана, предполагая, что вероятность образования пары ( $p$ ) ассоциированных центров в зависимости от расстояния между компонентами ( $r$ ) имеет вид

$$p(r) = \frac{1}{R_0} e^{-\frac{r}{R_0}}, \quad (3)$$

где  $R_0$  — среднее по ансамблю расстояние между компонентами пар.

Тогда

$$I(t) = CE \frac{\Gamma_0}{R_0} \int_0^{\infty} e^{-x \frac{\Gamma_0}{R_0}} (1 - e^{-\omega_0 t_0 e^{-x}}) e^{-\omega_0 t e^{-x}} dx, \quad (4)$$

где  $C$  — постоянная и  $E$  — интенсивность возбуждения.

Кинетика люминесценции зависит от трех параметров —  $\omega_0$ ,  $t_0$  и  $\frac{\Gamma_0}{R_0}$ . Параметр  $\omega_0$  сказывается только при кратковременном возбуждении. Если  $t > (3 + 4)t_0$ , то кинетика ТЛ выражается

$$I(t) \sim t^{-(1 + \frac{\Gamma_0}{R_0})}. \quad (5)$$

Таким образом, форма кинетики ТЛ в начальных стадиях затухания зависит только от времени возбуждения  $t_0$  ("запоминание" времени возбуждения). В конечных стадиях закон затухания независимо от распределения близок к  $I \sim \frac{1}{t}$ . Следует заметить, что в отличие от парного распределения ассоциированных центров при равновероятном распределении закон затухания ТЛ получается менее крутым, чем  $I \sim \frac{1}{t}$ .

Критерием для определения наличия ТЛ в изучаемом материале является:

- а) независимость интенсивности послеосвечения от температуры,
- б) характерный закон затухания в конечных стадиях,
- в) зависимость кинетики от времени возбуждения в начальных стадиях затухания.

### Методика эксперимента

Измерения проведены на кварцевых стеклах II (марка KB) и III (марка KO) типов. Кварцевые стекла марки KO содержат на порядок меньше металлических примесей, чем стекла марки KB, за исключением примеси OH, концентрация которой в стеклах марки KO достигает  $10^{-1}$  вес.%, а в стеклах марки KB -  $10^{-2}$  вес.%.

Образцы возбуждались рентгеновским излучением из трубки БСВ2- W через алюминиевое окно толщиной 1 мм. Все измерения проводились на программно-управляемой научно-исследовательской системе с электронной управляющей машиной в контуре [21]. Кварцевые стекла размером  $7 \times 7 \times 0,8$  мм<sup>3</sup> крепились силиконовым каучуком к медному держателю образца малоинерционного криостата.

Датчиком температуры служила медь-константановая термопара, измерительный спай которой размещался со стороны держателя образца.

Погрешность измерения абсолютной температуры образца не превышала  $\pm 1^\circ\text{K}$ , воспроизводимость измерений -  $\pm 0,1^\circ\text{K}$ .

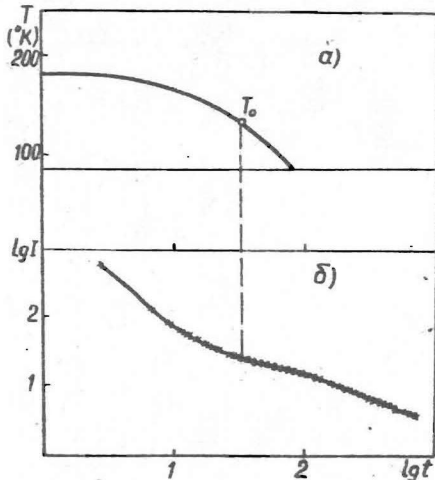
Измеряемый свет фокусировался на фотоэлектронный умножитель MI2FQS35. К нагрузочному сопротивлению фотоумножителя подключался интегральный цифровой вольтметр ИМ 1420.2А "Solartron", которым измерялся средний темновой и фототок фотоэлектронного умножителя. Для учета дрейфа чувствительности фотоумножителя периодически проводились измерения стабилизированного эталонного потока света.

При измерении кривых термовывечкивания образец программно нагревался со скоростью  $0,1^\circ\text{K}/\text{сек}$ .

## Результаты

Выявление температурно-независимого послесвечения.

После возбуждения при постоянной температуре ( $180^{\circ}\text{K}$ ) образцы охлаждались до азотной температуры со скоростью  $3^{\circ}\text{K}/\text{сек}$  и одновременно измерялась зависимость интенсивности люминесценции от времени (рис. 1). При достаточно высокой температуре возбуждения происходили термоактивационные рекомбинационные процессы, охлаждение приводило к резкому уменьшению интенсивности люминесценции лишь до определенной температуры  $T_0$ .



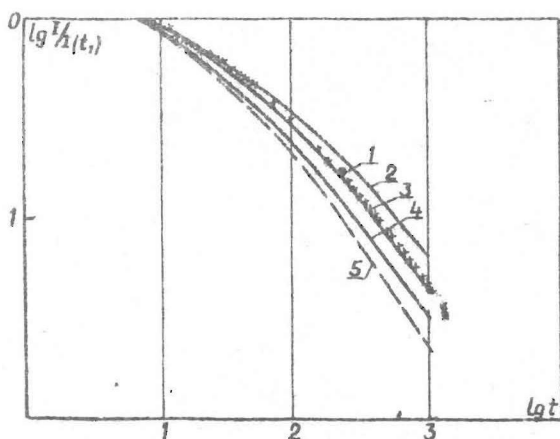
Р и с. 1. Кварцевое стекло марки КВ, возбужденное при  $180^{\circ}\text{K}$ . а - ход температуры при охлаждении образца; б - затухание люминесценции в зависимости от времени; — — — время, начиная с которого интенсивность люминесценции не зависит от температуры.

Дальнейшее понижение температуры не сказывалось на кинетику затухания люминесценции, что подтверждалось также непосредственными измерениями кинетики послесвечения при разных температурах  $T < T_0$ . Следовательно, люминесценция кварцевых стекол обусловлена двумя рекомбинационными процессами, один из

которых не зависит от температуры.

В кварцевых стеклах марки К0 температурно-независимого послесвечения в пределах чувствительности аппаратуры не обнаружено.

Кинетика послесвечения. Сопоставление экспериментальной кривой (I на рис. 2) с теоретическим расчетом (кривая 5 на рис. 2) согласно модели ассоциированных пар (выражение 4) показывает, что затухание люминесценции в изученных кварцевых стеклах осуществляется по более пологому закону. Кривые 2,3,4 на рис. 2 рассчитаны из теоретических представлений о равновероятном распределении пар (выражение 2).



Р и с 2. Кинетика затухания люминесценции кварцевого стекла марки КВ. Время возбуждения  $t_0 = 60$  сек.

I - экспериментальные точки; 2,3,4 - теоретические кривые затухания люминесценции, рассчитанные с предположения о равновероятном распределении с частотными факторами  $\omega_0$  ( $\text{сек}^{-1}$ ): 2- $10^2$ ; 3- $10^3$ ; 4- $10^4$ ; 5 - теоретическая кривая затухания люминесценции, рассчитанная с предположения о парном распределении при  $\omega_0 = (10 + 10^4) \text{сек}^{-1}$ .

Выбранное значение параметра  $\omega_0 = 10^3 \text{сек}^{-1}$  дает хорошее совпадение с экспериментальными результатами. Таким образом, измерения кинетики затухания люминесценции в кварцевых стек-

лах дает основание утверждать, что в парах с равновероятным распределением компонент по расстоянию имеется туннельная рекомбинация.

Зависимость кинетики послесвечения от времени возбуждения. Результаты, полученные от измерений кинетики затухания люминесценции при разных временах возбуждения (рис. 3), показывают, что имеет место "запоминание" времени возбуждения. Время перехода кривой затухания к закону, близкому к  $I \sim \frac{1}{t}$ , согласуется с теоретическими расчетами модели, учитывающими туннельную рекомбинацию.

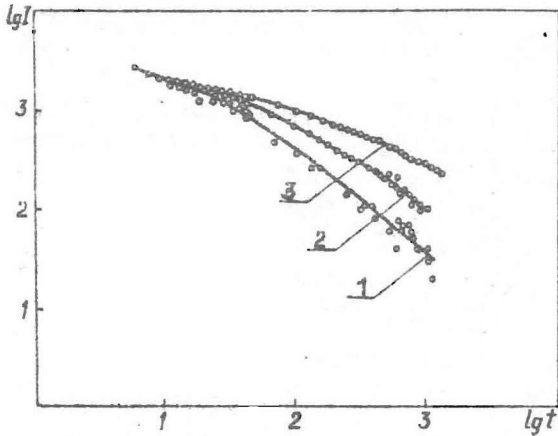
Рассмотренные результаты свидетельствуют о наличии в кварцевых стеклах марки КВ туннельных рекомбинационных процессов.

#### Эффективность аккумуляции туннельной люминесценции.

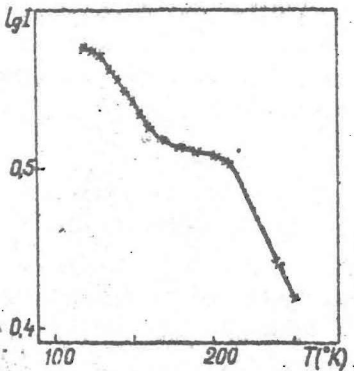
При изучении природы компонент туннелирующих пар оценивалась зависимость суммарной концентрации всех туннелирующих пар от температуры возбуждения, которую ниже будем называть эффективностью аккумуляции туннельной люминесценции (ЭАТЛ). Для этого образец возбуждался при разных температурах в течение 1 мин и скачком охлаждался до температуры жидкого азота. Затем по измерениям кинетик ТЛ определялись соответствующие ее интенсивности через одинаковый интервал времени после прекращения возбуждения, которые пропорциональны концентрации туннелирующих пар.

ЭАТЛ в зависимости от температуры возбуждения представлена на рис. 4. При повышении температуры возбуждения ЭАТЛ уменьшается немонотонно. Имеется два района температур, в которых спад ЭАТЛ увеличивается. При этом в районе температур от 120 до 250°К ЭАТЛ изменяется не менее чем 20 раз. С другой стороны, результаты измерений спектров поглощения показывают [7], что аккумуляция основных центров при возбуждении в этом районе температур меняется примерно два раза. Следовательно, изменения ЭАТЛ обусловлены уменьшением тепловой стабильности таких центров, которые в спектрах поглощения не проявляются. Измерено термовиссечение того же



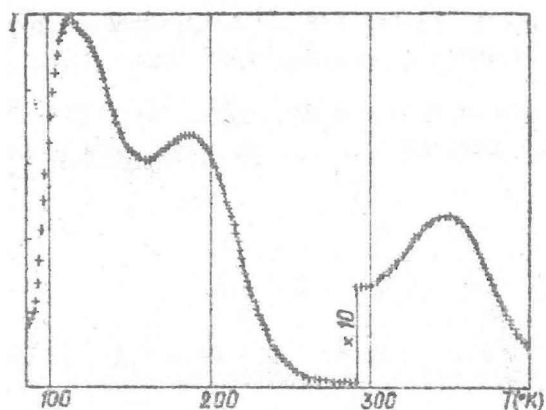


Р и с. 3. Кинетика затухания люминесценции кварцевого стекла марки КВ при разных временах возбуждения  $t_0$  (сек): 1- $10^{-1}$ ; 2- $10^{-2}$ ; 3- $10^{-3}$ . Температура возбуждения  $125^{\circ}\text{K}$ .



Р и с. 4. ЗАТЛ кварцевого стекла марки КВ.

образца после возбуждения при  $85^{\circ}\text{K}$  (рис. 5). Сопоставление кривых термовиссечения и ЗАТЛ (см. рис. 4 и 5) показывает, что имеет место корреляция между пиками термовиссечения и районами крутого спада ЗАТЛ.



Р и с. 5. Кривая термолюминесценции кварцевого стекла марки КВ, возбужденного рентгеновскими лучами при температуре 85°К.

Преимущественные изменения ЗАТЛ совпадают с районами спада интенсивности соответствующих пиков термолюминесценции. Это доказывает, что центры, разрушению которых соответствуют пики термолюминесценции, входят в качестве компонент в туннелирующие пары. Как было показано выше, термолюминесценция в кварцевых стеклах обусловлено рекомбинацией подвижных дырок с локализованными возбужденными противоложного типа. Таким образом, наличие двух районов спада ЗАТЛ указывает на существование нескольких типов дырочных центров, которые могут образовать туннелирующие пары в кварцевых стеклах марки КВ.

### З а к л ю ч е н и е

В промышленных кварцевых стеклах (марка КВ) обнаружена туннельная рекомбинация между пространственно разделенными состояниями.

Существует несколько типов дырочных центров, которые могут входить в состав туннелирующих пар.

Интенсивность туннельной люминесценции зависит от концентрации примесей в кварцевых стеклах.

Авторы работы искренне благодарят кандидата физико-математических наук Силина А.Р. за постоянное внимание к работе.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Биргановская Г.В., Варгин В.В., Лeko Н.А., Орлов Н.Ф. Действие излучений на неорганические стекла. М., Атомиздат, 1968.
2. Schulman J.H., Compton W.D. Color Centers in Solids. Pergamon Press, New York, 1962.
3. Lell E. - Phys.Chem.Glas., 1962, 2, 3, 84.
4. Nelson C., Weeks R. - J.Appl.Phys., 1961, 32, 5, 833.
5. Schulman J.H. Private communication.
6. Закиc Ю.Р., Ланда Л.М., Силин А.Р., Трухин А.Н. - Изв. АН СССР, сер.физ., 1971, 35, 7, 1498.
7. Трухин А.Н., Силин А.Р., Ланда Л.М., Витол И.К., Закиc Ю.Р., Зирац В.Э. - Изв. АН СССР, сер.физ., 1969, 33, 5, 911.
8. Бреховских С.М., Витол И.К., Закиc Ю.Р., Силин А.Р., Тале И.А., Ланда Л.М., Трухин А.Н. - Оптика и спектроскопия, 1971, 30, 1, 116.
9. Delbecq C.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. - Phys.Rev., 1966, 151, 599.
10. Keller F.J., Murray R.B. - Phys.Rev., 1966, 150, 670.
11. Delbecq C.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. - Bull.Am.Phys.Soc., 1964, 6, 629.
12. Ghormley J.A., Levy H.A. - J.Phys.Chem., 1952, 56, 548.
13. Prener J.S., Williams F.E., - Phys.Rev., 1956, 101, 1427.
14. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.M. - Phys.Rev., 1965, 140, A202.
15. Doremus R.H. - Phys.Chem.Glas., 1969, 10, 28.
16. Hetherington G., Bell W. - Phys.Chem.Glas., 1967, 8, 206.
17. Thomas D.G., Hopfield J.J., Colbow K. Radiative Recombination in Semiconductors. Dunod, Paris, 1964, 67.

18. Гайлитис А.А. Материалы XIX Совещания по люминесценции (кристаллофосфоры). I. Рига, 1970, 64.
19. Döhler G.H. - Phys.stat.sol. (b), 1971, 45, 705.
20. Гайлитис А.А. (в печати).
21. Плаудис А.Э., Тале И.А. Ученые записки ЛГУ, т.170. Кибернетизация научного эксперимента, вып.4, Рига, 1972.

И.Э.Рун, А.Р.Силин

## РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

### В в е д е н и е

Важные для практического применения радиационно-оптические явления, обусловленные радиационными процессами, в большинстве твердых тел существенно зависят от наличия в них примесей.

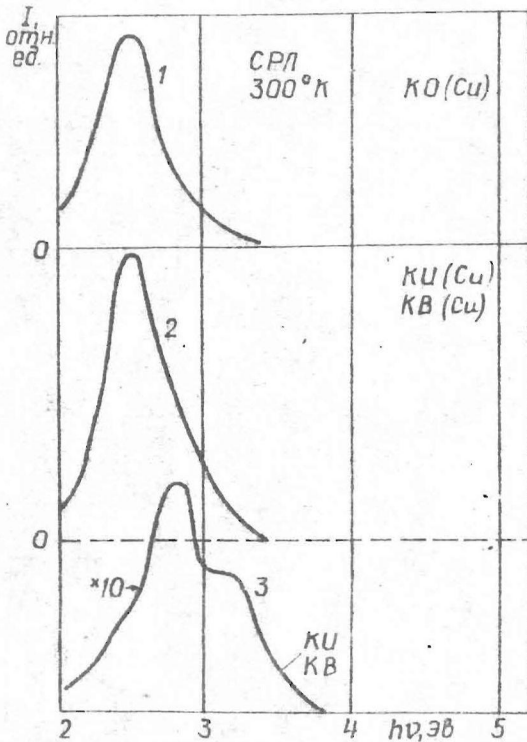
Примесные дефекты в кварцевых стеклах приводят к возникновению новых радиационно-оптических свойств, а также к изменению свойств, присущих этим материалам до введения примесей [1,2].

В настоящей работе обсуждаются ранее неисследованные радиационные процессы, происходящие в кварцевых стеклах, легированных медью. Для этого изучены кварцевые стекла промышленных марок КИ и КВ и стекла высокой чистоты условной марки КО, легированные медью методом электролиффузки [3]. Впредь стекла соответствующих марок, легированные медью, будут обозначаться КИ(Сu), КВ(Сu) и КО(Сu). Эксперименты проведены комплексом методов, нами примененных для изучения радиационных процессов в нелегированных кварцевых стеклах [4].

### Экспериментальные результаты

Рентгенофлуоресценция (РФ). Введение меди в кварцевые стекла сопровождается появлением новой полосы в спектре рентгенофлуоресценции (СРФ). В отличие от нелегированных

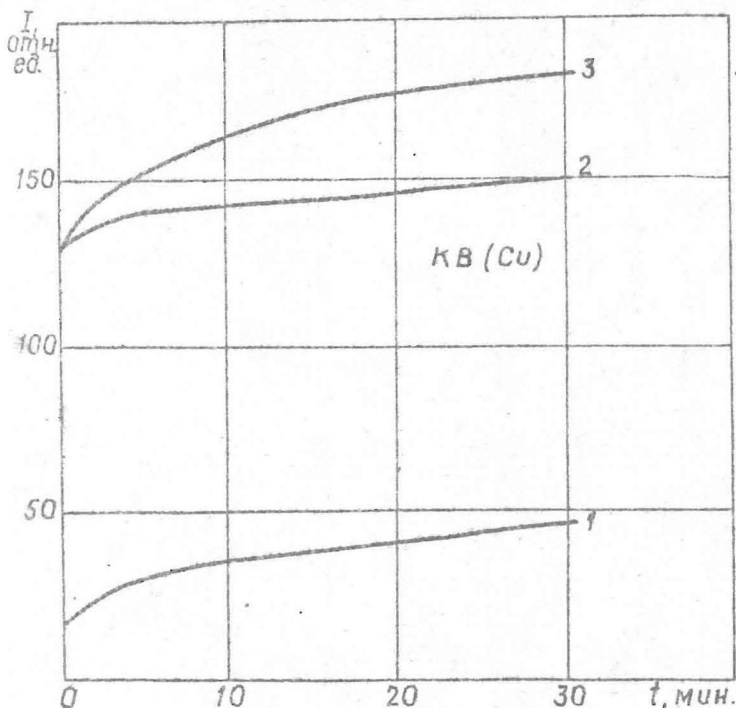
стекло марок КИ, КО и КВ в спектре рентгенолюминесценции (рис. 1) стекло КИ ( $\text{Cu}$ ), КО ( $\text{Cu}$ ) и КВ ( $\text{Cu}$ ) при  $300^\circ\text{K}$  имеется новая полоса с максимумом около 2,4 эв. Со временем рентгенизации спектральный состав РЛ не меняется.



Р и с. 1. Спектры РЛ при  $300^\circ\text{K}$ .

Спектральный состав РЛ кварцевых стекол, легированных медью, также не меняется, когда осуществляется переход от облучения этих стекол при комнатных температурах к облучению их при низких температурах (около  $100^\circ\text{K}$ ), однако интенсивность стационарных значений интегральной РЛ падает в 4-5 раза (рис. 2).

Интенсивность интегральной РЛ кварцевых стекол, легированных медью, в интервале температуры от 100 до 450°К со временем облучения увеличивается на несколько десятков процентов и стремится к насыщению (рис. 2). Она всегда больше чем на порядок превышает интенсивность интегральной РЛ нелегированных образцов в таких же условиях возбуждения.



Р и с. 2. Зависимость интенсивности интегральной РЛ от времени рентгенизации при 100°К(1), 155°К(2) и 300°К(3).

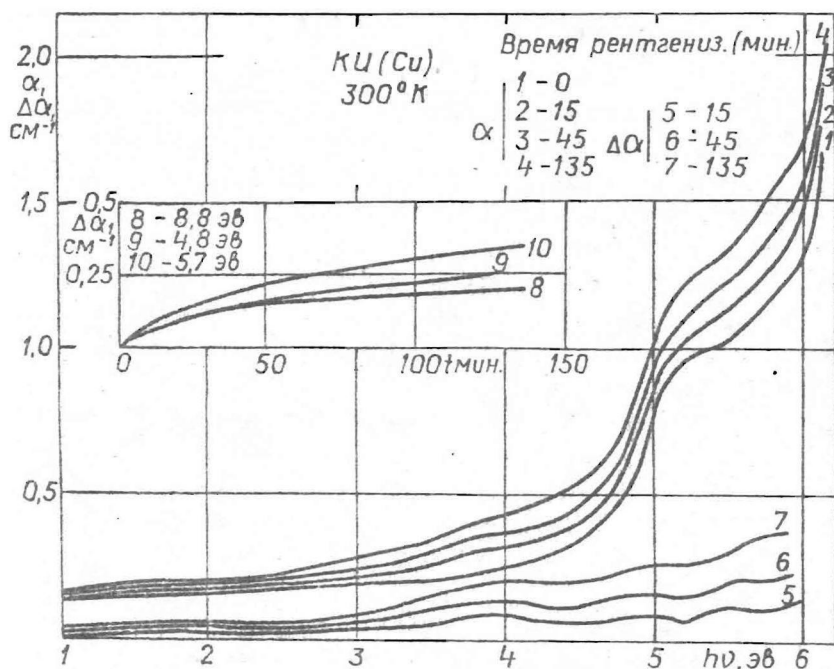
Наведенное оптическое поглощение. Легированные медью кварцевые стекла по сравнению с нелегированными образцами имеют существенно отличающийся вид наведенных спектров поглощения. На рис. 3 приведены спектры поглощения (кривые 1,2,3,4), спектры наведенного оптического поглощения (кри-

вне 5,6,7) и ход нарастания наведенного поглощения в основных полосах (кривые 8,9,10) при облучении при комнатной температуре для кварцевых стекол КИ(Сu). Во всей исследованной области спектра 1-6 эв (рис. 3) (область прозрачности кварцевого стекла простирается примерно до 8,5 эв) нарастание наведенного поглощения по сравнению с нелегированными образцами сильно подавлено [1]. Для иллюстрации спектров добавочного поглощения легированных стекол, необлученных и облученных, на рис. 4 приведены спектры поглощения кварцевого стекла КВ(Сu) в зависимости от времени рентгенизации при 300°K по отношению к нелегированному и нерентгенизованному; кварцевому стеклу марки КВ. Видно, что нарастание поглощения наблюдается в основном в области 4-6 эв, а в области 1-4 эв нарастание поглощения еще более незначительно, чем в кварцевых стеклах КИ(Сu) (см.рис. 3). Это можно объяснить тем, что стекла марки КВ уже имеют повышенную радиационно-оптическую устойчивость в видимой области спектра в связи с присутствием гидроксидов [1], концентрация которого в процессе легирования не меняется (установлено по интенсивности полосы с максимумом при 2,7 $\mu$  в ИК спектрах поглощения).

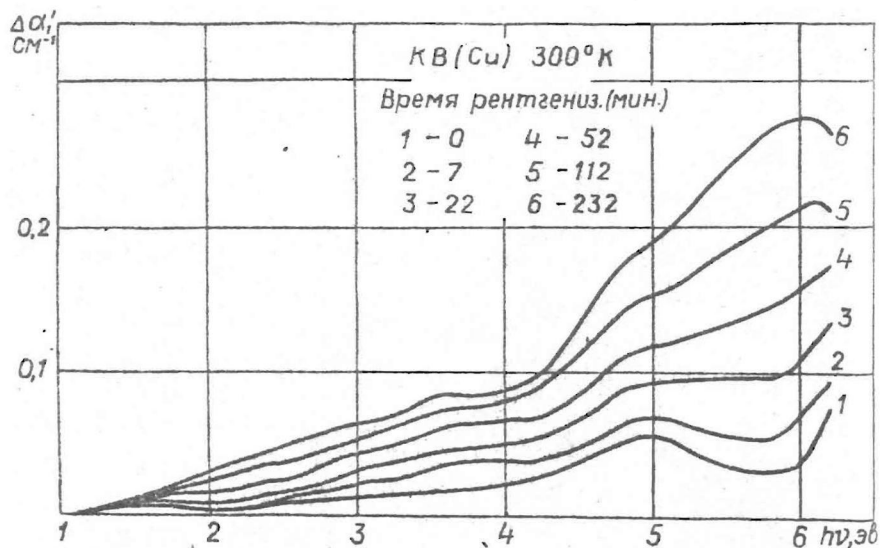
Кварцевые стекла КО(Сu) не окрашиваются, если облучение производится при комнатной температуре. Рентгенизация при низкой температуре (95°K) вызывает весьма слабую окраску с максимумами около 5,7 и 4,8 эв, которая при нагревании до 400°K полностью исчезает. Указанные результаты не отличаются от результатов, полученных для нелегированных стекол этой марки [1], и подтверждают факт, что методом электродиффузии [3] в кварцевые стекла марки КО удается ввести весьма небольшую концентрацию меди (порядка 10<sup>-4</sup> вес.%).

В кварцевых стеклах КИ(Сu), облученных при 95°K, возникает сложный спектр наведенного поглощения. В этом спектре, кроме обычных полос поглощения с максимумами около 2,5 и 5,75 эв [4], появляются сильные полосы с максимумами около 3,1; 3,7 и 5,6 эв.



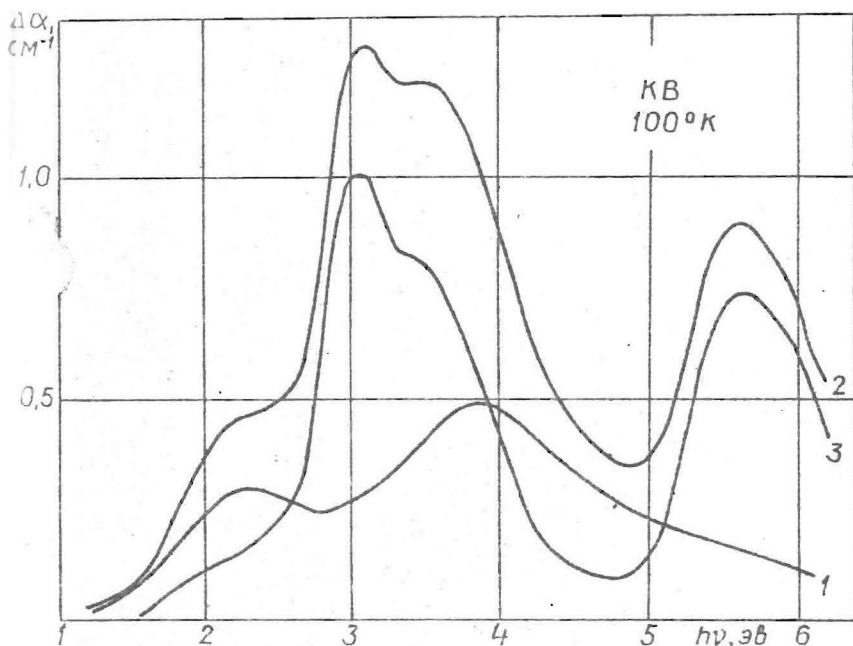


Р и с. 3.



Р и с. 4.

