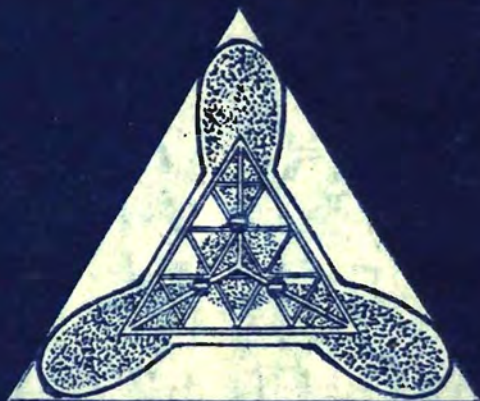


УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ



**ФИЗИКА И ХИМИЯ
СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ
СИСТЕМ**

2

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 203

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛОБРАЗУЩИХ СИСТЕМ

Выпуск 2

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига 1974

В настоящем сборнике обобщены результаты исследований по физике и химии стеклообразующих систем, выполненных коллективами Проблемной лаборатории физики полупроводников Латвийского государственного университета им. П. Стучки и Рижского политехнического института после выхода первого сборника этой серии в 1973 году.

Изучены электронные возбуждения в кристаллическом и плавленном кварце, исследована структура центров люминесценции в кварце, активированном медью. Представлен цикл работ по синтезу, фазовому составу, магнитным свойствам и другим характеристикам фосфорных стекол. Изучался электрохромизм вольфрамовых стекол.

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ю. Закис (главный редактор), А. Лусис,
И. Миллере, А. Силинь, Ю. Эйдук, А. Годкалн
(ответственный за выпуск).

© Редакционно-издательский отдел ЛИУ им. П. Стучки, 1974 г.

Ф 0-2-3-4-247 421-73
И 812 (II)-74

2000 27152

2007-24-74

ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ И СТЕКЛАХ

В статье [1] нами был рассмотрен вопрос о возможности определения дефектов в неупорядоченной структуре аморфного материала. Показано, что только часть дефектов кристаллического материала проявляется в случае стекла того же химического состава; остальные же "пропадают" на фоне хаотической структуры аморфного состояния.

Для экспериментальной проверки этих результатов выгодно пользоваться материалом, который легко может быть переведен с кристаллического в аморфное состояние. За поведением дефектов при этом удобно следить по спектрам поглощения.

Оптические спектры поглощения (как электронные, так и колебательные) твердых тел являются хорошими индикаторами наличия в них дефектов. В настоящей работе рассмотрены некоторые экспериментальные результаты по проявлению дефектов в электронных спектрах. Из возможных методов создания дефектов выбраны два: 1) изотермический нагрев (при этом образуются термодинамически равновесные, так называемые термические дефекты Шоттки или Френкеля); 2) облучение (образуются термодинамически неравновесные, так называемые радиационные дефекты). В качестве объектов использованы As_2S_3 и $AsSe_3$, которые могут образовать как кристаллы, так и стабильные стекла.^x

x Приведенные экспериментальные результаты получены автором во время стажировки в Университете Чикаго (США) под общим руководством профессора Х. Фритче, доложены на совещании американского общества физиков в марте 1973 года и опубликованы.

Термические дефекты

В экспериментах по созданию термических дефектов использован As_2S_3 . Исходным материалом явился минерал орпимент из Невады (США).

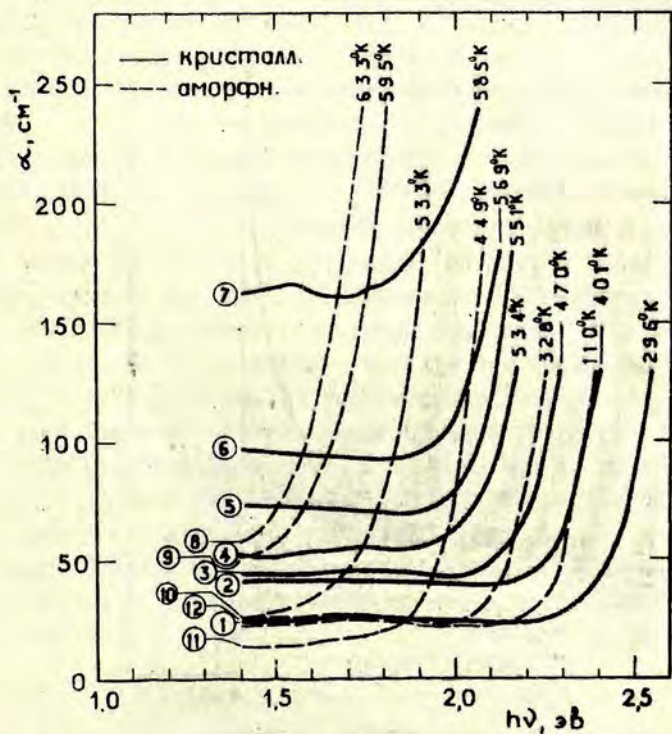
Образцы для исследований размером 5×5 мм по поверхности и $0,28$ мм толщиной вырезали параллельно оси b кристалла. Для высокотемпературных исследований образец помещали в квадратное отверстие (5×5 мм) в слюдяной пластинке (толщиной $0,28$ мм) и зажимали между двумя кварцевыми пластинами. Такое крепление образца предотвратило испарение и возможное взаимодействие материала образца с атмосферой. При низких температурах спектры поглощения измеряли при помощи обычных азотного или гелиевого криостатов. Во всех оптических измерениях использовали неполяризованный свет. Поэтому для кристалла измеряли средний коэффициент поглощения между α_{nc} и α_{lc} .

Результаты экспериментов

В диапазоне использованных длин волн и толщины образца многократное отражение луча в образце является ничтожным и поэтому связь между пропусканием (I/I_0), толщиной образца (d), коэффициентом поглощения (α) и преломления (R) может быть задана следующей формулой:

$$I/I_0 = C(R)e^{-\alpha d}, \quad (I)$$

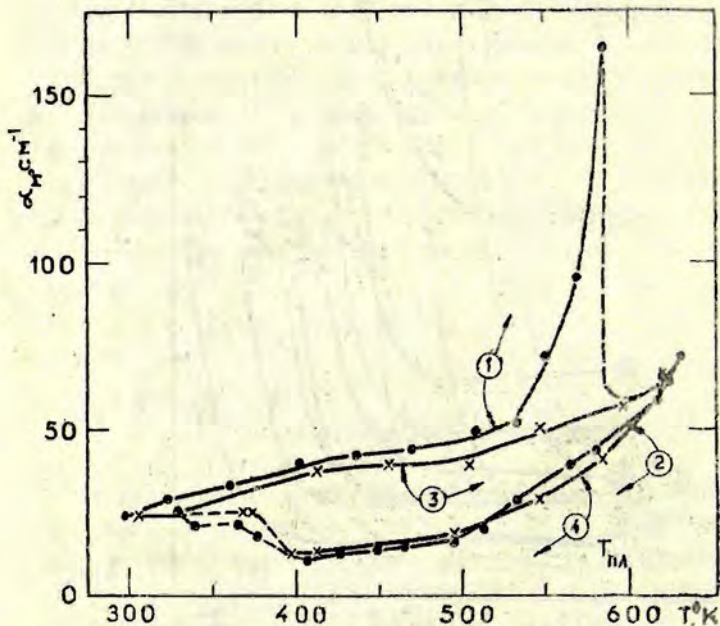
При определении α по измеренным I/I_0 было принято $R = \text{const}$ и, следовательно, $C(R) \neq f(h\nu, T)$. Это вполне справедливо при энергиях фотонов ($h\nu$) ниже края фундаментального поглощения. При больших энергиях фотонов это предположение дает систематическую ошибку в определении α . Однако полученные ниже выводы не зависят от этой ошибки, а



Р и с. I. Спектры поглощения As_2S_3 при разных температурах (цифрами обозначена последовательность измерений спектров).

также от выбора значения $C(R)$, поскольку нас интересует только относительное изменение энергии фотонов, соответствующих заданному значению α , при сравнении кристалла и стекла.

Типичный набор спектров поглощения, измеренных при различных температурах, представлен на рис. 1. Характерной особенностью этих спектров является наличие района с почти постоянным значением α при малых значениях энергий фотонов (в дальнейшем назван районом М) и района с крутым ростом α



Р и с. 2. Зависимость поглощения при $h\nu = 1,5$ эв (α_M) от температуры для кристаллического (1) и аморфного (2, 3, 4) As_2S_3 .

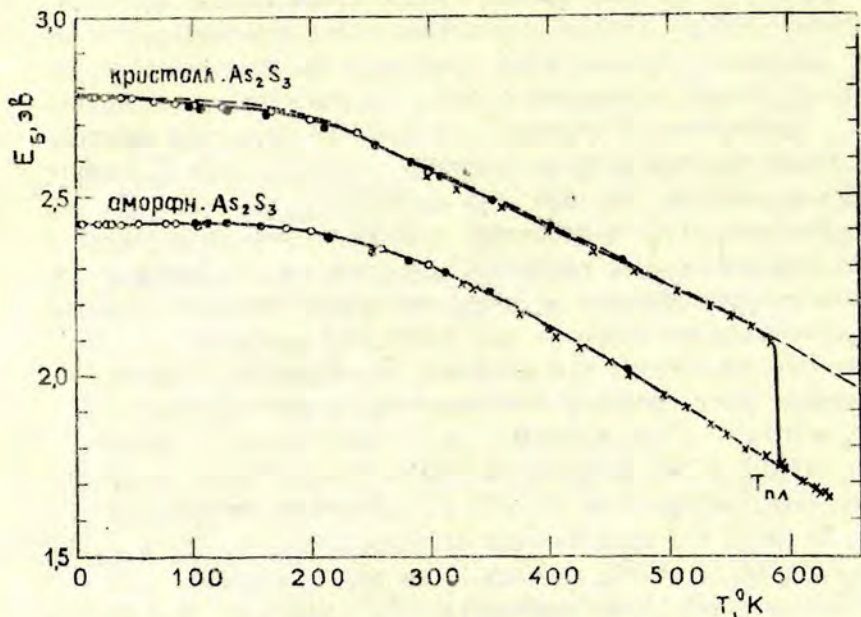
при больших энергиях фотонов (в дальнейшем назван районом Б). По рассмотренным ниже причинам можно предположить, что поглощение связано с двумя независимыми (аддитивными) процессами. На основе этого мы далее полагаем, что один из этих процессов, дающий поглощение в районе М, с постоянным значением α_M простирается в область Б. В качестве параметра величины этого процесса выбрана величина α_M в районе М (нами выбрано значение α_M при $h\nu = 1,5$ эВ).

Величина второго процесса, дающего поглощение в районе Б, может быть задана значением $\alpha_B = \alpha - \alpha_M$. Однако в связи с крутым ростом α на крае фундаментального поглощения невозможно выбрать α_B при одном значении $h\nu$ для спектров, измеренных при различных температурах. Поэтому величина этого процесса измерялась по энергии фотонов $E_B = h\nu_0$, при которой α_B имеет заданное значение $\alpha_B = \alpha(h\nu_0)$. В определенных условиях, которые будут рассмотрены ниже, вид функции $E_B(T)$ не зависит от выбора $\alpha(h\nu_0)$.

На рис. 2 и 3 представлены соответственно $\alpha_M(T)$ и $E_B(T)$. В начале эксперимента (кривая 1 на рис. 2) образец кристаллический. Выше температуры 530°K величина α_M резко возрастает. В окрестности точки плавления α_M возрастает в 4 раза. После плавления, а также при последующем охлаждении (кривая 2 на рис. 2) уже аморфного материала α_M имеет низкое значение. Почти скачкообразное возрастание α_M при охлаждении аморфного As_2S_3 ниже 400°K , по-видимому, связано с образованием трещин в образце в связи с различными коэффициентами термического расширения As_2S_3 и кварцевых пластин, между которыми зажат образец. Трещины исчезают при повторном нагревании образца до жидкого состояния (кривая 3 на рис. 2).

Поглощение в районе малых энергий фотонов

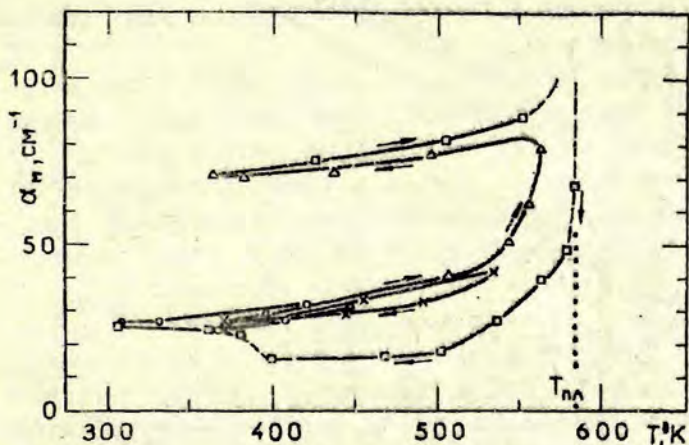
В районе М поглощение может быть обусловлено либо дефек-



Р и с. 3. Сдвиги края фундаментального поглощения (определение E_g дано в тексте) от температуры
 ○ — эксперимент — расчет по формуле (4).

тами, либо "хвостом" поглощения, связанного с междузонными переходами. С целью выяснения относительного вклада этих двух причин нами исследовалось поведение спектров при охлаждении после нагрева до различных температур. Результаты этих исследований представлены на рис.4 (для α_m) и рис.5 (для E_g). Видно, что величина остаточных изменений коэффициента поглощения после термообработки зависит от максимальной температуры в цикле нагрева-охлаждения. На рис.4 видно, что нагрев кристалла до $T \leq 535^\circ\text{K}$ незначительно влияет на α_m . Выше 535°K α_m резко возрастает и остается таким после охлаждения. Это, по-видимому, связано с образованием дефектов в кристалле As_2S_3

"Замораживание" дефектов связано с их медленной миграцией или с образованием агрегатов, являющихся центрами захвата для более подвижных изолированных дефектов (как, напр., в щелочно-галогидных кристаллах [4]).



Р и с. 4. Изменение поглощения при $h\nu = 1,5$ эв (α_M) в циклах нагрева-охлаждения. \longleftrightarrow - направление хода процесса.

Вычитая из α_M "Фоновое поглощение" α_{M0} , которое слабо зависит от температуры, и не учитывая эффектов, связанных с взаимодействием дефектов, можно полагать:

$$\alpha_M - \alpha_{M0} = N b n_D = N b e^{-\frac{F}{kT}}; \quad (2)$$

$$F = H - ST,$$

где n_D - молярная доля пар дефектов,
 F - свободная энергия образования дефекта,
 H - энтальпия образования дефекта,
 S - энтропия образования дефекта,

N - молярная плотность образца,

b - сечение поглощения дефекта.

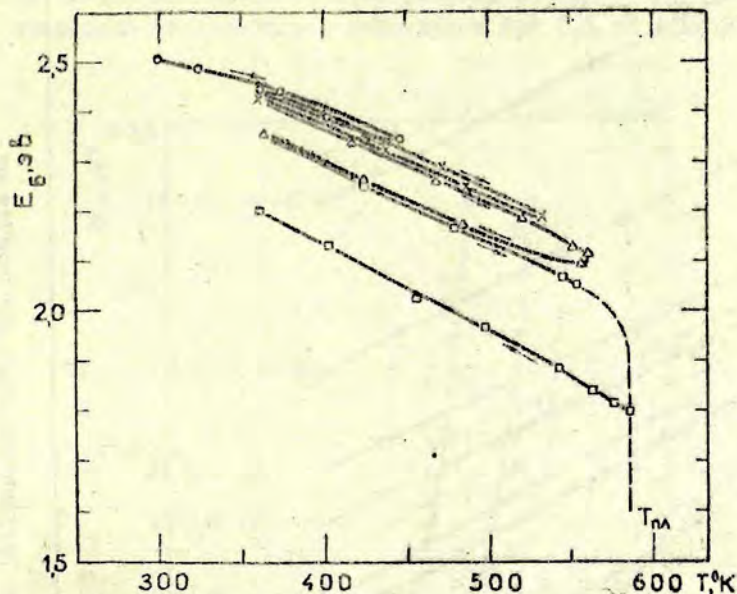
По данным, представленным на рис. 1 и 3, можно определить $N = 1,25 \pm 0,15$ эв и $Nb = 10^{13 \pm 1} \text{ см}^{-1}$. Поскольку $N \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$, а $b \approx 10^{-14 \pm 2} \text{ см}^{-2}$, получаем $S/k = 11^{\pm 5}$. По данным [5] значения N для различных кристаллов лежат в пределах 1-2,5 эв, а значения S/k - в пределах 6-14 эв, что подтверждает нашу гипотезу о роли дефектов в α_M .

Таким образом, резкий спад значения $\alpha_M(T)$ при нагреве выше 585°K может быть связан с плавлением, при котором структура образца меняется от состояния жесткой решетки с локализованными дефектами к более однородно разупорядоченной структуре жидкости. В последующих циклах охлаждения и нагрева материал остается аморфным и в нем такого типа термические дефекты, как в кристалле, больше не образуются.

Возрастание α_M (измеренного при 1,5 эв) при температурах выше 500°K связано с "хвостом" поглощения междоузельными переходами, который с ростом температуры смещается в сторону меньших энергий фотонов (см. рис. 1). Поглощение свободными носителями заряда при этих температурах, по-видимому, является ничтожным.

Поглощение при больших энергиях фотонов

С ростом температуры край фундаментального поглощения как кристаллического, так и аморфного As_2S_3 смещается в сторону меньших энергий фотонов. Выше 530°K в кристалле наблюдается необратимое смещение E_B (рис. 5). Однако, поскольку при этих температурах в связи с образованием дефектов величина α_M зависит от температуры, невозможно однозначно отделить α_B от α_M . Поэтому необратимое смещение E_B может быть связано с "хвостом" поглощения, обусловленного "замороженными" дефектами.