Облучение кварцевых стекол  $\text{KB}(\text{Cu})$  при  $100^\circ\text{K}$  приводит к возникновению похожего наведенного спектра поглощения, как в стеклах марки  $\text{KI}(\text{Cu})$ . На рис. 5 видно, что присутствием меди обусловлены аналогичные полосы поглощения с максимумами при 3,1, 3,7 и 5,6 эв.

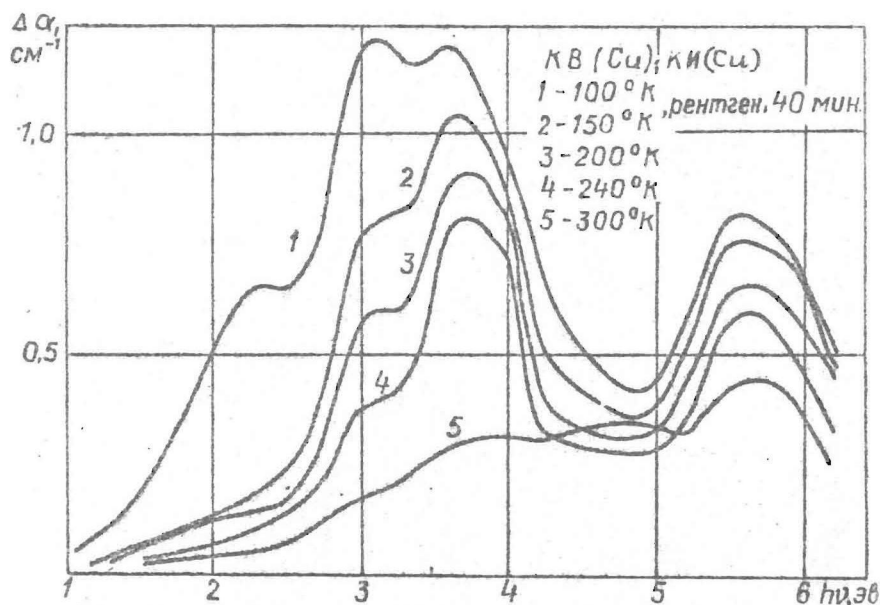


Р и с. 5. Спектры наведенного поглощения после 30 мин. рентгенизации образца при  $100^\circ\text{K}$ .

1 - нелегированного меди стекла; 2 - легированного медью стекла; 3 - поглощение, обусловленное присутствием меди.

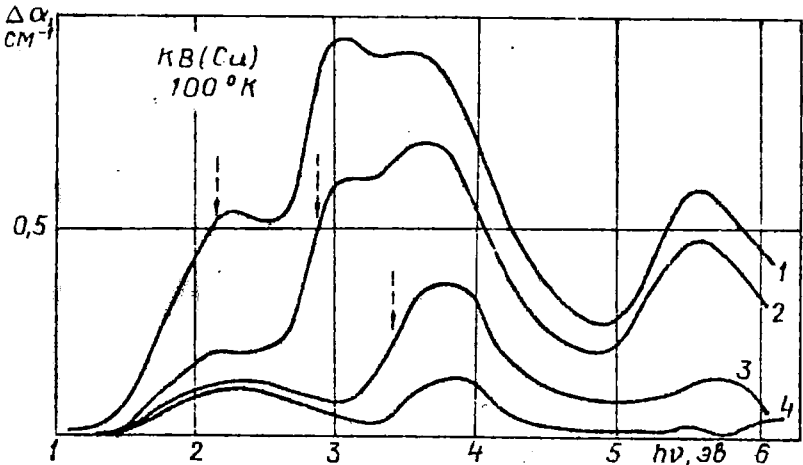
Термо- и фотообесцвечивание. Исследования термической релаксации наведенных при низкой температуре спектров поглощения стекол  $\text{KI}(\text{Cu})$  и  $\text{KB}(\text{Cu})$  (рис. 6) показали, что спад величины коэффициента поглощения в полосе с макси-

мумом при 2,5 эв (нагрев до 150°K) сопровождается пропорциональным спадом интенсивности полос при 3,1 и 5,6 эв. Дальнейший нагрев до 250°K, кроме существенного и пропорционального спада величины поглощения в полосах при 3,1 и 5,6 эв, приводит одновременно и к относительному увеличению величины поглощения около 3,9 эв. Эффективный спад интенсивности полосы при 3,7 эв (прогрев до 300°K) сопровождается увеличением поглощения в области 4,8 эв.



Р и с. 6. Релаксация наведенного спектра поглощения при прогревах до указанных температур.

Оптическое обесцвечивание наведенного спектра поглощения (100°K) осуществлялось последовательно линиями ртутной лампы при 2,25, 2,85 и 3,4 эв и привело к спаду наве-



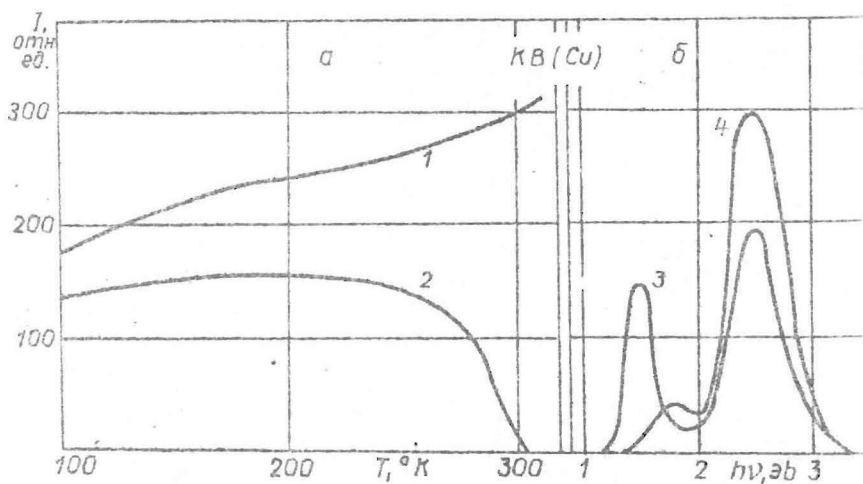
Р и с. 7. Спад наведенного спектра поглощения образца, рентгеновального 30 мин при  $100^{\circ}\text{K}$  (1) после последовательного обесщечивания линиями 2,25 эв 30 мин (2), 2,85 эв 10 мин (3) и 3,4 эв 7 мин (4).

денного поглощения (рис. 7). Поглощение в полосах при 3,1 и 5,6 эв спадает пропорционально.

Фотостимулированная люминесценция. Воздействие на кварцевые стекла  $\text{KB}(\text{Cu})$  и  $\text{KB}(\text{Cu})$ , облученных при низкой температуре (порядка  $100^{\circ}\text{K}$ ) светом с энергией квантов от 1 до 4 эв (не возбуждают фотолуминесценцию в необлученных образцах), приводит к свечению образца. Часть этого свечения обусловлена фотостимулированной рекомбинационной люминесценцией, а часть связана с внутрицентральной люминесценцией новык, созданных облучением центров люминесценции. Рассмотрим эти явления более подробно на примере стекла  $\text{KB}(\text{Cu})$ .

Возбуждение линиями 2,85 и 3,4 эв сопровождается фотостимулированной люминесценцией при 2,4 эв, интенсивность которой со временем спадает. Было замечено, что при обес-

цвечивании линией 3,4 эв, кроме люминесценции при 2,4 эв, появляется дополнительная полоса свечения при 1,5 эв, интенсивность которой незначительно спадает только в первые минуты высвечивания. Максимум возбуждения люминесценции при 1,5 эв находится около 3,7 эв. Интенсивность этой люминесценции при возбуждении в максимуме остается почти постоянной при повышении температуры от 100 до 250°K, после чего она быстро спадает при дальнейшем повышении температуры до 300°K (рис. 8, а). Спад люминесценции при 1,5 эв сопровождается появлением новой полосы люминесценции с максимумом при 1,8 эв (рис. 8, б). Максимум спектра возбуждения этой полосы находится при 4,8 эв.



Р и с. 8. Фотолуминесценция (возбуждение линией 3,9 эв) рентгенизованного при 1000°K образца.

а — зависимость интенсивности фотолуминесценции при 2,4 эв (1) и 1,5 эв (2) от температуры; б — спектральный состав фотолуминесценции при 1000°K (3) и 300°K (4).

Термостимулированная люминесценция. Спектральный состав термостимулированной люминесценции всегда соответствует спектральному составу РЛ, т.е. имеется в основном одна полоса люминесценции с максимумом около 2,4 эв. Положения основных пиков на кривой термостимулированной люминесценции кварцевых стекол КИ(Сu) и КВ(Сu) соответствуют пикам на такой же кривой специально нелегированных стекол КИ и КВ [5].

### Обсуждение результатов

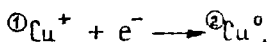
#### Медь - центр дырочной излучательной рекомбинации.

Кварцевые стекла, легированные медью, дают новую интенсивную полосу рентгенолюминесценции при 2,4 эв (см.рис. I), положение которой в спектре совпадает с фотолюминесценцией меди в кварцевых стеклах [6]. При комнатных температурах в легированных стеклах сильно заторможен рост полос наведенного поглощения в области 1+6 эв (см.рис. 3,4). Это все можно объяснить тем, что медь имеет большое сечение последовательного захвата электрона и дырки (или наоборот), т.е. образует эффективный центр рекомбинации неравновесных носителей. Существование эффективных центров рекомбинации приводит к уменьшению в процессе облучения стационарных концентраций носителей в зонах, что согласно [6] ведет к наблюдаемому уменьшению эффективности накопления всех центров окраски (см.рис. 3,4) по сравнению с нелегированными образцами [1].

Далее рассмотрим подробнее микромеханизм рекомбинации носителей заряда на медных центрах в кварцевом стекле.

Согласно [6,7] в нелегированных кварцевых стеклах основная полоса РЛ с максимумом при 2,7 эв возникает при рекомбинации дырки с электроном, локализованным в кислородной вакансии. Такая люминесценция также доминирует в спектрах термостимулированной люминесценции в нелегированных

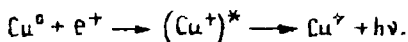
кварцевых стеклах [4]. Совпадение пиков на кривой термо-стимулированной люминесценции легированных и нелегированных образцов [5] и подавление люминесценции в СРЛ с максимумом при 2,7 эв в легированных медью кварцевых стеклах (см. рис. 1) указывает на дырочный характер излучательной рекомбинационной люминесценции на примеси меди. Можно предложить следующую схему рекомбинации носителей заряда через медные центры. Сперва захватывается электрон ( $e^-$ ) без излучения кванта света:



где  $\textcircled{1}\text{Cu}^+$  - сокращенное обозначение квазимолекулярного центра  $\text{Cu}^+ - \text{O} \left( \text{Si} \right)$  [6];

$\textcircled{2}\text{Cu}^0 - \text{Cu}^+$  - центр после захвата электрона.

Последующий захват дырки происходит с излучением кванта света ( $h\nu = 2,4$  эв) и переводит медь в исходное состояние:



Возбужденное состояние  $(\text{Cu}^+)^*$  в процессе рекомбинации такое же как при фотовозбуждении, что объясняет совпадение спектрального состава РЛ и фотолюминесценции.

Оптические свойства и термическая стабильность  $\text{Cu}^0 - \text{Cu}^{++}$ -центров. ( $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^+$ , связанный с немостиковым кислородом и захвативший дырку). При низкотемпературном (около  $100^\circ\text{K}$ ) облучении интегральная интенсивность РЛ в 4 - 5 раз меньше, чем тогда, когда облучение ведется при комнатных температурах (см. рис. 2), хотя интенсивность фотолюминесценции при переходе от комнатных к низким температурам уменьшается примерно на 20% [6]. Кроме того, такое облучение приводит к возникновению новых полос поглощения при 3,1; 3,7 и 5,6 эв (см. рис. 5) в отличие от нелегированных образцов [1,4]. Это указывает, что при низких температурах не вся медь участвует в процессе рекомбинации и, по-видимому,

появляются стабильные  $\text{Cu}^0$  - и  $\text{Cu}^{++}$  - центры. Один из них дает полосы поглощения при 3,1 и 5,6 эв, поскольку величина коэффициента поглощения в этих полосах меняется взаимно пропорционально при накоплении центров окраски, при их термическом разрушении (см.рис. 6), а также при оптическом обесцвечивании (см.рис. 7). В процессе неизотермической релаксации основной спад этих полос коррелирует с разрушением дырочных центров окраски, дающих полосу поглощения в области 2,5 эв, и происходит в области основных пиков термостимулированной люминесценции, т.е. при освобождении дырок из ловушек. Оптическое разрушение дырочных центров (полоса при 2,5 эв) также приводит к спаду поглощения в этих полосах (см.рис. 7). Следовательно, полосы поглощения при 3,1 и 5,6 эв связаны с  $\text{Cu}^0$  - центрами. Рентгенизацией при температурах выше  $230^\circ\text{K}$  не удается создать полосы поглощения при 3,1 и 5,6 эв; в процессе термической релаксации они также почти полностью спадают при нагреве образца до этой температуры (см.рис. 6). Из этого можно сделать вывод, что  $\text{Cu}^0$  - центры термически стабильны примерно до  $230^\circ\text{K}$ .

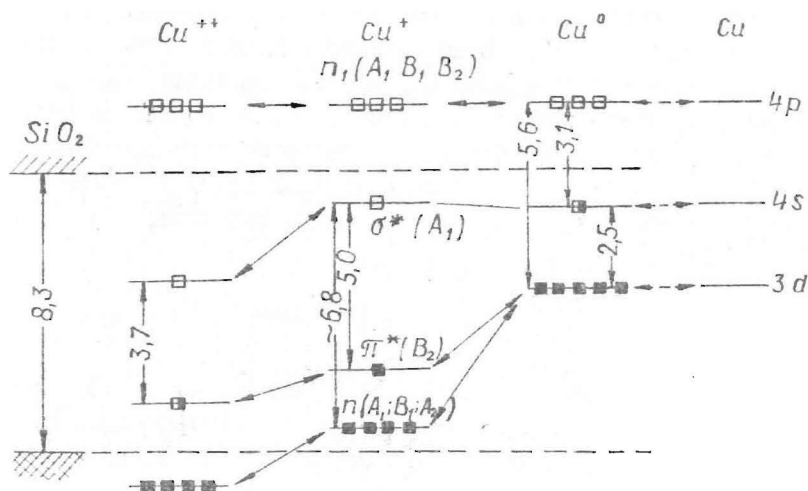
Центры другого типа дают полосу поглощения при 3,7 эв и люминесценцию при 1,5 эв, возбуждаемую в этой полосе поглощения (см.рис. 8). Интенсивность люминесценции этих центров (полоса при 1,5 эв) не меняется в области пиков кривой термолюминесценции с повышением температуры рентгенизованного при  $100^\circ\text{K}$  образца (см.рис. 8). Это указывает на то, что такие центры не участвуют в термостимулированной люминесценции. Оптически их также нельзя разрушить. При обесцвечивании линией 3,4 эв спад интенсивности люминесценции при 1,5 эв и коэффициента поглощения при 3,7 эв, вероятно, связан с освобождением электронов из электронных центров, дающих полосу поглощения в области 3,1 эв ( $\text{Cu}^0$  - центр). Следовательно, полосу поглощения при 3,7 эв и люминесценцию при 1,5 эв можно связать с  $\text{Cu}^{++}$  - центрами. Было найдено, что  $\text{Cu}^{++}$  - центры эффективнее всего создаются рентгеновским облучением при температурах около  $250^\circ\text{K}$ . При этих же темпе-



ратурах интенсивность интегральной рентгенолюминесценции также 2+3 раза больше, чем при 100°K (см.рис. 2). Это можно объяснить увеличением концентрации дырок при повышении температуры облучения в связи с невозможностью их захвата мелкими ловушками. Сильный спад поглощения в области 3,7 эв и особенно интенсивности фотолюминесценции при 1,5 эв, когда температура поднимается выше 260°K, указывает, что  $\text{Cu}^{++}$ -центры термически стабильны примерно до 260°K. Выше 260°K, вероятно, происходит термическое разрушение  $\text{Cu}^{++}$ -центров. Эксперимент показывает (см.рис. 6,8), что это осуществляется двумя путями: 1) освобождением дырки с переходом в  $\text{Cu}^+$ -центры; 2) их переходом в центры другого типа, дающие полюсу поглощения около 4,8 эв (см.рис. 6) и фотолюминесценцию при 1,8 эв, возбуждаемую в этой полосе поглощения (рис. 8). Вероятно, эти центры другого типа также связаны с  $\text{Cu}^{++}$ -центром, но только после перехода в другую координацию. Они термически стабильны до температур порядка 330°K.

Энергетические схемы электронных переходов в  $\text{Cu}^0$ - и  $\text{Cu}^{++}$ -центрах. Предполагаемые изменения в энергетической схеме медных центров после захвата электрона или дырки схематически изображены на рис. 9 (цифрами на рисунке обозначено энергетическое расстояние между уровнями в эв).

Локализация электрона на  $\text{Cu}^+$ -центр приводит к смещению энергетических уровней вверх. Разделенные уровни  $\text{Cu}^+$ -центра  $n(A_1; B_1; A_2)$  и  $\pi^*(B_2)$  [6,8] в  $\text{Cu}^0$ -центре могут сливаться и образовывать один уровень.  $\sigma^*(A_1)$ -уровень снижается, потому что на антисвязывающую орбиталь приходит электрон и тем самым уменьшает силу связи. Несвязывающие  $n_1(A_1; B_1; B_2)$ -уровни меди, вероятно, остаются на том же месте. Полосы поглощения можно сопоставлять со следующими переходами в  $\text{Cu}^0$ -центре: полосу 3,1 эв с переходом  $\sigma^*(A_1) \rightarrow n_1(A_1; B_1; B_2)$  и полосу при 5,6 эв с переходом  $n(A_1; B_1; A_2)$  и  $\pi^*(B_2) \rightarrow n_1(A_1; B_1; B_2)$ . Оба эти перехода являются разрешенными в дипольном приближении, поскольку в прямом произведении неприводимых представлений



Р и с. 9. Энергетическая схема медных центров.

$\text{Cu}^{+}$  - нейтральные;  $\text{Cu}^0$  - после захвата электрона;  
 $\text{Cu}^{++}$  - после захвата дырки.

соответствующих орбиталей содержатся неприводимые представления  $(A_1; B_1; B_2)$ , по которым преобразуется вектор в этой группе симметрии [8]. Переход  $n(A_1; B_1; A_2)$  и  $\pi^*(B_2) \rightarrow \sigma^*(A_1)$  только частично разрешен (также как в  $\text{Cu}^{+}$  - центре [6,8], т.е. имеет маленькую силу осциллятора и поэтому в приведенном спектре поглощения не появляется достаточно интенсивная полоса поглощения при 2,5 эв по сравнению с полосами при 3,1 и 5,6 эв, соответствующими разрешенным переходам того же  $\text{Cu}^0$  - центра. Уровень  $n_1(A_1; B_1; B_2)$  находится в зоне проводимости, и этим объясняется эффективное обесцвечивание полос при 3,1 и 5,6 эв длиной 2,85 эв.

Захват дырки ведет к снижению энергетических уровней меди и тем самым снижается энергетическое положение молекулярных орбиталей  $\text{Cu}^{++}$  - центра. Поглощение при 3,7 эв

обусловлено переходом  $\pi^*(B_2) \rightarrow \sigma^*(A_1)$ , имеющим частично запрещенный характер. Остальные возможные переходы в этом центре имеют энергию выше 6,0 эв, т.е. находятся за пределами нами исследованной области. Центр оптически не должен разрушаться, так как термическая энергия разрушения (расстояние от уровня  $\pi^*(B_2)$  до валентной зоны) у центра в возбужденном состоянии существенно не меняется.

### В ы в о д ы

1. В радиационных процессах примесь меди в кварцевых стеклах в основном участвует как центр рекомбинации. Процесс рекомбинации главным образом происходит по следующим реакциям:



2. При 100°K радиацией создаются стабильные  $\text{Cu}^0$  - и  $\text{Cu}^{++}$  - центры.  $\text{Cu}^0$  - центры стабильны примерно до 230°K и дают полосы наведенного поглощения при 3,1 и 5,6 эв.  $\text{Cu}^{++}$  - центры стабильны примерно до 260°K и дают полосу поглощения при 3,7 эв и люминесценцию при 1,5 эв, если возбуждение происходит в указанной полосе поглощения.

3. В квазимолекулярном приближении поглощение  $\text{Cu}^0$  - центров при 5,6 эв соответствует переходу  $n(A_1; B_1; A_2)$  и  $\pi^*(B_2) \rightarrow n_1(A_1; B_1; A_2)$ , а при 3,1 эв - переходу  $\sigma^*(A_1) \rightarrow n_1(A_1; B_1; A_2)$ ; поглощение при 3,7 эв и люминесценция при 1,5 эв  $\text{Cu}^{++}$  - центров соответствует переходам  $\pi^*(B_2) \rightleftharpoons \sigma^*(A_1)$ .

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бюргановская Г.В., Варгин В.В., Леко А.Н., Орлов Н.Ф. Действие излучений на неорганические стекла. М., Атомиздат, 1968.
2. Амосов А.В., Петровский Г.Т., Юдин Д.М. - ДАН СССР, 1969, 188, 5, 1020.
3. См. настоящий сборник, стр. 92.
4. Трухин А.Н., Силинь А.Р., Ланда Л.М., Витол И.К., Закис Ю.Р., Зирап В.Э. - Изв. АН СССР, сер. физ., 1969, 33, 5, 911.
5. См. настоящий сборник, стр. 64.
6. Закис Ю.Р., Ланда Л.М., Силинь А.Р., Трухин А.Н. - Изв. АН СССР, сер. физ. 1971, 35, 7, 1498.
7. Schulman I.N. Private communication.
8. См. настоящий сборник, стр. 20.

ЭЛЕКТРОДИФФУЗИЯ МЕДИ В КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ

Легирование стеклообразного и кристаллического кварца определенными примесями, его очистка от неконтролируемых примесей является сложной задачей (сложность порождена высокотемпературной технологией изготовления кварцевых стекол).

Большое значение в решении этой задачи имеет изучение сравнительно низкотемпературных диффузионных методов. Вопросы, связанные с такой проблемой, рассмотрены в работах [1,2].

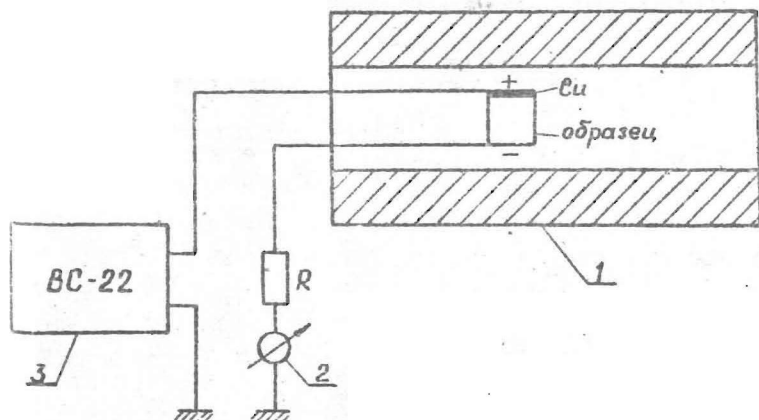
Метод электроочистки [1] позволяет очищать кварцевые стекла от примесей щелочных металлов, содержащихся в исходных образцах [2], и вводить в них ионы различных металлов [3,4,5]. Авторы работы [3] показали, что медь, если наложено постоянное электрическое поле, при температуре  $1050^{\circ}\text{C}$  обладает большой скоростью диффузии в кварцевых стеклах марки КИ. В таких условиях медь движется в виде положительно заряженных ионов; предполагается эстафетный механизм диффузии - замена щелочных примесей вводимой медью. Одновременно с примесными ионами в кварцевое стекло из влаги воздуха входит и водород в виде протонов, занимая часть вакансий. Результаты экспериментов дают основание полагать, что миграция металла в кварцевом стекле происходит вдоль остатков структурных каналов в направлении оси  $C$ , которые являются возможными местами нахождения ионов щелочных металлов.

Задача работы - определить предэкспоненциальный множитель и энергию активации для уравнения диффузии в промышленных кварцевых стеклах марок КИ и КВ при температурах от  $650$  до  $950^{\circ}\text{C}$ , а также возможности легирования медью кристаллического кварца.

## Методика исследования

Изучение диффузии меди под действием постоянного электрического поля в интервале температур от 650 до 950°C проводилось на образцах промышленных кварцевых стекол марок КИ (полученные вакуум-компрессионным способом) и КВ (выплавленные в пламени кислородно-водородной горелки), которые содержат  $K, Na, Li$  в пределах  $10^{-2}$  вес.% (по данным эмиссионного спектрального анализа). Образцы изготовлялись в виде прямоугольных параллелепипедов размером  $2 \times 10 \times 15$  мм<sup>3</sup> (для стекол марки КВ) и  $2 \times 10 \times 20$  мм<sup>3</sup> (для стекол марки КИ) с тщательно отполированными поверхностями. В вакууме при комнатной температуре на анодный торец каждого образца напылялся тонкий слой меди.

Для введения металлических примесей была собрана экспериментальная установка по схеме, приведенной на рис. 1.



Р и с. 1. 1 - диффузионная электрическая печь; 2 - измеритель постоянного тока; 3 - высоковольтный источник постоянного напряжения; R - балластное сопротивление.

Образец зажимался в специальном держателе между железными электродами (железо по данным работ [3,13] не диффундирует в кварцевых стеклах). Укрепленный в держателе образец кварцевого стекла помещался в горизонтальную трубчатую диффузионную электропечку (1) типа СДД-13М-2. Заданная температура поддерживалась с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

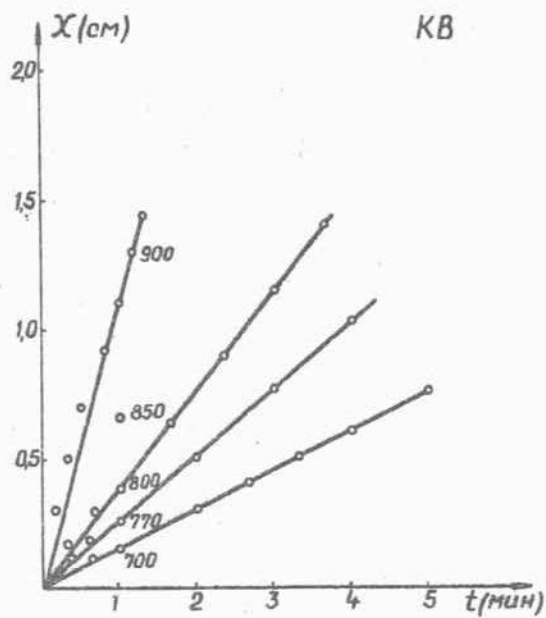
После прогрева образца до нужной температуры к нему прикладывалось внешнее постоянное электрическое поле от стабилизированного источника (3) ВС-22 напряженностью 1 кв/см. Величина тока, протекающего через образец, контролировалась с помощью чувствительного микроамперметра (2).

В процессе исследования измерялось пройденное фронтом диффундирующей меди расстояние в зависимости от времени при различных температурах. Время легирования всего образца изменялось в пределах от 10 сек до 5 мин в зависимости от температуры.

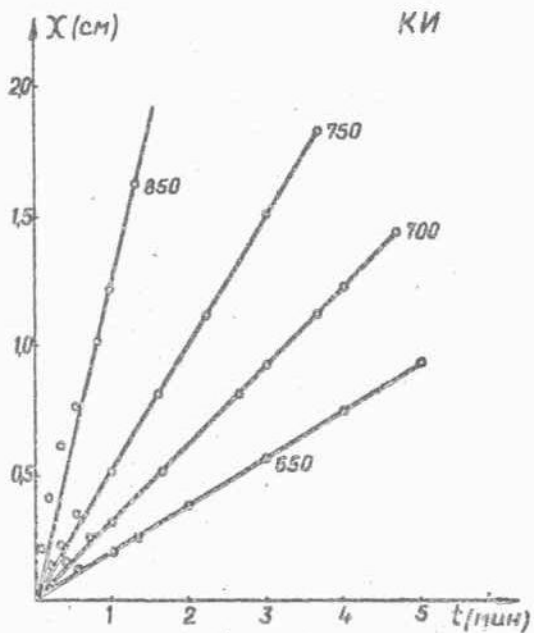
#### Вычисление постоянных уравнения диффузии

Медь, введенная в процессе электротермодиффузии при возбуждении ее ультрафиолетовыми лучами с энергией от 4,7 до 5,5 эв, вызывает в кварцевых стеклах марок КИ и КВ люминесценцию с максимумом при 2,4 эв. В кварцевых стеклах марки КИ, кроме этого, появляется сильная люминесценция с максимумом при 3,05 эв с максимумом возбуждения при 5,6 эв [6]. По границе люминесценции можно измерять длину той части образца, в которую вошла медь.

На рис. 2 и 3 показаны зависимости расстояния  $X$ , пройденного границей люминесценции в зависимости от времени воздействия постоянного напряжения при постоянной температуре. Отклонения от линейной зависимости наблюдаются лишь



Р и с. 2.



Р и с. 3.



в начальные промежутки времени. Они связаны, очевидно, с приэлектродными процессами и образованием прианодного слоя, имеющего высокое сопротивление [7].

По определенному расстоянию, пройденному ионами меди, рассчитывается коэффициент диффузии носителей. Методика, примененная в этом случае [8], сводится к следующему: подвижность  $\mu$  можно рассчитать, если известно расстояние  $X$ , пройденное носителями за время  $t$  при напряженности электрического поля  $E$ :

$$\mu = \frac{X}{Et}$$

Коэффициент диффузии  $D$  вычисляется, используя соотношение Эйнштейна

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q_0}{fkT},$$

где  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура,  $f$  - корреляционная поправка.

При расчетах полагаем, что заряд ионов меди  $q_0$  в кварцевом стекле равен одному элементарному заряду электрона. Корреляционную поправку  $f$  для кварцевых стекол берем равной 0,5 [11].

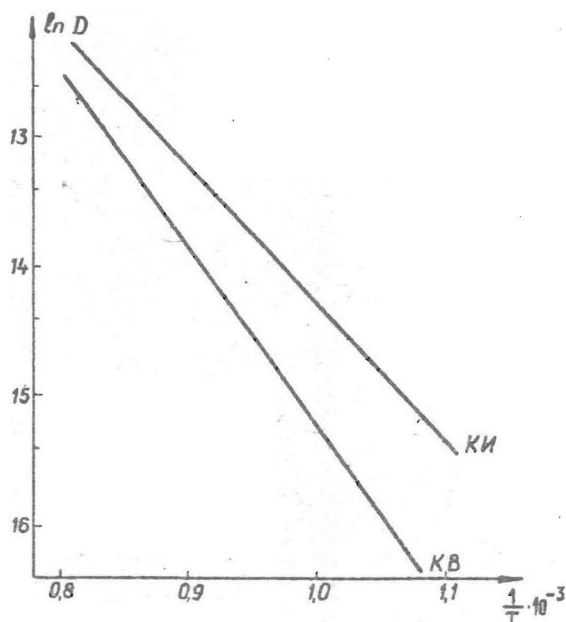
Зависимости коэффициента диффузии ионов меди от температуры, изображенные на рис. 4 в координатах  $\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , могут быть описаны уравнениями:

$$\text{для стекла марки KB } D = 1,5 \cdot 10^{-1} \exp\left(-\frac{28000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}; \quad (1)$$

$$\text{для стекла марки KI } D = 0,75 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{21800}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}. \quad (2)$$

#### Расчет концентрации введенной примеси

Предполагая, что в процессе электродиффузии в образцы кварцевого стекла входят лишь ионы меди, попытаемся оценить их концентрацию, определяя объем той части образца,



Р и с. 4.

которая дает зеленую люминесценцию при возбуждении ультрафиолетовыми лучами, а также заряд  $q$ , перенесенный к аноду через границу образца за время его обработки. Заряд  $q$  можно найти по кривой зависимости падения тока со временем. Расчеты проводились по формуле

$$n = \frac{q}{eV}$$

где  $e$  — заряд электрона.

Расчеты концентрации введенной примеси при различных температурах и временах проведения экспериментов в пределах погрешности измерений дают постоянные величины, равные для стекол марки KI  $5,0 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а для стекол марки KB —  $6,9 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Эти значения оказываются по порядку величины

равными концентрации щелочных ионов, содержащихся в исходных образцах.

### Обсуждение результатов

Электропроводность кварцевого стекла при высоких температурах обусловлена примесями щелочных металлов [9]. При каждой заданной температуре в структурных дефектах стекла устанавливается концентрация диссоциированных примесей, определяемая условиями равновесия [12]. Обладая достаточной подвижностью, ионы щелочных металлов принимают участие во всех электрических процессах. Если наложено постоянное электрическое поле, то находящиеся в диссоциированном состоянии примесные ионы смещаются к катоду; у анода образуется область, объединенная катионами и обладающая отрицательным суммарным зарядом. В первые моменты времени наличие этой области будет способствовать более быстрому проникновению положительно заряженных ионов меди и будет наблюдаться отклонение от линейной зависимости в движении фронта диффундирующей меди. Затем [3] диффузия проходит по эстафетному механизму, ионами меди заменяются более подвижные ионы щелочных металлов. В последующие промежутки времени движение ионов меди происходит равномерно.

Расчеты концентрации введенной примеси показывают, что происходит полностью замена каких-то примесных ионов, содержащихся в чистом стекле. Возможно, это ионы натрия. В работах [3,13] показано, что в процессе электродиффузии происходит очистка кварцевых стекол от примесей именно этих металлов.

Энергия активации 21,8 ккал/моль, полученная для стекол марки КИ, хорошо соответствует тому, что получено автором работы [10] для диффузии ионов натрия в стеклах этой же марки, т.е. энергии, равной 21,1 ккал/моль. Разницу в энергиях активации диффузии для стекол марок КИ и КВ, очевидно, можно объяснить различной структурой этих стекол.

По строению стекла марки КИ ближе к кристаллическому кварцу, чем стекла марки КВ. В структуре кварцевых стекол марки КИ, из-за неполного расплавления кристалликов кварцевого песка [3], имеется значительное количество участков с более или менее упорядоченной структурой.

Это различие в структуре стекол приводит к различию в энергии активации диффузии; остатки структурных каналов вдоль оси С в упорядоченных участках структуры стекла марки КИ способствуют более быстрому движению носителей тока. Поэтому также удается ввести медь в кристаллический кварц вдоль оси С при температурах, превышающих  $700^{\circ}\text{C}$ .

#### В ы в о д ы

1. Во время электродиффузии медь существует в кварцевых стеклах в виде положительно заряженных ионов.

2. Расстояние, пройденное фронтом диффундирующей меди в зависимости от времени при постоянной температуре подчиняется линейной зависимости, за исключением начальных промежутков времени.

3. В интервале температур от  $650$  до  $950^{\circ}\text{C}$  получены зависимости для диффузии меди в кварцевых стеклах марки КИ и КВ, описываемые уравнениями (1) и (2).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ченцова Л.Г., Веденеева Н.Е. - Тр. Института кристаллографии АН СССР, 1952, вып.7.
2. Глушкова Т.М., Фирсова М.М. - Кристаллография, 1967, 12, 1000.
3. Dunn T., Hetherington G., Jack H. - Phys.Chem.Glasses, 1965, 2, 1,6.
4. Cook R.K., Brechenridge R.G. - Phys.Rev., 1953, 92, 6, 1419.
5. Pfenninger H.H., Laves F. - Naturwissenschaften, 1961, 48, 92.

6. Запис Ю.Р., Ланда М.М., Силин А.Р., Трухин А.Н. - Изв. АН СССР, сер. физ. 1971, 35, 7, 1498.
7. Веденеева Н.Е., Ченцова Л.Г. - ДАН СССР, 1952, 87, 2, 197.
8. Severiens I., Fuller S. - Phys.Rev., 1954, 96, 1, 21.
9. Ботвинкин О.К., Запорожский А.Н. Кварцевое стекло. М., 1965.
10. Frischat G.H. - J.Amer.Cer.Soc., 1968, 52, 9, 56.
11. Frischat J.H. - J.Amer.Cer.Soc., 1967, 51, 9, 528.
12. Зубов В.Г., Фирсова М.М., Глушкова Т.М. - Кристаллография, 1964, 9, 6, 864.
13. Гасанов Э.М. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. Ташкент, 1972.

Я.А.Вайвад, С.Е.Лагздиня, И.П.Порман,  
У.Я.Седмалис, Ю.Я.Эйдук

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ В  
СИСТЕМАХ  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$  И  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-SiO}_2$

Перспективность применения фосфатных и силикофосфатных материалов в различных отраслях науки и техники предопределяет необходимость тщательного изучения условий и механизма протекания реакций в этих системах, в частности, термодинамики таких реакций.

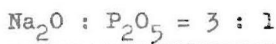
Настоящая работа посвящается вопросам изучения термодинамики реакций в системах  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ .

В системе  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  известно множество двойных соединений как фосфатов, так и силикатов, но достоверно не установлены тройные соединения. Термодинамика реакций образования силикатов натрия подробно исследована в работе [1], поэтому в настоящей статье будут обсуждаться реакции образования фосфатов.

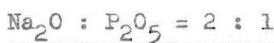
Для всех далее рассматриваемых фосфатов известны величины  $\Delta H_{298}^0$  [2], но почти для всех отсутствуют значения энтропии и уравнения теплоемкости.

Величины энтропии определялись суммированием энтропий составляющих окислов [3], а уравнения теплоемкости рассчитывались по методу Ландиа с использованием стандартной энтропии [4]. Теплоты плавления взяты из различных литературных источников [5, 7, 8, 9]. Теплоемкости выше температуры плавления приняты постоянными [3].

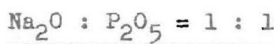
Рассматривались следующие реакции:



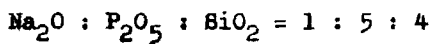
1.  $1,5 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 1,5 \text{ H}_2\text{O} + 1,5 \text{ CO}_2$ ;
2.  $1,5 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,5 \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0,5 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ ;
3.  $1,5 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{NaPO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1,5 \text{ H}_2\text{O} + 1,5 \text{ CO}_2$ ;



4.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,667 \text{ Na}_3\text{PO}_4 + 0,166 \text{ P}_2\text{O}_5 + 1,5 \text{ H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ;
5.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,5 \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ ;
6.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{NaPO}_3 + 0,5 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 1,5 \text{ H}_2\text{O} + 0,5 \text{ CO}_2$ ;



7.  $0,5 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,33 \text{ Na}_3\text{PO}_4 + 0,335 \text{ P}_2\text{O}_5 + 0,5 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O}$
8.  $0,5 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,25 \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0,25 \text{ P}_2\text{O}_5 + 0,5 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O}$
9.  $0,5 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{NaPO}_3 + 1,5 \text{ H}_2\text{O} + 0,5 \text{ CO}_2$ ;
10.  $0,5 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,33 (\text{NaPO}_3)_3 + 1,5 \text{ H}_2\text{O} + 0,5 \text{ CO}_2$ ;
11.  $0,5 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,25 (\text{NaPO}_3)_4 + 1,5 \text{ H}_2\text{O} + 0,5 \text{ CO}_2$ ;
12.  $0,5 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,20 \text{ Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + 0,2 \text{ P}_2\text{O}_5 + 0,5 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O}$
13.  $0,5 \text{ SiO}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,50 \text{ SiP}_2\text{O}_7 + 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ ;



14.  $0,1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,4 \text{ SiO}_2 = 0,2 \text{ NaPO}_3 + 0,4 \text{ P}_2\text{O}_5 + 0,4 \text{ SiO}_2 + 0,1 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O};$
15.  $0,1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,4 \text{ SiO}_2 = 0,2 \text{ NaPO}_3 + 0,4 \text{ SiP}_2\text{O}_7 + 0,1 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O};$
16.  $0,1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,4 \text{ SiO}_2 = 0,067 (\text{NaPO}_3)_3 + 0,4 \text{ P}_2\text{O}_5 + 0,4 \text{ SiO}_2 + 0,1 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O};$
17.  $0,1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,4 \text{ SiO}_2 = 0,067 (\text{NaPO}_3)_3 + 0,4 \text{ SiP}_2\text{O}_7 + 0,1 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O};$
18.  $0,1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,4 \text{ SiO}_2 = 0,05 (\text{NaPO}_3)_4 + 0,4 \text{ P}_2\text{O}_5 + 0,4 \text{ SiO}_2 + 0,1 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O};$
19.  $0,1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{PO}_4 + 0,4 \text{ SiO}_2 = 0,05 (\text{NaPO}_3)_4 + 0,4 \text{ SiP}_2\text{O}_7 + 0,1 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O};$
20.  $0,1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,4 \text{ SiO}_2 = 0,05 \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0,45 \text{ P}_2\text{O}_5 + 0,4 \text{ SiO}_2 + 0,1 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O};$
21.  $0,1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,4 \text{ SiO}_2 = 0,05 \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0,40 \text{ SiP}_2\text{O}_7 + 0,05 \text{ P}_2\text{O}_5 + 0,1 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O};$
22.  $0,1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,4 \text{ SiO}_2 = 0,04 \text{ Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + 0,44 \text{ P}_2\text{O}_5 + 0,4 \text{ SiO}_2 + 0,1 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O};$
23.  $0,1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,4 \text{ SiO}_2 = 0,04 \text{ Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + 0,4 \text{ SiP}_2\text{O}_7 + 0,04 \text{ P}_2\text{O}_5 + 0,1 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O};$
24.  $0,1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,4 \text{ SiO}_2 = 0,067 \text{ Na}_3\text{PO}_4 + 0,466 \text{ P}_2\text{O}_5 + 0,4 \text{ SiO}_2 + 0,1 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O};$
25.  $0,1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,4 \text{ SiO}_2 = 0,067 \text{ Na}_3\text{PO}_4 + 0,4 \text{ SiP}_2\text{O}_7 + 0,66 \text{ P}_2\text{O}_5 + 0,1 \text{ CO}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O};$

Исходные термодинамические величины, взятые из литературных источников и определенные расчетным путем, приведены в таблице I.



Т а б л и ц а I

## Термодинамические свойства веществ

Соединение	Состояние	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал моль	$S_{298}^{\circ}$ кал моль·град	$C_p = f(T)$ $\frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}}$				Темпер. плавления, град. °K	Литература
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	температ., °K		
NaPO <sub>3</sub>	тв.	288,6	25,0 <sup>X</sup>	26,7 <sup>X</sup>	6,6 <sup>X</sup>	-5,2 <sup>X</sup>	298-1700	898	5
(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	тв.	879,6	75,0 <sup>X</sup>	71,3 <sup>X</sup>	26,7 <sup>X</sup>	-9,4 <sup>X</sup>	298-1700	885	2, 8
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	тв.	763,7	67,0 <sup>X</sup>	69,6 <sup>X</sup>	10,9 <sup>X</sup>	-11,0 <sup>X</sup>	298-1700	1153	2, 8
(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	тв.	1169,4	100,0 <sup>X</sup>	101,7 <sup>X</sup>	28,4 <sup>X</sup>	-17,0 <sup>X</sup>	298-1700	889	2, 8
Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	тв.	1056,5	92,0 <sup>X</sup>	96,8 <sup>X</sup>	19,5 <sup>X</sup>	-20,0 <sup>X</sup>	298-1700	895	2, 8
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	тв.	432,6	46,5	47,4 <sup>X</sup>	4,4 <sup>X</sup>	-22,5 <sup>X</sup>	298-1700	1613	6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	тв.	270,3	32,1	30,5 <sup>X</sup>	7,6 <sup>X</sup>	-8,5 <sup>X</sup>	298-1700	1127	5, 7
SiO <sub>2</sub>	ст.	215,5	11,2	13,38	3,68				7
SiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	тв.	627	43,7	44,0 <sup>X</sup>	10,8 <sup>X</sup>		298-1303	1563	5, 9
				52,6 <sup>X</sup>	4,2 <sup>X</sup>		1303-1700		
CO <sub>2</sub>	г.	94,05	51,06	10,55	2,16				7
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	зд.	308,2	42,1	40,1					7
H <sub>2</sub> O	г.	57,8	45,1	7,17	2,56				7
Na <sub>2</sub> O	тв.	99,4	17,4	15,40	5,40				7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	тв.	370,0	32,5	8,37					7

<sup>X</sup> Значки рассчитанные величины.

Термодинамические расчеты проводились по методу, заимствованному из литературы [7]. Основным уравнением для определения изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G_T$ ) являлось:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}.$$

Сначала рассчитывались изменения энтальпии и энтропии реакций и зависимость теплоемкости от температуры, а затем рассчитывался  $\Delta G_T^{\circ}$ . Расчеты проводились для температурного интервала от 298 до 1700°K, верхний предел которого соответствует используемой нами температуре варки стекол данной системы. При составлении уравнений химических реакций для отдельных серий соблюдалась одинаковая стехиометрия исходных смесей, что дает возможность сравнивать полученные соединения и судить об их устойчивости. Результаты расчета приведены в таблице 2.

На основании данных таблицы 2 можно определить интервал температур, в котором возможна та или иная реакция (отрицательное значение  $\Delta G_T^{\circ}$ ) и преимущественность реакций (большее отрицательное значение  $\Delta G_T^{\circ}$ ). Сравнение  $\Delta G_T^{\circ}$  двухкомпонентных реакций (I-II) с соотношением  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1$  показывает, что при любом соотношении  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$  первичным образуется соединение, соответствующее стехиометрическому составу исходной смеси, но это соединение не всегда является наиболее устойчивым во всем температурном интервале. При ортофосфатном соотношении компонентов исходной смеси первичным образуется ортофосфат натрия; он является наиболее устойчивым во всем температурном интервале. При пирофосфатном соотношении исходной смеси пирофосфат натрия также образуется первым, но он является наиболее устойчивым только в ограниченном температурном интервале - от 300 до 1200°K; при температуре выше 1200°K наиболее устойчивым является ортофосфат. При метафосфатном соотношении первичным образуется тетрамета-

Значения  $\Delta H_{298}^{\circ}$ ,  $S_{298}^{\circ}$  и  $\Delta G_T^{\circ}$  исследованных реакций

Т а б л и ц а 2

Реак- ция: п. п.	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/ моль	$S_{298}^{\circ}$ ккал/ град. 300	При температуре, $^{\circ}\text{K}$										Примечание		
			400	500	600	700	800	900	1000	1200	1400	1600		1750	
1.	23400	100,4	-6705	-16494	-26164	-35338	-44909	-53556	-62333	-70944	-81923	-104503	-130749	-168746	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2.	15900	78,0	-4633	-13864	-20989	-27574	-33632	-40228	-46822	-52952	-58739	-76283	-87583	-103138	3 I I
3.	21000	59,9	3013	-2720	-8688	-14766	-21083	-26178	-31487	-36697	-47091	-57370	-67604	-72703	
4.	27700	80,9	4396	-3419	-11154	-18341	-26097	-32712	-39593	-46337	-59761	-72996	-86135	-92665	
5.	16000	79,0	-7483	-14827	-21967	-28171	-35147	-40319	-45779	-50947	-80916	-70205	-78981	-83171	2 I I
6.	21000	59,9	3013	-2720	-8688	-14766	-21083	-26178	-31487	-36697	-47091	-57370	-67604	-72703	
7.	23600	59,2	364	-5047	-9862	-15702	-20007	-24503	-28915	-37211	-45207	-52887	-62607	-66603	
8.	26500	69,1	5746	-1792	-7223	-13112	-19474	-24772	-30272	-35598	-46078	-56222	-66112	-70960	
9.	21000	59,9	3013	-2720	-8688	-14766	-21083	-26178	-31487	-36697	-47091	-57370	-67604	-72703	
10.	19300	59,7	2362	-4343	-9988	-15101	-20788	-25372	-30627	-34961	-44405	-53718	-62977	-67587	I I I
11.	17300	59,9	-701	-6462	-12176	-17426	-23185	-27980	-33019	-37566	-47823	-67650	-67336	-72199	
12.	24300	60,0	412	-5273	-10488	-16143	-20860	-25770	-30548	-39989	-49193	-68213	-62650		
13.	18700	41,7	661	-3494	-7837	-11677	-14520	-17591	-20539	-26370	-32023	-37577	-40016		
14.	33400	45,4					295	-2697	-5137	-9384	-13644	-17146	-18723		
15.	16900	45,4		-1196	-5445	-9214	-13370	-16752	-20257	-23642	-30350	-36887	-43329	-46513	
16.	32200	45,4						487	-1809	-5666	-8347	-11753	-13002		
17.	15600	45,4	1980	-2307	-6525	-10245	-14469	-17683	-21127	-24447	-31020	-37413	-43706	-46811	
18.	32600	45,4						2106	260	-2350	-6195	-9459	-12259	-13484	
19.	16100	45,4	2460	-1849	-6082	-9829	-14070	-17321	-20900	-24157	-30808	-37284	-43664	-46816	
20.	35900	50,4						+1584	-1132	-3649	-8002	-11793	-15057	-15488	I I I I
21.	19200	45,3		1282	-2890	-6480	-10631	-13691	-16983	-20128	-26303	-32228	-37084	-40799	
22.	34100	45,4						1416	-566	-4164	-7123	-9675	-10608		
23.	17800	45,4	1151	-3126	-7322	-10990	-15173	-18292	-21643	-24852	-31172	-37263	-43206	-248128	
24.	38700	45,6						-148	-3098	-8768	-14014	-18939	-23275		
25.	19100	45,6		1057	-3166	-6865	-10653	-14216	-17569	-20819	-27169	-33276	-38746	-42137	

фосфат натрия, а за ним - триметафосфат и метафосфат, однако при более высоких температурах большее отрицательное значение  $\Delta G_T^0$  соответствует метафосфату.

Сравнение  $\Delta G_T^0$  трехкомпонентных реакций позволяет судить о том, что при выбранном соотношении компонентов  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 = 1 : 5 : 4$  преимущественными являются реакции с образованием пирофосфата кремния и фосфатов натрия с низким соотношением  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ .

Таким образом, термодинамическим анализом показано, что в любой шихте стекол систем  $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  возможно образование орто-, пиро- и метафосфатов натрия, а также пирофосфата кремния (не исключается принципиальная возможность образования других менее распространенных фосфатов). В двухкомпонентной системе при ортофосфатном и пирофосфатном соотношении  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$  и при одних и тех же температурах преимущественными являются реакции образования ортофосфата. Этот факт хорошо согласуется с кристаллохимическими представлениями о том, что первым образуется такое соединение, в основе которого лежит более простой структурный мотив, т.е. у которого более высокая симметрия.

Первоочередное образование метафосфатов в двухкомпонентной системе и в трехкомпонентной системе с соотношением  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 4 : 5$  нельзя объяснить с точки зрения структуры этих фосфатов, поэтому требуется еще дальнейшие исследования с привлечением экспериментальных результатов.

## В ы в о д и

1. Проведен термодинамический анализ 25 реакций в системах  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{SiO}_2$  в температурном интервале от 298 до 1700°К.

2. Установлено, что в двухкомпонентной системе с пирофосфатным соотношением  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$  преимущественным является процесс образования ортофосфата натрия. В трехкомпонентной системе с соотношением  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 = 1 : 5 : 4$  преимущественными являются реакции с образованием пирофосфата кремния и фосфатов натрия с низким соотношением  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ .

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Матвеев М.А., Френкель Б.Н., Матвеев Г.М. - В кн.: Исследования в области химии силикатов. М., 1965.
2. Irvin R.J., Kerrel H. Mc. - Trans. Faraday Soc., 1968, 64, (4), 879.
3. Крестовников А.Л., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. М., Metallurgizdat, 1962.
4. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси, 1962.
5. Справочник химика, т. I. М.-Л., Госхимиздат, 1962.
6. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., "Химия", 1968.
7. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М., Стройиздат, 1965.
8. Ван-Везер. Фосфор и его соединения. М., ИЛ, 1962, 465.
9. Tien T.Y. and Hummel T.A. - J. Amer. Cer. Soc. 1962, 45 (9), 422.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРОФOSФАТНЫХ СТЕКОЛ

В настоящей работе отражены результаты исследования стекол систем типов  $R_2O - B_2O_3 - P_2O_5$  ( $R_2O - Li_2O, Na_2O, K_2O$ ) и  $RO - B_2O_3 - P_2O_5$  ( $RO - CaO, SrO, BaO$ ) с постоянной добавкой суммы окислов  $Al_2O_3$  / 10 мол.%,  $SiO_2$  / 8 мол.%/ и  $Co_2O_3$  / 2 мол.%/. На основе этих стекол могут быть получены легкоплавкие тонкослойные электроизоляционные покрытия.

Исследованные стекла могут быть подразделены на две группы.

Первая группа стекол находится в области, в которой основным компонентом-стеклообразователем является  $B_2O_3$ ; она характеризуется следующим содержанием окислов (мол.%) -  $R_2O$ ,  $RO$  - 35,  $B_2O_3$  - 35,  $P_2O_5$  - 10,  $Al_2O_3$  - 10,  $SiO_2$  - 8,  $Co_2O_3$  - 2 (составы 27). Вторая группа стекол отличается от первой значительным содержанием  $P_2O_5$  и характеризуется следующим содержанием окислов (мол.%) -  $R_2O$ ,  $RO$  - 15,  $B_2O_3$  - 15,  $P_2O_5$  - 50,  $Al_2O_3$  - 10,  $SiO_2$  - 8,  $Co_2O_3$  - 2.

Результаты синтеза стекол показывают (рис. I), что область однородных стекол синего цвета занимает наибольшую часть исследованных диаграмм. Она располагается в основном в районе ортофосфата бора, метафосфатов и метаборатов соответствующих одно- и двухвалентных элементов. Сопоставляя склонность к стеклообразованию составов исследованных систем с ионным радиусом катиона-модификатора, можно отме-

тить, что по мере возрастания ионного радиуса возрастает склонность к стеклообразованию. Особенно эта тенденция проявляется у составов с катионом-модификатором первой группы ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ).

Следует отметить, что расчетный состав стекол незначительно отличается от состава по анализу.

Исследования свойств указанных двух групп стекол показывают, что основным фактором, определяющим электрические свойства стекол, является природа катиона-модификатора, так как в стеклах, в которых преобладает  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , не наблюдается резкое отличие этих свойств.

В обеих группах выделяются стекла с катионом-модификатором первой группы /  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  / и стекла с катионом-модификатором второй группы /  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  / Периодической системы /рис.2 и 3/.

Стекла, содержащие  $\text{R}^+$ , отличаются более высокими показателями  $\epsilon$ ,  $\text{tg } \delta$  и более низкими значениями электросопротивления, чем аналогичные стекла с  $\text{R}^{2+}$ , притом увеличение температуры резко сказывается на увеличении диэлектрических свойств стекол с катионами первой группы, особенно с содержанием 35 мол.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Значения  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  стекол с содержанием 50 мол.%  $\text{P}_2\text{O}_5$  являются более устойчивыми в измеренном температурном интервале.