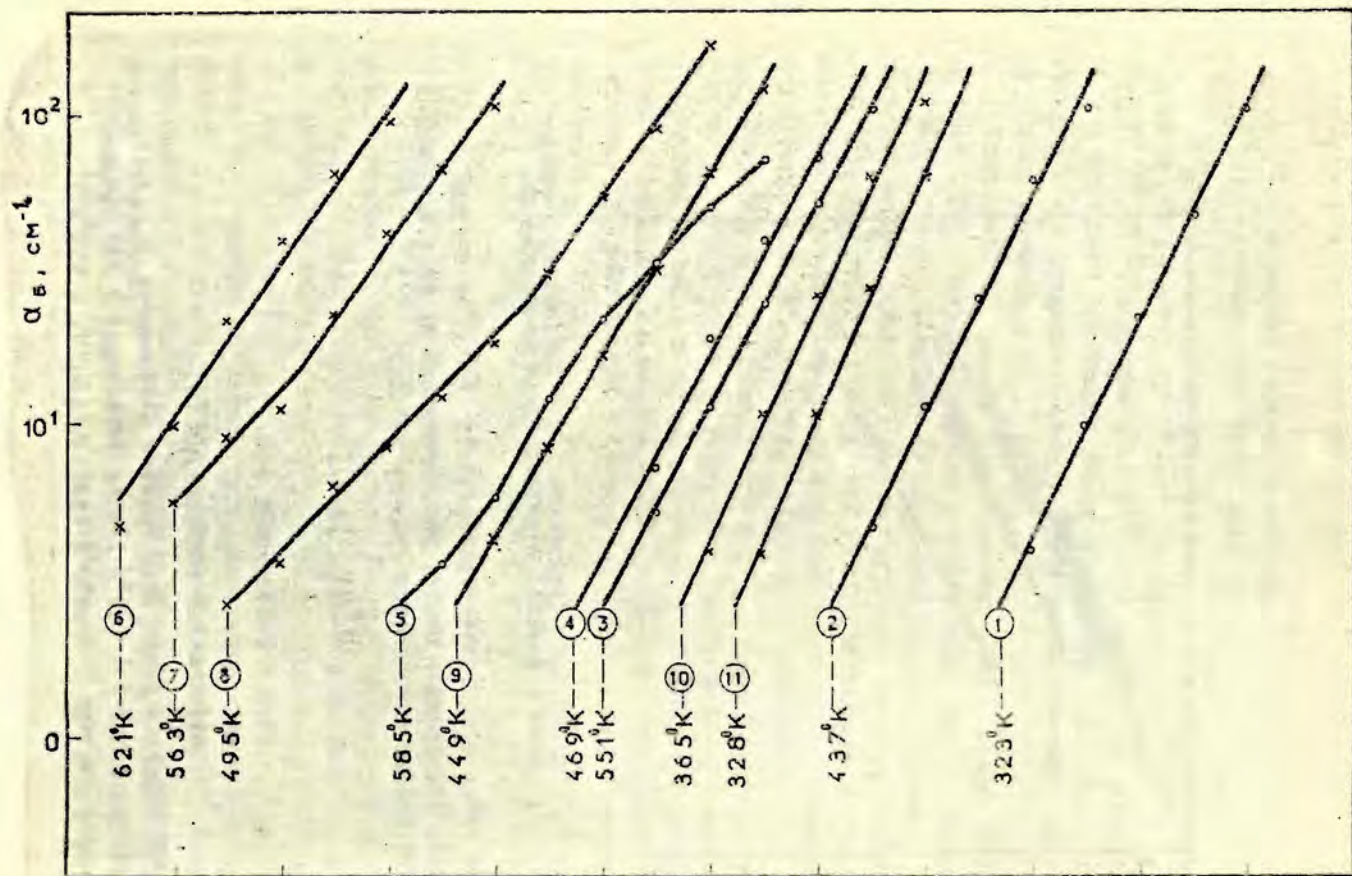
Р и с. 5. Сдвиги края фундаментального поглощения (определение E_g дано в тексте) в циклах нагрева-охлаждения.

На рис.6 представлены зависимости $\lg \alpha_g$ от энергий фотонов, указывающие на то, что поглощение на крае фундаментальной полосы подчиняется правилу Урбаха:

$$\alpha \sim e^{\frac{\sigma [h\nu - E_g(T)]}{kT^*}}, \quad (3)$$

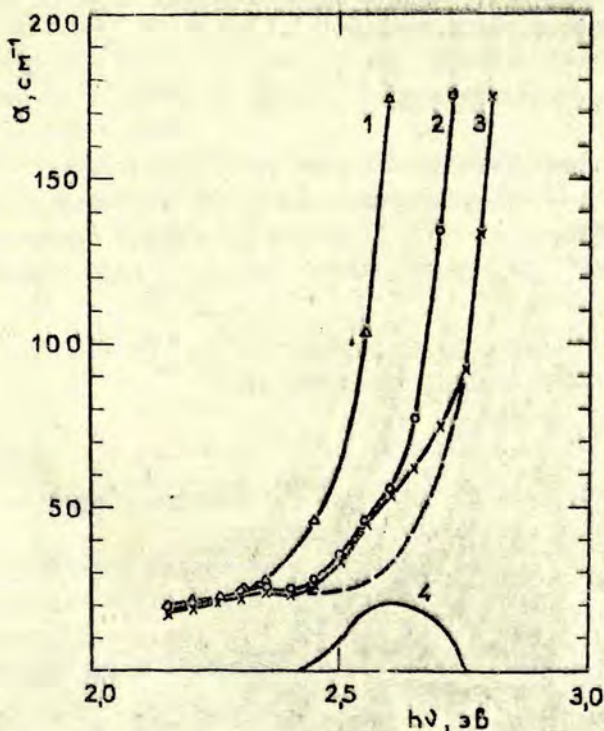
где $E_g(T)$ - ширина запрещенной зоны,
 σ - параметр,
 T^* - эффективная температура [6].

Этой формулой могут быть описаны зависимости $\alpha_g(h\nu)$ для кристалла при $T < 585^\circ\text{K}$ (точка плавления) и для аморфного материала при $T \leq 470^\circ\text{K}$ (для As_2S_3 $T_c = 458^\circ\text{K}$).



Р и с. 6. Зависимость E_B на крае фундаментального поглощения от энергии фотонов при разных температурах (цифрами указана последовательность измерения спектров).

Отклонение от закона Урбаха наблюдается только в кристаллах при $T \leq 250^{\circ}\text{K}$ для $\alpha_{\nu} < 70 \text{ см}^{-1}$ (рис.7). Плечо на кривой поглощения в этом районе, по-видимому, связано с примесным поглощением с максимумом при 2,6 эВ (рис.7)^x.



Р и с. 7. Спектры поглощения кристаллов As_2S_3 при 300°K (1), 250°K (2) и 90°K (3) и разность между спектрами 3 и спектром, полученным при сдвиге спектра 1 параллельно оси абсцисс до совпадения со спектром 3 при $\alpha = 100-170 \text{ см}^{-1}$ (4).

^x Рентгеноспектральный анализ образцов показал, что этот пик может быть обусловлен примесями селена (около 1,5% в наших образцах).

Для кристалла при $T \leq 580^{\circ}\text{K}$ $kT^* = 60 \pm 5$ мэв. Для аморфного материала при $T \leq 380^{\circ}\text{K}$ $kT^* = 55 \pm 5$ мэв. При более высоких температурах kT^* растет и достигает значения 85 ± 5 мэв при $T \geq 470^{\circ}\text{K}$.

В температурном интервале, где $kT^* = \text{const}$, сдвиг края фундаментального поглощения определяется $E_g(T)$. Согласно [7] в приближении фононов с одной энергией $E_g(T)$ определяется следующей зависимостью:

$$E_g(T) = E_g(0) - A \left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right)^{-1}, \quad (4)$$

где ε - энергия фонона, A - некоторая постоянная.

Известно [6], что абсолютное значение E_g можно определить в районе $\alpha = 10^3 - 10^5 \text{ см}^{-1}$, который является доступным только при использовании образцов в виде тонких пленок.

Поскольку нас интересует разность $E_g(T) - E_g(0)$, мы можем пользоваться следующим соотношением:

$$E_g(T) - E_g(0) = E_b(T) - E_b(0), \quad (5)$$

применимость которого определяется "параллельным" сдвигом края поглощения с изменением температур.

Кривая $E_b(T)$ для кристалла в интервале температур от 4,6 до 585°K хорошо описывается формулой (4) с параметрами $\varepsilon = 46 \pm 1$ мэв и $A = 1,0 \pm 0,1$ эв (см. рис.3). Энергия $\varepsilon = 46 \pm 1$ мэв (370 см^{-1}), по-видимому, соответствует доминирующему пику в спектре фононов As_2S_3 в районе $300 - 400 \text{ см}^{-1}$ [8].

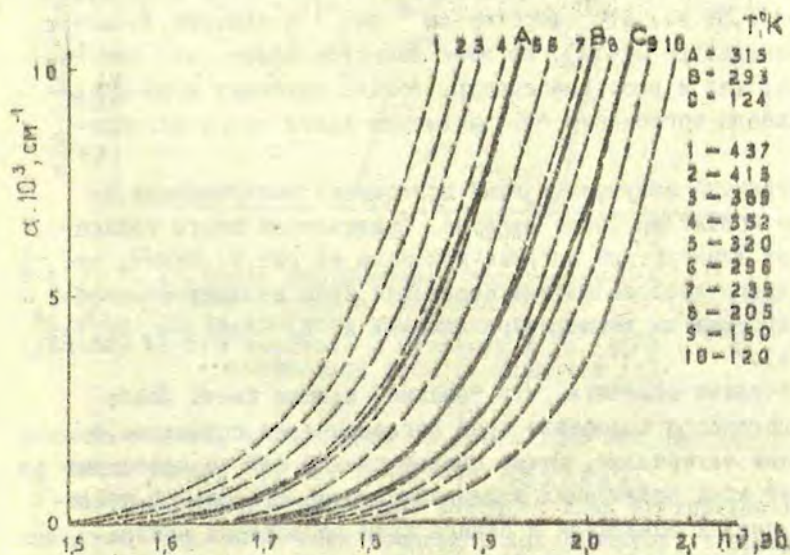
Нам не удалось найти значений параметров ε и A для удовлетворительного описания $E_b(T)$ формулой (4) для аморфного материала.

Радиационные дефекты

Известно, что радиационные дефекты в твердых телах мо-

гут быть созданы при воздействии на них фотонов с энергиями, достаточными для смещения атомов (или групп атомов) с их равновесных состояний. С целью предотвращения их возвращения в нормальные узлы (рекомбинация) смещенные атомы должны быть пространственно разделены и стабилизированы ("заморожены"). Энергии фотонов, способных создать дефекты, могут меняться от энергии отдельного элементарного электронного возбуждения (ЭЭВ) (напр., для щелочно-галогидных кристаллов) до энергий, значительно превышающих энергию ЭЭВ (напр., для кварца).

Нами была исследована возможность создания радиационных дефектов в кристаллах As_2S_3 и аморфных As_2S_3 и $As_2Se_3^x$.



Р и с. 8. Измеренные при разных температурах спектры поглощения "свежих" пленок As_2Se_3 (1-10) и облученных релій-неоновым лазером (A-C).

^x В работе использованы тонкие пленки (толщиной 0,5-3,0 мкм) As_2S_3 и As_2Se_3 , полученные испарением соответствующих соединений из нагреваемых током вольфрамовых лодок в вакууме $3 \cdot 10^{-7}$ тор на стеклянные подложки.

Оказалось, что облучение кристалла As_2S_3 рентгеном (40 кв, 20 га) в течение трех часов при комнатной температуре не создает заметного количества дефектов, что, по-видимому, связано с быстрой рекомбинацией радиационных дефектов.

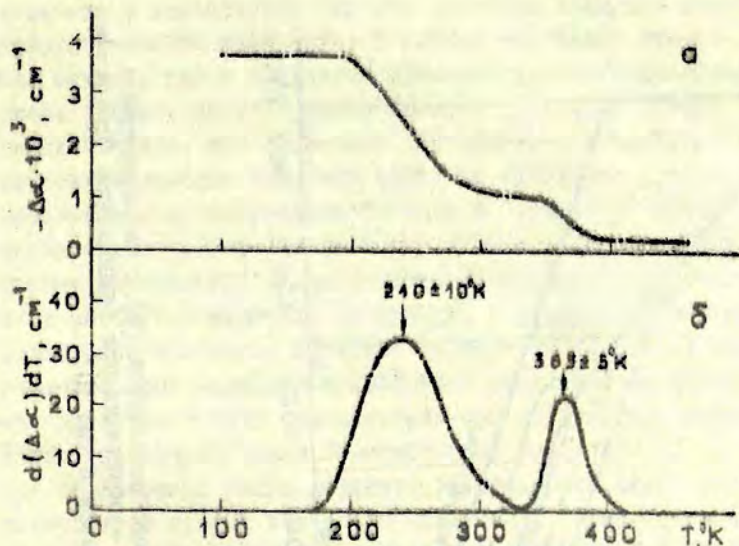
Аналогичное облучение аморфных материалов давало заметное темнение образцов. Такое же изменение оптических свойств пленок наблюдалось при освещении их светом в области края фундаментального поглощения (это явление обнаружено ранее в работах [9-11]). Подробнее это явление исследовано нами на пленках As_2Se_3 .

На рис. 8 представлены спектры края фундаментального поглощения пленок As_2Se_3 , измеренные при разных температурах до облучения и после (гелий-неоновый лазер с энергией фотонов 1,96 эв, 10^{20} фотонов $см^{-2} сек^{-1}$ в течение 30 минут при температуре 124°K). Из этих спектров видно, что как облучение, так и рост температуры только сдвигает край фундаментального поглощения без выявления новых полос поглощения.

Сдвинутый облучением край поглощения возвращается в прежнее положение после нагрева. Зависимость этого возвращения от температуры нагрева показана на рис. 9. Видно, что для полного восстановления положения края поглощения необходим прогрев до температур, близких к T_c (для $As_2Se_3, T_c \approx 460^\circ K$).

Интересно отметить, что "свежие" пленки имеют более коротковолновое положение края поглощения по сравнению с массивным материалом. Отжиг свежей пленки или ее освещение сдвигает край поглощения в длинноволновую сторону. В последующих циклах освещения и отжига край поглощения возвращается в положение, характерное для массивного образца.

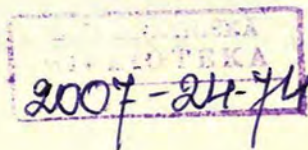
Выбирая в качестве характеристики положения края поглощения энергию фотонов, при которой коэффициент поглощения достигает заданную величину, смещение края можно пред-

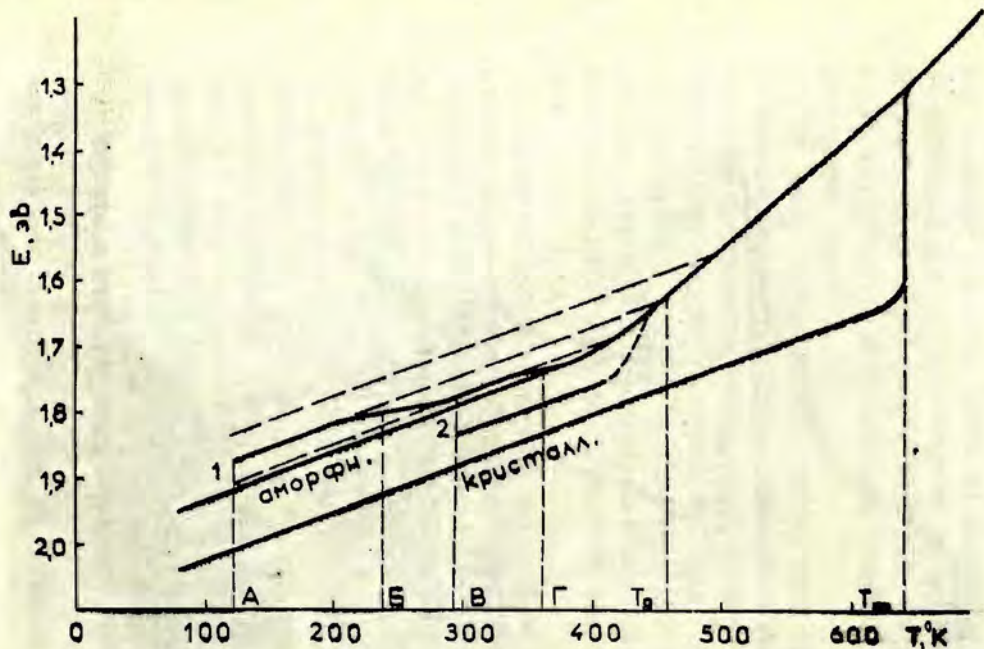


Р и с. 9. Разность коэффициента поглощения при $h\nu = 1,96$ эв необлученного и облученного при 100°K образцов As_2Se_3 после прогрева последних до разных температур (указаны на оси абсцисс) и охлаждения до 100°K (а) и производная этой зависимости (б).

ставить схемой, приведенной на рис.10 (на ней использованы также данные [6] для кристалла As_2Se_3).

Качественно рассмотренное смещение края поглощения напоминает создание и отжиг радиационных дефектов, а кривые на рис.9 - термообесцвечивание центров окраски [12].





Р и с. 10. Сдвиг края фундаментального поглощения (E) с температурой (1 - облучение при температуре А; 2 - облучение при температуре В; скачки при В и Γ соответствуют пикам на кривой б рис.9).

Обсуждение

Рассмотренные результаты показывают, что в случае As_2S_3 (и, по-видимому, также As_2Se_3) образование дефектов с характерным для них спектром возможно только в кристаллическом материале. В случае аморфного материала как нагрев, так и облучение изменяет свойства всего материала (длинноволновый сдвиг края поглощения). Интересным является факт, что облучение и повышение температуры практически одинаково изменяют свойства аморфного материала. Следовательно, присутствие фононов и "дефектов" имеет одинаковое воздействие на свойства этих материалов. Поскольку фононы не являются локализованными частицами, а представляют собой возбужденное состояние, в предельном случае (идеальный кристалл, идеально гармонический фонон) захватывающее весь материал воздействие облучения на аморфный материал может быть представлено как образование дефектов большого радиуса (типа "замороженных фононов" [6]). Энергия образования таких дефектов распределена между большим количеством атомов основного вещества и, следовательно, ни один из них не имеет энергии, резко отличающейся от энергии атома в нормальном узле. Кроме того, эти дефекты взаимодействуют уже при небольших концентрациях и не могут быть представлены в виде отдельных идентичных частиц.

Рассмотрим эти дефекты с точки зрения функции плотности $\rho(\epsilon)$, предложенной в статье [1]. Эта функция в случае кристалла представляет собой δ -функцию с максимумом при ϵ_K , а в случае аморфного материала имеет широкий пик с максимумом при ϵ_c ; при этом $\epsilon_c < \epsilon_K$. Из вышесказанного следует, что $\epsilon_K - \epsilon_c$ определяет среднюю энергию дефекта большого радиуса на один атом основного вещества. В связи с относительно равномерным распределением этой энергии по всем атомам (функция имеет максимум только при ϵ_c) с точки зрения сказанного в статье [1] наличие рассмотренных дефектов большого радиуса фактически означает то, что атомы твер-

дого тела находятся в новом энергетическом состоянии. Это состояние может быть как метастабильным (напр., созданное радиацией), так и стабильным. Однако стабильное состояние в принципе возможно только для аморфного тела выше температуры T_c . Ниже этой температуры время релаксации системы в стабильное состояние становится бесконечно большим. Последнее, по-видимому, обусловлено тем, что при температуре T_c еще имеется достаточное количество дефектов большого радиуса, которые сильно взаимодействуют и, следовательно, имеют малую подвижность.

В случае типичных кристаллических материалов, какими являются кристаллы щелочно-галогидных солей, дефекты имеют очень небольшой радиус, слабо взаимодействуют и даже при относительно низких температурах (по сравнению с температурой плавления кристалла) не образуют устойчивых агрегатов, т.е. они очень подвижны. Поэтому эти материалы эффективно образуют почти идеальные монокристаллические области, вытесняя (на поверхность, границы зерен и др. местах) дефекты.

Таким образом можно полагать, что необходимым условием для того, чтобы система могла находиться в стеклообразном состоянии, есть возможность образования в ней дефектов большого радиуса. Интересно отметить, что в этом отношении кварц занимает промежуточное положение: в нем возможны как дефекты большого радиуса (стеклообразный кварц или плавленый кремнезем), так и малого радиуса (радиационные дефекты) (см., напр., [13]).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Закис Ю.Р. — Уч. зап. ЛПУ им. П. Стучки, т. 182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып. I. Рига, 1973, с. 6–19.
2. Zakis J. — "Bull. Amer. Phys. Soc.", 1973, 18, p. 390.

4. Zakis J.R., Zeikats V.P. - "Phys.status solidi", b, 1972, 51, p.K63 - 65.
5. Крёгер Ф.А. Химия несовершенных кристаллов: М., 1969. 654 с.
6. Mott N.F., Davis E.A. Electronic Processes in Non-crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford, 1971. 560 p.
7. Fan H.Y. - "Phys.Rev.", 1951, 82, p.900-905 .
8. Lucovsky G. - "Phys.Rev.", B, 1972, 6, № 4, p.1480-1489.
9. Berkes J.S., Ing S.W., Jr., Hillegas W.J. - "J.Appl. Phys.", 1971, 42, p. 4908-4916.
10. Ohmachi Y., Igo T. - "Appl.Phys.Lett.", 1972, 20, p.506.
11. Tanaka K., Kikuchi M. - "Solid State Commun", 1973, 12, p.195-198.
12. Луцкич Ч.Б., Лийдья Г.Г., Эланго М.Э.А. - "Физ.твердого тела", 1964, 6, с.2256-2261.
13. Бюргановская Г.В., Варгин В.В., Лео Н.А., Орлов Н.Ф. Действие излучений на неорганические стекла. М., 1968.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЛУМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
КВАРЦА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ В ОБЛАСТИ СОБСТВЕННОГО
ПОГЛОЩЕНИЯ

В процессе изучения комплексными методами [1-5] электронных элементарных возбуждений в кварце, по данным спектров выхода передачи энергии центрам люминесценции и спектрам фотопроводимости, были определены области преимущественного создания экситонов (8,8 - 11,8 эв), а также электронов и дырок (выше 12 эв). Это позволило примерно оценить ширину запрещенной зоны кварца по прямым переходам - около 12 эв. Результаты экспериментов дают возможность предполагать, что в районе 11-12 эв имеются косые междузонные переходы. Однако остались невыясненными вопросы о фотоэлектронной эмиссии кварца, ее пороге и влиянии на спектры фотопроводимости. Также необходимо изучить влияние поверхности образца на спектры эффективности передачи энергии к центрам люминесценции и влияние стеклообразного состояния на эффективность передачи и величину фотоответа.

Основное внимание в настоящей работе уделено разрешению этих вопросов, рассматривается также методика фотоэлектрических исследований кварца.

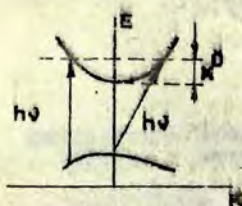
При освещении образца фотонами из области фундаментального поглощения будут образовываться электронные элементарные возбуждения - экситоны, электроны и дырки, которые мигрируя передают энергию центрам люминесценции. Количество квантов люминесценции I_L связано с количеством возбуждающих квантов I_B соотношением $I_L = \eta I_B$, где η - квантовый выход передачи энергии от основного вещества центру, т.е. электронные возбуждения мигрируя будут переносить энергию

и передавать ее дефектам с эффективностью η_n , величина которой различна для различных типов электронных возбуждений (подробнее [4 и 2]). Свободные электроны и дырки увеличат фотопроводимость. Если подвижности возбужденных носителей заряда различаются, должна наблюдаться э.д.с. Дембера и знак освещенной стороны равен знаку носителя с большей подвижностью. Поле направлено вдоль падения луча. Э.д.с. определяется [5]:

$$V_D = \frac{kT}{e} \frac{1(r^{\pm} - r^{\mp})}{r^{\pm} + r^{\mp}} \ln \frac{n^{\pm}}{n^{\mp}}; \quad (2)$$

где r^{\pm} - средняя длина дрейфа на единицу поля $r^{\pm} = \mu^{\pm} \tau^{\pm}$ (подвижность, умноженная на время жизни); n_{\mp}^{\pm} - концентрация носителей в темновой области образца; n^{\pm} - концентрация носителей освещенной области образца.

В этом случае уже без приложения поля к образцу получается фотоэлектрический ответ.



Р и с. I. Простая зонная структура изолятора или полупроводника.

Если энергии падающих фотонов будет превышать энергетическое расстояние от валентной зоны до вакуумного уровня так, что электрон может быть оторван от приповерхностного объема и вылететь из образца, то должна наблюдаться фотоэлектронная эмиссия (рис. I). $h\nu_n$ - порог фотоэлектронной эмиссии для прямых переходов, $h\nu_k$ - порог фотоэлектронной эмиссии для непрямых переходов. Для

объемной фотоэмиссии экспериментально наблюдались следующие зависимости выхода от энергии падающих фотонов:

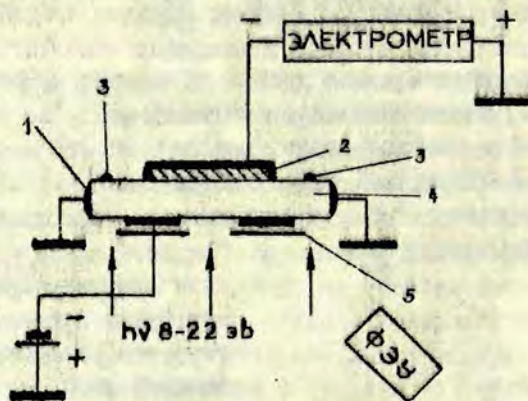
для $h\nu$ - немного больших $h\nu_n$, $h\nu_k$;

$\gamma \sim (h\nu - h\nu_n)$ - для прямых переходов;

$\gamma \sim (h\nu - h\nu_n)$ - для непрямых переходов [6,7].

Величина X (см. рис. 1) называется электронным сред-
ством.

Изготовленная нами аппаратура для фотоэлектрических и
фотолуминесцентных исследований описана в работе [14]. В
качестве источника вакуумного ультрафиолета использовался
плазмотрон с рабочими газами, водородом и аргоном. Вакуум
в системе монохроматор-криостат поддерживался около 10^{-4} тор.
Применялся электрометрический усилитель марки VA-J-52.



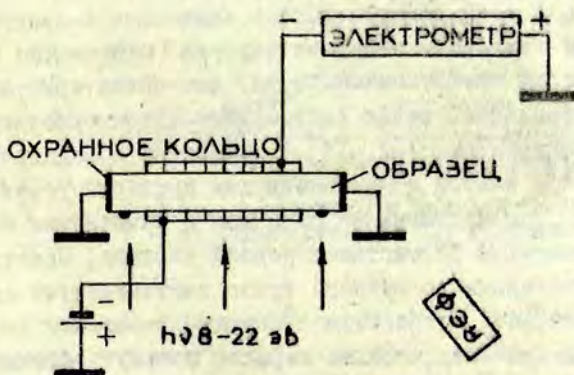
Р и с. 2. Схема измерения фотопроводимости с нейтральным
электродом, (LiF приклеен серебряной пастой к корпусу
азотного криостата).

1 - охранное кольцо; 2 - образец; 3 - хлорид натрия;
4 - подложка LiF; 5 - диатрагма.

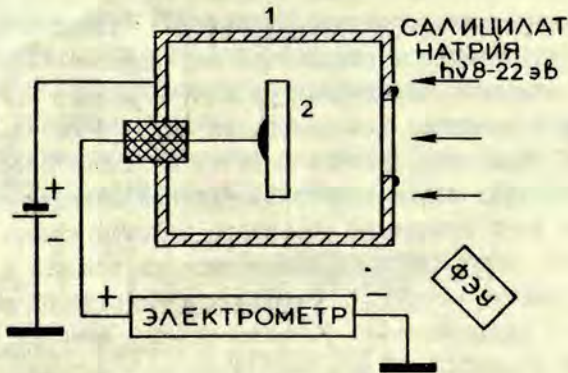
Исследовались фотоэлектрические характеристики кварца,
используя схемы, ранее опубликованные в работах [6, 7, 8, 9].
На рис. 2 представлена схема измерения фотопроводимости и
эффекта Дембера для энергий фотонов меньше 11,6 эв [8].
Основная цель применения такой схемы - обеспечение практи-
ческого отсутствия влияния фотоэлектронной эмиссии. Ранее
[8] эта схема была с успехом использована для определения

области генерации экситонов в щелочно-галогидных кристаллах, где выход фотоэлектронной эмиссии близок к единице [7] во всей области фундаментального поглощения. Недостаток этой схемы — ограниченный по энергии (II, 8 эВ) спектр из-за подложки фтористого лития. Для измерения спектра фотопроводимости в широкой области энергий использована схема (рис.3), с помощью которой влияние фотоэлектронной эмиссии должно уменьшиться за счет повышения объемного эффекта инжекции заряда с контакта, генерируемого освещением из области фундаментального поглощения [10, 11]. Схема, приведенная на рис.4, использована для измерения фотоэлектронной эмиссии по аналогии со схемой из работы [6].

Результат измерения спектра фотопроводимости кварца с контактом, изолированным с помощью фтористого лития (см. рис.2), показан на рис.5. Для сравнения приведены спектры фотоответа при измерении по схемам, представленным на рис. 3 и 4. Основной характер спектра — экспоненциальная зависимость от энергии падающих фотонов сохраняется для разных схем измерения.



Р и с. 3. Схема измерения фотопроводимости с инжекцией носителей с контакта (контакт генерируется благодаря облучению образца фотонами из области фундаментального поглощения). (Образец приклеен к криостату пастой).

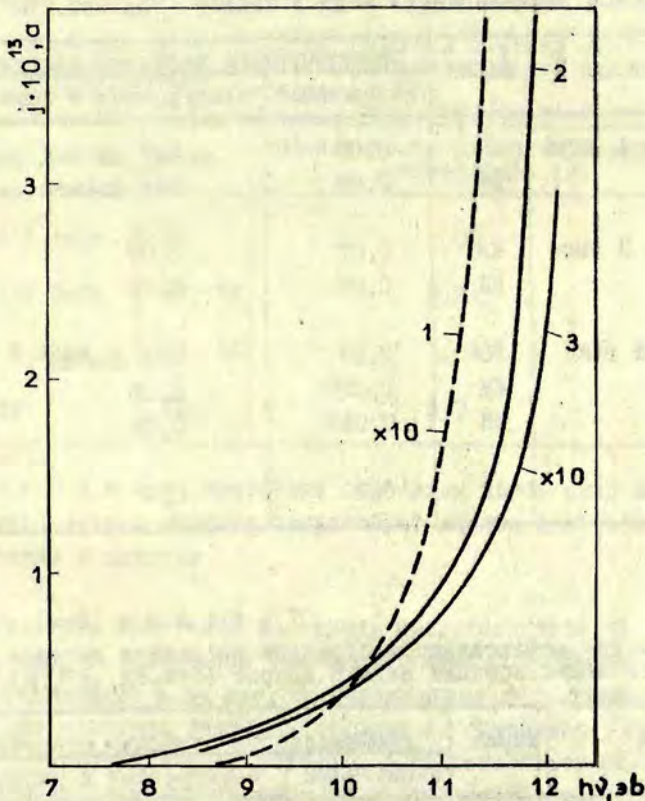


Р и с. 4. Схема измерения фотоэлектронной эмиссии.
1 - медный цилиндр для сбора фотоэлектронов; 2 - образец.

Электрометр (см. схему на рис. 2) при выключенном внешнем поле во всем спектре от 7 до 11,8 эВ показывает отрицательный знак, что означает эффект Дембера, обусловленный большей подвижностью электронов [1-4].

На рис. 6 приведены спектры фотопроводимости совместно со спектром эффективности передачи энергии (определено в [2, 4]) к центрам люминесценции меди для скола кристалла кварца, активированного медью (оптические характеристики центра меди в кварце [см. 12, 13]). Сколотая поверхность является наиболее чистой и применена для проверки результатов [1-4], полученных на образцах с очищенными поверхностями травлением во фтористоводородной кислоте. Спектр эффективности передачи достаточно точно соответствует опубликованным ранее [1-4]. Спектры передачи для стекол имеют аналогичный вид, однако почти на порядок меньшую эффективность передачи.

В таблицах 1, 2, 3 приведены усредненные данные относительной передачи энергии в кристалле и стекле, нормированные по внутрицентральной люминесценции при полном поглощении возбуждающего света.



Р и с. 5. Спектры фотоответа в стеклах III типа.
 1 - по схеме рис.2; 2 - по схеме рис.3;
 3 - по схеме рис.4 в 10 раз.

Сравнение полученных результатов показывает, что эффективность передачи энергии центрам люминесценции в кристалле почти на порядок выше, чем в стекле.

По-видимому, это обусловлено более затрудненной миграцией электронных возбуждений в стекле по сравнению с кристаллом.

Т а б л и ц а 1

Значение эффективности передачи энергии к центрам зеленой люминесценции меди в кварце (отн.ед., 290°К)

| Образец | Марка | Эффективность передачи энергии | |
|-----------------|-------|--------------------------------|-----------------------|
| | | экситонами | электронами и дырками |
| Стекло I типа | КС | 0,05 | нет данных |
| | КИ | 0,05 | нет данных |
| Стекло II типа | КВ | 0,07 | 0,07 |
| | КА | 0,05 | 0,06 |
| Стекло III типа | КО | 0,03 | нет данных |
| | КК | 0,025 | 0,06 |
| | КН | 0,032 | 0,04 |
| Кристалл | КР | 0,2 | 0,4 |

Т а б л и ц а 2

Значения эффективности передачи энергии к центрам синей люминесценции меди в кварце (отн.ед., 290°К)

| Образец | Марка | Эффективность передачи энергии | |
|---------------|-------|--------------------------------|-----------------------|
| | | экситонами | электронами и дырками |
| Стекло I типа | КС | 0,02 | 0,03 |
| Кристалл | КР | 0,66 | 1,1 |

Результаты по фотопроводимости для стекол и кристалла показывают, что величина фототовета в стеклах в несколько раз выше, чем в кристалле, что вызвано повышенной концентрацией носителей заряда в стекле вследствие их худшей миграции к центрам рекомбинации.

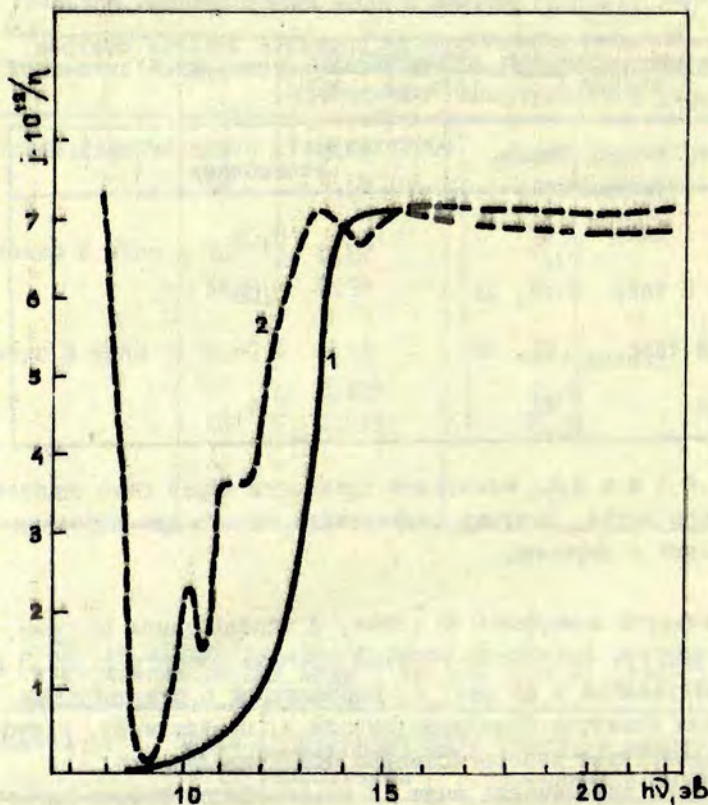
Т а б л и ц а 3

Значения эффективности передачи энергии центрам люминесценции, образованным кислородной вакансией в кварце [15] (отн.ед., 80°К)

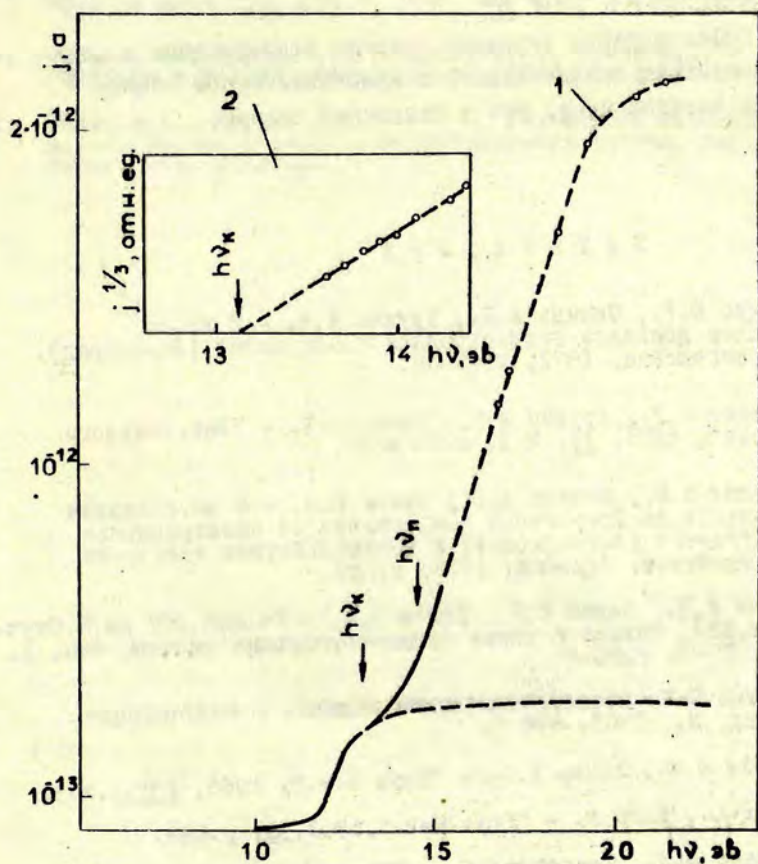
| Образец | Марка | Эффективность передачи энергии экситонами |
|-----------------|--------|---|
| Стекло I типа | КС | 0,09 |
| Стекло II типа | КВ, КА | 0,08 |
| Стекло III типа | КН, КО | 0,04 |
| Кристалл | КР | 0,9 |

П р и м е ч а н и е. Измерения проведены через окно из фтористого лития, поэтому отсутствуют данные для передачи электронами и дырками.