Изгибы на кривых  $\lg \rho - \frac{1}{T}$  могут быть интерпретированы как результат структурно-кинетических превращений. Инфракрасные спектры поглощения показывают, что в первой группе стекол (содержание  $\text{B}_2\text{O}_3$  35 мол.%) имеют место колебания метаборатной и ортоборатной группировок (рис.4, I, полосы поглощения при 1380-1485, 1280, 1050-1100, 718-725  $\text{cm}^{-1}$  [I]) Во второй группе стекол (содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  50 мол.%) наиболее интенсивное поглощение наблюдается при 1025-1115  $\text{cm}^{-1}$  (рис.4, II); оно относится к колебаниям связи метафосфатной

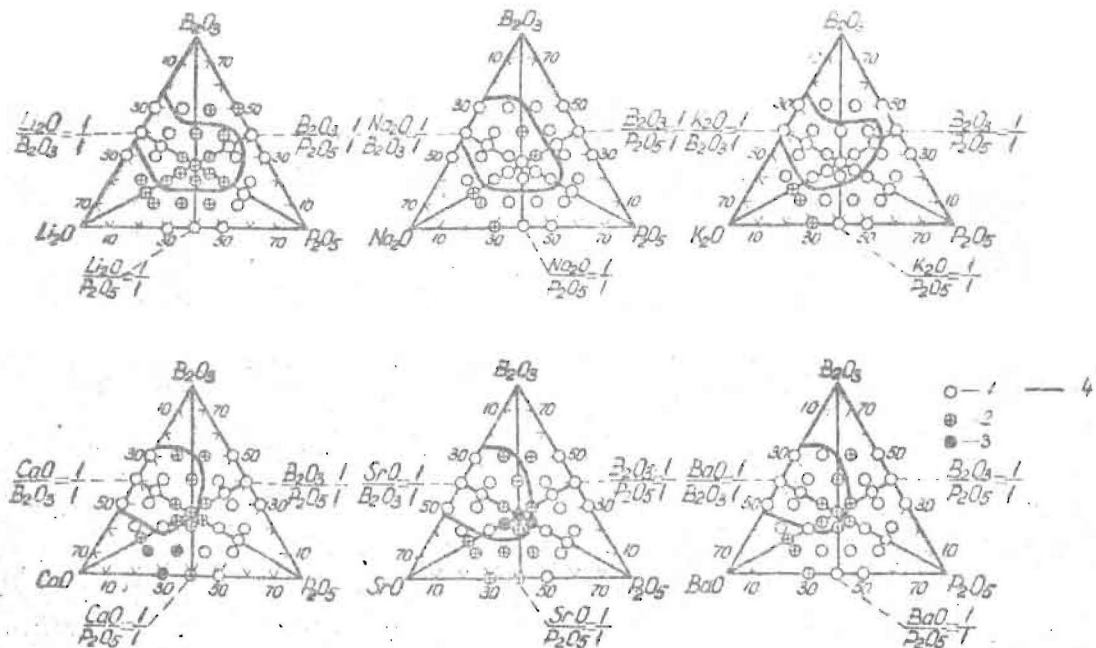
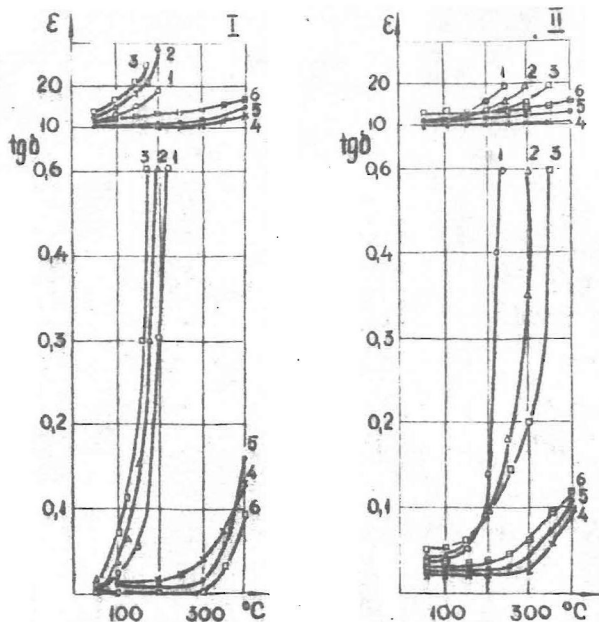


Рис.1. Диаграммы стеклообразования в системах  $B_2O_3 - P_2O_5$  (80 мол.%) и  $RO - B_2O_3 - P_2O_5$  (80 мол.%) при  $Al_2O_3 + SiO_2 + Co_2O_3$  (20 мол.%).

1 - стекла; 2 - стекла с кристаллическими включениями или ликвацией; 3 - стекла с кристаллизацией в объеме; 4 - район стекол, имеющих практическую пригодность.





Р и с. 2. Зависимость диэлектрических свойств ( $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$ ) стекол от температуры.

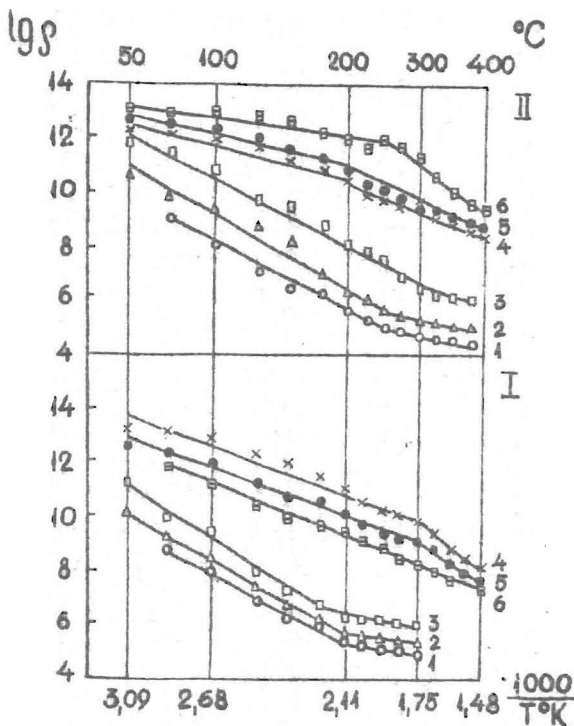
I. I - стекло L - 27 ( $\text{Li}_2\text{O}$  - 35,  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 35,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 10,  $\text{SiO}_2$  - 8,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  - 2);

2 - стекло H - 27	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O} - 35, \\ \text{K}_2\text{O} - 35, \\ \text{CaO} - 35, \\ \text{SrO} - 35, \\ \text{BaO} - 35, \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\}$
3 - стекло K - 27		
4 - стекло C - 27		
5 - стекло S - 27		
6 - стекло B - 27		

II. I - стекло L - 25 ( $\text{Li}_2\text{O}$  - 15,  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 15,  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 50,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 10,  $\text{SiO}_2$  - 8,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  - 2);

2 - стекло H - 25	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O} - 15, \\ \text{K}_2\text{O} - 15, \\ \text{CaO} - 15, \\ \text{SrO} - 15, \\ \text{BaO} - 15 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\}$
3 - стекло K - 25		
4 - стекло C - 25		
5 - стекло S - 25		
6 - стекло B - 25		

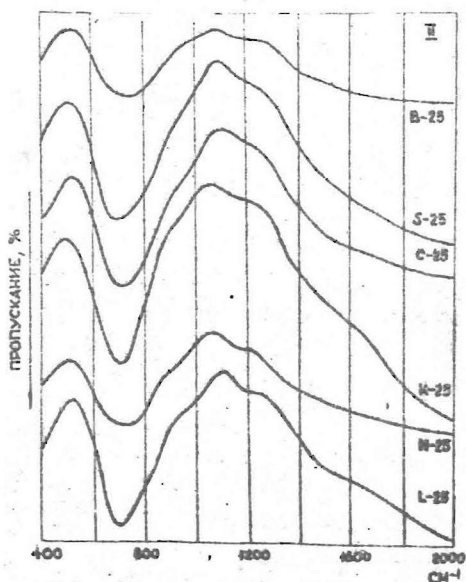
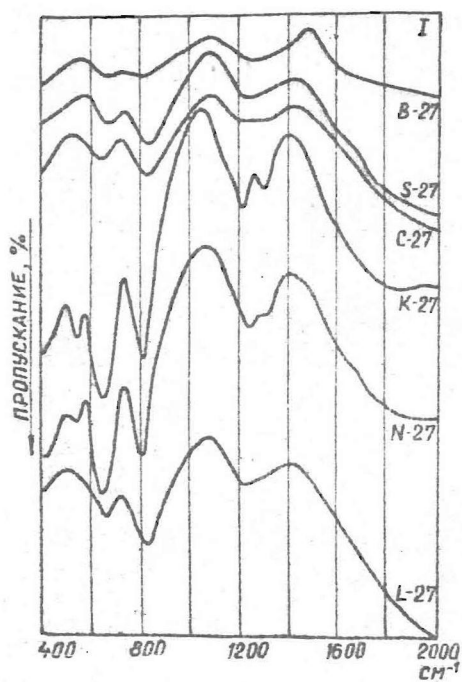
Составы выражены в молярных процентах.



Р и с. 3. Зависимость удельного сопротивления ( $\lg \rho$ ) от температуры изученных стекол (обозначения под рис.2).

и ортофосфатной группировок [2]. Линии поглощения при  $1380-1455 \text{ см}^{-1}$  связаны с колебанием связей ортоборатной группировки  $\text{BO}_3$  [1].

Можно предполагать, что в основе исследованных борофосфатных стекол лежит сложный борофосфорнокислородный стеклообразующий каркас, в котором имеет место постепенный переход от борокислородного к фосфорнокислородному каркасу. Главные структурообразующие группы ( $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ), по-видимому, слабо связаны между собой. Как видно из инфракрасных спектров поглощения, основные структурные



Р и с. 4. Инфракрасные спектры поглощения стекол I группы (составы 27) и II группы (составы 25).

мотивы сохраняются в стеклах с катионами-модификаторами как первой, так и второй группы Периодической системы химических элементов Д.И.Менделеева. В стеклах с  $R^+$  сила связи катиона с стеклообразующими группами является более слабой, чем в стеклах с  $R^{2+}$ . Это обстоятельство, вероятно, является главным фактором, обуславливающим более низкие показатели электрических свойств стекол с катионом-модификатором первой группы.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ахматова М.В. - Ж. структурной химии, 1962, 3, I, 28-34.
2. Fernandis V.A., Navarro J., Arroyo F. - Boll. Soc. Ser., 1971, 10, 4, 461-481.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕДНОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

### В в е д е н и е

Меднофосфатные стекла (МФС) являются новыми, недавно синтезированными и малоизученными стеклообразными полупроводниковыми материалами, привлечшими внимание исследователей в связи с наблюдаемыми в них интересными эффектами с большой практической значимостью [1]. Эти материалы относятся к группе высокоомных стеклообразных полупроводников на основе окислов переходных металлов с концентрацией меди, не превышающей 10 - 15 ат.%. Отсутствие информации о физико-химических и электрофизических свойствах МФС затрудняет выяснение механизма электропроводности и целенаправленную разработку электронных переключающих элементов и ячеек памяти на их основе.

Предполагается, что электронная проводимость оксидных стеклообразных полупроводников обусловлена перескоками электронов между двумя ионами переходного металла в различных состояниях окисления (валентных состояниях), т.е. между двумя локализованными  $d$ -состояниями различной электронной конфигурации валентных электронов [2]. Медь в стекле может находиться в трех состояниях окисления: в виде ионов  $Cu^+$  и  $Cu^{2+}$ , а также нейтральных атомов  $Cu^0$  [3]. Наличие их в стекле в определенных соотношениях обусловлено окислительно-восстановительными условиями синтеза. Разновалентные состояния меди образуют такой энергетический спектр электронов в МФС, который однознач-

но определяет его специфические электрические свойства. Изучить энергетический спектр разновалентных состояний меди в МФС можно по электронным спектрам поглощения стекла, варьируя условия его синтеза. Надежным детектором наличия ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в стекле является  $d-d$ -полоса поглощения в области спектра 1,2–1,6 эв [II]; для иона  $\text{Cu}^+$  и атомарной меди такого хорошего детектора нет. Известно, что  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^0$  в кристаллических матрицах дают полосы поглощения в области энергий фотонов выше 2,5 эв [4]. Положение этих полос в спектре зависит от матрицы в большей мере, чем положение  $d-d$ -полосы. Для определения  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^0$  и их энергетических спектров в МФС необходимо применять комплексные исследования поглощения, люминесценции и ЭПР в сочетании с условиями синтеза стекла.

В настоящей работе приведены результаты исследования электронных спектров поглощения МФС, представляющих собой стекло в виде матрицы фосфата кальция с добавкой алюминия для повышения влагостойкости. Медь вводилась путем замещения в шихте окиси кальция окисью меди (концентрация меди менялась от 0 до 8 ат.%).

Изучению матрицы, т.е. чистого кальциевофосфатного стекла посвящено много работ [5–7]. В.А. Вейл дал краткий обзор по окрашиванию фосфатных стекол медью [3]. Г.О. Карпетян и другие изучали поглощение и люминесцентные свойства фосфатных стекол, активированных медью [8]. Но в этих работах исследованы стекла с малой концентрацией меди (до 1,0 ат.%).

Нами исследованы электронные спектры поглощения МФС в зависимости от концентрации меди и окислительно-восстановительных условий синтеза стекла.

### М е т о д и к а

Исследованные МФС синтезированы в фарфоровых тиглях, а их варка была проведена в силиковой печи при температуре 1100–1300°C в атмосфере воздуха [9]. Под окисли-

тельно-восстановительными условиями синтеза МФС подразумевается следующее. Окислительные условия синтеза стекла создавались приготовлением шихты из нейтральных компонент, продолжительной варкой ее в атмосфере воздуха, т.е. условия синтеза можно считать слабоокислительными. Восстановительные условия синтеза стекла создавались приготовлением шихты из восстанавливающих компонент (кислые фосфаты аммония) и последующей продолжительной варкой стекла на воздухе, т.е. условия синтеза можно считать слабо восстанавливающими. Образцы отливались на стальной плите, затем отжигались в муфельной печи при температуре  $400-450^{\circ}\text{C}$  до комнатной температуры. Из полученного стекла шлифовались образцы разной толщины (3,0 - 0,2 мм) для измерения поглощения. Более тонкие образцы (0,1 - 0,01 мм) для измерения поглощения в областях с большими коэффициентами поглощения получали методом выдувания пузыря из расплавленного стекла.

Спектры пропускания и отражения в области 200-1100 нм измерялись спектрофотометром СФ-4, а в области 1000-3000 нм на нестандартном лабораторном оптическом столе на базе монохроматора СРМ-2 с глобаровым источником света и фоторезистивным приемником "Сага". Для некоторых образцов спектры поглощения в вакуумной ультрафиолетовой области были сняты на нестандартной лабораторной установке.

Коэффициент поглощения МФС подсчитывался несколькими способами по результатам измерений:

- 1) оптической плотности с учетом спектра отражений;
- 2) спектров пропускания образцов разной толщины;
- 3) дифференциального спектра оптической плотности двух образцов разной толщины.

В связи с искривленностью поверхности и неравномерностью толщины пузырей было технически невозможно определить толщину тонких пленок, поэтому спектры поглощения в широком спектральном диапазоне для стекла определенного состава получали "сниванием" спектра поглощения массивного образца и спектра оптической плотности тонкой пленки

в полулогарифмическом масштабе. Это привело к понижению точности определения коэффициента поглощения в области выше 5 эв.

Состав исследованных нами МФС был  $Cu_xCa_{4-x}AlP_{11}O_{33}$  с содержанием меди  $x = 0 + 4$ . Шифры, содержание меди и условия синтеза этих образцов МФС приведены в таблице I.

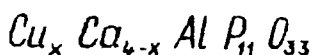


Таблица 1

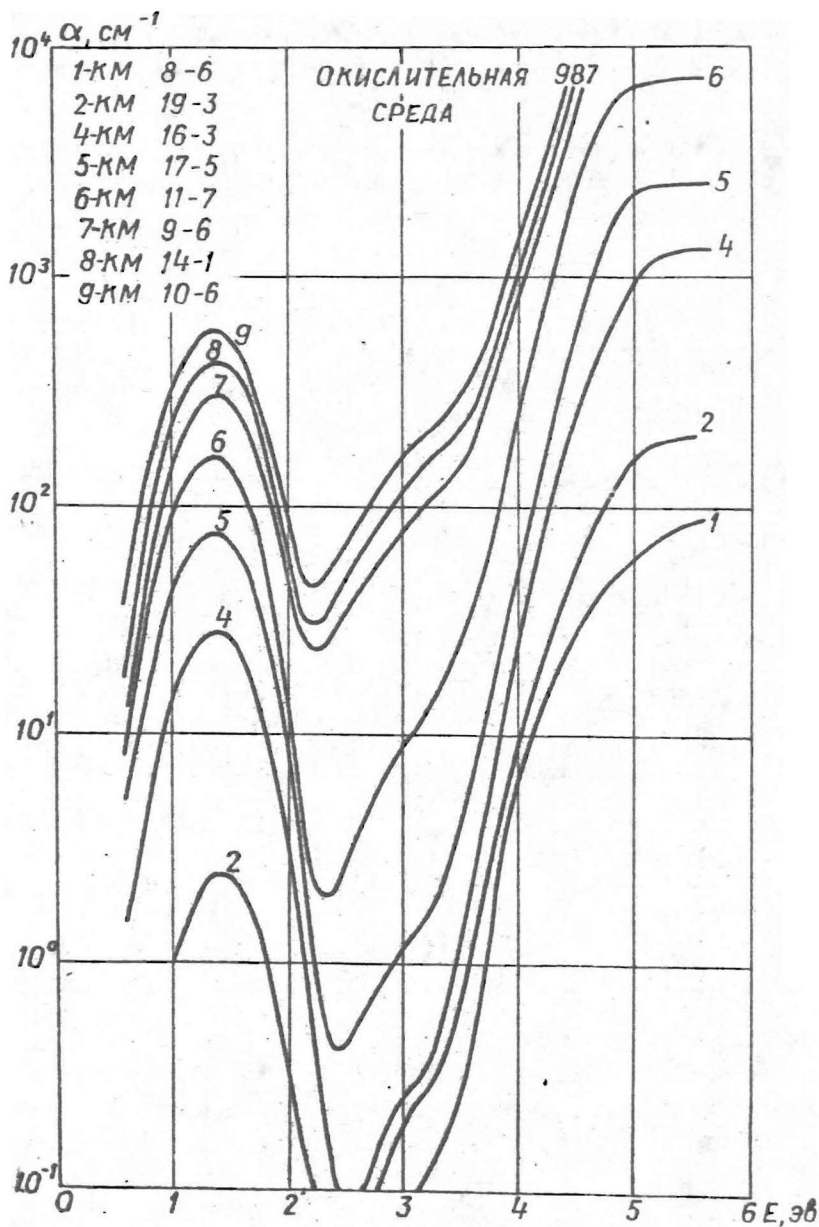
№	Шифр состава	Содержание меди			Индекс образца	
		X	C, ат. %	N, см <sup>-3</sup>	окисл. среда	восст. среда
1	КМ 8	0	0	0	6	4
2	КМ 19	0,01	0,02	$3 \cdot 10^{17}$	3	2
3	КМ 18	0,10	0,20		—	2
4	КМ 16	0,25	0,51		3	2
5	КМ 17	0,50	1,02	$1,5 \cdot 10^{19}$	5	2
6	КМ 11	1,00	2,04		7	2
7	КМ 9	2,00	4,08	$6,3 \cdot 10^{19}$	6	4
8	КМ 14	3,00	6,12		1	2
9	КМ 10	4,00	8,16	$13,0 \cdot 10^{19}$	6	4

Содержание меди указано в соответствии с рассчитанным составом шихты без учета потери  $P_2O_5$  во время синтеза. Анализ на потери  $P_2O_5$  показал, что в среднем для рассматриваемых образцов они не превышали 10% [9].

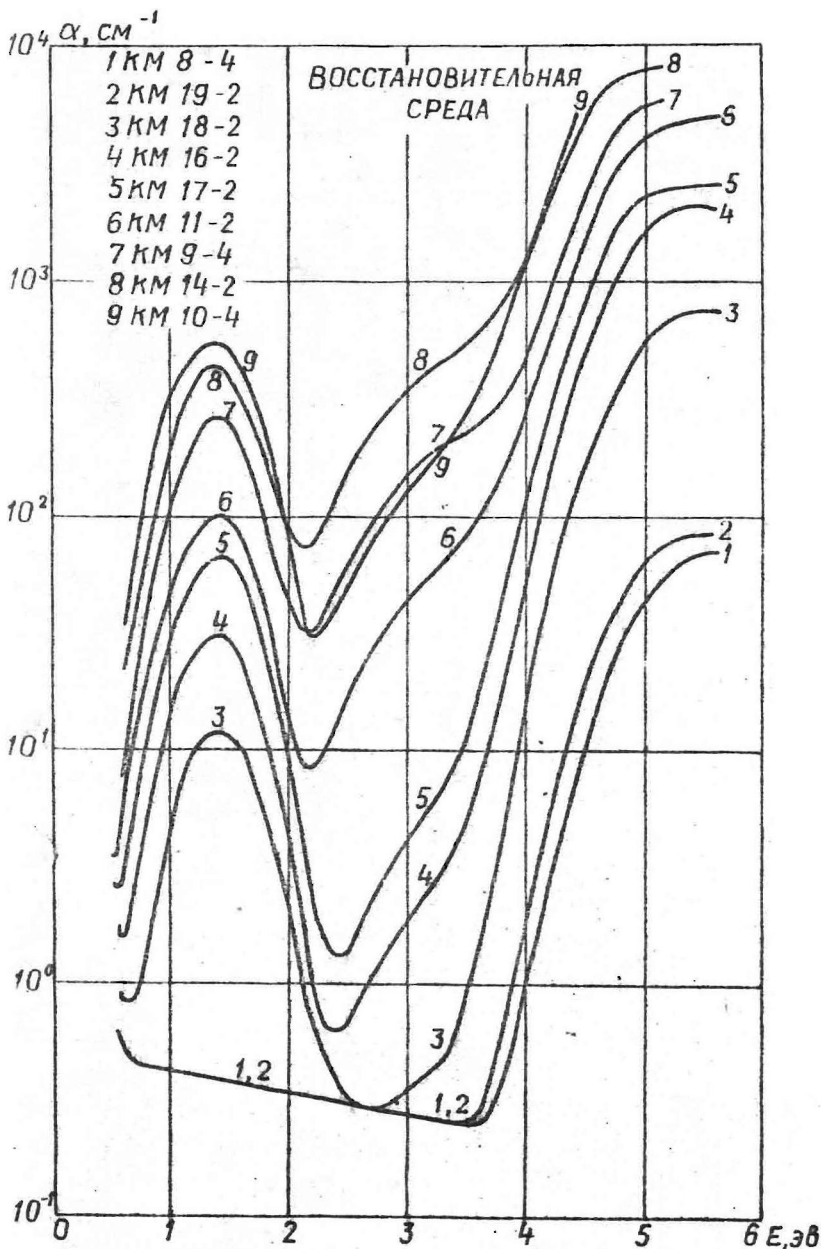
### Результаты

Спектры поглощения для образцов МФС, приведенных в таблице I, показаны на рис. I, 2 и 3.

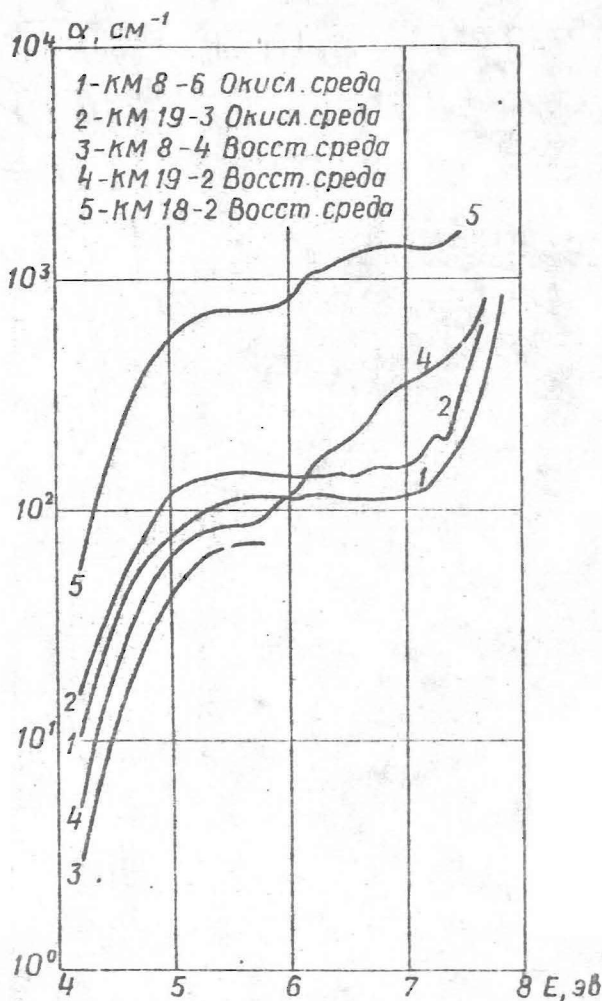




Р и с. 1. Спектры поглощения МФС, синтезированных в окислительных условиях.

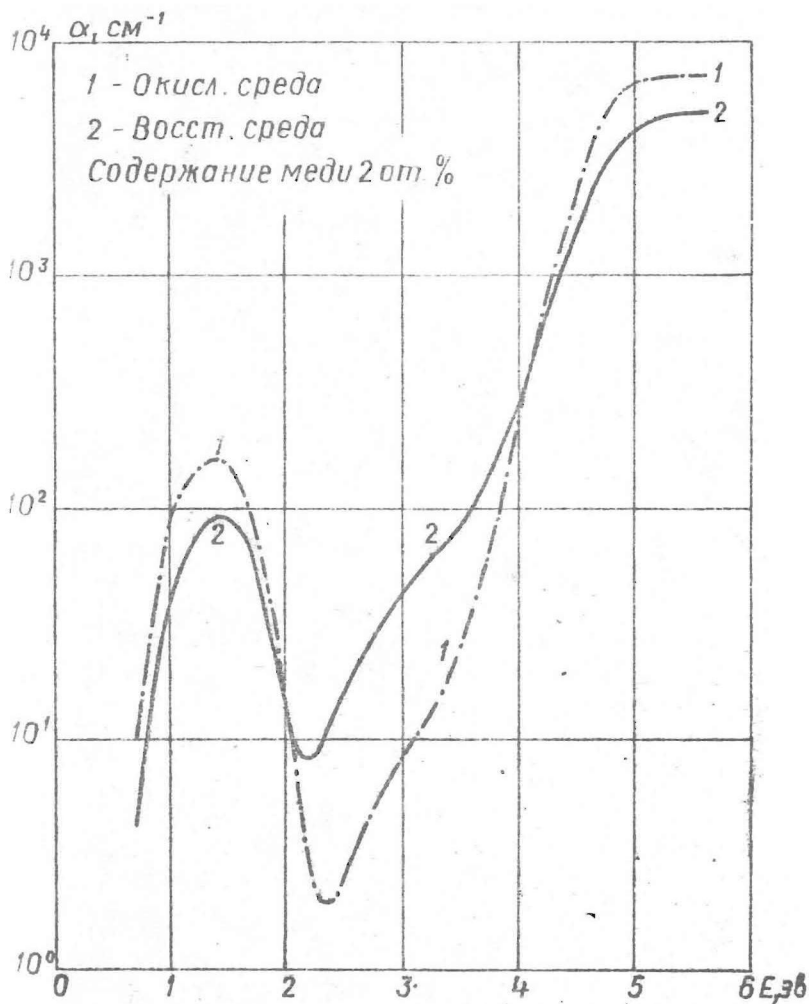


Р и с. 2. Спектры поглощения МФС, синтезированных в восстановительных условиях.



Р и с. 3. Спектры поглощения МФС в вакуумной ультрафиолетовой области.

Край крутого нарастания поглощения матрицы МФС, синтезированного в окислительных условиях, по отношению к спектру поглощения образца, синтезированного в восстановительных условиях, сдвинут в сторону меньших энергий и находится в области 4,0 эв (образцы KM 8; кривая I на рис. 1 и 2).