Результаты измерения по схеме, представленной на рис. 4 даны на рис. 7. Начальный участок спектра фотосоответа от 8 до 13 эв, отложенный и на рис. 5, коррелирует с результатами для спектров фотопроводимости и, по-видимому, в этом районе замеряется непосредственно фотопроводимость. Спектральная зависимость выше 13 эв не соответствует спектру фотопроводимости, и, вероятно, здесь наблюдается ток, обусловленный фотозлектронной эмиссией. Таким образом имеем сумму спектра фотозлектронной эмиссии и спектра фотопроводимости в спектре фотосоответа (рис. 7). Если отсчитать спектр фотопроводимости от спектра фотосоответа (см.рис. 7), то получаем спектр фотозлектронной эмиссии. Начальный участок спектра фотозлектронной эмиссии от 13 до 14 эв, отложенный в координатах \sqrt{J} , E , спрямляется. Точка пересечения этой прямой с осью абсцисс лежит при $13,2 \pm 0,3$ эв, что соответствует порогу фотозлектронной эмиссии, обусловленному непрямыми переходами.



Р и с. 6. Спектр фотопроводимости стекла III типа (1) (схема рис.3) и спектр выхода передачи энергии к центру люминесценции меди в сколе кристалла кварца (2).



Р и с. 7. Спектры фототовета, измеренные по схеме рис.4 (1) и участок спектра фотозависимости с учетом спектра фотопроводимости (2).

Выводы

1. Прямой порог фотоэлектронной эмиссии кварца имеет значение $14,3 \pm 0,3$ эв, и порог для непрямых переходов расположен при $13 \pm 0,3$ эв.

2. Эффективность передачи энергии электронными возбуждениями центрам люминесценции в кристаллическом кварце почти на порядок выше, чем в кварцевом стекле.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Закис Ю.Р., Силинь А.Р., Трухин А.Н. - В кн.: Тезисы докладов Международной конференции (Ленинград). Черногоровка, 1972, с.67-68.
2. Закис Ю.Р., Трухин А.Н., Химов В.П. - "Физ.твёрдого тела", 1973, 15, № I, с.216-219.
3. Трухин А.Н., Силинь А.Р., Химов В.П. - В кн.: Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по спектроскопии вакуумного ультрафиолета и взаимодействию излучения с веществом. Харьков, 1972, с.189.
4. Трухин А.Н., Закис Ю.Р., Химов В.П. - Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып. I. Рига, 1973, с.36-49.
5. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1963. 494 с.
6. Gobeli G.W., Allen F.G. - "Phys.Rev.", 1965, 137, p.245.
7. Arker L., Taft E. - "Phys.Rev.", 1951, 31, p.698.
8. Huggett G.R., Teegarden K. - "Phys.Rev.", 1965, 141, p.797.
9. Зирап В.Э. Электронно-дырочные процессы и рекомбинационная люминесценция в щелочно-галогидных кристаллах. Автореферат на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1967.
10. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М., 1962. 558 с.

11. Ламперд М., Марк П. Инженционные токи в твердых телах. М., 1973, 416 с.
12. См. настоящий сборник, с.52.
13. Закис Ю.Р., Ланда Л.М., Силинь А.Р., Трухин А.Н. - "Изв.АН СССР. Сер. физ.", 1971, 35, № 7, с.1498-1500.
14. Аберс А.Я., Трухин А.Н., Трухин В.Н., Химов В.П. - "Приборы и физика эксперимента", 1973, I, с.194-196.
15. Закис Ю.Р., Трухин А.Н. - Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.1. Рига, 1973, с.50-54.

А.Р.Силинь, А.В.Шендрик, Д.М.Юдин

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПАРАМАГНИТНЫХ РАДИКАЛАХ В СИСТЕМЕ SiO_2

Изучение структуры микродефектов (собственных, примесных и наведенных ионизирующей радиацией) в кварцевых стеклах представляет большой теоретический и практический интерес. Это обусловлено, с одной стороны, тем, что кварцевые стекла обладают простым составом и поэтому являются удобным материалом для исследования закономерностей изменения электронной структуры и других свойств вещества. С другой стороны, осознание процессов, происходящих в кварцевом стекле при воздействии ионизирующей радиацией, приведет к более глубокому пониманию радиационных процессов в силикатных стеклах, в состав которых как основная часть входит двуокись кремния. А этим в свою очередь открывается путь к получению стекол с заданными радиационно-оптическими характеристиками.

К настоящему времени опубликовано большое число работ о результатах изучения методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1-10] радиационных дефектов, которые являются парамагнитными центрами в кварце и кварцевых стеклах. Однако в рамках существующих моделей центров (E_1 - и E_2 -центры) [1,2,8,32] зачастую не удается прийти к общему объяснению различных экспериментальных данных. В частности с помощью метода ЭПР возможно показать, что E_1 -центры, создаваемые ионизирующей радиацией, по своей природе аналогичны парамагнитным центрам, образующимся при дроблении кварцевых стекол [11].

Модель E_2 -центра по Виксу [8] (рис.1) представляется

как SiO вакансии в решетке кварца. Неспаренный спин находится на гибридной Sp^3 -орбитали кремния. Естественно ожидать при этом в спектрах ЭПР сверхтонкой структуры (СТС), обусловленной изотопу ^{29}Si со спином ядра $1/2$ и естественным содержанием 4,7% (см. табл. I).

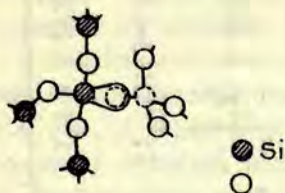


Рис. I.

Для уточнения природы СТС и корректировки существующих моделей парамагнитных центров нами были изучены кварцевые стекла, изготовленные на изотопе ^{29}Si , и стекла различных типов, подвергнутые водородной обработке при высоких температурах и давлениях водорода. Путем изучения изменений структуры микродефектов можно получить дополнительную информацию о строении нерегулярных узлов в SiO_2 .

Результаты эксперимента

Промышленностью выпускается несколько типов кварцевых стекол, отличающихся по технологии изготовления, поэтому различны их свойства и строения. Было исследовано пять типов стекол: КИ, КСТ, КУ, КСШ и КСП.

Стекла типа КИ получают электрорасплавлением в инертной атмосфере крупки кристаллов природного кварца. Они не содержат ОН групп, однако относительно велико содержание Al — около $3 \cdot 10^{-3}$ вес. %.

КСГ — это кварцевое стекло, получаемое путем обработки в пламени кислородно-водородной горелки соединения SiCl_4 . Материал практически свободен от металлических примесей, однако высоко содержание ОН групп: $3-5 \cdot 10^{-2}$ вес. %.

Т а б л и ц а I

Результаты регистрации СТС в кварце и кварцевых стеклах

| Параметры спектров ЭПР | | | | Источники литературы |
|---|---|---------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| Величина СТС, э | g-фактор | полуширина линии $\Delta H, \text{э}$ | Спин ядра | |
| 52I | $g_{\text{эф}}=2,002$ | 0,4 | $I(^1\text{H}) = I/2$ | 9 |
| 402 | $g_{\text{II}}=2,002$ $g_{\text{I}}=2,000$ | 1,73 | $I(^{29}\text{Si}) = I/2$ | 4 |
| Два неэквивалентных положения II4;I25 | $g_{\text{эф}}=2,002$ | | $I(^1\text{H}) = I/2$ | 35 |
| II6 | $g_{\text{эф}}=2,002$ | 13 | $I(^1\text{H}) = I/2$ | 12 |
| 7I | $g_{\text{эф}}=2,002$ | 9 | $I(^1\text{H}) = I/2$ | 22 |
| Два неэквивалентных положения - 7,7 и 6,5 | | 0,5 | $I(^{29}\text{Si}) = I/2$ | 2 |
| 0,9 | $g_{\text{эф}}=2,009$ | | $I(^1\text{H}) = I/2$ | 8 |

Стекло типа КУ наплавлено из искусственных кристаллов кварца в пламени кислородно-водородной горелки. Содержит незначительное количество Al и $1 \cdot 10^{-2}$ вес.% ОН групп.

Кварцевые стекла типа КОШ получают электрорасплавлением в инертной атмосфере чистого шликера SiO_2 .

Стекла типа КСП приготавливаются путем расплавления крупки искусственных кристаллов кварца в низкотемпературной плазме азота. Аналогичны стеклам типа КУ, однако содержат значительно меньше ОН групп, $4 \cdot 10^{-3}$ вес.%.

Кварцевые стекла вышеуказанных типов подвергались водородной обработке в течение 4 часов при $900^\circ C$ и давлении 100 атм. В герметическом сосуде, куда были помещены образцы, давление водорода создавалось путем разложения бензола (C_6H_6). До и после обработки регистрировались инфракрасные спектры, чтобы выявить изменения в полосе 2,7 мкм, которая приписывается свободным гидроксильным группам OH^- [13,14]. Было установлено, что при данных режимах обработки никаких изменений этой полосы не происходит. Она наблюдается в стеклах типов КСГ, КУ и отсутствует в стеклах типов КИ, КСП, КОШ (рис.2).

После получения образцов стекол γ -лучами интегральной дозой 10^7 р были сняты спектры поглощения в районе от 3 до 7 эв. Во всех исследованных стеклах, подвергнутых водородной обработке, наблюдается уменьшение пропускания в районе 5,8 эв. На рис.3 приведены спектры изменения пропускания обработанных образцов относительно необработанных для стекол КИ и КУ, где эти изменения наиболее значительны.^X

Радиационные центры, возникающие при облучении кварцевых стекол, изучались методом ЭПР. Спектры регистрировались радиоспектрометром 1ES - 3BS на частоте 9440 мгц при высокочастотной модуляции 100 кгц. Образцы размером $2x2x15$ мм облучались на источнике ^{60}Co до различных доз как при ком-

^X Спектры получены сотрудником Проблемной лаборатории физики полупроводников ЛГУ им. П. Стучки А. Н. Трухиным.

натной температуре, так и при температуре жидкого азота. Спектры стекол, облученных при комнатной температуре до дозы 10^7 р, приведены на рис. 4, а. В стеклах типов КИ, КСП, КСН, КУ наблюдался слабозрешенный сигнал с $g = 2,009$, приписываемый комплексам шестикоординированного алюминия [15].

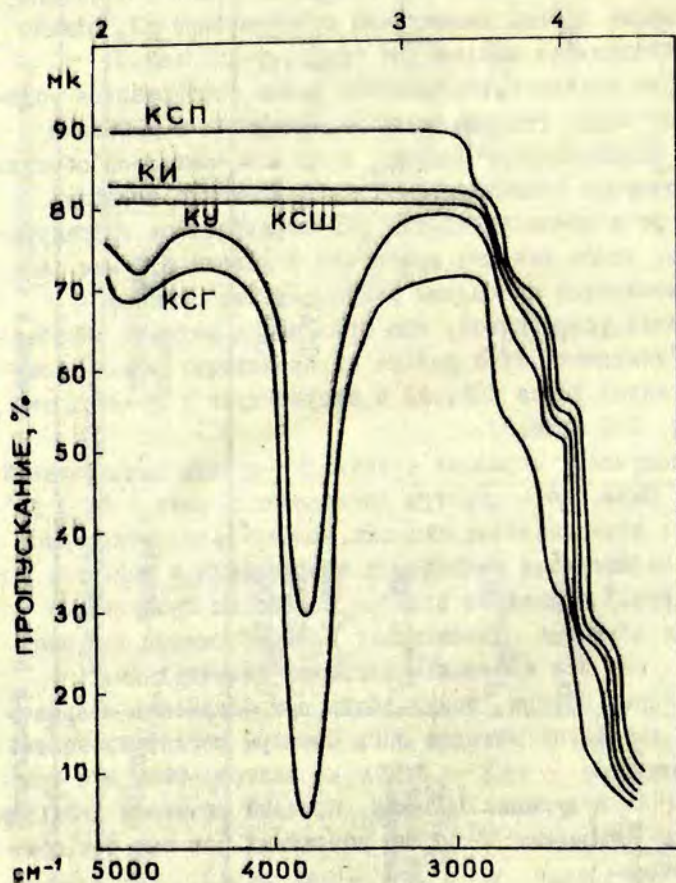


Рис. 2.

Измерения спектров ЭПР этих образцов при температуре жидкого азота позволяют лучше разрешить шесть линий сверхтонкой

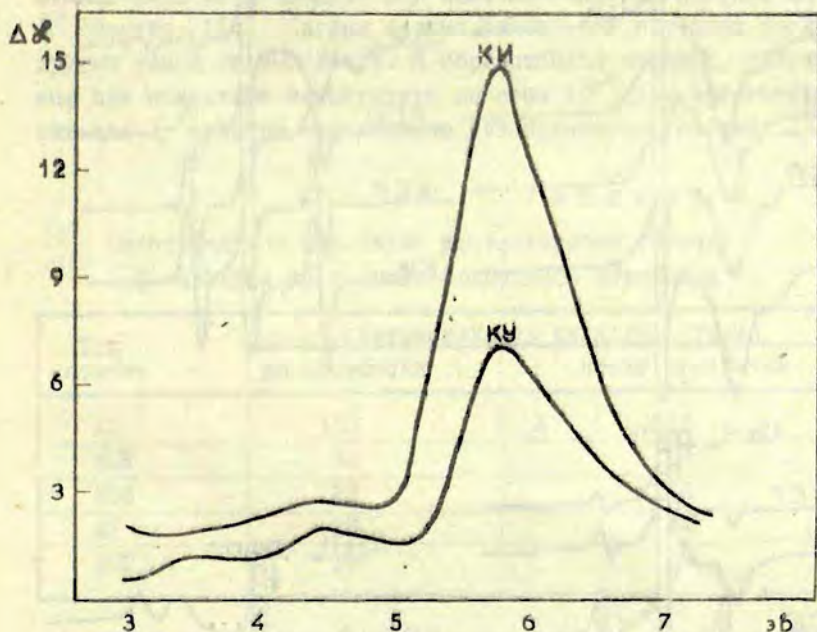
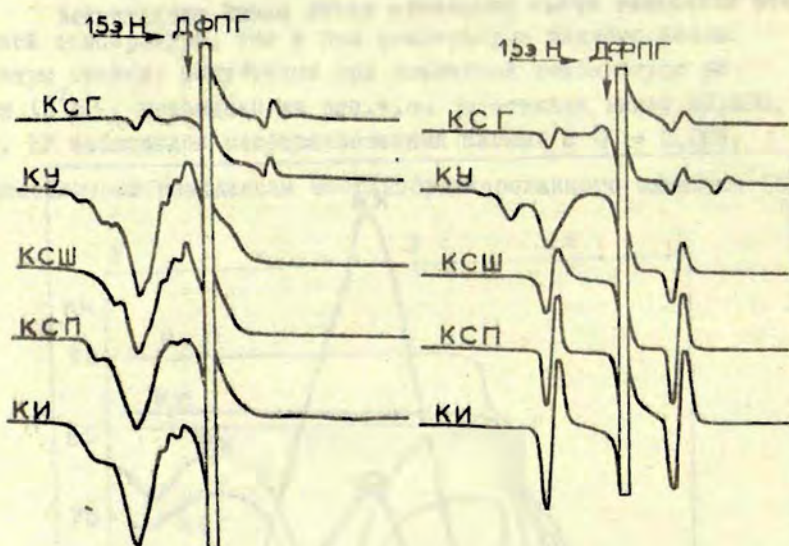


Рис. 3.

структуры с расщеплением $A/g\beta = 8,4$ э и полушириной линий $\Delta H = 2,6$ э. В спектре стекол типа КСГ, содержащих гидроксильные группы, наблюдался дублет линий с расщеплением $A/g\beta = 71$ э, $g = 2,002$ и полушириной линий 9 э. В спектрах ЭПР всех стекол присутствовал также узкий интенсивный сигнал от E' -центров с $g = 2,0013$ и полушириной линии $\Delta H = 2$ э, которая измерена между максимумом и минимумом кривой производной поглощения. Из-за своей сравнительно большой ин-

а

б



в

г

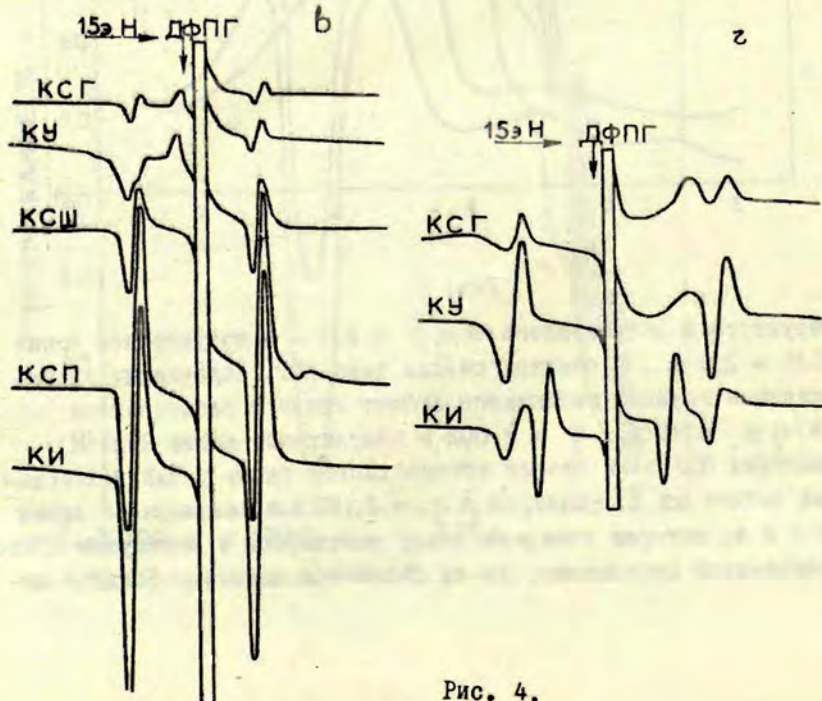


Рис. 4.

тенсивности сигнал E' -центра в рисунках на спектрах выходит за пределы шкалы. Его форма приведена в ряде ранее опубликованных работ [11, 16, 17].

После обработки образцов в атмосфере водорода в спектре ЭПР появляются существенные изменения. Необлученные образцы стекла типа КИ в спектре ЭПР дают сигнал, характерный для E' -центра [11]. Сигнал весьма слабый и в образцах стекол других типов не выявлялся. В обработанных стеклах, облученных при комнатной температуре до дозы 10^{-7} р, интенсивность сигнала E' -центра значительно увеличивается (см. табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Относительное изменение интенсивности сигнала E' -центров до и после водородной обработки

| Тип стекла | Интенсивность сигнала, отн. ед. | |
|------------|---------------------------------|-----------------|
| | до обработки | после обработки |
| КИ | 110 | 520 |
| КСП | 38 | 197 |
| КСШ | 22 | 140 |
| КУ | 20 | 34 |
| КСГ | 14 | 15 |

Кроме этого, после водородной обработки (рис. 4, б) в стеклах типов КИ, КСП, КСШ полностью подавляется алюминиевый сигнал и появляется интенсивный дублет линий с расщеплением $7I$ э, который до обработки отсутствовал. Облучение необработанных стекол до дозы 10^9 р не приводит к изменениям формы спектров; они имеют примерно тот же вид, что и после дозы 10^7 р (см. рис. 4, а). В обработанных стеклах типов КИ, КСП, КСШ после облучения дозой 10^9 р сильно возрастает интенсивность дублета линий с расщеплением $7I$ э (рис. 4, в).

После облучения дозой 10^6 р при комнатной температуре стекло типа КИ и КСП визуально заметно окрашивается; как отме-

чается в литературе, оно имеет в видимой области спектра полосу при 540 нм [18,19]. Однако, те же стекла, подвергнутые водородной обработке, заметно не окрашиваются в видимой области и при дозах 10^7 р.

Под влиянием водорода в облученных до 10^7 р при 300°K стеклах типа КИ также происходит перестройка сигнала E' -центра с $g = 2,0013$ (рис.5). В обработанных образцах исчезает узкий сигнал с $g = 2,0023$ и $\Delta H = 1$ э, а со стороны высоких полей и более четко выявляются две линии с расщеплением $A/g\beta = 2$ э. Изменение формы сигнала E' -центра сопоставляется переходу от кристобалитной формы к α -кварцу [12].

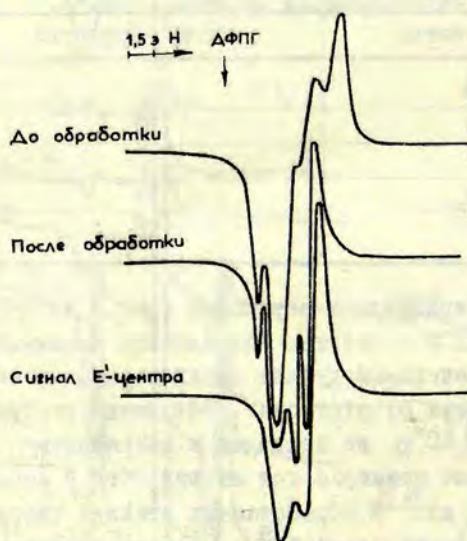


Рис. 5.

С целью получения большей информации о процессах, происходящих в кварцевых стеклах при облучении ионизирующей радиацией, нами изучались низкотемпературные спектры ЭПР стекол, облученных при 77°K . Доза облучения составляла $5 \cdot 10^5 \text{p}$. Регистрация спектров также проводилась при температуре жидкого азота. В спектрах необработанных стекол типов КСГ и КУ (рис. 6 а) при этом выявляется дублет линий с расщеплением 49Г э, $g = 2,002$ и полушириной линии $0,4$ э, который приписывается междоузельным атомам водорода [9]. После обработки образцов в атмосфере водорода этот же дублет линий различной интенсивности появляется и у всех остальных стекол (рис. 6, б). При этом в спектрах насыщенных водородом стекол типов КСГ и КУ никаких изменений интенсивности дублетов не наблюдается.

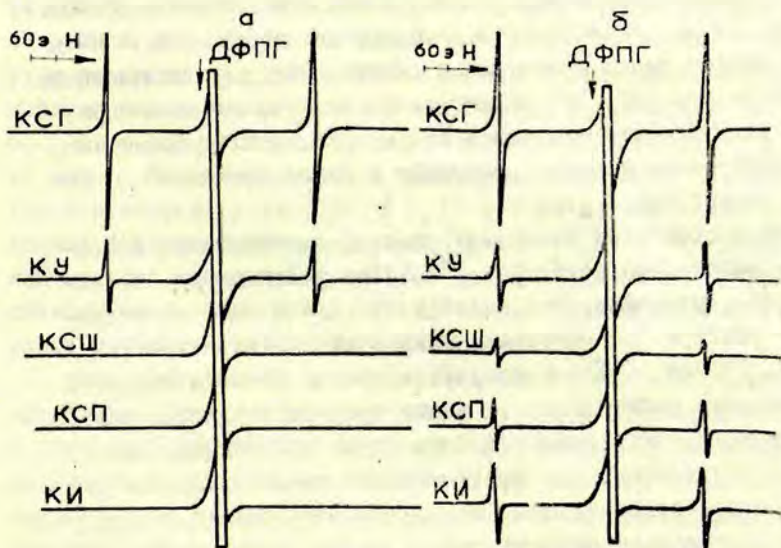


Рис. 6.

Дополнительные сведения о влиянии водорода на структуру радиационных центров в кварцевых стеклах дают опыты по высокотемпературному электролизу. Как было показано авторами работ [20, 21], при электролизе в инертных электродах наряду с выводом из стекла щелочных ионов в него из влаги воздуха входит водород в виде протонов. Введенный электролизом водород, замещая щелочные ионы, располагается вблизи алюминиевых узлов, а водород, введенный давлением, заполняет структурные поры в сетке SiO_2 .

Образцы стекол типов КИ, КСГ, КУ нами электролизировались в платиновых электродах в течение одного часа при температуре 900°C . После облучения γ -лучами при комнатной температуре до дозы 10^8 р записывались их спектры ЭПР (рис. 4, г). Как видно из рисунка, в спектрах электролизированных стекол после облучения появляются новый дублет линий с расщеплением $A/g\beta = 116$ э, $g = 2,002$ и полушириной линий $\Delta H = 13$ э. Этот же дублет линий в кварцевых стеклах был зарегистрирован авторами работы [22] при варьировании содержания алюминия в стеклах типа КИ, относящихся к наиболее плохопроплавленным, после электролиза проявляется также и ранее описанный дублет линий с расщеплением 71 э.

Опыты с образцами кварцевых стекол, наплавленных и обогащенных магнитными изотопами $^{29}\text{SiO}_2$ (обогащение составляло 89,4%), показали, что никакой СТС ~ 400 э не регистрируется в спектре E' -центров, причем не меняется даже ширина линий. СТС от ^{29}Si в кварцевом стекле не была получена также авторами работы [23]. Однако при облучении при температуре жидкого азота различия в спектрах ЭПР стекол, наплавленных на естественной и обогащенной магнитным изотопом двуокиси кремния, проявляются. Сигнал, приписываемый кислороду [24], в обогащенном образце шире и на нем частично разрешается СТС, которая может быть приписана взаимодействию неспаренного электрона с ядром ^{29}Si в радикале $\equiv \text{SiO}$.

Обсуждение результатов

Разнообразные интерпретации многочисленных экспериментальных данных, полученных при изучении структуры дефектов, которые возникают в кварце и в кварцевых стеклах при воздействии их с ионизирующей радиацией, хотя и не могут согласованно объяснить всю совокупность накопленных результатов, тем не менее достаточно просто объясняют рассматриваемые частные факты.

Из рассмотрения [25] энергия связи атомов в сетке кварцевого стекла и характера взаимодействия радиации со стеклом видно, что облучение стекол высокоэнергетическими квантами генерирует элементарные возбуждения, которые выявляют существенные дефекты. Это облучение может создавать новые дефекты только в местах с искаженной структурой, где энергия связи атомов меньше энергии элементарного возбуждения. В структуре реальных кварцевых стекол должно существовать много локальных искажений решетки. В монографии В.А.Вейля и Е.С.Морбо [26, с.453] отмечаются два возможных типа центров; один из них - D-центр связан с дефицитом кислорода, описывается как структурный узел $[\text{Si}(\frac{\text{O}}{2})_3]$, второй отрицательно заряженный, представляется как узел $[\text{Si}(\frac{\text{O}}{2})_3\text{O}]^-$. В D-группировках кремний находится в тройной координации. В то же время цитируемые авторы (с.455) предполагают возможность существования трехкоординированного кислорода.

Экспериментально показано, что электроплавленные кварцевые стекла являются неоднородными по своей структуре [21]. В процессах электролиза этих стекол в различных направлениях наблюдается анизотропия скорости диффузии. Она обусловлена определенной ориентацией кварцевых частиц, происходящей в процессе наплавления стекла. Переходный слой между границами зерен является наиболее легким диффузии ионов. В этом слое также можно ожидать существование ослабленных химических связей и сосредоточения атомов, находящихся в нерегуляр-

ных положениях. В результате ионизирующих воздействий взаимное расположение этих атомов может меняться.

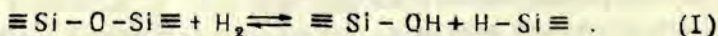
Эффективным методом изучения структуры дефектов является, по нашему мнению, изучение тех структурных группировок, в которые входит водород в водосодержащих кварцевых стеклах. Благодаря взаимодействию неспаренного спина с ядром атома водорода ($I = 1/2$) он хорошо регистрируется с помощью метода ЭПР [27,28]. Атомы водорода являются хорошим зондом для исследования влияния окружающей среды.

Во-первых, в случае атомов водорода отсутствуют эффекты, обусловленные поляризацией электронов остова.

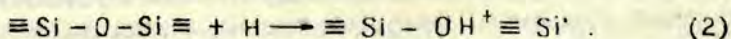
Во-вторых, строение атома очень простое, и его основное состояние несомненно орбитально невырождено. Следовательно, любое возмущение может быть приписано действию матрицы. Однако вследствие небольшого размера атом водорода геометрически слабо искажает решетку матрицы.

В-третьих, полное отсутствие какого-либо экранирования заряда ядра электронной оболочкой приводит к существованию таких форм химической связи, которые присущи одному водороду.

Обычно комбинация немостикового кислорода с протоном в процессе обработки стекол водородом приводит к образованию гидроксильной группировки, о чем свидетельствует увеличение поглощения в полосе при 2,7 мкм [29]. Однако, по-видимому, могут образоваться и непосредственные силанольные связи Si-H в результате реакции:



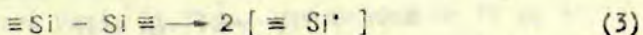
Реакцию образования парамагнитного центра при обработке в водороде можно представить следующим образом:



где $\equiv \text{Si}'$ обозначает кремний в тройной координации с неспаренным электроном. Таких центров при температуре диффузий водорода (900°C) может образоваться лишь незначительное количество; с повышением температуры при постоянном

давлении водорода их концентрация будет возрастать.

Ионизирующее облучение обработанных водородом стекол приводит к резкому увеличению концентрации парамагнитных центров и одновременно к увеличению поглощения в полосе при 2,7 мкм, которая приписывается ОН группам, а также появлению полосы поглощения, приписываемой колебаниям связи Si - H [30]. Под влиянием радиации очевидно происходят реакции (1) и (2), обуславливающие вышеуказанный прирост инфракрасного поглощения, но, кроме того, радиохимические реакции образования парамагнитных центров можно связать с разрывом связи между двумя D-центрами;



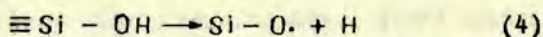
и образованием кислородной вакансии. Куи [31] указывает, что центры типа $\equiv \text{Si} \cdot$ из-за электроотрицательного характера окружающих атомов кислорода скорее будут проявлять донорные свойства, чем акцепторные.

Для центра $\equiv \text{Si} \cdot$ в работах [4,8] предложена модель E'-центра, в которой неспаренный электрон находится на гибридной sp^3 -орбитали. Но эта модель требует появления CTC с расщеплением ~ 400 э в ЭПР в обогащенных изотопом ^{29}Si образцах, что на эксперименте не наблюдается. Нами предложена другая модель E'-центра, учитывающая, что при релаксации кремния в тройной координации гибридизация sp^3 перестраивается в sp^2 с негибридизированной p-орбиталью. В последнем случае неспаренный электрон находится на p- или d-орбитали кремния и не взаимодействует с ядром, что объясняет отсутствие CTC. Учитывая большую электронную плотность вблизи кремния, неспаренный спин, вызывающий ЭПР сигнал E'-центра, вероятно, локализуется на d-орбитали кремния, направленной в кислородной вакансии.

Увеличение концентрации гидроксильных групп и проявление в инфракрасных спектрах полос поглощения, обусловленных колебаниями связей Si - H, сопровождается появлением в спектрах ЭПР дублетной сверхтонкой структуры от взаимодействия неспа-

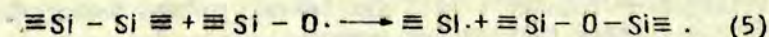
ренного спина с ядрами водорода. Было показано [22], что появление дублета линий с расщеплением 8,4 э коррелирует с содержанием алюминия в кварцевом стекле. Возникновение в спектрах дублетов с различным расщеплением СТС и g -факторами, близкими к значению для E' -центра, позволяет предположить, что во всех случаях имеют место модификации E' -центров. Различие между этими модификациями связано с расположением протонов, которые могут взаимодействовать с другими примесями, находящимися вблизи микродефектов (см. табл.3).

В процессе облучения при 77°K в основном происходит разрыв связей;



и видны: дублет линий с расщеплением 49Г в от атомарного водорода, локализованного в междоузлии [9], а также ЭПР сигнал от неспаренного электрона на кислороде. Малые размеры атома водорода позволяют ему легко мигрировать и вступать в реакции. Адсорбированные атомы водорода вступают в реакции с немостиковым кислородом (4) при 120°K [28].

Экспериментально наблюдаемый генезис образования парамагнитных E' -центров при прогреве от 77 до 300°K можно представить за счет 2D-центров и еще $\text{Si}-\text{O} \cdot$ следующим образом:



Т а б л и ц а 3
Модификации E' -центров в кварцевом стекле

| Парамагнитный центр | Соседний узел с ненасыщенной валентностью | Характеристика центра ₃ по СТС, | Источники литературы |
|--------------------------|---|--|----------------------|
| $\equiv \text{Si} \cdot$ | $^+ \text{Si} \equiv$ | нет | |
| $\equiv \text{Si} \cdot$ | | 6,5 и 7,7 | 2 |
| $\equiv \text{Si} \cdot$ | $\text{H}-\text{Si} \equiv$ | 7I | 22 |
| $\equiv \text{Si} \cdot$ | $\text{HA} \equiv$ | II6 | 12 |
| $\equiv \text{Si} \cdot$ | $\text{HT} \equiv$ | II4 и I25 | 35 |
| $\equiv \text{Si} \cdot$ | $\text{HB} \equiv$ | I3I | |

Возможно, что при 77°K образуется радикал на мостиковом кислороде $\equiv \text{Si} - \dot{\text{O}} - \text{Si} \equiv$, на который при отогреве переносится электрон с состояний, исходно не содержащих неспаренных спинов.

В заключение можно сказать, что приведенная интерпретация пока не встречает особо серьезных принципиальных возражений и позволяет качественно с единой точки зрения объяснить широкий круг экспериментальных результатов. По всей видимости центры адсорбции, характерные для силикагелей, непосредственно связаны с E' -центрами. Установлено, что на E' -центрах происходит поглощение водорода, кислорода [33] и углекислого газа [11, 34]. При нагреве от 77 до 300°K продуктов дробления стекла КСГ в спектрах ЭПР наряду с сохраняющимся сигналом от E' -центра появляется дублет с расщеплением 7Г э.^х Вероятно, водород мигрирует из объема на поверхность к разорванным связям и локализуется вблизи центров адсорбции.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Nelson C.M., Weeks R.A. - "J. Am. Cer. Soc.", 1960, 43, p. 396-399.
2. Nelson C.M., Weeks R.A. - "J. Am. Cer. Soc.", 1960, 43, p. 399-404.
3. Nelson C.M., Jrowford J.H. - "J. Phys. Chem. Solid", 1960, 12, p. 287-295.
4. Silsbee R.H. - "J. Appl. Phys.", 1961, 32, p. 1459-1462.
5. Сидоров Т.А. - В кн.: Магнитный резонанс в твердом теле. Труды Всесоюзной конференции по магнитному резонансу. М., 1967, с. 55-58.
6. Nelson C.M., Weeks R.A. - "J. Appl. Phys.", 1961, 32, p. 883-886.

^х Данные получены и сообщены нам сотрудником Физико-технического института АН СССР им. А.Ф. Иоффе В.А. Закревским.

7. Weeks R.A., Lell B. - "J.Appl.Phys.", 1964, 35, p.1932-1938.
8. Weeks R.A. - "Phys.Rev.", 1963, 130, p.570-576.
9. Weeks R.A., Abraham M.M. - "J.Chem.Phys.", 1965, 42, p.68-71.
10. Weeks R.A. - "J.Appl.Phys.", 1956, 27, p.1376-1381.
11. Hochstrasser G., Antonini J.F. - "Surface Science", 1972, 32, p.644-664.
12. Amosov A.V., Vasserman I.M., Yudin D.M. - "Phys.status solidi", 1970, 41, p.707-719.
13. Wood D.Z. - "J.Phys.Chem.Solid", 1960, 13, p.326-336.
14. Ganino-Ganina V. - "C.Acad.Sci", Paris, 1954, 239, p. 875-881.
15. Амосов А.В., Вассерман И.М., Прохорова Т.М., Юдин Д.М. - В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по кварцевому стеклу. Л., 1968, с.16.
16. Iberi J.A., Bwalen J.D. - "Phys.Rev.", 1962, 127, p. 1914-1917.
17. Vänngård T., Aasa R. - In: Proc.First Conf.Paramagnetic Resonance, v.2.Academic Press, 1963, p.509-514.
18. O'Brien M.C.M. - "Proc.Roy.Soc.,A", 1955, 231, p.404-410.
19. Cohen A.J. - "J.Chem.Phys.", 1955, 23, p.765-766.
20. Hetherington G., Jack K.H., Ramsay M.W. - "Phys.Chem. Glasses", 1965, 6, p. 6-15.
21. Dunn T., Hetherington G., Jack K.H. - "Phys.Chem. Glasses", 1965, 6, p.16-23.
22. Амосов А.В., Петровский Г.Т., Юдин Д.М. - "Ж.теорет. и эксперим.химии", 1970, 6, с.271-275.
23. Сидоров Т.А., Тюткин В.А. - "ДАН СССР", 1967, 175, с.872-874.
24. Петровский Г.Т., Юдин Д.М. - В кн.: Парамагнитный резонанс. Труды Всесоюзной юбилейной конференции. Казань, 1971, с.152-155.