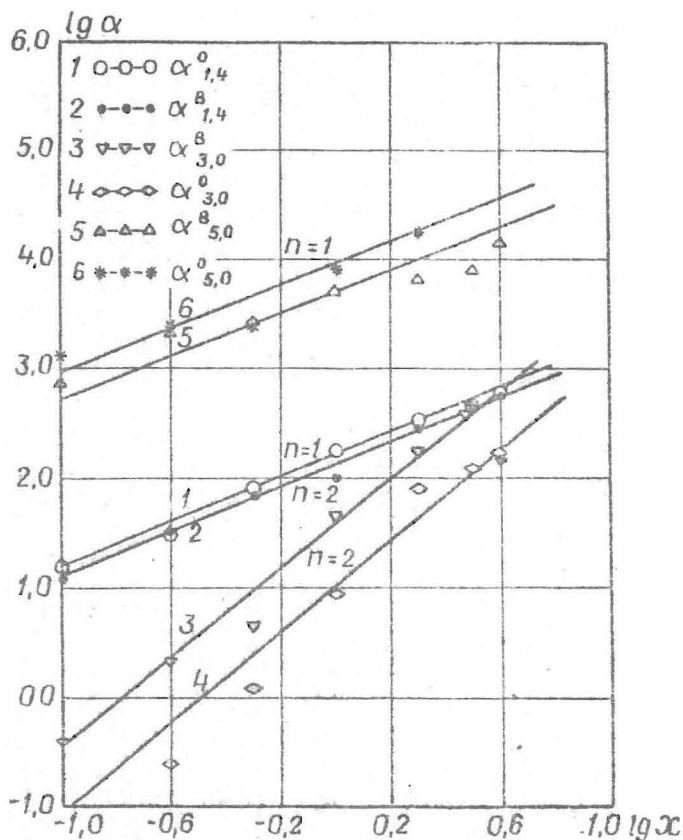


Р и с. 4. Спектры поглощения МФС для образцов  
 1 - КМII - 7 и 2 - КМII - 2.

В спектрах поглощения МФС можно выделить три полосы поглощения с максимумами при 1,4 эв; 3,0 эв; 4,6 - 7,0 эв. В области 4,6 - 7,0 эв (рис.3) спектр поглощения имеет практически бесструктурное плато, что затрудняет его интерпретацию. Впредь эту широкую полосу будем называть полосой поглощения при 5,0 эв. Полоса при 3,0 эв образует широкую ступеньку на склоне полосы 5,0 эв. Только полоса при 1,4 эв, которая на основе [II-III] может быть приписана внутрицентровым  $d-d$ -переходам в ионе  $Cu^{2+}$ , имеет явно выраженную колоколообразную форму.

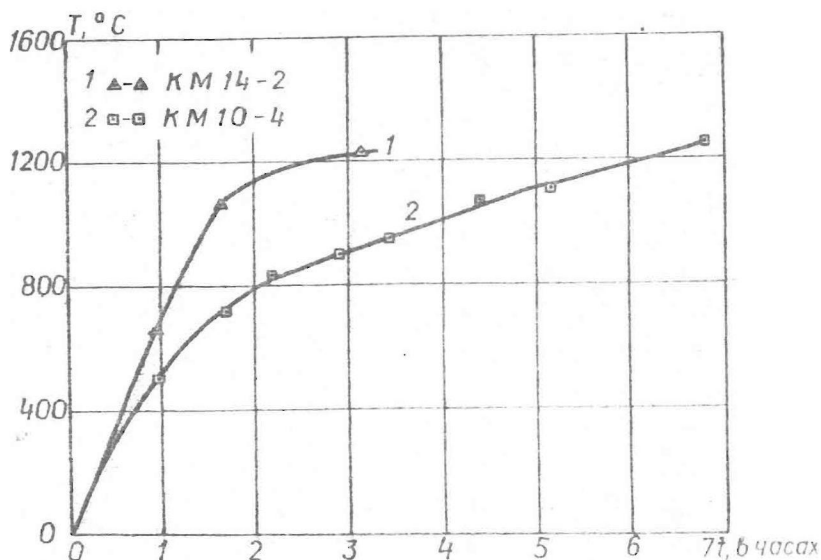
Восстановительные условия синтеза уменьшают поглощение в полосах 1,4 и 5,0 эв и увеличивают его в полосе 3,0 эв (рис.4). На рис.5 приведены зависимости коэффициентов поглощения  $\alpha$  для МФС от содержания меди  $X$  и условий синтеза для полос 1,4, 3,0 и 5,0 эв. Разброс экспериментальных точек на рис.5 можно объяснить отсутствием строгого контроля над температурно-временным режимом синтеза МФС в атмосфере воздуха и некоторым улетучиванием  $P_2O_5$  во время варки. Важность соблюдения одинакового режима синтеза можно показать на примере образца КМ10-4 (кривая 9 на рис.2). Коэффициент поглощения в полосе 3,0 эв для него значительно ниже, чем для образцов с меньшей концентрацией меди и близок к значению коэффициента поглощения образца КМ10-6 (кривая 9 на рис.1), синтезированного в окислительных условиях. Если сравнить температурно-временной режим (рис.6) и спектры поглощения (кривые 8 и 9 на рис.2) образцов КМ10-4 и КМ14-2, то для образца КМ10-4 время синтеза в два раза больше, чем для образца КМ14-2 и поэтому за такое длительное время варки в расплаве успел "выгореть" весь восстановитель и стекло обогатилось кислородом из атмосферы воздуха.

Несмотря на это, можно установить некоторые закономерности, существующие между полосами поглощения МФС, концентрацией меди и условиями синтеза (см.рис.5).



Р и с. 5. Зависимость коэффициента поглощения от концентрации меди для МФС.  
Верхние индексы указывают условия синтеза, а нижние - полосу поглощения.

С ростом общей концентрации меди величины коэффициентов поглощения в полосах 1,4 и 5,0 эв растут почти линейно, а в полосе 3,0 эв - квадратично. Соотношения между коэффициентами поглощения  $\alpha$ : в полосах 1,4, 3,0 и 5,0 эв (нижние индексы) в зависимости от условий синтеза



Р и с. 6. Температурно-временная зависимость синтеза МФС для образцов KM14-2 и KM10-4.

(верхние индексы: для окислительных "O" и восстановительных "B"), полученные по данным рис.5, приведены в таблице 1.

При этом между полосами поглощения 1,4 и 3,0 эв в пределах точности измерений выполняется соотношение

$$\frac{\alpha_{3,0}^O}{\alpha_{3,0}^B} \approx \left( \frac{\alpha_{1,4}^B}{\alpha_{1,4}^O} \right)^2, \quad (I)$$

которое вытекает из зависимости этих полос поглощения от концентрации меди. Положение полосы 1,4 эв и ее полуширина ( $\sim 0,7$  эв) с небольшой асимметрией в сторону меньших энергий (0,05 - 0,10 эв) в пределах точности измерений не зависит от концентрации меди.

Рост поглощения в полосе 3,0 - 3,2 эв вызывает изме-

Таблица 2

$\alpha_{1,4}^B / \alpha_{1,4}^O$	$\alpha_{3,0}^O / \alpha_{3,0}^B$	$\alpha_{5,0}^B / \alpha_{5,0}^O$	$\alpha_{5,0}^O / \alpha_{1,4}^O$	$\alpha_{5,0}^B / \alpha_{1,4}^B$
$0,7 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$70 \pm 10$	$50 \pm 10$

нение цвета МФС в красную сторону. Поэтому с ростом концентрации меди и при восстановительных условиях синтеза цвет МФС меняется от синего к желто-зеленому и даже к коричневому, если значительно снижается поглощение в полосе 1,4 эв.

МФС имеет постоянное значение коэффициента отражения 4 - 5 % в области 1,0 - 3,4 эв и аномальный скачок приблизительно на один процент в области 3,6 - 4,0 эв, не соответствующий приросту коэффициента поглощения в этой области. Это явление наблюдается во многих стеклах, и его связывают с рассеянием света на неоднородностях [10]. Наличие неоднородностей в МФС подтверждено микрофотографическими исследованиями и значительной асимметрией индикатрисы рассеяния в сторону источника света.

#### Обсуждение результатов

Электронные спектры поглощения веществ с переходными металлами с частично заполненной d-оболочкой содержат полосы поглощения двух типов: d-d-полосы и полосы с переносом заряда. Полоса 1,4 эв в спектре поглощения МФС однозначно соответствует d-d-полосе для иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Положение и величина коэффициента поглощения для этой полосы хорошо согласуется с данными по исследованию других оксидных стекол, содержащих медь [11-14]. В настоящее время общепризнанной теорией описания спектров поглощения



переходных металлов является теория поля лигандов [15]. Из постоянства положения, полуширины и линейности коэффициента поглощения для полосы 1,4 эв вытекает, что при изменении концентрации меди (0 - 8 ат.%) окружение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  не меняется. В соответствии с литературными данными [11-14] кислородное окружение для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в стекле имеет октаэдрическую симметрию с тетрагональным искажением, которое часто приводит к плоскому квадратному окружению. Отрицательный заряд, соответствующий заряду иона  $\text{Cu}^{2+}$ , равномерно распределяется между орбиталями кислородных лигандов. В результате понижения симметрии от октаэдрической к квадратной происходит расщепление вырожденных электронных состояний иона  $\text{Cu}^{2+}$ . В оксидных стеклах расщепление слабое, поэтому энергии переходов близки и в спектре поглощения наблюдается одна полоса, имеющая небольшую асимметрию со стороны меньших энергий [14]. В приближении теории поля лигандов d-d-полоса поглощения в МФС соответствует переходам между антисвязывающими молекулярными орбиталями  $\pi^*(t_{2g})$  и  $\sigma^*(e_g)$ , локализованными на катионе.

Линейная зависимость коэффициента поглощения в полосе 1,4 эв от концентрации меди позволяет определить концентрацию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  при известной силе осциллятора. Проверка формы кривой поглощения в координатах  $\lg \alpha - (E - E_{\text{max}})^2$  показала, что полоса поглощения 1,4 эв имеет форму кривой Гаусса, поэтому для вычисления силы осциллятора  $f$  можно пользоваться упрощенной формулой Смакули

$$f = 0,87 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{\alpha \cdot \Delta}{N}, \quad (2)$$

где  $n$  - показатель преломления;

$\alpha$  - коэффициент поглощения в максимуме ( $\text{см}^{-1}$ );

$\Delta$  - полуширина полосы поглощения (эв);

$$N = \frac{\lambda N_A d}{\sum_{i=1}^k \sigma_i \sum_{j=1}^k \sigma_j A_j} \quad - \text{концентрация меди } (\text{см}^{-3});$$

$x$  - содержание меди;

$d$  - плотность г/см<sup>3</sup>;

$N_A$  - число Авогадро;

$A_i, \gamma_i$  - атомный вес и количество этих атомов согласно формуле состава (см. таблицу I).

Если принять, что при малых концентрациях ( $x = 0,01$  для образца КМ19-3) в окислительных условиях синтеза вся медь окисляется до  $Cu^{2+}$ , можно определить силу осциллятора для  $d-d$ -перехода. Подсчет силы осциллятора для образца КМ19-3 при  $n = 1,5$ ,  $\alpha = 2,4 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta = 0,7 \text{ эв}$  и  $N = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  дает значение  $f = 0,04$ , которое выше значения для  $Cu^{2+}$  в других оксидных стеклах [14]. Причину этого факта трудно однозначно указать. В данном случае такое отклонение от своего истинного значения в выражении (2) допускает только коэффициент поглощения. Это может быть связано с мнимым поглощением, обусловленным рассеянием света на неоднородностях в стекле.

Пользуясь формулой Смакулы и экспериментально установленной зависимостью  $\alpha \sim x$  и данными таблицы 2, можно определить отношение концентрации  $x_2$  ионов  $Cu^{2+}$ ;

$$\frac{x_2^B}{x_2^0} = \frac{\alpha_{1,4}^B}{\alpha_{1,4}^0} = 0,7 \pm 0,1. \quad (3)$$

Если считать, что при окислительных условиях синтеза и малых концентрациях меди  $x = x_2^0$ , тогда получается, что при данных условиях синтеза не меньше 0,3 от всей концентрации двухвалентной меди переходит в другие валентные состояния.

Уже в работах [16,17] было отмечено, что во многих твердых комплексах двухвалентной меди полоса поглощения в области 3,0 - 3,4 эв, наблюдаемая также в медьсодержащих оксидных стеклах, может быть связана с образованием связей медь-медь. В результате такой связи образуется парный центр из двух ионов  $Cu^{2+}$  со спаренным спином, а поглощение связано с переходами со связывающей орбитали на

антисвязывающую орбиталь. Выполнение соотношения (I) и рост по квадратичному закону коэффициента поглощения от концентрации меди для полосы 3,0 эв свидетельствует об образовании в МФС парных центров из ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . В восстановительных условиях синтеза МФС недостаток кислорода не позволяет части ионов  $\text{Cu}^{2+}$  образовать нормальное кислородное окружение и этим способствует образованию парных центров. Поэтому коэффициент поглощения в полосе 3,0 эв для МФС, синтезированного в восстановительных условиях, значительно больше, чем для стекла, синтезированного в окислительных условиях (см. рис. 5). Таким образом думается, что та часть от всей концентрации двухвалентной меди, которая переходит в другие валентные состояния, в основном связана с образованием парных центров.

В ряде работ [12, 13, 18, 19] показано, что полосы поглощения для двухвалентных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  лежат в области 4,2 - 5,0 эв, а для  $\text{Cu}^+$  - в области 5,0 - 7,0 эв. Введение меди в силикатное стекло увеличивает поглощение в области 5,2 эв; при этом восстановительные условия синтеза стекла ослабляют, а окислительные усиливают это явление [19]. Кроме того, Г.О. Карапетян установил, что немостиновый кислород как в силикатном и борном, так и в фосфатном стекле дает полосу поглощения в области 5,0 - 5,2 эв [5]. Выявление указанных полос поглощения в МФС затрудняет плато в области 4,6 - 7,0 эв.

Одновременный линейный рост поглощения в полосах 1,4 и 5,0 эв (см. рис. 5) от концентрации меди или спад поглощения в них при переходе от окислительных к восстановительным условиям синтеза МФС позволяют предположить, что поглощение в полосе 5,0 эв связано с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . А. Паул [12] показал, что в боратных стеклах, в зависимости от концентрации щелочей, полосы поглощения для  $\text{Cu}^{2+}$  находятся в области 4,2 - 4,8 эв. Дж. Дафи и В. Макдональд [13] установили, что в сульфатном стекле полоса поглощения при 4,7 эв соот-

ветствует переносу заряда от связывающей орбитали  $\bar{\kappa}(t_{1n})$ , локализованной на лиганде с октаэдрической симметрией, на антисвязывающую -  $\bar{\sigma}^*(e_g)$ , локализованной на  $\text{Cu}^{2+}$ . Совпадение максимумов  $d-d$ -полосы поглощения как в сульфатном [13], так и в МФС указывает на то, что кислородное окружение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  имеет одинаковую силу поля лигандов при одинаковой симметрии поля. Поэтому есть основание считать, что полоса поглощения в МФС для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в области 5,0 эв является полосой с переносом заряда.

Явление аномального отражения и появление плато в спектре поглощения МФС в области 4,6 - 7,0 эв заставляет думать, что в МФС образуются две фазы, одна из которых содержит больше меди, чем другая. В таком случае первая фаза должна быть распределена равномерно в виде капелек во второй фазе. При этом первая фаза должна иметь край фундаментального поглощения в области 4,6 эв, а вторая фаза - в области 7,5 эв. Рассмотренные в работе [6] исследования положения края поглощения в системе  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}$  от концентрации  $\text{CaO}$  подтверждают, что могут быть фосфаты кальция с краями поглощения в областях 4,6 - 5,0 эв и 6,5 - 7,5 эв. Учитывая, что для МФС, синтезированных в восстановительных условиях, поглощение падает в области 5,0 эв и растет в области 5,6 - 7,0 эв по сравнению со стеклами, синтезированными в окислительных условиях (кривая 2 и 4 на рис.3), можно предположить, что рост поглощения в области 5,6 - 7,0 эв связан с образованием ионов  $\text{Cu}^+$  во второй фазе и с соответствующим уменьшением ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в первой фазе.

Авторы благодарят и.В.Миллер за синтез стекол и А.Р.Рудушу за помощь при измерении спектров поглощения.

## В ы в о д ы

1. Окружение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в меднофосфатных стеклах в пределах концентрации меди от 0 до 8 ат.% не меняется.

2. В меднофосфатных стеклах полоса поглощения в области 3,0 эв связана с парными центрами из ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Эти центры ответственны за смещение цвета меднофосфатных стекол в красную сторону с ростом концентрации меди.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Drake C.F. et al. - Phys.stat.sol., 1969, 32 (1), 193-208.
2. Mott N.F. - J.Non-cryst.Sol., 1968, 1 (1), 1-17.
3. Weyl W.A. Coloured Glasses. Sheffield, 1951, 154-167.
4. Fowler W.B. Physics of Color Centers. N.-Y., 1968, 54-181.
5. Карапетян Г.О., Юдин Д.М. - ФТТ, 1961, 3(9), 2827-2834.
6. Kordeš E., Nieder R. - Glastechn.Berichte, 1968, 41 (2), 41-47.
7. Vishay A. - J.Non-cryst.Sol., 1970, 3 (1), 54-114.
8. Карапетян Г.О. - Изв. АН СССР, сер.физ., 1961, 25(4), 539-541.
9. См. настоящий сборник, стр. 114.
10. Колядин А.И. - Опт.и спектроск., 1956, 1(7), 907-916.
11. Vamford C.R. - Phys.Chem.Glas., 1962, 3 (6), 189-202.
12. Paul A. - Phys.Chem.Glas., 1970, 11 (5), 159-167.
13. Duffy J.A., Macdonald W.J. - Phys.Chem.Glas., 1970, 11 (1), 1-5.
14. Bartholomeo R.F., Rischer R.E. - J.Amer.Cer.Soc., 1970, 53 (3), 130-133.
15. Bates T. - Modern Aspects of the Vitreous State. Ed. by J.D.Mackenzie, 1962, 2, 195.
16. Foster L.S., Ballhausen C.J. - Acta chem.scand., 1962, 16 (6), 1385-1392.
17. Kato M. et al. - Chem.Rev., 1964, 64 (2), 99-128.
18. См. настоящий сборник, стр. 20.
19. Ginther R.J., Kirk R.D. - J.Non-cryst.Sol., 1971, 6 (2), 89-100.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  с  $\text{CuO}$  ПРИ НАГРЕВАНИИ

Настоящее исследование является продолжением работы, в которой изучалось взаимодействие однозамещенного фосфата аммония с окисью меди [1]. В основу методики положено комплексное применение дифференциального термического анализа с одновременной записью изменений электропроводности, определением потерь при прокаливании и последующим качественным рентгенографическим и ИКС анализом полученных продуктов.

Известно, что окись меди при нагревании в присутствии восстановителя легко восстанавливается до закиси меди. Поскольку процесс термического разложения однозамещенного фосфата аммония и количество выделяемого при этом аммиака [2] значительно отличаются от соответствующей реакции двузамещенного фосфата аммония [3], следует ожидать, что процесс их взаимодействия с окисью меди и продукты реакции также будут различными. В частности, двузамещенный фосфат аммония является более сильным восстановителем, чем однозамещенный, поэтому в продуктах его реакции с окисью меди возможно присутствие соединений одновалентной меди. На это в настоящей работе обращалось особое внимание.

В качестве исходных материалов при составлении шихт использовались двузамещенный фосфат аммония и окись меди марки ч.д.а. Шихты готовились в расчете на  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$ , меняя соотношения через каждые 10 мол. %.

Термический анализ проводился на приборе ФПК-55 по методике [4] с одновременной записью изменения электропроводности по методике [5].

Потеря веса при температурах 190, 400, 500, 700 и 850°C определялась прокаливанием и периодическим взвешиванием измельченных в агатовой ступке проб, рассчитанных таким образом, чтобы их вес после улетучивания  $\text{NH}_3$  и воды был примерно 5 г.

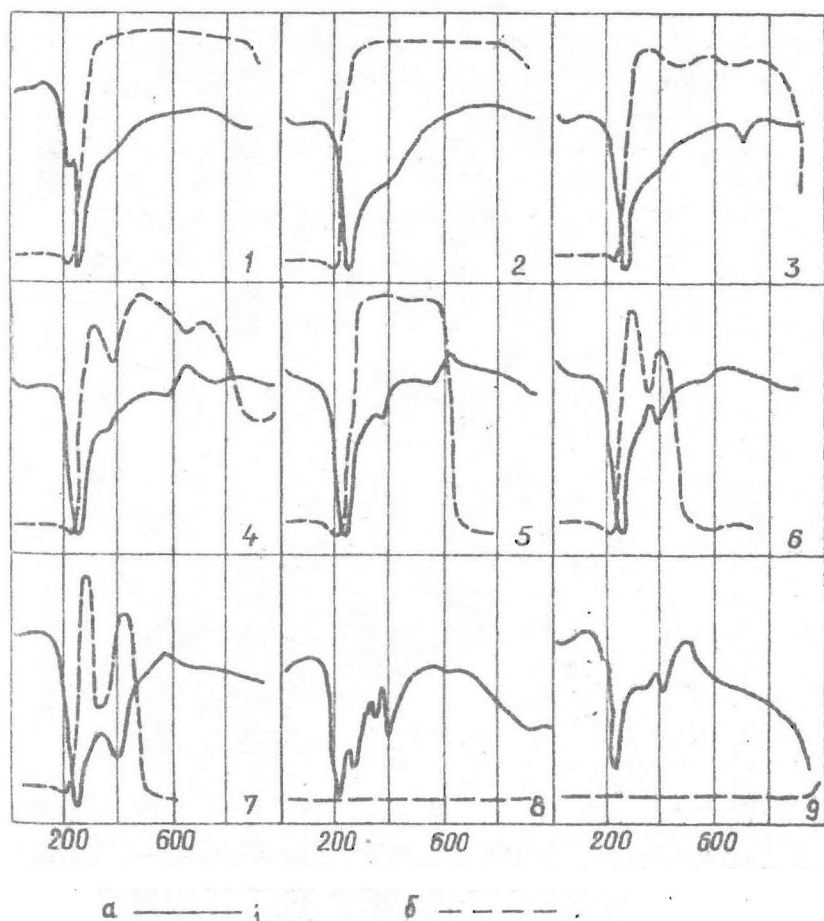
Качественный рентгенографический анализ фазового состава продуктов, полученных в результате прокаливания, после их измельчения проводился на дифрактометре УРС-50 ИМ при использовании  $\text{FeK}_\alpha$  излучения. Идентификация кристаллических фаз осуществлялась сравнением экспериментальных данных с литературными [6,7,8].

ИК спектры поглощения снимались на спектрометре UR-20. Пробы приготавливались в виде суспензии в вазелиновом масле. Наличие анионов фосфатов определялось по характерным для них частотам поглощения в соответствии с данными [9,10], а  $\text{Cu}_2\text{O}$  - по [11].

Результаты ДТА и изменения электропроводности образцов показаны на рис. 1, результаты определения потери веса при прокаливании - на рис. 2; данные рентгенографического анализа фазового состава продуктов при взаимодействии  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  с  $\text{CuO}$  приведены в таблице 1, результаты ИКС анализа прокаленных образцов - в таблицах 2а и 2б. Термическое разложение двузамещенного фосфата аммония рассмотрено в работе [3].

### Результаты и их обсуждение

Ярко выраженный эндотермический эффект при температуре 230-240°C на кривых ДТА, одинаковый у всех образцов, и резкое повышение электропроводности (рис. 1, кривые 1а - 9а и 1б - 7б) свидетельствуют о появлении жидкой фазы. Температурный интервал, в котором сохраняется жидкая фаза, и величина эндотермического эффекта уменьшаются с уменьшением содержания фосфата аммония в смеси, поэтому можно сделать заключение, что жидкая фаза образовалась в результате плав-



Р и с. 1. ДТА и изменения электропроводности образцов, содержание  $\text{SiO}_2$  (мол.%) в которых составляет 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80, 9-90.

ления двузамещенного фосфата аммония. Кроме вышеуказанного эффекта, на кривой ДТА образца с 10 мол.%  $\text{SiO}_2$  наблюдается



небольшой эндотермический эффект при  $214^{\circ}\text{C}$ . Этот эффект, по-видимому, связан с улетучиванием одной молекулы аммиака, так как соответствующий эффект наблюдается при термическом разложении чистого двузамещенного фосфата аммония [3]. В образцах, которые содержат больше 10 мол.%  $\text{CuO}$ , этот эффект не наблюдается, возможно, вследствие уменьшения относительного количества фосфата аммония в смеси.

Потеря веса при  $190^{\circ}\text{C}$  у образцов с 60 и более мол.%  $\text{CuO}$  соответствует расчетной. По результатам рентгенографического анализа видно, что образцы с 40 – 90 мол.%  $\text{CuO}$  содержат пирофосфат меди  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и закись меди, образцы с 60 и 70 мол.%  $\text{CuO}$ , кроме того, еще  $6\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а образцы с 70 – 90 мол.%  $\text{CuO}$  – также свободную окись меди (табл. I).

При дальнейшем нагревании в образцах с 50 – 90 мол.%  $\text{CuO}$  при температуре  $330 - 340^{\circ}\text{C}$  появляется экзотермический эффект (рис. I, 5а – 9а).

В результате прокаливании до постоянного веса при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  потеря веса превышает расчетную на 13,8% (образцы с более высоким содержанием  $\text{CuO}$ ) до 41,5% (образец с 30 мол.%  $\text{CuO}$ ). Рентгенографический анализ этих образцов показывает, что наряду с обнаруженными в прокаленных при  $190^{\circ}$  образцах соединениями – пирофосфатом, закисью и окисью меди в образцах с 40 – 70 мол.%  $\text{CuO}$  образуется метафосфат меди  $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$  (табл. I).

При нагревании выше  $400^{\circ}\text{C}$  на кривых ДТА ярко выраженных эффектов не наблюдается.

Потеря веса при прокаливании при температурах 500, 700 и  $850^{\circ}\text{C}$  увеличивается, по сравнению с достигнутой при температуре  $400^{\circ}\text{C}$ , у образцов с 10 – 40 мол.%  $\text{CuO}$ .

Вес образцов с более высоким содержанием  $\text{CuO}$  при этом практически не меняется. Можно предполагать, что уменьшение веса у образцов, которые содержат до 50 мол.%  $\text{CuO}$ , связано с улетучиванием свободной  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

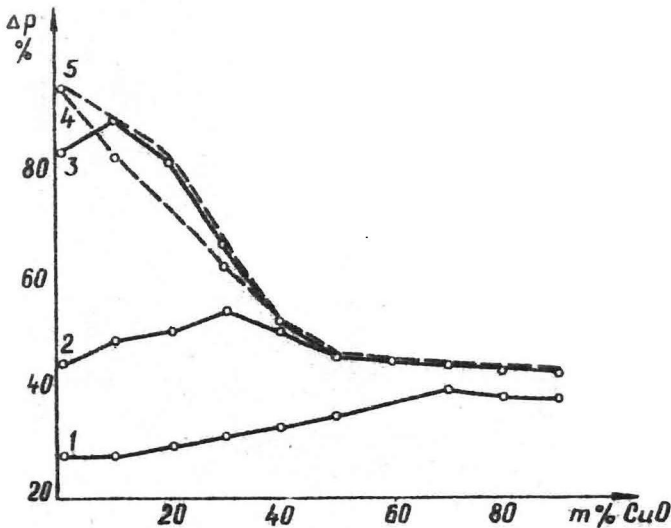
Т а б л и ц а I

Данные рентгенографического анализа фазового состава продуктов взаимодействия  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  с  $\text{CuO}$  при их нагревании

Расчетный состав, мол. %		Температура прокаливании, °C	
$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CuO}$	190	400
90	10	Рентгеноаморфный продукт	Рентгенсаморфный продукт
80	20	То же	То же
70	30	То же	То же
60	40	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ $\text{Cu}_2\text{O}$
50	50	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ $\text{Cu}_2\text{O}$
40	60	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Cu}_2\text{O}$ $6\text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ $\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{CuO}$
30	70	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Cu}_2\text{O}$ $6\text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{CuO}$	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ $\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{CuO}$
20	80	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{CuO}$	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Cu}_2\text{O}$ $\text{CuO}$
10	90	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Cu}_2\text{O}$ $\text{CuO}$	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Cu}_2\text{O}$ $\text{CuO}$

Продолжение таблицы I

Расчетный состав, мол. %		Температура прокаливания, °C		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CuO	500	700	850
90	10	Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O	Рентгеноаморфный продукт	Рентгеноаморфный продукт
80	20	Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O	Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O	То же
70	30	Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O	Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O	То же
60	40	Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O	Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O	Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O
50	50	Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O	Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O	Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
40	60	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O, CuO	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
30	70	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> CuO	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CuO	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
20	80	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> CuO	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CuO	Нерасшифрованное соединение
10	90	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> CuO	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> CuO	CuO



Р и с. 2. Потеря веса при прокаливании в зависимости от содержания  $\text{CuO}$  в образцах.