25. Силинь А.Р. - Исследование процессов создания и разрушения центров окраски и люминесценции в кварцевых стеклах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1971.
26. Weyl W.A., Morboe E.Ch. The Constitution of Glasses, v.2, part.1. Interscience Publishers, J.Wiley-Sons, Inc. USA, 1964.
27. Wieriegen J.S., Kats A. - "Arch., Sci." (Geneva), 1959, 12, p.203-215.
28. Kazansky V., Pariisky G., Voevodsky V. - "Discussions Faraday Soc.", 1961, 31, p.203-207.
29. Faile S.P., Roy D.M. - J.Amer.Ceram.Soc.", 1971, 54, 533-534.
30. Faile S.P., Roy D.M. - "Mat.Res.Bull". 1970, 5, p.385-390.
31. Kooi E. - "Philips Res.Repts", 1966, 21, p.477-495.
32. Ruffa A.R. - "Phys.Rev.Lett.", 1970, 25, p.650-652.
33. Antonini I.F., Hochstrasser G., Aclugue P. - "Verres et refract", 1969, 23, p.169-180.
34. Hochstrasser G., Antonini J.F. - "Surface Science", 1972, 32, p.665-686.
35. Rinneberg H., Weil J.A. - "J.Chem.Phys.", 1972, 56, p. 2019 - 2028.

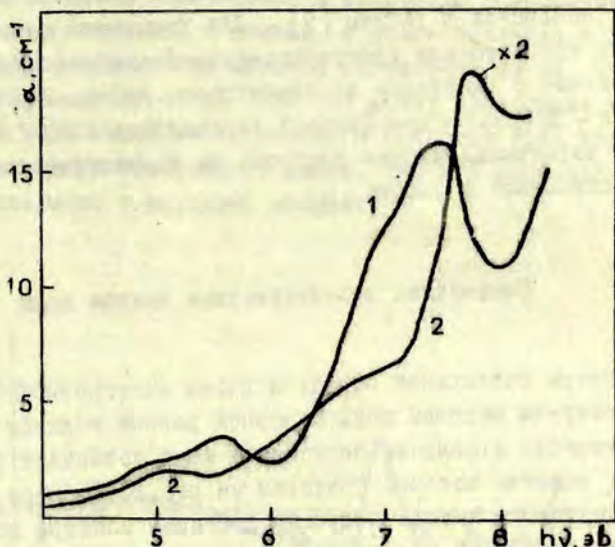
ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ
И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В АКТИВИРОВАННОМ МЕДЬЮ КВАРЦЕ

Медь в качестве активатора используется в разных материалах, и свойства таких активаторных центров хорошо известны. В щелочно-галогидных кристаллах поняти причины, объясняющие соответствующие оптические характеристики (например, [1, 2]), обусловленные высокой степенью ковалентности связи между ионом Cu и окружающими атомами. Известно также свойство медного центра менять свое зарядное состояние захватом электрона или дырки, образуя новые полосы поглощения [4]. Следовательно, медь играет активную роль в электронно-дырочных процессах.

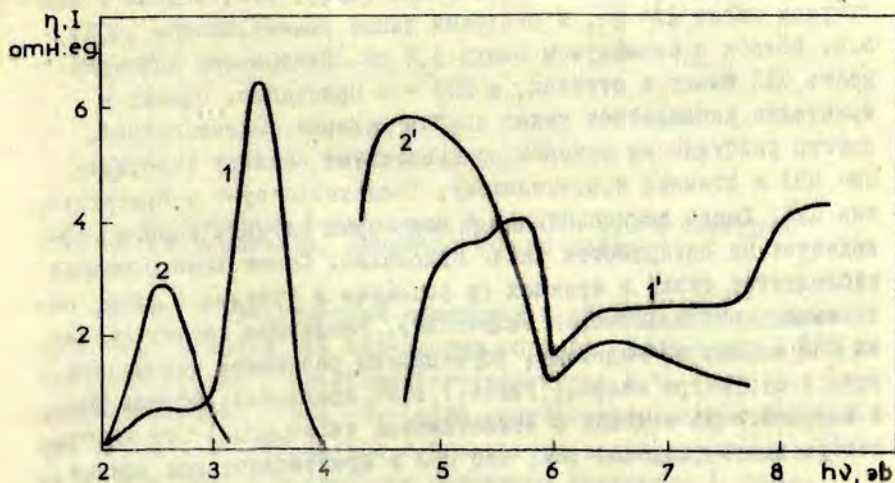
Это свойство медного центра нами использовано при определении спектральных районов оптического возбуждения в кварце электронов, дырок и экситонов [7, 8, 9].

В настоящей работе рассматриваются вопросы, связанные с изучением оптических и радиационных характеристик кварца, активированного медью. Это — продолжение работ [3, 4], в которых впервые изучались характеристики и изменение радиационных характеристик промышленных кварцевых стекол марок КИ и КВ, активированных медью методом электродиффузии. Опыты проводились на образцах кристаллического кварца и наиболее чистого синтетического кварцевого стекла (тип Ш), также активированных медью методом электродиффузии.^x

^x Приносим благодарность А.В.Шендрику, который по нашей просьбе осуществил активирование кристаллического кварца медью.



Р и с. 1. Спектры поглощения (при 290°К) кристаллического кварца (1) и синтетического кварцевого стекла (2), активированного медью.



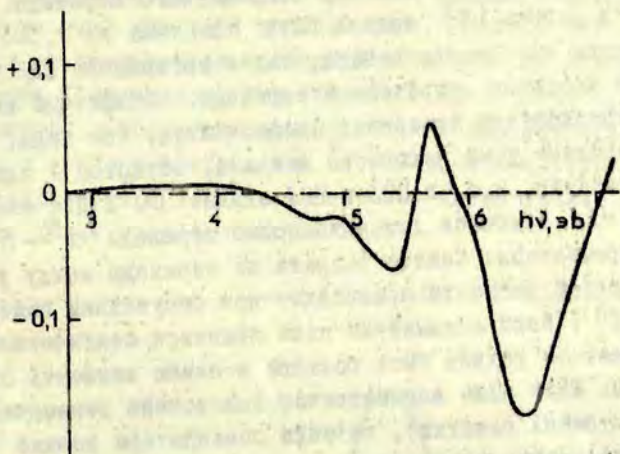
Р и с. 2. Спектры фотолуминесценции (1, 2) и спектры относительного выхода (1', 2') луминесценции кристалла (1, 1') (10°К) и стекла III типа (2, 2') (290°К).

Спектры возбуждения и люминесценции измерены на установке, описанной в работе [5]. Для измерения спектров поглощения использована программно-управляемая автоматизированная система с вакуумным монохроматором ВМС-1. Источники излучения - дуоплазмотрон. Система управлялась ЭЦВМ "Днепр-1". Кривые термовысвечивания измерены на автоматизированной системе, описанной в работе [6].

Оптические характеристики центра меди

Спектры поглощения образцов после электродиффузии в них меди измерены методом двух образцов разной толщины (см. рис. 1). При освещении в полосах поглощения меди возникает фотолюминесценция, спектры которой показаны на рис. 2. Спектры относительного квантового выхода получены делением спектра возбуждения на соответствующий спектр поглощения. Как видно из спектров поглощения, спектров люминесценции и спектров выхода, медь в кварце образует центры двух типов, которые мы обозначили центрами зеленой люминесценции (ЦЗЛ), т.е. полоса с максимумом около 2,4 эв, и центрами синей люминесценции (ЦСЛ), т.е. полоса с максимумом около 3,4 эв. Наибольшую интенсивность ЦЗЛ имеют в стеклах, а ЦСЛ - в кристалле. Однако в кристалле наблюдается также слабая зеленая люминесценция, спектр возбуждения которой соответствует спектру возбуждения ЦЗЛ в стеклах и, по-видимому, свидетельствует о присутствии ЦЗЛ. Такая люминесценция в некоторых случаях хорошо наблюдается на поверхности скола кристалла. Синяя люминесценция наблюдается также в стеклах (в основном в стеклах I типа, содержащих кристаллические включения). Различные характеристики ЦЗЛ и ЦСЛ, по-видимому, обусловлены различным положением меди в структуре кварца. Ранее [7] нами предложена модель ЦЗЛ, в которой медь связана с немоستиковым кислородом. Эта модель теперь подтверждается тем, что ЦЗЛ в кристаллическом кварце

образуются в малом количестве. В кристалле немостиговый кислород мало вероятен в объеме, а более вероятен в приповерхностной области, где имеются оборванные связи, что подтверждается экспериментом. Для ЦСЛ можно предложить модель, в которой медь занимает положение в качестве иона компенсатора. Эта модель основана на факте, что ЦСЛ наиболее эффективно образуются в дымчатых кварцах.



Р и с. 3. Разность измеренных при 350 и 110°K спектров поглощения кристалла, активированного медью.

На рис.3 представлены изменения в спектре поглощения кристалла с медью при охлаждении образца. Наблюдается уменьшение интеграла поглощения в группе полос 4,5 - 7,0 эВ. Это свидетельствует о том, что сила осцилляторов соответствующих переходов уменьшается с понижением температуры, вследствие частично запрещенного характера переходов в центре.

Для стекла наблюдается аналогичный эффект в том же районе спектра, который был объяснен [7] как следствие частично запрещенных переходов. Следует отметить, что группы полос 4,5 - 6,0 и 6,0 - 7,5 эв соответствуют различным переходам, так как эти районы имеют различный выход люминесценции.

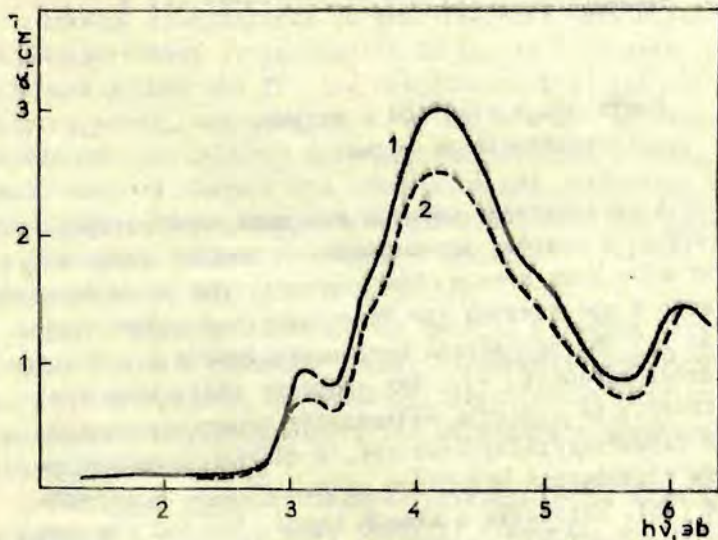
Затем время затухания фотолюминесценции (τ), измеренное в кристаллах, было сравнено с результатами для стекла [7]. Оказалось, что τ в кристалле несколько меняется по спектру и в среднем равен (2-5) $\cdot 10^{-5}$ сек, что также свидетельствует о наличии запрещенного перехода. (Величина τ в работе [7] должна быть поделена на 2,303). Таким образом как люминесценцию, так и поглощение ЦЗЛ и ЦСЛ определяют частично запрещенные переходы. Эстафетный механизм электродиффузии позволяет предположить, что медь, заменяя однозарядные ионы щелочного металла, остается в однозарядном состоянии, т.е. в ЦЗЛ и ЦСЛ входит Cu^+ . Для свободного иона Cu^+ наиболее длинноволновые переходы $d^{10} \rightarrow d^9 s$ являются запрещенными. Снятие запрета на переходы между уровнями одинаковой четности происходит при отсутствии центра инверсии [1]. Если асимметрия поля является статической, сила осциллятора должна быть большой и слабо зависеть от температуры. Если поле асимметрично вследствие динамических причин (колебания решетки), то сила осциллятора должна повышаться с повышением температуры.

В нашем случае наблюдается слабое повышение ($\approx 10\%$) силы осциллятора с повышением температуры на 200°K . Для KCl такое изменение 5% [10]. Следовательно Cu^+ находится в статически асимметричном положении. Поэтому длинноволновую группу полос поглощения (4,5 - 6 эв), а также синюю и зеленую люминесценцию можно генетически связать с переходами $d^{10} \rightleftharpoons d^9 s$ свободного иона Cu^+ .

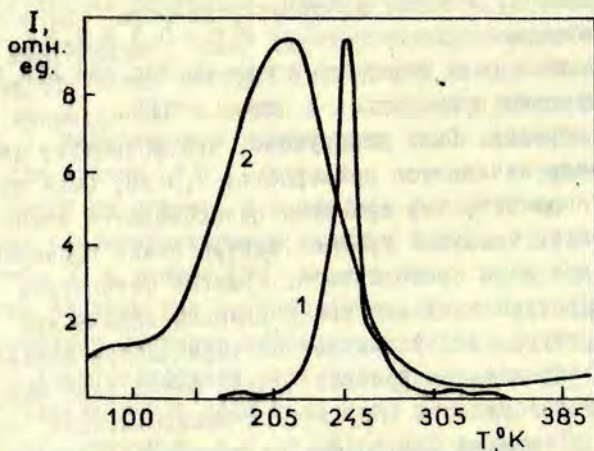
Группе полос 6-7,5 эв также соответствуют запрещенные переходы. Меньшая величина выхода люминесценции указывает, что они могут соответствовать переходам переноса заряда с лигандов. В группе полос поглощения выше 7,5 эв до края фундаментального поглощения кварца наблюдается большой выход

люминесценции и их можно связывать с переходами $d^{10} \rightarrow d^9 p$ в свободном ионе Cu^+ .

Измерены спектры фотопроводимости при возбуждении в полосах поглощения центра, а также по эффекту Дембера определен знак заряда, освобождающегося с центра. Для исключения инжекции с контактов была определена глубина основного уровня центров. Измерение проводилось в схеме с блокирующими электродами на образце. Было обнаружено, что фотоответ для кристалла и стекла начинается примерно от 7,5 эв. Знак эффекта Дембера указывает, что при этом освобождаются электроны. Таким образом основной уровень центра лежит примерно на 7,5 эв ниже дна зоны проводимости. Граница фотоответа зависит от температуры и сдвигается к длинным волнам при повышении температуры. Это указывает на термическую ионизацию центров с возбужденного уровня. Начало фотоответа коррелирует с началом возбуждения инерционной люминесценции, что свидетельствует о захвате электронов на ловушках. Ниже рассмотрим более подробно этот вопрос.



Р и с.4. Спектр наведенного поглощения кристалла, активированного медью (1) ($T=1000^{\circ}K$, Рентген 1,5 часа, трубка БСВ-2 W 50 кв, 20 ма) и уменьшение наведенного поглощения высвечиванием линиями ртутной лампы 303-313 нм (2) (30 мин, $T=1000^{\circ}K$).



Р и с. 5. Кривые термолюминесценции кристалла (I) и стекла III типа (2).

Электронные процессы в кварце, активированном медью

На рис.4 представлены спектры наведенного поглощения кристаллического кварца, активированного медью, после облучения рентгеновскими лучами. Для стекла III типа наведенное поглощение мало и проявляется как бесструктурный подъем поглощения выше 3,5 эв. Наведенное поглощение стекол I и II типов исследовалось в работе [4]. При прогреве облученных при низкой температуре образцов наблюдается термолюминесценция (рис.5) и термостимулированный ток. В таблице I приведены результаты воздействия подсветок на интенсивность термолюминесценции (ТЛ). Подсветка с длиной волны 303–313 нм почти полностью высвечивает наведенное поглощение (см.рис.4, кривая 2).

Т а б л и ц а I

Результаты воздействия подсветок на интенсивность
термовысвечивания

| Пик ТВ, °К | | Длина волны подсветки, нм | | | Возбуждение |
|---------------|-----|----------------------------|-----|---------|--|
| | | 405 | 365 | 303+313 | |
| | | Изменены площади полосы, % | | | |
| Кристалл | 187 | -94 | -96 | -92 | Рентген I мин 5 ма, 40 кв T = 85°К |
| | 248 | -20 | -78 | -89 | |
| | 318 | -7 | -97 | -98 | |
| | 343 | -15 | -98 | -98,5 | |
| Стекло | 285 | -20 | -30 | -23 | Белый свет 10 мин при 265°К. Рентген 10 мин |
| | - | - | - | - 20 | |

Влияние высвечивания на пики ТВ может быть обусловлено непосредственным выбрасыванием носителей с ловушек, определяющей данный пик ТВ, или рекомбинацией на ней носителя другого знака, освобожденного из другого центра захвата. Определялся по эффекту Дембера знак носителя заряда, выбрасываемого с ловушек при обесцвечивании наведенных полос поглощения. Результаты вместе с контрольными измерениями на известных центрах приведены в таблице 2 (Рентген I, 5 часа, 50 кв 20 ма, БСВ-2W, T=85°К).

Таким образом с наведенных центров в кварце светом освобождаются в основном дырки. Возникающая при фотообесцвечивании вспышка, по-видимому, обусловлена дырочной рекомбинационной люминесценцией, что совпадает с предыдущей интерпретацией [4].

Измерение спектра создания ультрафиолетом пика ТВ для кристалла и стекла III типа (табл.3) показало, что подсветка светом с энергией фотонов 7,73 эв в кристалле кварца наводит поглощение, спектр которого соответствует спектру, приведенному на рис.4 (кривая I).

Результаты определения знака носителя заряда
по эффекту Дембера

| Образец | Центр | Знак заряда |
|--|----------------------|----------------|
| KCl | F | e^- |
| KCl - Cu | F Cu ⁰ | e^- e^- |
| SiO ₂ - Cu (кристалл) | 4,2 эВ | e^+ |
| SiO ₂ - Cu (стекло II типа) | 2,3 эВ | e^+ |
| | 3,05 эВ | e^+ |
| | 3,6 эВ | e^+ |
| SiO ₂ - Cu (стекло III типа) | 3,95 эВ | e^+ |
| SiO ₂ (стекло I типа) | 2,3 эВ | e^+ |
| | 3,8 эВ | e^+ |

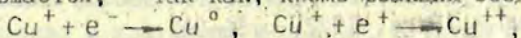
Т а б л и ц а 3

Результаты измерения интенсивности пика
термовывечивания

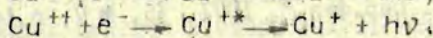
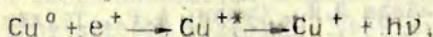
| Энергия возбуждения | Интенсивность пика ТВ. отн.ед. | |
|---|--------------------------------|---------|
| | кристалл | стекло |
| 7,73 эВ (освобождение электронов с центра) | 1720 | 410 |
| 10,2 эВ (экситоны) [8, 9] | 26 | менее 2 |
| 12,5 эВ (электроны и дырки) [8, 9] | 29 | менее 2 |

Процесс освобождения электронов при подсветке в коротковолновой полосе поглощения центра может быть представлен следующей реакцией: $\text{Cu}^+ + h\nu \rightarrow \text{Cu}^{++} + e^-$. Электроны могут захватываться: $\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ и возможен процесс обратной рекомбинации: $\text{Cu}^{++} + e^- \rightarrow \text{Cu}^{+*} \rightarrow \text{Cu}^+ + h\nu$. Видно, что центры Cu^0 и Cu^{++} накапливаются в примерно одинаковых количествах (в предположении малого участия других центров захвата). Освобождение заряда с одного из них дает пик ТВ.

При возбуждении в области создания электронов и дырок накопление идет со значительно меньшей эффективностью по сравнению с освобождением только одних электронов с центра. По-видимому, здесь с большой вероятностью рекомбинируют как электроны на дырочных центрах, так и дырки на электронных центрах. Вследствие этого концентрация Cu^0 и Cu^{++} значительно уменьшается, так как, кроме реакций создания



Происходят реакции уничтожения



Выводы

1. Медь в кварце образует центры люминесценции двух типов, которые отличаются различным положением иона Cu^+ в решетке. В ЦСЛ Cu^+ расположен у примеси алюминия.

2. Группа полос 4,5 - 6 эв центров меди генетически связана с переходами $d^{10} \rightarrow d^9s$, а группа полос выше 7,5 эв с переходами $d^{10} \rightarrow d^9p$ в свободном ионе Cu^+ . Полосы около 6,5 эв соответствуют переходам с переносом заряда.

3. В кварце, активированном медью, наблюдается как электронная, так и дырочная рекомбинационная люминесценция.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Луцки Ч.Б., Кукетаев Т.А. - "Оптика и спектроскопия", 1968, 15, № 6, с.889.
2. Yip Kwork Leung Fowler W.B. - "Phys.status solidi" (b), 1972, 53, №1, p.137.
3. Руня И.Э., Силинь А.Р. - Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.1. Рига, 1973, с.76-91.
4. Аберс А.Я., Трухин А.Н., Трухин В.Н., Химов В.П. - "Приборы и техника эксперимента", 1973, № 1, с.194.
5. Плаудис А.Э., Тале И.А. - Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки, т.170. Кибернетизация научного эксперимента, вып.4. Рига, 1972, с.66-94.
6. Закис Ю.Р., Ланда Л.М., Силинь А.Р., Трухин А.Н. - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1971, 35, № 7, с.1498.
7. Закис Ю.Р., Трухин А.Н., Химов В.П. - "Физ.твердого тела", 1973, № 1, с.216.
8. Трухин А.Н., Закис Ю.Р., Химов В.П. - Уч.зап. ЛГУ им.П.Стучки, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.1. Рига, 1973, с.36-49.
9. Fuszgaenger K. - "Phys.status solidi", 1969, 34, p.157-169.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ И
АКТИВИРОВАННЫХ МЕДЬЮ И ИОНАМИ SO_4^{2-} КРИСТАЛЛОВ
KBr

В в е д е н и е

Разработанный П.П.Феофиловым метод поляризованной люминесценции дает большие возможности для исследования детального строения центров излучения в различных люминофорах, позволяет определить типы осцилляторов, ответственных за поглощение и излучение в центре, а также выяснить структуру его полос поглощения и люминесценции [1].

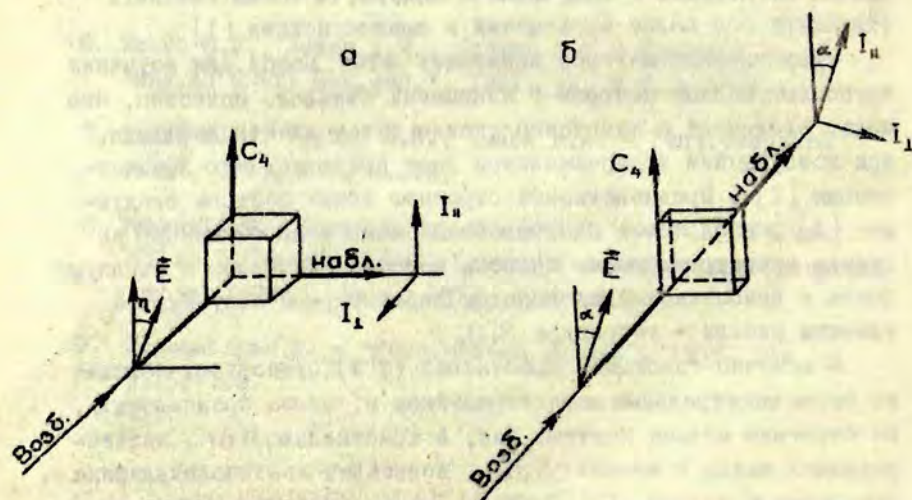
Представляет интерес применить этот метод для изучения примесных медных центров в кварцевых стеклах. Известно, что медь, введенная в кварцевое стекло путем электродиффузии, при возбуждении ультрафиолетом дает яркую зеленую люминесценцию [2]. Предполагаемое строение таких центров следующее [3]: внедряемые одновалентные ионы меди вытесняют из стекла неконтролируемые примеси щелочных металлов и образуют связь с немостиковым кислородом элементарной структурной единицы стекла - тетраэдра SiO_4 .

В щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) существуют похожие по своим спектральным характеристикам и, можно предположить, по строению медные центры. Так, в кристаллах KBr, активированных медью и ионами SO_4^{2-} , возникают квазимолекулярные комплексные центры $Cu^+ - SO_4^{2-}$ [4]. Строение аниона SO_4^{2-} , встраивающегося в анионную вакансию KBr, аналогично строе-

ний тетраэдра SiO_4 в кварцевом стекле [5]. Можно предположить, что характер связи меди с этими комплексами одинаков. Чтобы проверить это предположение, были сравнены поляризационные характеристики медных центров в кварцевом стекле и комплексных центров $\text{Cu}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ в кристаллах К Вг.

Э к с п е р и м е н т

Объектами эксперимента служили образцы кварцевых стекол промышленных марок КИ и КА и стекла высокой чистоты условной марки КО. Медь была введена в образцы электродиффузией [3]. Исследовались также кристаллы К Вг с добавками Cu Вг и K_2SO_4 , выращенные по методу Кирогулоса. Содержание меди и ионов SO_4^{2-} в образцах было примерно одинаковым и составляло $10^{-2} - 10^{-3}$ мол.%.



Р и с. 1. Схемы измерения поляризационных диаграмм (а) и азимутальных зависимостей степени поляризации (б).

Поляризационные характеристики излучения примесных центров измеряли следующим образом. Свет от ксеноновой или дейтериевой лампы проходил через монохроматор ВРМ-1 и дополнительный светофильтр УФС-1 (для уменьшения рассеянного света) и попадал на поляризационную призму или поляроидную пленку с известной для данной длины волны возбуждающего света λ_0 ориентацией плоскости поляризации. Поток линейно поляризованного монохроматического света направлялся на закрепленный в кристате образец. Люминесценция регистрировалась в направлении, перпендикулярном направлению возбуждающего потока (рис. 1, а), через линзу, светофильтры, выделявшие полосы люминесценции, и анализатор (поляроидную пленку) с помощью ФЭУ ФС-35 и синхродетектора. Результаты записывались с помощью электронного автоматического потенциометра ЭПП-09. Чтобы убедиться, что наблюдаемая люминесценция обусловлена введением меди, проводилось сравнение с неактивными образцами того же стекла. Проверялось, что чувствительность ФЭУ не зависит от поляризации падающего на фотокатод света. Были внесены поправки на деполаризующее действие линзы. Установка позволяла измерять степень поляризации $P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$ с точностью 0,5%. Измерялись поляризационные диаграммы $P(\eta)$ и зависимости $I_{\parallel}(\eta)$, $I_{\perp}(\eta)$ для разных λ_0 (в коротковолновую сторону до 4,8 эв). При изменении зависимости степени поляризации от длины волны люминесценции $P(\lambda_{\text{изл}})$ отдельные участки полосы люминесценции выделялись светофильтрами. Поляризационные спектры $P(\lambda_0)$ снимались при возбуждении неполяризованным светом, и результаты пересчитывались по формуле [1] $P = \frac{2P_{\parallel}}{1 + P_{\parallel}}$, где P_{\parallel} — степень поляризации, измеренная при возбуждении неполяризованным светом.

Для кристаллов измерялась также азимутальная зависимость $P = P(\alpha)$ (рис. 1, б). При этом источником возбуждающего света служила ртутная лампа с фильтрами для выделения ртутных линий. Поляризация возбуждающего света осуществлялась с помощью поляризационной призмы.

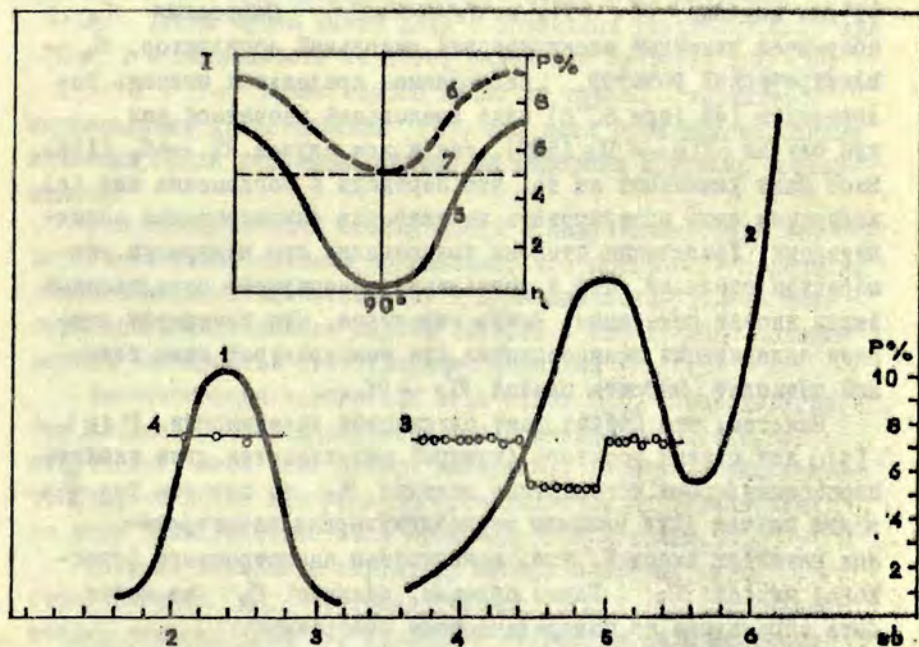
Результаты эксперимента

В результате исследования люминесценции кварцевых стекол марок КА (Cu), КО (Cu) и КИ (Cu), возбуждаемой в длинноволновой полосе поглощения, установлено следующее:

- 1) люминесценция медных центров в кварцевых стеклах поляризована, и максимальная степень поляризации достигает при комнатной температуре 7%;
- 2) поляризационные диаграммы имеют вид, как на рис.2. Там же приведен вид зависимостей $I_{\parallel}(\eta)$, $I_{\perp}(\eta)$;
- 3) поляризационный спектр и зависимость $P(\lambda_{\text{изл}})$ изображены на рис.2;
- 4) максимальная степень поляризации незначительно увеличивается при понижении температуры и при 80°K достигает 10%;
- 5) поляризационные характеристики идентичны для образцов КИ (Cu), КА (Cu), КО (Cu);
- 6) после кратковременного возбуждения (длительностью $3 \cdot 10^{-8}$ сек) интенсивность люминесценции спадает экспоненциально с $\tau = 80 \pm 7$ миксек^x.

Исследования при комнатной температуре люминесценции, активированных медью и анионами SO_4^{2-} кристаллов KBr показали, что люминесценция квазимолекулярных комплексов $Cu^+ - SO_4^{2-}$ не поляризована. Длительность люминесценции $\tau = 120 \pm 10$ миксек.

x) Измерения длительности люминесценции стекол и кристаллов проведены В.В.Вишняковым, которому авторы статьи выражают благодарность.



Р и с. 2. Спектр люминесценции (1), спектр возбуждения люминесценции (2), поляризационный спектр (3), зависимость $P(\lambda_{изл})$ для $\lambda_{в} = 4,4$ эв (4), поляризационная диаграмма $P(\eta)$ (5) и зависимости $I_{II}(\eta)$ (6), $I_I(\eta)$ (7), снятые при $\lambda_{в} = 4,2$ эв.

Обсуждение результатов

По виду поляризационного спектра и зависимости $P(\lambda_{изл})$ можно заключить, что полоса люминесценции медных центров в стекле элементарна, а в длинноволновой полосе возбуждения можно выделить три подполосы.

Измеренные поляризационные диаграммы и зависимости

$I(\eta)$ качественно совпадают с рассчитанными теоретически [1] для случаев $\mathcal{P}_e \rightarrow \mathcal{P}_e$ и $\mathcal{B}_e \rightarrow \mathcal{B}_e$. Символами \mathcal{P}_e обозначен линейный электрический дипольный осциллятор, \mathcal{B}_e — электрический ротатор. Наблюдаемая предельная степень поляризации 10% (при 80°K) ниже предельной расчетной как для случая $\mathcal{P}_e \rightarrow \mathcal{P}_e$ (50%), так и для случая $\mathcal{B}_e \rightarrow \mathcal{B}_e$ (14%). Этот факт указывает на то, что переходы в поглощении или (и) излучении надо моделировать неполностью анизотропными осцилляторами. Увеличение степени поляризации при понижении температуры означает, что в уменьшение анизотропии определенным вклад вносят колебания. Можно надеяться, что измерения степени поляризации люминесценции при температурах ниже азотной позволят выбрать случай $\mathcal{P}_e \rightarrow \mathcal{P}_e$.

Заметим, что расчет дает одинаковые зависимости $P(\eta)$, $I(\eta)$ для случая ротатора (который эквивалентен двум взаимно перпендикулярным когерентным диполям \mathcal{P}_e со сдвигом фаз $\frac{\pi}{2}$) и для случая двух взаимно перпендикулярных некогерентных линейных диполей, т.е. неполностью анизотропного (плоского) диполя \mathcal{P}_e . Таким образом, наличие \mathcal{B}_e не может быть определено по поляризационным диаграммам.

Можно высказать некоторые соображения об электронных осцилляторах молекулы на основании свойств симметрии последней. Действительно, все энергетические уровни молекулы классифицируются по неприводимым представлениям группы симметрии равновесной конфигурации ядер. Правила отбора для матричных элементов дипольного момента перехода, иными словами, для составляющих электрического дипольного осциллятора по различным направлениям определяются тем, по каким неприводимым представлениям преобразуются компоненты дипольного момента и волновые функции уровней, между которыми происходит переход.

Для меди в стекле существенно, по-видимому, образование ковалентных связей, и при объяснении оптических свойств медных центров в стекле необходимо исходить из рассмотрения энергетических уровней некоторого квазимолекулярного комплекса.

Если учесть только ближайший атом кислорода, то группой симметрии комплекса будет группа $C_{\infty v}$. Правильнее, видимо, учитывать и следующих ближайших соседей, весь тетраэдр SiO_4 . Тогда будем иметь дело с точечными группами C_{3v} или C_3 , в зависимости от того, равен или не равен 180° угол $Si - O - Si$. Как хорошо видно из таблиц характеристик неприводимых представлений [6], для всех трех вышеназванных точечных групп дипольный момент не содержит круговых составляющих.

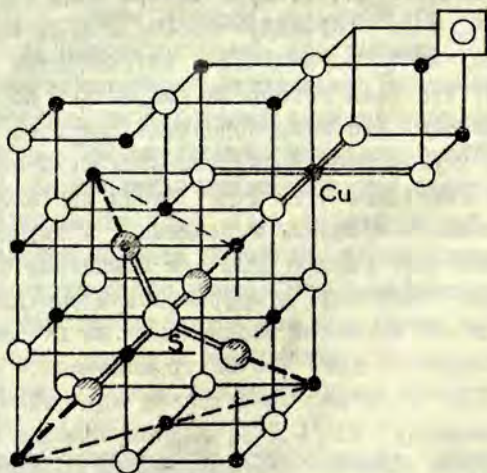
Эти соображения в совокупности с полученными нами экспериментальными данными показывают, что оптические переходы, соответствующие люминесценции и длинноволновой полосе возбуждения люминесценции медных центров в стекле надо моделировать неполностью анизотропными диполями π_e .

Люминесценция комплексов медь-анион SO_4^{2-} оказалась, против ожидания, неполяризованной. Поляризация люминесценции отсутствует либо если центры изотропны, либо если они анизотропны, но после возбуждения происходит их переориентация по всем эквивалентным осям кубического кристалла.

Обсудим возможную структуру центра медь-ион SO_4^{2-} . Строение иона SO_4^{2-} тетраэдрическое. В ШГК, активированных только ионами SO_4^{2-} , последние встраиваются в анионные вакансии так, что ионы кислорода направлены по осям C_3 (рис. 3). Показано, что ионы основания при этом не сдвигаются, однако SO_4^{2-} уместается в решетке настолько плотно, что вращаться не может [5]. Ион SO_4^{2-} имеет три инфракрасно-активных валентных колебания, вырожденных в случае кубического окружения иона. Для ионов SO_4^{2-} в комплексе с медью вырождение частично снимается, в инфракрасном спектре поглощения наблюдается незначительное расщепление на две компоненты [4]. Эти данные говорят о том, что центр медь-ион SO_4^{2-} имеет симметрию C_{3v} , однако присутствие меди мало возмущает колебания комплекса SO_4^{2-} . ШГК, активированные только SO_4^{2-} , не люминесцируют. Зеленой люминесценцией обладает комплекс SO_4^{2-} с медью.

Изолированные центры Cu^+ в ШГК дают синюю люминесценцию, длительность которой того же порядка, что и длительность зеленой люминесценции комплекса медь- SO_4^{2-} (для Cu^+ в KBr $\tau = 100$ мксек, в KCl $\tau = 50$ мксек [7]). Длинноволновая полоса поглощения медных центров в ШГК связана с переходом $d^{10} \rightarrow d^9 S$ в свободном ионе, однако существенен частично ковалентный характер связей иона Cu^+ с ближайшими анионами. Как центр свечения более корректно рассматривать квазимолекулу $[\text{CuA}_6]^{5-}$, где А - анион [8]. В работе [9] показано, что люминесценция комплекса $[\text{CuCl}_6]^{5-}$, в котором ближайшее окружение меди симметрично, не поляризована, а люминесценция комплекса $[\text{CuCl}_5\text{Z}]^{5-}$ с нарушенным ближайшим окружением поляризована.