1 - при  $T = 190^\circ\text{C}$ ; 2 - при  $T = 400^\circ\text{C}$ ; 3 - при  $T = 500^\circ\text{C}$ ;  
4 - при  $T = 700^\circ\text{C}$ ; 5 - при  $T = 850^\circ\text{C}$ .

Рентгенографическим анализом продуктов, прокаленных при  $500^\circ\text{C}$  до постоянного веса, определено, что во всех образцах присутствуют кристаллические соединения. В образцах с 10 - 50 мол.%  $\text{CuO}$  имеется закись меди и метафосфат меди  $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ , состав образца с 60 мол.%  $\text{CuO}$  мало изменился по сравнению с этим же образцом, прокаленным при  $400^\circ$  (не обнаружена окись меди), а в образцах с 70 - 90 мол.%  $\text{CuO}$  остались только окись меди и пирофосфат меди (табл. 2а).

Т а б л и ц а 2а

Частоты поглощения прокаленных при 700°C образцов  
с  $\text{CuO}$ ,  $\text{см}^{-1}$

Содержание $\text{CuO}$ , мол.%			Отнесение частот
60	70	90	
I380 - I280 II60 - IO40 IO00 - 960	I385 - I260 IO80 - IO60 IO00 - 950	I380 - I230 IIIO - IO60 980 - 970	Двухзамещенный ортофосфат
IO60 - IO40	IO80 - IO60	IIIO - IO60	Ортофосфат
I380 - I280 I230 - II00 II40 - 960			Кислые пиро- фосфаты
585 - 500	620 - 500	580 - 500	Закись меди

В прокаленных при 700°C образцах, которые содержат 20 - 60 и 90 мол.%  $\text{CuO}$ , судя по данным рентгенографического анализа, не произошло изменений состава кристаллических фаз. В образцах с 70 и 80 мол.%  $\text{CuO}$  наряду с образовавшимся при более низких температурах пирофосфатом меди и закисью меди обнаружено присутствие ортофосфата меди  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ .

ИКС анализом прокаленных при 700°C образцов с 60 - 90 мол.%  $\text{CuO}$  (из образцов с меньшим содержанием  $\text{CuO}$  не удалось получить суспензию, так как образовалась только липкая масса) установлено, что в них присутствуют двухзамещенный и нейтральный ортофосфаты и закись меди, а в образце с 60 мол.%  $\text{CuO}$  преобладают кислые пирофосфаты и закись меди (табл.2а).

Рентгенографический анализ образцов, прокаленных при 850°C (табл. I), показывает, что прокаливание при этой

Частоты поглощения прокаленных при 850°C образцов с  $\text{CuO}$ ,  $\text{см}^{-1}$ 

Содержание $\text{CuO}$ , мол.%						Отнесение частот
40	50	60	70	80	90	
I380-1280	I380-1280	I390-1280				Кислые пирофосфаты
II50- 970	II40- 980	I210- 970				
I290-1280	I290-1250	II80-II70				Линейные метафосфаты
II00-1050	II80-II70	II00-1090				
730- 725	I010- 990	735- 730				Трифосфаты
	730- 725					
II50-II20	I280-1240	I210-II70				Трифосфаты
I050- 970	II40-II20	II50- 970				
	I060- 980					Тетраметафосфаты
I310-1280	II40-II10					
II50-II20	730- 725					
730- 725						
II50-II20	II40-II00	II60-I060	I080-I075	II20-I020	II60-I050	Пирофосфат
I020- 970	I040- 980	980- 970	980- 960	I000- 970	I040- 980	
730- 725	730- 725	735- 730	745- 725	950- 920	950- 910	Ортофосфат
				II20- 970	II40- 980	
585-500	585- 500	620- 500	625- 520	620- 495	610- 475	Закись меди

температуре заметно сузило область существования кристаллических соединений по сравнению с прокаливанием при 500 и 700°C. Образцы с 10 - 30 мол.%  $\text{CuO}$  рентгеноаморфны. Состав образца с 40 мол.%  $\text{CuO}$  не изменился по сравнению с составом этого же образца после прокаливании при 500 и 700°C. В образцах с 50 - 70 мол.%  $\text{CuO}$  в отличие от образцов, прокаленных при более низких температурах, не удалось обнаружить присутствие свободных окислов меди. В образце с 90 мол.%  $\text{CuO}$  имеется окись меди. Кроме того, во всех образцах имеются кристаллические соединения, идентифицировать которые пока не удалось, а дифрактограмму образца с 80 мол.%  $\text{CuO}$  не удалось расшифровать вообще.

Как показывает ИКС анализ этих же образцов (табл. 26), трифосфаты, тетраметафосфаты, линейные метафосфаты, кислые и нейтральные пирофосфаты, а также кислые ортофосфаты содержатся в образцах с 40 - 70 мол.%  $\text{CuO}$ . В образцах с 80 и 90 мол.%  $\text{CuO}$  преобладает нейтральный ортофосфат; обнаружено также поглощение, характерное для кислых ортофосфатов и нейтрального пирофосфата. Кроме того, во всех образцах обнаружено поглощение, характерное для  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

## Выводы

Прокаливание смесей  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $\text{CuO}$  при 190°C обуславливает образование пирофосфата меди  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в образцах с 40 - 90 мол.%  $\text{CuO}$ . При дальнейшем нагревании состав образцов зависит от количества окиси меди в смеси - при значительном избытке (не менее 70 мол.%) последней пирофосфат меди при температуре 700°C частично переходит в ортофосфат меди. В образце с 60 мол.%  $\text{CuO}$ , начиная с 400°C, существуют одновременно пирофосфат меди и метафосфат меди  $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ . В образцах с 10 - 50 мол.%  $\text{CuO}$  при температуре 500°C пирофосфат переходит в метафосфат меди.

В процессе нагревания происходит восстановление окиси меди до закиси, которая обнаружена в образцах с 40 - 90 мол.%  $\text{CuO}$ , прокаленных при 190 и 400<sup>0</sup>, в образцах с 10 - 60 мол.%  $\text{CuO}$ , прокаленных при 500<sup>0</sup>, в образцах с 20 - 90 мол.%  $\text{CuO}$ , прокаленных при 700<sup>0</sup>, и в образцах с 40 - 90 мол.%  $\text{CuO}$ , прокаленных при 850<sup>0</sup>С.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Миллере И.В., Крастиня Л. (в печати).
2. Домбровская В.К., Констант З.А., Миллер Т.Н., Вайвад А.Я. - В сб. Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, "Зинатне", 1969, 101.
3. Набиев М.Н., Саибова М.Т., Борухов И.А., Паршиев И.А. - Ж.неорг.химии, 1969, 14, 2950.
4. Миллер Т.Н., Берзинь Р.Я., Вайвад А.Я. - В сб. Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, "Зинатне", 1969, 75.
5. Берг Л.Г. Введение в термографию. М., Изд-во АН СССР, 1961, 150.
6. Ball M.C. - J.Chem.Soc. (A), 1968, 1113.
7. Étienne J.J., Boullé A. - Bull.Soc.Chim.France, 1969, 1534.
8. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.
9. Corbridge D.E., Lowe E.J. - J.Chem.Soc., 1954, 493.
0. Corbridge D.E., Lowe E.J. - J.Chem.Soc., 1954, 4555.
1. Fickelscher H., Zerkale W. - Naturwissenschaften, 1961, 48, 24.



## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА МЕДНОФOSФАТНЫХ СТЕКОЛ

Известно, что поддержание окислительной или восстановительной среды во время синтеза позволяет получать стекла и керамические материалы с близким химическим составом, но различными свойствами. Особенно большой интерес представляет влияние среды синтеза на свойства материалов, в состав которых входят соединения переходных или легко восстанавливаемых элементов, какими, в частности, являются медь и фосфор.

Настоящая работа посвящается вопросам изучения влияния условий синтеза на некоторые свойства меднофосфатных стекол,

Согласно литературным данным, соединения меди легко восстанавливаются различными восстановителями. Кроме того, установлено, что соединения двухвалентной меди при нагревании на воздухе в температурном интервале от 800 до 1032°C постепенно переходят в соответствующие соединения одновалентной меди [1-4]. Важным фактором при работе с соединениями меди является выбор восстановителя. При синтезе фосфатных стекол восстановительная среда обеспечивается несколькими способами, например, вводом органического восстановителя в состав шихты [5] или медной фольги в расплавленное стекло [6] и использованием фосфатов аммония в качестве исходного материала [7]. В некоторых случаях медьсодержащие стекла, в том числе фосфатные, подвергаются специальной термической обработке в присутствии газообразного восстановителя, преимущественно водорода [8-10]. Необходимо отметить, что в работах [6,8-10] обсуждается восстановление, прове-

денное в целях придания материалу требуемой электропроводности, и только в работе [7] отражены результаты систематического исследования физико-химических свойств стекол.

### Методика работы

Использование фосфатов аммония для создания восстановительной среды, на наш взгляд, имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами. Реакции, которые происходят при нагревании одно- и двухзамещенных фосфатов аммония, изучены сравнительно хорошо [11,12]. Доказано, что нагревание окиси меди совместно с двухзамещенным фосфатом аммония вызывает восстановление ее до закиси меди [13]. Выделение аммиака заканчивается при температуре около  $900^{\circ}\text{C}$  [12], поэтому, с одной стороны, поддерживается восстановительная среда в той температурной области, где стабильными являются соединения двухвалентной меди, а, с другой стороны, избыток аммиака улетучивается при дальнейшем нагревании и существенно влиять на свойства готового стекла не может. По вышеизложенным соображениям нами для создания восстановительной среды использовался двухзамещенный фосфат аммония.

Применение фосфорной кислоты для ввода  $\text{P}_2\text{O}_5$  в состав стекла, если варка его осуществляется на воздухе, обеспечивает окислительные условия синтеза. Поэтому все стекла варились в двух вариантах — с применением

- а) двухзамещенного фосфата аммония,
- б) 85%-ной ортофосфорной кислоты для ввода необходимого количества  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Кроме того, в качестве исходных материалов использовались гидрат окиси алюминия, карбонат кальция и окись меди — все марки ч.д.а.

Расчетный состав образцов стекла (в мол.%) следующий:  $\text{P}_2\text{O}_5$ -55,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 5,  $\text{CaO} + \text{CuO}$  - 40. Образцы синтезировались в неглазурованных фарфоровых тиглях, закрытых платиновой крышкой, в печи с карборундовыми нагревательными эле-

ментами. Расчетное количество стекла на одну варку - 200 г. Температура печного пространства контролировалась хромель-алюмелевой термопарой; режим варки регулировался по силе тока в нагревательных элементах. Во время синтеза периодически (через полчаса, в случае необходимости более часто) производилось перемешивание стекломассы и отбор проб кварцевой трубкой. Готовые образцы выливались на предварительно нагретую стальную пластину, затем немедленно помещались в предварительно нагретую муфельную печь на отжиг с выдержкой в течение одного часа при температуре  $450^{\circ}\text{C}$  и с остыванием в печи без контроля изменения температуры.

Образцы стекол подвергались следующим испытаниям.

На приборе ФПК-55 по методике [14] с одновременной записью изменения электропроводимости по методике [15] проводился термический анализ пробы стекла, измельченной до прохождения через сито № 0085.

Методом гидростатического взвешивания на аналитических весах определялась плотность стекла. Для этого использовались 6-8 проб весом 0,8-1,8 г, взятых с одного образца стекла. Результаты определения, которые были более чем на 0,5% ниже средних величин, в расчет не принимались, так как свидетельствовали о наличии в пробе газовых включений.

Была проведена термическая обработка образцов стекла с определением изменения их веса и последующим качественным рентгенографическим анализом фазового состава полученных продуктов. Для этого проба измельченного стекла весом 2 г, помещенная в фарфоровую лодочку, выдерживалась в течение 6 часов в муфельной печи при температуре  $650^{\circ}\text{C}$ , затем быстро охлаждалась и после взвешивания и измельчения подвергалась рентгенографическому анализу на дифрактометре УРС-50-100 при использовании  $\text{FeK}_{\alpha}$ -излучения. Идентификация кристаллических фаз осуществлялась путем сравнения результатов эксперимента с литературными данными [4, 16-18].

## Результаты и их обсуждение

Синтез стекла. В окислительных условиях стеклообразование происходило по обычной схеме: с повышением температуры наступило плавление наиболее легкоплавкой компоненты, затем в образовавшейся жидкой фазе растворялись тугоплавкие компоненты; после этого происходило осветление стекломассы. Весь процесс заканчивался через 4–5 часов при максимальной температуре в печи не более 1150–1250°C. Температура варки снижалась по мере увеличения содержания  $\text{CuO}$  в стекле. Во время синтеза изменений окраски стекломассы не наблюдалось.

Образовавшаяся в результате плавления шихты в восстановительной среде прозрачная стекломасса с содержанием до 10 мол. %  $\text{CuO}$  имела слабый желтоватый оттенок, характерный для одновалентной меди [19]. При дальнейшем повышении температуры в печи до 950–1000°C появлялось интенсивное глушение и образцы с содержанием 1 и 2,5 мол. %  $\text{CuO}$  окрашивались в темно-серый цвет (в тонком слое с янтарным оттенком), а образцы с 5–10 мол. %  $\text{CuO}$  – в темно-красный цвет. Осветление этих образцов происходило со значительными трудностями, так как глушение в образцах с содержанием  $\text{CuO}$  до 1 мол. % исчезало при температуре около 1280–1320°C, а в образцах с 5–10 мол. %  $\text{CuO}$  – при температуре около 1130–1150°C. Даже при повышении температуры до 1280–1320°C и удлинении времени синтеза до 8–9 часов легкая сероватая опалесценция сохранялась в образцах с содержанием  $\text{CuO}$  до 5 мол. %. В образцах с более высоким содержанием  $\text{CuO}$  это незаметно вследствие интенсивной зеленой окраски.

Исследование непрозрачных промежуточных продуктов показало их полную рентгеноаморфность. Микроскопическими исследованиями установлено, что причиной глушения являются газопные включения размером 5–15 мк.

Можно предположить, что появление красного оттенка в ряде образцов стекла, аналогично как в силикатных стеклах-медных рубинах (напр., [20, 21]), обусловлено наличием в

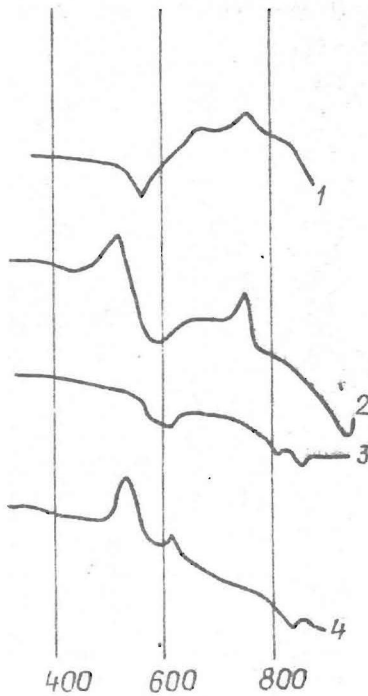
них меди в элементарном или одновалентном состоянии в виде включений коллоидных частиц. При повышении температуры эти частицы реагируют с фосфатным расплавом, который по сравнению с силикатным расплавом является более агрессивным материалом, и окраска исчезает.

Объяснить появление черной окраски в образцах стекла на основании имеющихся литературных и экспериментальных данных пока трудно. Возможно, что в этом случае имеет место образование карбамида в результате взаимодействия выделяющихся из компонентов шихты  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  при температуре красного каления. Присутствие окиси меди оказывает каталитическое действие на эту реакцию. Углерод, который высвобождается в результате неполного сгорания карбамида, придает стеклу темную окраску, подобно тому, как это происходит при производстве силикатного стекла сульфатным способом в случае нарушения правильной дозировки восстановителя.

### Свойства стекол

Результаты термического анализа (рис. I) свидетельствуют о зависимости свойств стекол от условий синтеза.

Образцы стекла, синтезированные в окислительных условиях эндотермический эффект, связанный с размягчением стекла, в большинстве случаев имеют при более низкой температуре, чем экзотермические эффекты, свидетельствующие о выделении кристаллических фаз. У образцов, синтезированных в восстановительной среде, экзотермический эффект наблюдается при температуре, которая на  $50-100^\circ\text{C}$  ниже температуры, при которой появляется эндотермический эффект. Учитывая тот факт, что в фосфатных стеклах, синтезированных в восстановительных условиях, обнаружено наличие свободного фосфора [7,22], указанный экзотермический эффект можно связать с окислением последнего, так как интенсивная кристаллизация стекла должна начинаться только вблизи его температуры размягчения.



Р и с. 1. Характерные кривые ДТА стекол.

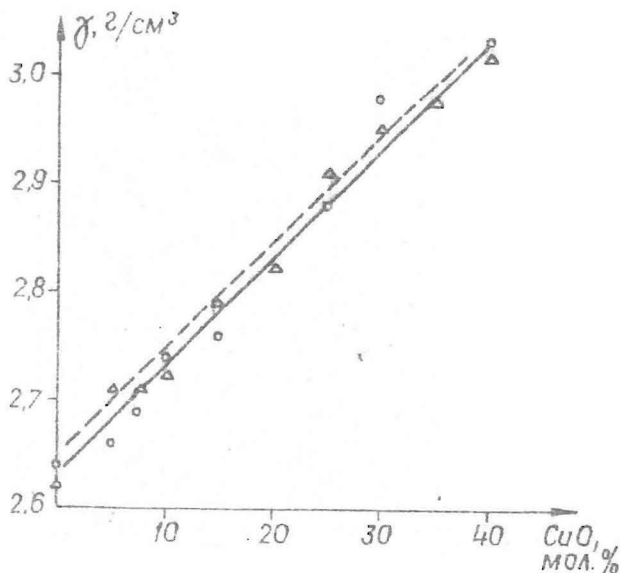
1,2 - образец стекла с 5 мол.%  $\text{CuO}$ ; 3,4 - образец стекла с 20 мол.%  $\text{CuO}$ ;  
1,3 - среда окислительная;  
2,4 - среда восстановительная.

По результатам определения плотности стекол (рис. 2) видно, что этот показатель возрастает линейно с повышением содержания меди в стекле. Плотность образцов, синтезированных в восстановительных условиях, выше плотности соответствующих образцов, синтезированных в окислительных условиях. Сравнение увеличения плотности с расчетным увеличением, обусловленным исключительно заменой атомов кальция более тяжелыми атомами меди (см. таблицу I), показывает, что даже у образцов стекла, синтезированных в окислительных условиях, увеличение плотности в 1,2-1,6 раза превышает расчетную величину, а у образцов, полученных в восстановительных условиях, это превышение составляет 1,7-2,0 раза.

Такое расхождение между результатами эксперимента и расчета можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, возможно, что замена ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Cu}^{2+}$  вызывает уплот-

Таблица I

Содержание SiO, мол.%	Увеличение плотности отно- сительно образца без Si, %			Соотношение эксперимен- тальных результатов к расчетным данным	
	расчетные	окислительная среда	восстанови- тельная среда	окислительная среда	восстанови- тельная среда
5	1,12	0,66	3,16	0,6	2,6
7,5	1,68	2,07	3,09	1,2	1,8
10	2,23	3,70	3,84	1,6	1,7
15	3,36	4,92	6,57	1,5	2,0
20	4,45	—	7,64	—	1,7
25	5,56	9,10	10,76	1,6	1,9
30	6,68	10,91	12,48	1,6	1,9
35	7,78	—	14,02	—	1,8
40	7,95	15,99	15,86	2,0	2,0



Р и с. 2. Изменение плотности стекол в зависимости от содержания.

----- Δ восстановительные условия;  
 ———— ○ окислительные условия.

нение структуры стекла, обусловленное различием их ионных радиусов. Во-вторых, можно предположить, что каркас стекла, построенный из тетраэдров  $PO_4$ , в общем не меняется, но вместо ионов  $Ca^{2+}$ , расположенных в его пустотах, становится по два иона  $Cu^+$ . Наличие ионов  $Cu^+$  в образцах стекла, синтезированных при температуре 1100–1200°C, вполне согласуется с литературными данными [1–4]. В-третьих, известно, что фосфаты кальция способны удерживать влагу в виде групп OH при весьма высоких температурах (до 1500°C). Фосфаты меди этой способностью не обладают, поэтому замена кальция медью обуславливает уменьшение количества групп OH в стекле и соответствующее уплотнение его структуры.



Содержание $\text{CuO}$ , мол. %	Синтез в окисл. условиях	Синтез в восстановит. усл.
0	$\beta \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	Нет максимумов
0,1	$\beta \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	$\beta \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$
1	$\beta \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	$\beta \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$
2,5	$\beta \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	$\beta \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$
5	$\beta \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	$\beta \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$
10	$\beta \text{Ca}(\text{PO}_3)_2, \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\beta \text{Ca}(\text{PO}_3)_2, \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$
20	$\beta \text{Ca}(\text{PO}_3)_2, \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$
30	$\beta \text{Ca}(\text{PO}_3)_2, \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\beta \text{Ca}(\text{PO}_3)_2, \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$
40	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{Cu}(\text{PO}_3)_2$

Было замечено, что в восстановительных условиях, синтезированные образцы стекла, имеющие зеленую окраску различной интенсивности, после термической обработки приобрели голубую окраску. Исключение составил образец с 0,1 мол. %  $\text{CuO}$ , который при этом стал темно-серым.

Изменение веса, вызванное термической обработкой, имеет стекла, которые синтезированы в восстановительных условиях и содержат не менее 10 мол. %  $\text{CuO}$ . Если считать, что наблюдаемое увеличение веса на 0,3–0,7 вес. % связано с присоединением кислорода в процессе перехода одновалентных ионов меди в двухвалентное состояние, можно условно подсчитать отношение  $\frac{\text{CuO}}{\text{Cu}_2\text{O}}$  в исследуемом образце. Например, у образца с 10 мол. %  $\text{CuO}$  это соотношение составляет 0,84.

Результаты рентгенографического фазового анализа (табл. 2) показывают, что кристаллические соединения кальция представлены в виде метафосфатов, независимо от концентрации. Соединения меди же в большинстве случаев являются пирофосфатами. Исключение составляют образцы с 40 мол.%  $\text{CuO}$ , в которых установлено также наличие ортофосфата и метафосфата меди. Необходимо отметить, что некоторые дифракционные максимумы пока остались нерасшифрованными.

### В ы в о д ы

Сравнение аналогичных по расчетному составу меднофосфатных стекол, синтезированных в восстановительных и окислительных условиях, показало следующее:

1. Синтез стекол в восстановительных условиях требует в среднем на 30-40% больше времени и на 70-100°C выше температуры, чем в окислительных условиях.

2. Несмотря на то, что фазовый состав закристаллизованных продуктов, определяемый рентгенографическим анализом, не отличается, процесс кристаллизации в них происходит по-разному.

3. В стеклах, синтезированных в восстановительных условиях, присутствуют соединения, которые способны при температуре 500-600°C окисляться за счет присоединения кислорода воздуха.

4. Плотность стекол при постепенной замене кальция медью повышается линейно, однако повышение это в 1,2-2,0 раза больше расчетного, что свидетельствует либо о наличии в стекле ионов меди в одновалентном состоянии, либо об уплотнении структуры стекла.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Gadalla A.M.M., Ford W.F., White J. - Trans.Brit.Ceram. Soc., 1963, 62, 45.
2. Gadalla A.M.M., White J. - Trans.Brit.Ceram.Soc., 1964, 63, 39.
3. Gadalla A.M.M., White J. - Trans.Brit.Ceram.Soc., 1966, 65, 181.
4. Ball M.C. - J.Chem.Soc., 1968, A, 1113.
5. Patent U.S. 3,342,572 (Cl 65-22).
6. Drake C.F., Scanlan J.F. - Phys.stat.sol., 1969, 32, 193.
7. Кутукова Е.С. Автореферат на соискание ученой степени канд.техн.наук. Московский ордена Ленина Химико-технологический институт им. Д.И.Менделеева. М., 1970.
8. Асланова М.С., Яковлева М.А. - ДАН СССР, 1964, 159, 186.
9. Patent France 1,423,411 (Cl. CO3c, H 01b).
10. Patent France 1,442,824 (Cl. CO3c, H 01b).
11. Домбровская В.К., Констант З.А., Миллер Т.Н., Вайвад А.Я. В кн.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, "Зинатне", 1969, 101.
12. Нафиев М.Н., Саидова М.Т., Борухов И.А., Паршиев И.А. - Ж.неорг.химии, 1969, 14, 2950.
13. Брант И.В., Крастиня Г.Л., Миллере И.В. - В кн.: Окисные стекла, их свойства и применение (в печати).
14. Миллер Т.Н., Берзинь Р.Я., Вайвад А.Я. - В кн.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, "Зинатне", 1969, 75.
15. Берг А.Г. Введение в термографию. М., Изд-во АН СССР, 1961, 150.
16. Étienne J.J., Boullé A. - Bull.Soc.Chim.Fr., 1969, 1534.
17. Миркин И.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.
18. Powder Diffraction File 1969, ASTM, Publ. PD1S, F.Nr.13-266.
19. Ram A., Frasad S.N. - Cent.Glass.Ceram.Res.Inst.Bull., 1969, 13, 85.
20. Schleifer P., Jarzmik B. - Szklo Ceram, 1967, 18, 431.
21. Ram A., Prasad S.N., Srivastava K.P. - Sprechsaal Keram., Glas, Email, Silikate, 1969, 102, 315.
22. Naruse A., Abe I. - Iogyo Kyokai Shi, 1965, 73, 253.  
CA 67, 67265s.

А.Р.Лусис, Я.Я.Пиннис, Я.К.Клявинь,  
Т.В.Замоздик

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЕВ МЕДНОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

### В в е д е н и е

Несколько лет назад было найдено, что меднофосфатные стекла (МФС) обладают эффектом переключения проводимости с памятью под воздействием электрического поля [1]. При определенном пороговом напряжении стекло за время порядка  $10^{-9}$  сек переходит с непроводящего состояния в проводящее. Возврат МФС в исходное состояние проводимости осуществляется импульсом тока. Эффект переключения с памятью наблюдается и в других медьсодержащих оксидных стеклах [2-4].

Несмотря на то, что переключение проводимости в стеклообразных полупроводниках было открыто давно [5], до сих пор еще нет единых взглядов на механизм и физические причины, вызывающие это явление. В первую очередь это связано с тем, что еще недостаточно изучены электрофизические свойства стеклообразных полупроводников, в том числе и МФС.

Исследуя электрофизические свойства стеклообразных полупроводников, необходимо сосредоточить внимание на тех, которые позволяют установить физические причины явления переключения проводимости с памятью. В работах [6,7] было указано на некоторые физические причины этого явления, а в работах [8,9] были приведены данные о некоторых электр-

ческих и оптических свойствах монокристаллических МФС, указывающих на природу проводимости и фазовую неоднородность этих стекол. Как известно, эффект памяти в стеклообразных полупроводниках связан с фазовой неоднородностью [10].

Переключение проводимости в медьсодержащих оксидных стеклах в основном исследовано в образцах, приготовленных из капельки монокристаллического стекла в виде бусинки [1-4]. Однако для современной электронной техники больший интерес представляют тонкие слои стеклообразных полупроводников, в частности, применение тонких слоев МФС в микроэлектронике в качестве управляемых сред в постоянных запоминающих устройствах с электрической перезаписью. Исследование тонких слоев стекол дополняет возможности изучения электрофизических свойств монокристаллических стекол.

В настоящей работе приведены результаты исследования электрофизических свойств тонких слоев МФС, полученных термическим испарением стекла в вакууме, в том числе результаты исследования влияния на эти свойства способа и условий получения тонких слоев. В первую очередь необходимо изучить и освоить методику получения тонких слоев МФС, нанесенных путем испарения монокристаллического стекла и обладающих эффектом переключения проводимости с памятью. Основная трудность здесь связана с получением тонких слоев стекла, близких по составу и свойствам к исходному монокристаллическому стеклу. Решение этой задачи усложняет то обстоятельство, что в настоящее время неизвестно, как происходит аморфизация (стеклование) в тонких слоях, конденсированных из паров, которые получены термическим испарением многокомпонентного стекла в вакууме. Освоение методики получения тонких слоев стекол термическим испарением их в вакууме является сложной, но очень важной проблемой, так как метод термического испарения удобен и весьма прост в практическом применении.

## М е т о д и к а

Для исследования электрических свойств тонких слоев МФС на одной подложке были созданы матрицы из 6 или 9 тонко-слоистых элементов конденсаторного типа металл-МФС-металл, полученные термическим испарением. Толщины тонких слоев МФС менялись от 1 до 5 мкм. В качестве электродов использовалась медь. Площадь электродов 1 или 3 мм<sup>2</sup>.

Тонкие слои МФС были получены тремя способами: термическим испарением из молибденовой (Мо) лодочки и из корундового тигля и импульсным электронно-лучевым испарением, где тиглем служит само стекло (автотигель). Первые два способа относятся к медленнонепрерывным методам получения тонких слоев, а третий способ - к импульсно-дискретным методам.

Медленнонепрерывное напыление тонких слоев МФС проводилось на промышленной установке УВН-2, а импульсно-дискретное напыление осуществлялось на нестандартной лабораторной установке на основе электронной пушки мощностью один киловатт и с модулируемой фокусировкой электронного луча. При непрерывном, медленном испарении происходит частичная сегрегация состава в силу того, что МФС содержат молекулы с сильно различными парциальными температурами кипения, а также разными парциальными давлениями паров. Поэтому желательно было выбрать температуру испарителя гораздо выше, чем температура кипения стекла, чтобы полное испарение стекла произошло за короткий срок по возможности с меньшей сегрегацией. Перспективными, очевидно, являются методы импульсно-дискретного испарения, так как в этом случае ожидается лучшее воспроизведение состава исходного стекла в полученной пленке. На пути молекулярного пучка, идущего от испарителя, ставилась подложка из стекла от фотопластинок, на которую конденсировался тонкий слой МФС. Температура подложки устанавливалась в пределах от 150 до 400°C и поддерживалась с точностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Воспроизводимость состава и

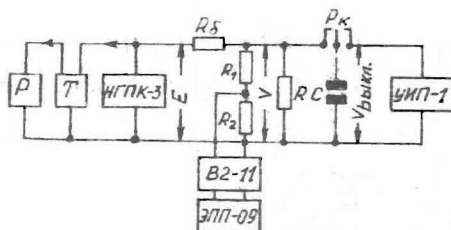
свойств исходного монолитного стекла в полученном тонком слое МФС контролировалась сравнением оптических спектров поглощения.

Зависимость проводимости тонких слоев МФС от температуры и электрического поля исследовалось на нестандартной лабораторной установке на основе вакуумного криостата и электрометра В2-5 методом постоянного тока. Температура менялась от  $-200$  до  $+200^{\circ}\text{C}$ , а напряжение — до 600 в.

Исследование свойств и параметров эффекта переключения проводимости с памятью в тонкослойных системах металл-МФС-металл проводилось на установке, предусмотренной для регистрации порогового напряжения  $V_p$  и его дисперсии (рис.1). Через балластное сопротивление  $R_d$  от генератора НПК-3 на образец R подается пилообразное напряжение, изменение которого на образце регистрируется самопишущим прибором ЭПШ-09. Образец выключался импульсным разрядным током конденсатора С, который подключался к образцу в момент нулевого напряжения поляризованным реле Р, управляемым триггером Шмитта Т. Энергия выключающего конденсатора  $Q = \frac{1}{2} C V_{\text{выкл}}^2$ .

## Результаты

Исследования электрофизических свойств тонких слоев МФС, полученных термическими способами испарения, проведены на большом количестве образцов. Некоторые данные об образцах, которые будут упоминаться в качестве иллюстрации, приведены в таблице. Полученные тонкие слои МФС рентгеноаморфны.



Р и с. 1. Блок-схема установки для исследования переключающих свойств в тонкослойных системах металл-МФС-металл.

Р - образец со структурой металл-стекло-металл; УИП-1 - источник постоянного напряжения; НПК-3 - генератор пилообразного напряжения; Т - триггер Шмитта; Р - поляризованное реле РП-4; РК - контакты реле Р; В2-11 - микровольтметр; ЭШ-09 - самопишущий прибор;  $R_1$  и  $R_2$  - сопротивления делителя напряжения;  $R_5$  - магазин балластных сопротивлений; С - магазин емкостей.

В целом для процесса термического испарения МФС характерно некоторое улечивание  $P_2O_5$ , поэтому при низких температурах испарителя и подложки (ниже  $170^\circ\text{C}$ ) тонкие слои получаются влагонестойкими. Увеличение температуры подложки значительно улучшает влагостойкость в связи с отражением молекул  $P_2O_5$  от подложки.

Оптические свойства тонких слоев. Электрическая проводимость оксидных стеклообразных полупроводников на основе окислов переходных металлов (ПМ) определяется перескоками электронов между двумя ионами этих металлов в разных валентных состояниях [II], энергетически локализованных в запрещенной зоне матрицы стекла. Ширина этой зоны превышает несколько электрон-вольт. Поэтому активными будут только те электронные состояния ПМ, которые находятся в этом энергетическом интервале. Таким образом, при сравнении свойств



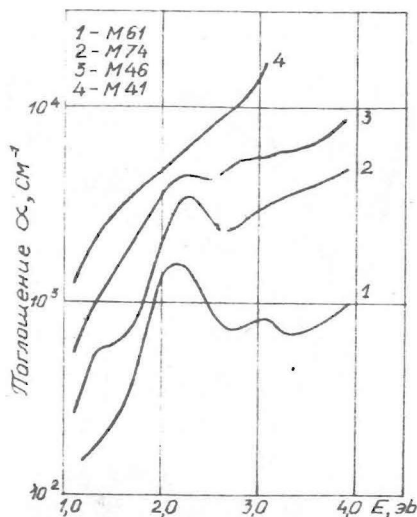
Т а б л и ц а

Обра- зец	Состав исходного стекла расчетный					Темпе- ратура подлож- ки, °С	Толщи- на слоя, мм	Время напы- ления, мин	Поро- говое напря- жение $V_g$ , В	$R_1$ , ом	$R_2$ , ом	$E_g$ , эВ при 290°К
	$P_2O_5$	$Al_2O_3$	CaO	CuO	$1/2Cu_2O$							
E17	60	-	-	40	-	250	9	20				
E18	47,5	12,5	-	20	20	300	2,3	20	30	$10^7$	$10^2$	
E31	55	5	-	40	-	225	3,6	8				
E32	55	5	-	40	-	225	1,4	6				
K75	55	5	-	40	-	400	1,8	25				
M9	60	-	15	12,5	12,5	400	1,4	1	50	$10^6$	$10^3$	0,3
M17	60	-	15	12,5	12,5	220	2,7	1	10	$10^6$	$10$	0,4
M18	60	-	15	12,5	12,5	220	4,6	1	20	$10^8$	$10^3$	0,3
M40	45	-	45	10	-	170	2,4	1	3	$10^7$	$10^4$	0,9
M41	40	-	40	20	-	170	1,6	1,5	5	$10^7$	$10^4$	0,4
M46	45	-	45	10	-	200	2,7	1,5				
M61	55	5	40	-	-	400	0,7	5	-	$10^{10}$	-	
M74	55	5	-	40	-	400	1,9	10	-	$10^{10}$	-	

$R_1$  - сопротивление непроводящего состояния.

$R_2$  - сопротивление проводящего состояния.

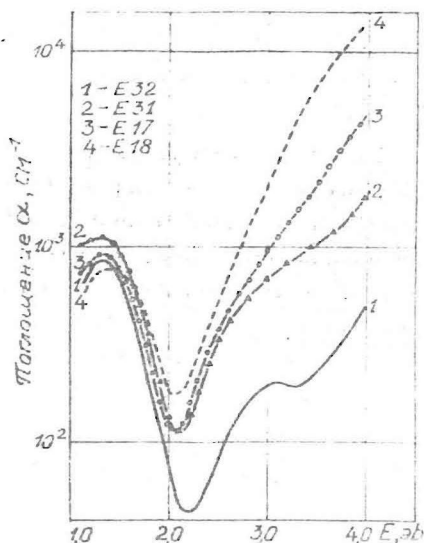
тонких слоев и монокристаллических МФС нужно в первую очередь интересоваться изменением электронного спектра поглощения в области 1,0 - 4,0 эв.



Р и с. 2. Спектр поглощения для тонких слоев МФС, полученных термическим испарением из молибденовой лодочки.

Спектры поглощения для тонких слоев МФС, полученных тремя способами термического испарения, даны на рис. 2, 3 и 4. Для сравнения на рис. 4 приведен спектр поглощения (кривая 2) монокристаллического МФС [9].

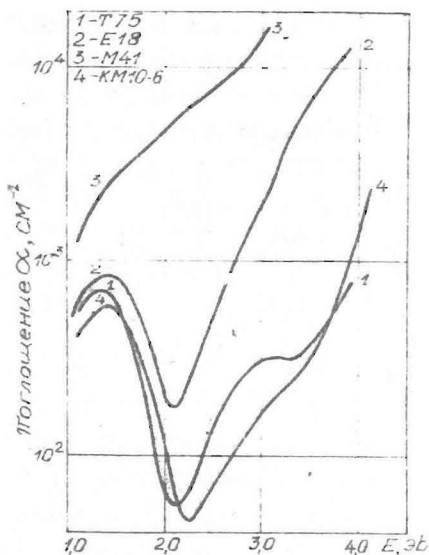
Видно, что испарение МФС из Mo-лодочки дает спектр поглощения тонкого слоя, значительно отличающийся от спектра монокристаллического стекла. Испарение из корундового тигля и электронно-лучевое испарение дают слои со спектрами поглощения, весьма близкими к спектрам монокристаллического стекла (рис. 4). Такое отличие спектров тонких слоев, полученных испарением из Mo-лодочки связано с тем, что лодочка при высоких температурах действует как восстановитель окислов меди, о чем свидетельствуют следы меди на ее стенках



Р и с. 3. Спектр поглощения для тонких слоев  $\text{MoS}_2$ , полученных импульсным электронно-лучевым испарением.

после испарения. Поэтому полученные тонкие слои содержат не только одновалентную, но и атомарную медь.

Для выяснения роли молибдена были получены тонкие слои из не содержащего медь стекла, спектр которого известен [9]. Ионы молибдена в оксидных стеклах находятся в трехвалентном состоянии и поэтому имеют два  $d-d$ -перехода с энергиями в области 2,2 и 3,1 эв [12]. Такие полосы поглощения были получены в этих слоях (кривая I на рис. 2). Введение меди и увеличение отношения окиси кальция и пентаоксида фосфора уменьшает растворимость  $\text{Mo}$  (рис. 2). О наличии двухвалентной меди  $\text{Cu}^{2+}$  в тонких слоях стекла свидетельствует поглощение в области 1,0 – 2,0 эв [9]. При повышенных температурах подложки ( $T > 400^\circ\text{C}$ ) в тонких слоях появились островки металлической меди, т.е. в тонких слоях  $\text{MoS}_2$ , полученных испарением из  $\text{Mo}$ -лодочки, содержалась атомарная медь.



Р и с. 4. Спектры поглощения МФС, полученных разными способами термического испарения.

1 - из корундового тигля; 2 - электронным лучом; 3 - из молибденовой лодочки; 4 - спектр для монолитного стекла.

Наличие разновалентных ионов меди и повышенная их концентрация в тонких слоях стекла создадут сложный спектр поглощения (кривая 4 на рис. 2).

Состав монолитного МФС и валентное состояние меди в нем достаточно хорошо переносятся на тонкие слои испарением МФС из корундового тигля и электронно-лучевым испарением. Надо отметить, что при этом может происходить некоторое восстановление меди соответственно реакции



вызванной повышенной температурой, так как в данных условиях в вакууме нет возможности для окисления меди при конденсации слоя. Между полосами спектра поглощения тонких слоев сохраняются те же соотношения, которые наблюдаются в монолитных стеклах [9], т.е. спад поглощения в  $d-d$ -полосе иона  $Cu^{2+}$  в восстановительных условиях приводит к росту поглощения в полосе при 3,0 эв. Смещение  $d-d$ -полосы в сторону меньших энергий в тонких слоях относительно монолитных МФС свидетельствует о некотором структурном отличии, приводящем к ослаблению поля лигандов. Это может быть вызвано ростом роли связи металл-металл как следствие повышенной концентрации меди в результате улетучивания  $P_2O_5$ . Кроме того, это объяснимо тем, что процессы стеклования в тонких слоях стекла при их конденсации из газовой фазы в вакууме происходят по-другому, нежели при варке стекла через жидкую фазу в атмосфере воздуха.

Электрические свойства тонких слоев. В тонкослойных системах металл (Cu) -МФС-металл (Cu) наблюдался эффект переключения проводимости с памятью, подобный описанному в работах [1-4]. С целью выяснения характера и свойств этого явления, а также установления физических причин памяти было проведено ряд измерений: определена зависимость проводимости от температуры и напряжения, статистика порогового напряжения, ее изменение от режима включения и выключения, а также проведены некоторые качественные исследования времени переключения и дрейфовой подвижности. Основное внимание было уделено изучению высокоомного состояния.

В целом электрические свойства тонких слоев МФС, полученных разными способами термического испарения, и свойств исходного стекла можно охарактеризовать следующим образом.

1. Слой, полученные испарением из Mo-лодочки, имеют меньше сопротивления и энергии активации проводимости, чем слой полученные остальными двумя способами.

2. Введением в исходное стекло окиси алюминия полностью погашаются переключающие свойства проводимости образцов, по-

лученных испарением из Mo-лодочки; при этом сопротивление этих образцов увеличивается на несколько порядков. С другой стороны, окись алюминия уменьшает потери  $P_2O_5$  во время испарения и увеличивает влагостойкость. Замена окиси кальция окисью бария ухудшает параметры переключения, но значительно улучшает параметры напыления и влагостойкости.

3. Параметры переключения тонких слоев МЭС лучше для образцов, полученных из монокристаллического стекла, синтезированного в восстановительных условиях и имеющего выше отношение  $Cu^+/Cu^{2+}$ ; но это не означает, что концентрация  $Cu^{2+}$  должна быть мала.

4. Выбор температуры подложки зависит от состава исходного стекла; оптимальная температура подложки лежит в интервале 300–400°C.

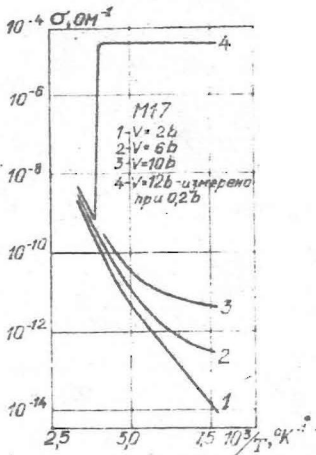
5. Под действием импульсного напряжения наблюдается ступенчатое изменение сопротивления тонкослойного образца МЭС до полного переключения.

6. Время включения, снятое осциллографическим способом, составляло не более нескольких наносекунд.

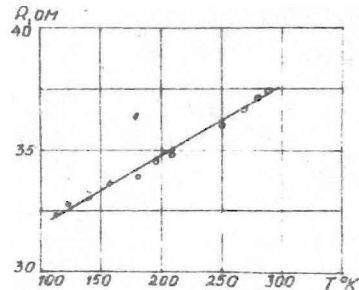
7. Измерение дрейфовой подвижности возбуждением неравновесных носителей заряда вблизи одного электрода электронным лучом указало на дырочный тип проводимости.

Напряжение оказывало сильное влияние на ход зависимости проводимости тонких слоев МЭС от температуры, особенно в области низких температур (рис. 5). Это влияние в области низких температур эквивалентно изменению энергии активации проводимости с напряжением. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к переключению проводимости, т.е. переходу образца из непроводящего состояния в проводящее состояние. Как видно из приведенных кривых зависимости проводимости от температуры при постоянных значениях напряжения тонкие слои МЭС в низкопроводящем состоянии обладают полупроводниковым характером проводимости с энергией активации 0,3 – 0,9 эв, а в проводящем состоянии (кривая 4 на рис. 5) – металлическим

характером проводимости (рис. 6) с положительным термическим коэффициентом сопротивления  $(1+7) 10^{-7}$  град $^{-1}$ .



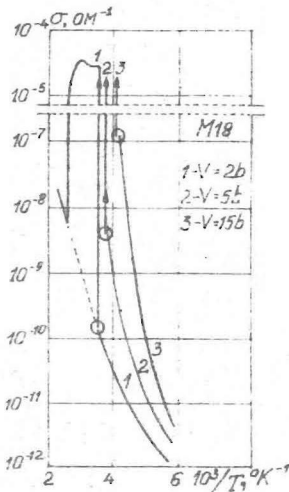
Р и с. 5. Зависимость проводимости образца MI7 от температуры при разных приложенных напряжениях.



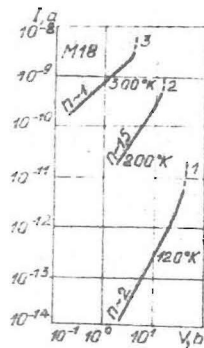
Р и с. 6. Зависимость сопротивления образца MI7 от температуры во включенном состоянии.

Дальнейшее увеличение температуры доводит до выключения образца, если напряжение при измерении проводимости значительно меньше порогового напряжения (кривая 4 на рис. 5).

Для образцов из более толстых слоев при низких температурах также наблюдается увеличение проводимости, но при росте температуры происходит сильное возрастание проводимости (рис. 7), которое можно связать с джоулевым нагревом. При определенной температуре проявляется область неустойчивости, т.е. спонтанные включения и выключения, а после этого следует переключение образца.



Р и с. 7. Зависимость проводимости образца М18 от температуры при разных приложенных напряжениях.  
 ° — область неустойчивости.



Р и с. 8. Вольт-амперные кривые при разных фиксированных температурах для образца М18.

Характер вольт-амперных кривых сильно зависит от температуры (рис. 8). Вольт-амперная кривая описывается зависимостью

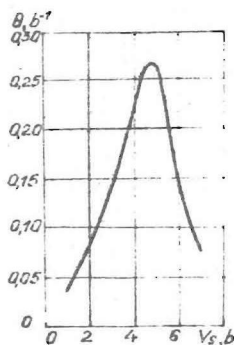
$$I \sim V^n, \quad (1)$$

где  $n = 1,0 + 2,0$  и меняется от температуры. Дальнейшее увеличение напряжения связано с сильным ростом тока и, как правило, кончается выключением образца. Эти процессы можно описывать при низких напряжениях как инжекцию из электродов носителей заряда в тонкий слой МФС, а при высоких напряжениях — как термоэлектрическую ионизацию, приводящую к термоэлектрическому пробоям.

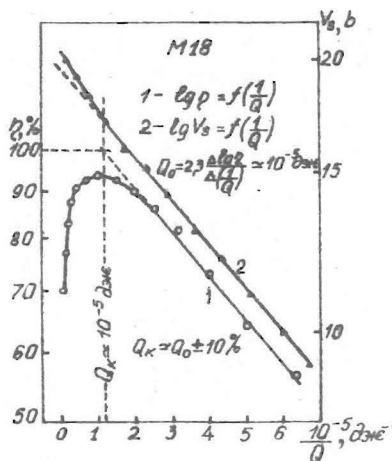
Выключить образец, т.е. вернуть слой МФС в высокоомное состояние можно импульсом тока или разрывом цепи под



нагрузкой или прогревом до температуры 200°C.



Р и с. 9. Статистическое распределение порогового напряжения для образца М18.



Р и с. 10. Зависимость коэффициента срабатывания (1) и порогового напряжения (2) от энергии выключающего импульса (конденсатора) для образца М18.

Все образцы имеют большую дисперсию порогового напряжения. На рис. 9 показана кривая статистического распределения порогового напряжения  $\theta(V_s)$ , где  $\theta = \frac{N}{\Delta V N_0}$  — отношение количества  $N$  переключений в интервале  $\Delta V = I$  в вокруг данного порогового напряжения  $V_s$  к общему количеству переключений  $N_0$ . Форма кривой распределения  $\theta(V_s)$  несимметрична, т.е. не имеет форму кривой Гаусса. Среднее арифметическое значение порогового напряжения сильно зависит от энергии  $Q$  выключающего конденсатора  $C$  (см. рис. 1), а эта зависимость (кривая 2 на рис. 10) описывается экспонентой

$$\bar{V}_s \sim \exp\left(-\frac{Q}{Q_0}\right), \quad (2)$$

где  $Q_0 = 10^{-5}$  дж.

При циклическом переключении образца наблюдаются случаи, когда переключение не происходит. Поэтому для описания такого явления был введен коэффициент срабатывания  $\eta$ , зависящий от энергии выключения (кривая I на рис. 10) по закону

$$\eta = \exp\left(1 - \frac{Q}{Q_0}\right) \quad (3)$$

для значения  $Q < Q_k$ , где  $Q_0$  имеет такое же численное значение, как в выражении (2), причем  $Q_k \approx Q_0$ . Спад  $\eta(Q)$  при  $Q > Q_k$  описывается зависимостью

$$\eta = 1 - \left(\frac{Q}{Q_c}\right)^k, \quad (4)$$

где  $Q_c \approx 10^{-3}$  Дж,  $k = 0,63$ .  $Q_k$  представляет какую-то предельную энергию, обеспечивающую максимальную эффективность срабатывания.

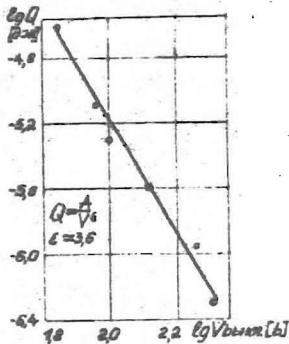
При больших энергиях выключающего импульса под микроскопом наблюдается выгорание электрода в отдельных точках, что свидетельствует о переключении проводимости в тонких каналах, а не по всей площади электрода. Между емкостью выключающего конденсатора и значением выключающего напряжения существует взаимосвязь (рис. 11):

$$Q = \frac{A}{V\varepsilon}, \quad \varepsilon = 3,6, \quad (5)$$

которая была получена, варьируя значения емкости и напряжения так, чтобы не появилось выгорание электрода.

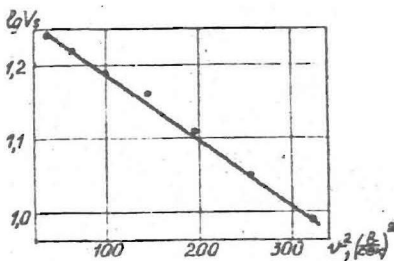
Среднее пороговое напряжение уменьшается (рис. 12) при увеличении скорости нарастания  $v = \frac{dV}{dt} = 2V_m f$  периодического пилообразного напряжения с амплитудой  $V_m$  и частотой  $f$  (см. рис. 1).

Пороговое напряжение падает с ростом температуры (рис. 13) по экспоненциальному закону от обратной температуры



Р и с. II. Связь между энергией выключающего конденсатора и выключающим напряжением.

необходимо понять механизм переключения и знать его основные закономерности.

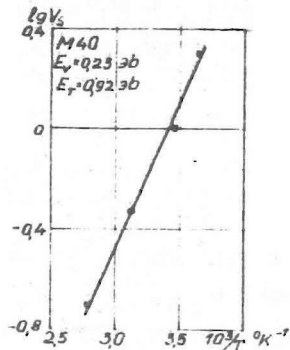


Р и с. I2. Зависимость порогового напряжения от скорости роста линейного пилообразного напряжения для образца M18.

$$V_s \sim \exp\left(\frac{E_v}{kT}\right), \quad (6)$$

где  $E_v$  — некоторая энергия активации ( $E_v = 0,23$  эв).

Статистика включения и выключения при разных режимах выключения показывает, что тонкослойные элементы из МЭС с медными электродами весьма быстро деградируют. При этом основная трудность связана с выбором правильного режима включения и выключения. Для этого необ-



Р и с. I3. Зависимость порогового напряжения от температуры для образца M40.

## Обсуждение результатов

Исследование оптических свойств тонких слоев МФС показало, что слои, полученные термическим испарением из корундового тигля и импульсным электронно-лучевым испарением, сохраняют характер спектра оптического поглощения монолитного стекла, поэтому в них электрофизические свойства ожидаются аналогичными. Как один из важнейших фактов для понимания физических причин, определяющих свойства переключения, надо отметить то, что и тонкие слои МФС содержат полосу поглощения при  $3,0$  эв, связанную с образованием парных центров из ионов  $\text{Cu}^{2+}$  [9].

Можно предположить, что эти центры являются зародышами для образования отдельной фазы при термическом или другом внешнем воздействии. Как известно, медьсодержащие стекла при термообработке образуют коллоидальные частицы  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}$  [13,14]. Вопрос состоит в том, могут ли при наложении сильного электрического поля на тонкослойный образец из МФС создаваться условия для выпадания из матрицы стекла отдельных проводящих фаз и образоваться проводящий канал.

Анализ экспериментальных результатов изменения проводимости от температуры и электрического поля показал, что за переключение ответственны два процесса - электрический и термические, причём электрические являются первичными, а термические - вторичными (см. рис. 5 и 7). Поэтому есть основание рассматривать переключение как термоэлектрический пробой, а последний описывается уравнением теплового баланса [15-18], который является нелинейным дифференциальным уравнением и в общем виде не решается. Если возрастание напряжения достаточно медленное, как в данном случае, т.е. температура образца следует за изменением напряжения, тогда из этого уравнения можно получить приближенное соотношение

$$\sigma \left( \frac{V}{d} \right)^2 = \gamma (T - T_0), \quad (7)$$

где  $\gamma$  - константа теплоотдачи. Если учесть экспериментально установленную зависимость для проводимости

$$\sigma = \sigma_0 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{n-1} \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right), \quad (8)$$

где учтена зависимость проводимости от напряжения в соответствии с выражением (1), то при  $T = T_k$  будет происходить переключение. Из выражения (6), (7) и (8) получаем, что

$$V_s = \sqrt[n+1]{\alpha(T_k - T_0)R} e^{\frac{E_V}{kT}}, \quad (9)$$

где  $\alpha$  - некоторая постоянная,  $R = \frac{1}{\sigma_0}$  - исходное сопротивление образца,  $E_V = \frac{E_T}{n+1}$ . Если экспериментальные значения по рис. 13 подставить для  $E_V = 0,23$  эВ и  $E_T = 0,92$  эВ то

$$n-1 = \frac{E_T}{E_V} - 2 = 2,$$

т.е. проводимость перед переключением меняется квадратично от поля. В предыдущем разделе было отмечено, что в связи с трудностями снятия вольт-амперных кривых при напряжениях, близких к  $V_s$ , не удалось определить значение  $n$ , т.е. выражение (9) может в таких случаях служить для определения  $n$ .

Выключение, очевидно, связано с термическим разрушением проводящего канала, т.е. ток выключающего импульса расплавляет проводящий канал. Поэтому восстановление исходного сопротивления зависит от энергии  $Q$  выключающего конденсатора  $C$ , которое спадает со временем

$$W(t) = Q \left(1 - e^{-\frac{2t}{\tau}}\right), \quad (10)$$

где  $\tau = RC$ ,  $R$  - сопротивление высокоомного состояния. В соответствии с выражением (9) от величины восстановленного сопротивления образца  $R$  зависит  $V_s$ . Поэтому  $V_s$  зависит от энергии  $Q$  (кривая 2 на рис. 10). Так как выключающее напряжение на образце (см. рис. 1)

$$V = \frac{E}{1 + \frac{R_f}{R}} \quad (\text{II})$$

должно достигать  $V = V_s$ , то нетрудно понять, что при данном установленном режиме  $E$  и  $R_f$  и неполностью восстановленном сопротивлении  $R$  может быть  $V < V_s$  и включения образца не будет. Из этого следует, что коэффициент срабатывания  $\eta$  зависит от  $Q$ . Спад  $\eta(Q)$  при  $Q > Q_k$  связан с повторным выключением образца, так как конденсатор за время выключения не успевает разрядиться ниже  $V_s$ . При больших  $Q > Q_k$  спад  $\eta(Q)$  может быть также связан с выгоранием электродов и деградацией свойств образца (например, излом в кривой 2 на рис. 10).

Установленные закономерности позволяют выбрать оптимальный режим переключающего элемента с памятью, определить некоторые энергетические параметры. Энергия выключения больше энергии включения.

Инжекция электронов с электродов в сильных полях и джоулевый нагрев обеспечивают необходимые восстанавливающие условия и тем самым способствуют образованию связей металл-металл, спариванию ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Это вместе с "болтающимися" кислородными мостиковыми связями между атомами фосфора и композиционной неоднородностью приводит к выделению в канале тока проводящей фазы из восстановленных ионов меди, которая после снятия напряжения сохраняется и обеспечивает память. Восстановление (выключение) исходного состояния происходит расплавлением проводящего канала выше критической температуры образования отдельных фаз и растворением выделяющихся фаз обратно в матрицу стекла.

## В ы в о д ы

I. Тонкие слои МФС, полученные термическим испарением в вакууме, являются рентгеноаморфными, но в них наблюдаст-

ся некоторые изменения окружения двухвалентных ионов меди по сравнению с монокристаллическими стеклами. Это, очевидно, связано с тем, что стеклообразное состояние для тонких слоев МФС образуется через газовую фазу, а в монокристаллических - через жидкую.

2. Термическим испарением в вакууме можно получить тонкие слои МФС с электронным спектром поглощения, близким к спектру исходного монокристаллического стекла.

3. Введение в МФС окиси алюминия для увеличения влагостойкости погашает в тонких слоях эффект переключения проводимости.

4. Основные экспериментально установленные свойства переключения проводимости для тонких слоев МФС хорошо согласуются с моделью термоэлектрического пробоя.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Drake C.F., Scanlan I.F., Engel A. - Phys.stat.sol., 1969, 32, 193.
2. Engel A., Holzinger O. - Frequenz, 1969, 23, 294.
3. Holzinger R., Holzinger O. - Z.f.Angew.Phys., 1970, 28, 196.
4. Murawski L., Nakonieczny W, Gzowski O. - Acta phys. polonica, 1971, A40, 93.
5. Коломпец Б.Т., Лебедев Э.А. - Радиотехн. и электрон., 1963, 8, 2097.
6. Лусис А.Р., Клявинь Я.К. - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции "Основные задачи микроэлектроники и области его применения". М., 1972, 21.
7. Лусис А.Р., Клявинь Я.К. - В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума по электрическим свойствам и строению стекла. Ереван, 1972, 65-66.
8. Лусис А.Р., Клявинь Я.К. - В кн.: Сборник докладов конференции по аморфным, жидким и стеклообразным полупроводникам. София, 1972, ч.2, 92-96.
9. См. настоящий сборник, стр.116.

10. Bienenstock A., Betts F., Ovshinsky S.R. - J.Non-Cryst.Solids, 1970, 2, 347.
11. Mott N.F. - J.Non-Cryst.Sol., 1968, 1, 1.
12. Bates T. Modern Aspects of the Vitreous State, ed. by J.D.Mackenzie, 1962, 2, 195.
13. Weill W.A. Coloured Glasses. Sheffield, 1951.
14. Ram A., Prasad S.N., Srivastava K.P. - Sprechsaal Keram., Glas. Email, Silikate, 1969, 102, 315.
15. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М., 1964.
16. Warren A.C. - J.Non-Cryst.Sol., 1970, 4, 613.
17. Бонч-Бруевич В.Л., Звягин И.П., Митронов А.Г. Доменичная электрическая неустойчивость в полупроводниках. М., 1972.
18. Schauer F. - В кн.: Сборник докладов конференции по аморфным, жидким и стекловидным полупроводникам. София, 1972, ч.2, 47-50.



Ю.Р.Закис, В.П.Зейкатс, А.В.Москальонов

## АССОЦИАЦИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИЭДРОВ В ИОННЫХ МАТРИЦАХ

### М е т о д и к а

В отличие от чистых стеклообразующих материалов (напр.,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , S) структура стекол с большим содержанием модификаторов является более неоднородной и сложной. Это проявляется не только в неоднородности фазового состава, обусловленного ликвационными явлениями, но также во многих физических характеристиках стекол.

Одной из таких характеристик является колебательный спектр [1]. Колебательный спектр чистого стеклообразующего вещества обусловлен колебаниями каркаса основного вещества. При наличии модификаторов в связи с различным характером химических связей в каркасе и между стеклообразующим веществом и модификатором в колебательном спектре появляются новые колебания. С ростом концентрации модификаторов каркас стеклообразующего вещества распадается на отдельные области и, следовательно, изменяется его колебательный спектр. При очень больших концентрациях модификаторов вещество можно рассматривать как матрицу, состоящую из каркаса модификаторного вещества с растворенными в нем молекулами стеклообразующего вещества.

Рассмотрим изменение колебательного спектра такой системы на примере  $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$  (см., напр., [2] для сис-

теми  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  ). При малом содержании  $\text{K}_2\text{O}$  колебательный спектр определяется в основном колебаниями так называемого кремнекислородного каркаса. С ростом концентрации  $\text{K}_2\text{O}$  этот каркас распадается на отдельные области, в которых количество связей  $\text{Si}-\text{O}$  становится все меньше и меньше. При очень больших концентрациях модификатора образуется решетка  $\text{K}_2\text{O}$  с изолированными в ней молекулярно-дисперсными силикат-ионами. Наименьшим силикат-ионом является ортосиликат-ион  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Благодаря большой склонности к образованию более сложных силикат-ионов (агрегатов) в решетке (матрице)  $\text{K}_2\text{O}$ , по-видимому, может присутствовать весь набор различных силикат-ионов (ортосиликатов, пиросиликатов, различного размера кольцевых и цепочных метасиликатов и более сложных агрегатов). Размеры и концентрации этих ионов в термодинамически равновесном состоянии определяются энергией связи, температурой и концентрацией всех силикатов в матрице  $\text{K}_2\text{O}$ . В неравновесном состоянии указанные параметры определяются также предисторией образца.

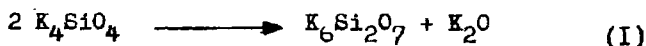
С точки зрения колебательного спектра рассмотренная система является довольно простой [1]. Ее колебательный спектр состоит из колебательных зон матрицы  $\text{K}_2\text{O}$  и внутренних колебаний силикат-ионов. Последние из-за сильных ковалентных связей внутри силикат-ионов ( $\text{Si}-\text{O}$ ) являются локальными (не перекрывающимися с колебательными зонами матрицы  $\text{K}_2\text{O}$ ).

Эти особенности указывают на большую перспективность исследований свойств различных агрегатов стеклообразующих полиэдров в ионных матрицах с точки зрения изучения структуры и свойств стекол. Выбор ионной матрицы при этом не играет существенной роли, поскольку ионы матрицы представляют собой лишь лиганды, мало влияющие на свойства внедренных агрегатов стеклообразующих полиэдров.

В настоящей работе из препаративных соображений, а также из-за хорошей изученности в качестве матрицы выбран бромид калия. Недостатком этой матрицы является то, что

равновесная концентрация различных агрегатов стеклообразующих полиэдров определяется в ней не только температурой, энергией связи и концентрацией полиэдров, но и их стехиометрическим составом.

Рассмотрим это на примере силикат-ионов. При введении в матрицу бромида калия ортосиликатов в виде  $K_4SiO_4$  возможно образование полисиликат-ионов в результате отщепления окиси калия, например:



Однако при введении полисиликатов или даже чистого  $SiO_2$  образование меньших полисиликат-ионов (смещение равновесия в сторону ортосиликатов возможно лишь тогда, когда в системе находится кислород в виде окиси калия. Концентрация последнего также определяет равновесные концентрации различных силикатов.

Интересно отметить, что возможны случаи, когда наличие в матрице  $KBr$  примеси  $K_2O$  не имеет принципиального значения. К такой системе относятся бораты. Так, например, в матрицу бромида калия могут быть легко внедрены ионы  $BO_2^-$  [3], которые способны без изменения стехиометрического состава образовывать агрегаты, одними из которых могут являться метаборатные кольца [4].

### Эксперимент и результаты

Выполнение работы было связано с решением двух основных экспериментальных задач: 1) получение образцов; 2) определение наличия в них агрегатов стеклообразующих полиэдров.

В качестве наиболее простой и удобной методики определения агрегатов в матрице бромида калия было выбрано измерение колебательных спектров поглощения [5]. Для получения однородных образцов, пригодных для измерения ИК спектров поглощения, использовалась следующая методика. В расплав

соли бромиды калия вводилась исследуемая примесь и по методу Киропулоса выращивался монокристалл. Из кристалла выкалывались образцы желаемых размеров, и на спектрофотометре UR-20 измерялись ИК-спектры поглощения. Специальная приставка позволила осуществлять измерения при любой температуре: от комнатной до температуры плавления матрицы  $KBr$ . В случае измерений при высоких температурах делались поправки спектра на термическое излучение образца.

Нами исследовались силикатные, фосфатные и боратные системы.

Силикатные системы были получены путем введения в расплав бромиды калия кремниевой кислоты. С целью смещения равновесия в сторону образования ортосиликатов в расплав вводились также гидроокись или карбонат калия. Однако эти добавки не оказывали существенного влияния на свойства образца. Это объясняется тем, что в случае контакта расплава с воздухом в нем образуется некоторая равновесная концентрация окисей, гидроокисей и карбонатов калия [6]. Исследования выращенных из такого расплава кристаллов  $KBr$  показали, что до концентрации около 0,1 мол.% кремниевой кислоты в расплаве в ИК-спектре кристаллов  $KBr$  не наблюдались полосы поглощения силикатов. При более высоких концентрациях кремниевой кислоты кристаллы имели характерные для силикатов полосы поглощения (рис. 1).

Известно (см., напр., [5]), что изолированные в матрице  $KBr$  молекулярные анионы при комнатной температуре имеют колебательные полосы поглощения с полушириной не более 15–20  $cm^{-1}$ . Полосы поглощения силикатов в исследованных нами образцах имели полуширины около 100–150  $cm^{-1}$ . Это указывает на существование в кристалле  $KBr$  довольно больших полисиликатных образований. О существенных размерах этих образований свидетельствует также заметное рассеяние кристаллами видимого света. Нагрев кристалла до температуры, близкой к плавлению, не приводит к изменениям спектра поглощения силикатов.

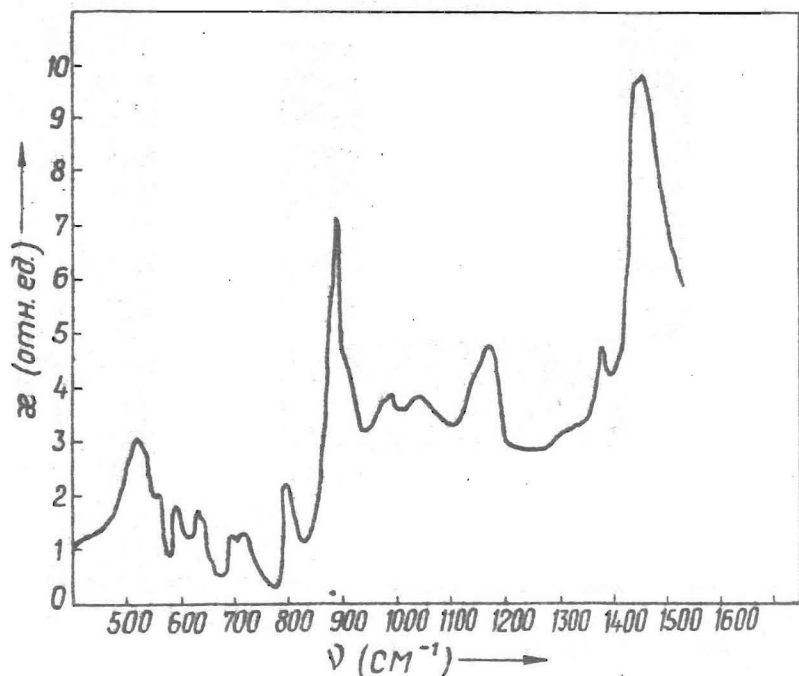


Рис. 1. ИК-спектр поглощения

$\text{KBr} + \text{NaOH}$  (0,5 мол.%) +  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (0,1 мол.%) ,

Фосфатные системы были получены аналогично силикатным. В качестве примеси использовались различные фосфаты калия. Независимо от выбранного фосфата кристаллы имели полосы поглощения, свидетельствующие о наличии в них полифосфатов (рис.2). Эти кристаллы также заметно рассеивали видимый свет. Термическая обработка кристаллов не приводила к разрушению полифосфатных образований.

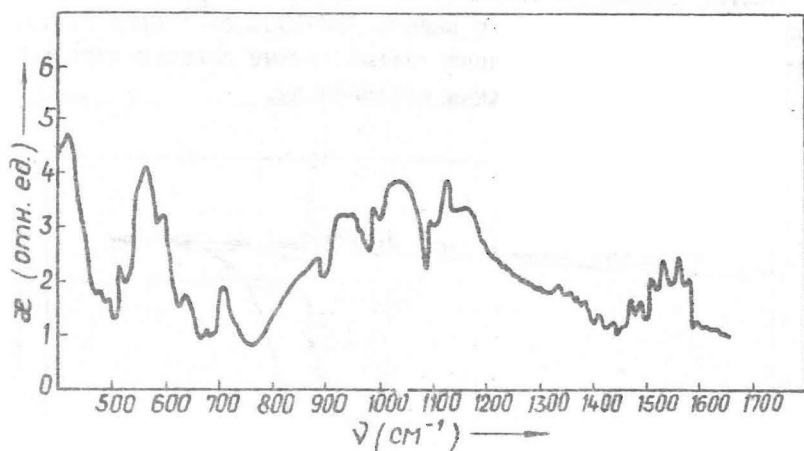


Рис. 2. ИК-спектр поглощения  
 $\text{KBr} + \text{K}_3\text{PO}_4$  (0,05 мол.%).

Для получения боратных систем в качестве примеси были использованы различные бораты калия. Полученные результаты не зависели от выбора типа боратов. В отличие от силикатов и фосфатов бораты оказались гораздо более растворимыми в кристалле  $\text{KBr}$ , что позволило исследовать широкий концентрационный интервал боратов в матрице бромида калия (в связи с отсутствием точных анализов содержания боратов в кристаллах далее будут указаны их концентрации в расплаве бромида калия перед началом выращивания кристалла). Была обнаружена существенная зависимость ИК-спектров поглощения от концентрации боратов.

При концентрации боратов до  $10^{-2}$  мол.% в спектрах поглощения кристаллов наблюдались только полосы поглощения, которые уже ранее интерпретированы (см. например, [3]) как полосы поглощения ионов  $\text{BO}_2^-$  (рис.3, а). Термическая обработка кристаллов практически не влияла на их спектр поглощения.

При увеличении концентрации боратов (более  $10^{-2}$  мол.%)

в спектре сильно уменьшались полосы ионов  $\text{BO}_2^-$  и появлялись новые полосы поглощения в районе  $700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  (рис. 3, б), которые могут быть приписаны метаборатным кольцам типа  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$  [4] или более сложным метаборатам.

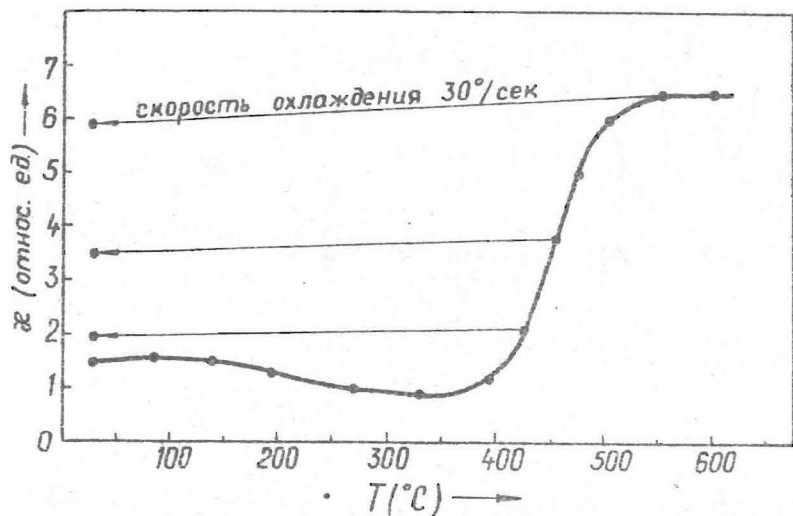


Рис. 4. Поглощение ионов  $\text{BO}_2^-$  в зависимости от температуры в полосе  $1959\text{ см}^{-1}$ . Стрелками показан процесс закалки.

В области концентраций от  $10^{-1}$  до  $10^{-2}$  мол. % можно было наблюдать все указанные полосы поглощения боратов. С ростом температуры кристалла наблюдалось уменьшение полос поглощения метаборатов и росло поглощение ионов  $\text{BO}_2^-$ , что свидетельствует о термическом разрушении метаборатных агрегатов. При медленном охлаждении кристалла полностью восстанавливается исходный спектр поглощения. В случае быстрого охлаждения до комнатной температуры (осуществляемого быстрым погружением кристалла в жидкий азот) наблюдалось "замораживание" процесса распада метаборатов. При этом спектр поглощения кристалла соответствует спектру при температуре, предшествующей быстрому охлаждению (рис. 4).

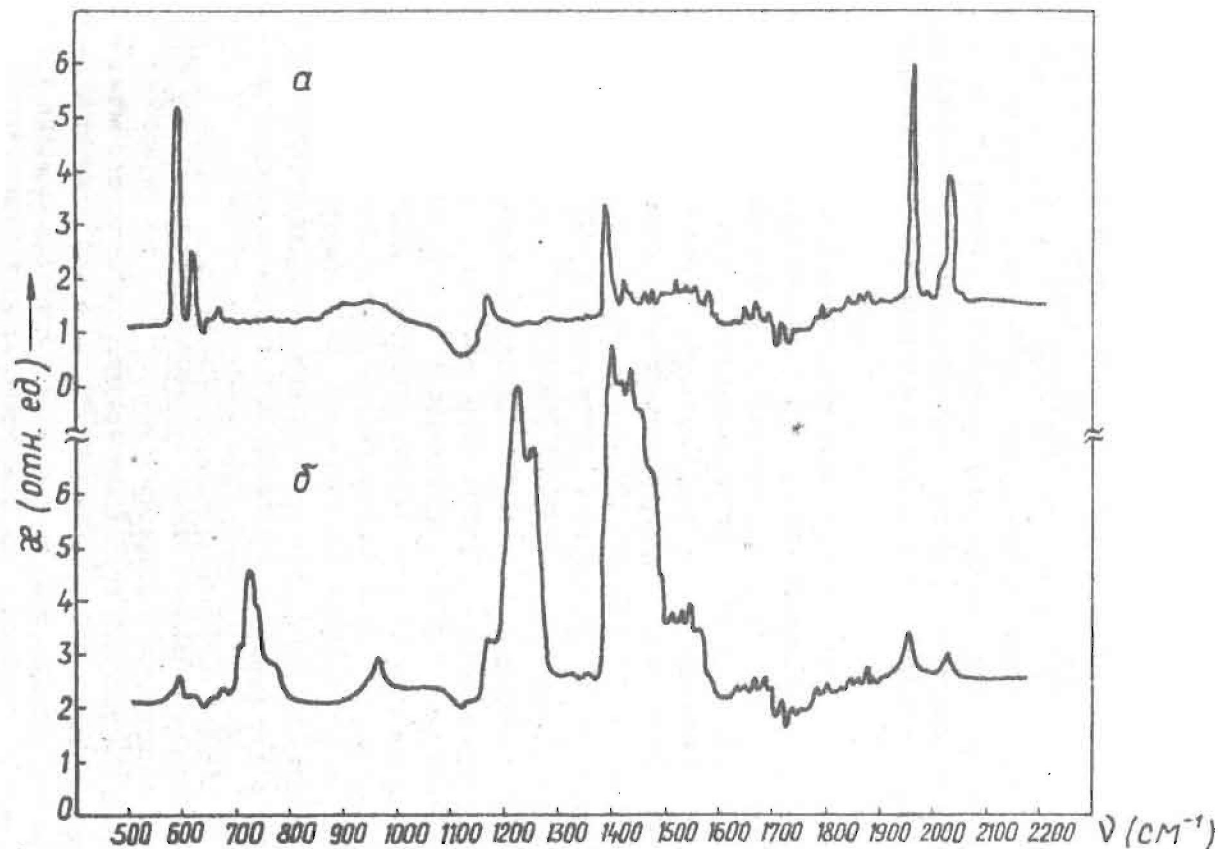


Рис. 3. ИК-спектр поглощения: а)  $\text{KBr} + \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (0,01 мол.%) ; б)  $\text{KBr} + \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (0,06 мол.%).



## Обсуждение результатов

Образование различных агрегатов в исследованных нами образцах можно разделить на следующие этапы.

Первым этапом является установление равновесного распределения различных агрегатов примеси в расплаве. Из-за большой подвижности частиц в расплаве равновесие устанавливается, по-видимому, за достаточно короткий промежуток времени.

Вторым этапом является рост кристалла. В этом процессе происходит вытеснение примесей из растущего кристалла. По-видимому, сегрегации больше подвергаются агрегаты большего размера. Следовательно, в кристалл примесные частицы попадают не в тех же относительных концентрациях, какие они имели в расплаве. При больших концентрациях примесей в расплаве и низкой их изоморфности возможно встраивание примесных молекул в кристалл не в виде твердого раствора, а в виде отдельной фазы. Такой кристалл обычно рассеивает свет.

Третьим этапом является установление равновесного распределения агрегатов по размерам в кристалле. Скорость этого процесса определяется диффузией молекул в твердой фазе. С ростом размеров агрегатов их коэффициенты диффузии резко уменьшаются и поэтому в твердой фазе процесс ассоциации является существенно заторможенным. Если при температуре плавления в твердой фазе практически неподвижными являются даже самые маленькие молекулы, то в кристалле не будет никаких процессов ассоциации или диссоциации.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в случае силикатов и фосфатов в твердой фазе при термообработке кристалла не происходят никакие процессы. Это может быть связано с двумя причинами: 1) самые маленькие примесные молекулярные ионы встраиваются в кристалл во время их роста, но являются в нем неподвижными; 2) в расплавленной

соли имеются только достаточно большие агрегаты примесей, которые встраиваются в кристалл. В первом случае благодаря большому коэффициенту сегрегации между расплавом и кристаллом в кристалл должны преимущественно встраиваться орто-ионы. Не образуя в твердой фазе агрегатов, эти ионы должны давать узкие колебательные полосы поглощения (это имеет место, напр., в случае сульфат-ионов [5]). В проведенных экспериментах этого не наблюдалось. Поэтому, очевидно, имеет место второй случай, который подтверждается также фактом малого коэффициента сегрегации силикатов и фосфатов.

В случае боратов возможно осуществить в твердой фазе реакции ассоциации и диссоциации примесных ионов. Основными продуктами этих реакций являются ионы  $\text{BO}_2^-$  и более сложные агрегаты типа метаборатов  $(\text{BO}_2^-)_n$ ,  $n = 2, 3, \dots$ . Эти агрегаты дают полосы поглощения в районе  $700-1500 \text{ см}^{-1}$ , которые в настоящее время не имеют однозначной интерпретации.

Таким образом, использованная нами методика внедрения стеклообразующих полиэдров в матрицу бромида калия не дает возможности изолировать простейшие полиионы силикатов и фосфатов (орто-, -пиро- и т.д.) и позволяет получить изолированными как ионы  $\text{BO}_2^-$ , так и более сложные полиионы  $(\text{BO}_2^-)_n$ , размер и конфигурация которых не изучены.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., "Наука", 1968.
2. Гирич О.П., Кондратьев Ю.Н., Раабен Э.Л. - В сб.: Отражение света от поглощенных сред. Минск, 1963.
3. Vaško A., Srb I., - Czech. J. Phys., 1967, В 17, 1110.

4. Becker Ch. R. - Dissertation Abstracts , 1969, B29,  
2582-B.
5. Закис Ю.Р., Зейкато В.П. - В сб.: Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Харьков, 1971.
6. Закис Ю.Р. - Изв. АН Латв.ССР, сер. физ. и техн. наук, 1965, I, 19.

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие .....	3
I. Ю.Р.ЗАКИС. Возможность определения собственного дефекта стекла .....	6
2. А.Р.СИЛИНЬ. Энергетические схемы электронов в кварце .....	20
3. А.Н.ТРУХИН, Ю.Р.ЗАКИС, В.П.ХИМОВ. Элементарные электронные возбуждения в кварце .....	36
4. Ю.Р.ЗАКИС, А.Н.ТРУХИН. Фотолюминесценция кварца при возбуждении вакуумным ультрафиолетом .....	50
5. А.Ю.ГОЛОДИС, Я.А.ВАЛБИС. Люминесценция кристаллического кварца с примесью германия .....	5
6. А.С.МЕНДЗИНЯ, И.А.ТАЛЕ. Туннельная люминесценция в кварцевых стеклах .....	64
7. И.Э.РУЯ, А.Р.СИЛИНЬ. Радиационные процессы в кварцевых стеклах, легированных медью .....	76
8. А.В.ШЕНДРИК, А.Р.СИЛИНЬ. Электродиффузия меди в кварце .....	92
9. Я.А.ВАЙВАД, С.Е.ЛЕГЗДИНЯ, И.П.ПОРМАН, У.Я.СЕДМАЛИС, Д.Я.ЭЙДУК. Термодинамический анализ реакций в системах $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ .....	101
10. Г.П.СЕДМАЛЕ, У.Я.СЕДМАЛИС, Д.Я.ЭЙДУК. Электрические свойства и структура многокомпонентных щелочных и щелочноземельных борофосфатных стекол .....	109
11. А.Р.ЛУСИС, Д.Л.ЛАГЗДОНИС, Ю.Р.ЗАКИС. Электронные спектры поглощения меднофосфатных стекол ..	116
12. И.В.МИЛЛЕРЕ, И.В.БРАНТ, Г.Л.КРАСТИНЫ. Взаимодействие $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с $\text{SiO}_2$ при нагревании ...	133

13. И.В.МИЛЕРЕ, И.В.БРАНТ, Г.Л.КРАСТИНЯ. Влияние условий синтеза на свойства меднофосфатных стекол .....	I44
14. А.Р.ЛУСИС, Я.Я.ПИННИС, Я.К.КЛЯВИНЬ, Т.В.ЗАМОЗ-ДИК. Электрофизические свойства тонких слоев меднофосфатных стекол .....	I55
15. Д.Р.ЗАКИС, В.П.ЗЕЙКАТС, А.В.МАСКАЛЬОНОВ. Ассоциация стеклообразующих полимеров в ионных матрицах .....	I76

Ученые записки, том 182

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Выпуск I

Редактор В.Зирап  
Технический редактор В.Полмане  
Корректор В.Полмане

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки  
Рига 1973

---

Подписано к печати 8.01.1973 ЯТ 06005 Зак. № 200.  
Ф/б 60x84/16. Бумага №3. Физ.п.л.12,0. Уч.-и.л.9,0.  
Тираж 500 экз. Цена 90 коп.

---

Отпечатано на ротапринтере, Рига-50, ул.Вейденбаума,5  
Латвийский государственный университет им. П.Стучки



44/5686

Цена 90 коп.

LATVIJAS UNIVERSITĀTES BIBLIOTĒKA



0509024260

Учен. зап. (ЛГУ им. П.Стучк), 1973, т.182, 1-188