На основании сказанного нам представляется вероятной следующая модель центра медь- SO_4^{2-} . Медь в виде однозарядного иона занимает катионный узел по диагонали C_3 от серы со стороны, противоположной кислороду, как показано на рис.3.



Р и с. 3. Возможная модель центра медь-ион SO_4^{2-} в KBr .
 • - ионы K^+ ; ○ - ионы Br^- ; ◐ - ионы O^{2-} ;
 □ - вакансия.

В такой модели ближайшее окружение иона меди такое же, как в комплексе $[\text{Cu Br}_6]^{5-}$, и можно думать, что электронная структура квазимолекулярного центра существенно не изменится, а следовательно, не изменятся и поляризационные характеристики люминесценции. Сдвиг и уширение полосы поглощения центров $\text{Cu}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ по сравнению с полосой поглощения Cu^+ -центров в KBr можно, как нам кажется, объяснить следующим. Наличие аниона SO_4^{2-} должно существенно изменять колебания решетки, а именно взаимодействие с колебаниями обуславливает ширину полосы поглощения.

Заметим, что с симметрией C_{3v} центра $\text{Cu}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ согласуются также другие положения иона меди по отношению к иону SO_4^{2-} . Заслуживают внимания случаи, когда медь связана: 1) с одним кислородом, 2) с тремя кислородами, так что весь комплекс умещается в одной анионной вакансии. Отсутствие поляризации люминесценции комплекса с таким сильно несимметричным окружением меди можно было бы объяснить переориентацией центра после возбуждения. Так как ион SO_4^{2-} не вращается, такая переориентация возможна лишь за счет изменения пространственного положения иона меди. Непонятно, однако, малое влияние меди на колебания иона SO_4^{2-} .

Для окончательного выяснения структуры центра медь-ион SO_4^{2-} необходимы дополнительные исследования.

В заключение авторы выражают благодарность А.Силину, предоставившему образцы кварцевых стекол, А.Родмонову, вырастившему активированные медью и SO_4^{2-} кристаллы KBr , В.Зейкату, ознакомившему с результатами исследования инфракрасных спектров поглощения комплексов с ионами SO_4^{2-} и Я.Валбису за обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М., 1959. 328 с.

2. Закис Ю.Р., Ланда Л.М., Силинь А.Р., Трухин А.А. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1971, 35, № 7, с.1498-1500.
3. Dunn T., Hetherington G., Jack K.H. - "Phys.Chem.Glass", 1965, 6, № 1, p.16.
4. Закис Ю.Р. - "Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.", 1965, № 2, с.53-55.
5. Coker E.H. - In: Thesis, Oregon State Univ., 1963.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М., 1963. 702 с.
7. Baldini G., Jean A., Spinolo G. - "Phys.status solidi", 1968, 25, p.557-561.
8. Yip K.L., Fowler W.B. - "Phys.status solidi", (b), 1972, 53, p. 137.
9. Зазубович С.Г., Лущик Н.Е. - "Труды Ин-та физ. и астр. АН ЭССР", 1964, № 30, с.27-41.

ОСОБЕННОСТИ ПЛОТНОСТИ МЕДНОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ
ПРИ ЗАМЕНЕ КАЛЬЦИЯ МЕДЬЮ

При изучении электронных процессов в меднофосфатных стеклах (МФС) ($P_2O_5 - Al_2O_3 - CaO - CuO$) важно знать типы структурных мотивов, связанных с медью.

В основе каждого стекла, также как и кристалла, должен быть определенный структурный мотив (в многокомпонентном стекле их может быть несколько). Структурный мотив характеризует ближний порядок вещества; упорядочение его приводит к образованию дальнего порядка, к кристаллической структуре. Плотность вещества связана с его структурой, т.е. с геометрией структурного мотива. Исследование зависимости плотности стекла от его состава может дать некоторую информацию об изменении структуры стекла. Предварительный анализ измерений зависимости плотности МФС от концентрации $CuO(I)$ показал, что она растет быстрее, чем зависимость, рассчитанная по формулам адитивности из парциальных долей окисей.

Применение формул адитивности для исследования свойств стекол подробно рассмотрено А.А.Аппеном [2]. Если принять, что катион данного окисла сохраняет свою координацию и не меняет геометрию своего структурного мотива, т.е. не меняется характер химической связи, которая определяет взаимное расположение координационных полиэдров в стекле (этому способствует неупорядоченность структуры стекла), то молярный объем такого идеального стекла (сплава окислов) должен быть адитивной функцией парциальных долей окислов

$$V_M = \sum_A \delta_A V_A = \sum \frac{\delta_A M_A}{\rho_A}, \quad (I)$$

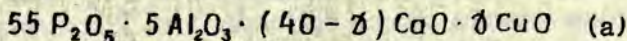
где δ_A — парциальные доли окислов с молекулярными весами M_A , объемами V_A и плотностями ρ_A .

Как пятиокись фосфора, так и окислы-модификаторы, входящие в состав МЭС, имеют сравниваемые между собой доли ионных и ковалентных связей в общую химическую связь окисла. Кулоновские силы стараются располагать ионы по принципу плотных шаровых упаковок, но этому мешает направленность ковалентных связей. Равновесие между этими обоими факторами определяет в расплаве стекла при температуре стеклования соответствующие структурные мотивы. Аддитивность объемов вытекает из сохранения геометрии и характера взаимного расположения координационных полиэдров в данном окисле при их соединении в стекле с полиэдрами других окислов. Замена одного катиона другим, химически отличным катионом (в данном случае кальций заменяется медью) может значительно изменить характер химической связи и в результате этого меняется характер взаимодействия между полиэдрами и геометрия их взаимного соединения.

Плотность стекла равна отношению молекулярного веса к молекулярному объему (1)

$$\rho = \frac{\sum_A \delta_A M_A}{\sum_A \delta_A V_A} \quad (2)$$

Формулу состава МЭС (в мол.%)



можно представить в общем виде следующим образом

$$\delta_1 M_1 \cdot \delta_2 M_2 \cdot (\delta_3 - \delta) M_3 \cdot \delta M_4,$$

где обозначения соответствуют таблице и концентрация CuO
 $\delta = 0 - 0,4$.

Из формулы аддитивности получаем плотность как функцию концентрации окислов меди

$$\rho(\delta) = \frac{\sum_{A=1}^3 \delta_A M_A + (M_4 - M_3) \delta}{\sum_{A=1}^3 \delta_A V_A - (V_3 - V_4) \delta} = \frac{M_0 + m \delta}{V_0 - \nu \delta}, \quad (3)$$

где $M_0 = 105,6$ г, $m = 23,4$ г, $V_0 = 40,1$ см³, $\nu = 4,2$ см³.

Т а б л и ц а
Состав и параметры компонент МЭС

| Соединение | Индекс соединения | M_A , г/моль | ρ_A , г/см ³ | V_A , см ³ /моль | δ_A |
|--------------|-------------------|----------------|------------------------------|-------------------------------|------------|
| P_2O_5 | 1 | 142,0 | 2,42 | 58,7 | 0,55 |
| Al_2O_3 | 2 | 102,0 | 3,97 | 25,7 | 0,05 |
| CaO | 3 | 56,1 | 3,38 | 16,6 | 0,40 |
| CuO | 4 | 79,5 | 6,40 | 12,4 | |
| Cu_2O | 5 | 143,0 | 6,05 | 23,6 | 1/2 |
| $Cu_2P_2O_7$ | 6 | 301,0 | 4,15 | 72,6 | 1/2 |

Так как $\frac{v}{V_0} \delta \ll 1$, числитель можно приближенно записать

$$\frac{1}{V_0 - v\delta} \approx \frac{V_0 + v\delta}{V_0^2} \quad (4)$$

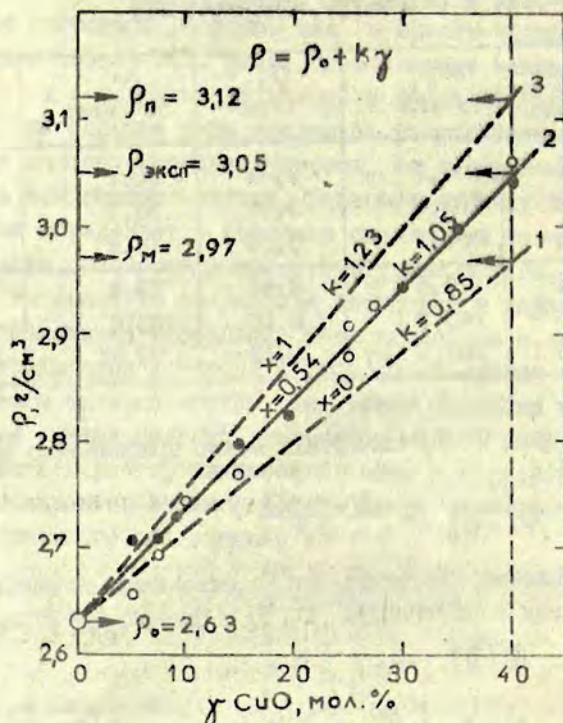
Если это выражение поставить в (3), ограничиться только линейными членами и обозначить $\varphi(0) = \varphi_0 = M_0/V_0$, получаем

$$\varphi(\delta) = \varphi_0 + \kappa\delta, \quad (5)$$

$$\kappa = \varphi_0 \left(\frac{m}{M_0} + \frac{v}{V_0} \right). \quad (6)$$

Отсюда расчетная плотность матрицы МЭС при $\delta = 0$, $\varphi_0 = 2,63$ г/см³, а расчетный коэффициент наклона для МЭС $\kappa = 0,85$ г/см³. Графически зависимость (5) показана на рис. (кривая 1). Коэффициент наклона экспериментальной кривой $\varphi(\delta)$ для МЭС (кривая 2), построенной по данным работы [1], $\kappa_{\text{эксп}} = 1,05$ г/см³, т.е. значительно больше, чем расчетный. Для матрицы МЭС ($\delta = 0$) расчетная и экспериментальная плотности совпадают ($\varphi_0 \approx \varphi_{\text{эксп}} = 2,63$ г/см³). Поэтому можно предположить, что координационные полиэдры исходных окислов в стекле сохраняются.

Рентгенофазовый анализ меднофосфатных стекол показал, что кальций и алюминий образуют в них в основном



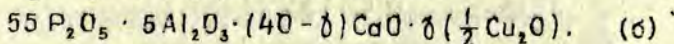
Р и с. Зависимость плотности меднофосфатных стекол от концентрации окисла меди.

1 и 3 - расчетные кривые для формул составов (а) и (в) соответственно; 2 - экспериментальная кривая.

метафосфаты, а медь - пирофосфаты [1]. Из этого следует, что в стеклах соединение координационных полиэдров фосфора, алюминия и кальция соответствует структурным мотивам метафосфатов.

Расчетный наклон зависимости (5) меньше экспериментального. Поэтому можно сделать вывод, что медь в стекле образует новые, более плотные структурные мотивы, нежели

при простом соединении координационных полиэдров исходных окислов. Следует учесть то, что часть меди в МФС находится в одновалентном состоянии [3]. В предельном случае, когда двухвалентная медь полностью заменена одновалентной (т.е. $\text{CuO} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O}$), формула состава будет

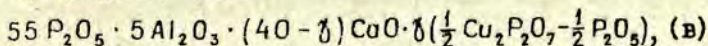


Расчетную плотность для этого случая получаем из выражения (5), заменяя в нем $M_4 \longrightarrow 1/2 M_5$ и $V_4 \longrightarrow 1/2 V_5$ (обозначения по таблице). Расчет дает коэффициент наклона $K = 0,70 \text{ г/см}^3$ и предельную плотность МФС $\rho = 2,91 \text{ г/см}^3$.

Эти значения меньше не только экспериментальных, но и рассчитанных по формуле составов (а), т.е. только одно восстановление не может объяснить завышенные значения плотности МФС без учета появления новых структурных мотивов в сетке стекла.

Вместо окислов для расчета свойств стекол по формулам адитивности можно пользоваться более сложными компонентами, если известно, что их структурные мотивы участвуют в образовании сетки стекла.

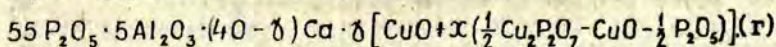
Плотность пирофосфатов больше, чем метафосфатов соответствующих двухвалентных катионов. Поэтому можно предположить, что для расчета плотности МФС по формуле адитивности (2) необходимо включить также парциальные доли пирофосфата меди. Вид формулы состава для случая, когда вся медь образует пирофосфаты, будет



которой соответствует расчетная плотность

$$\rho = 2,63 + 1,23 \delta. \quad (7)$$

Эта зависимость (см. кривую 3) растет быстрее, чем экспериментальная. Из этого следует, что только часть X от всей меди образует пирофосфатные структурные мотивы. Для этого случая формула состава будет



Молекулярный вес, соответствующий этой формуле состава, такой же, как для формулы состава (а), т.е.

$$M = \sum_{A=1}^3 \delta_A M_A + (M_4 - M_3) \delta = M_0 + m \delta ; \quad (8)$$

молярный объем меняется, а именно

$$V_M = \sum_{A=1}^3 \delta_A V_A - \left[V_3 - V_4 + (V_4 - \frac{V_5 - V_1}{2}) x \right] \delta = V_0 - v' \delta, \quad (9)$$

где v' теперь функция от x . Из выражения (6) следует, что коэффициент наклона k также будет зависеть от x , из выражений (8) и (9) получаем более общую зависимость плотности МЭС от концентрации меди, которая для двух предельных случаев ($x = 0$ и $x = 1$) показана на рис.

Экспериментальная зависимость находится между ними (кривая 2). Зная экспериментальное значение коэффициента наклона $k_{\text{эксп}}$ зависимости плотности от концентрации окисла меди δ , можно вычислить x . Заменяя k на $k_{\text{эксп}}$, из выражений (6) и (9) получаем выражение для определения экспериментального значения:

$$x = \frac{\left(\frac{k_{\text{эксп}}}{V_0} - \frac{m}{M_0} \right) V_0 - (V_3 - V_4)}{V_4 - \frac{V_5 - V_1}{2}} \quad (10)$$

Подставляя в это выражение $k_{\text{эксп}} = 1,05 \text{ г/см}^3$ и данные из таблицы, получаем $x_{\text{эксп}} \approx 0,5$, т.е. около половины всей меди образует пирофосфатные структурные мотивы сетки стекла. Пока невозможно с полной уверенностью сказать, что полученный результат является однозначным, так как неизвестна плотность метафосфата одновалентной меди.

Выводы

1. Основными структурными мотивами в меднофосфатном стекле являются метафосфатные и пирофосфатные, связанные соответственно с кальцием и медью.

2. Плотность матрицы меднофосфатного стекла $55 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 40 \text{ CaO}$ соответствует рассчитанной из парциальных долей окислов по формуле адитивности.

3. Для расчета плотности меднофосфатного стекла $55 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (40 - \delta) \text{CaO} \cdot \delta \text{CuO}$ по формуле адитивности необходимо учесть возможности образования структурных мотивов пирофосфата меди.

Автор благодарит И.В.Миллер за предоставление экспериментальных значений плотности МФС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миллере И.В., Брант И.В., Крастиня Г.Л. - Уч.зап. ЛГУ им. П.Стучки, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.1. Рига, 1973, с. 144-154.
2. Аппен А.А. Химия стекла. Л., 1970, 351 с.
3. Лусис А.Р., Лагздонис Ю.Л., Запис Ю.Р. - Уч.зап. ЛГУ им. П.Стучки, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.1. Рига, 1973, с. 116-132.

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ МЕДНОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ
ПРИ ЗАМЕНЕ КАЛЬЦИЯ МЕДЬЮ

Двухзарядный ион меди имеет конфигурацию валентных электронов $3d^9$ со спином $1/2$. Поэтому он, как парамагнитный центр, дает значительный вклад в магнитную восприимчивость меднофосфатных стекол (МФС). Магнитная восприимчивость несет информацию об электронном состоянии парамагнитных центров и о взаимодействии их с окружением и между собой. Она описывает парамагнитный комплекс в основном электронном состоянии и характеризует средние населенности электронных уровней. Поэтому исследование магнитной восприимчивости может дать некоторую информацию для понимания полупроводниковых свойств и механизма электропроводности МФС.

Магнитный момент свободного атома или иона по правилам векторного сложения складывается из собственных магнитных моментов электронов и моментов, создаваемых орбитальным движением электронов. В веществе происходит взаимодействие электронных орбит атомов или ионов с окружением, и в результате этого сильно нарушается спин-орбитальная связь внутри центра. Для переходных металлов группы железа (в том числе и для меди) этот так называемый эффект "замораживания орбитального момента" проявляется особо сильно, поэтому эффективный магнитный момент, выраженный в единицах магнетона Бора, определяется выражением [1]

$$\mu_{эфф} = g \sqrt{S(S+1)}, \quad (1)$$

где S - суммарный спин электронов для данного иона (для двухвалентной меди $S = \frac{1}{2}$ и $\mu_{эфф} = 1,73$) и g - фактор, который включает спин-орбитальную связь. Теория поля лиган-

дов дает

$$g = 2 \left(1 - \frac{4\lambda}{\Delta} \right), \quad (2)$$

где λ - константа спин-орбитальной связи, Δ - величина расщепления пятикратно вырожденных $3d$ -орбит полем лигандов (для двухзарядных ионов меди в меднофосфатных стеклах $\Delta = 1,4$ эв [2]). Постоянные магнитные моменты парамагнитных ионов дают вклад в зависящую от температуры ориентационную магнитную восприимчивость. Кроме того, для $3d$ -электронов существует также не зависящая от температуры поляризационная парамагнитная восприимчивость, которая обратно пропорциональна энергетической щели между основным и возбужденным состоянием ионов. В любом веществе существует прецессионный диамагнетизм, также не зависящий от температуры. Оба последние члена магнитной восприимчивости значительно меньше ориентационного парамагнетизма, причем первый из них положительный, а второй отрицательный. В общем виде магнитная восприимчивость будет

$$\chi(T) = \chi_p(T) + \chi_0, \quad (3)$$

$$\chi_p(T) = \frac{N \mu_B^2}{3 \mu_0 k T} \mu_{эфф}^2, \quad (4)$$

где N - концентрация парамагнитных ионов, магнетон Бора $\mu_B = 1,7 \cdot 10^{-24}$ вб·л, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{вб}{л}$;

k - постоянная Больцмана; T - температура.

Было установлено [2], что в МФС образуются парные центры меди. Как известно, медь во многих соединениях образует двухцентровые связи металл-металл [3]. Это связано со спариванием спинов и образованием синглетного основного и триплетного возбужденного состояния, что соответствует антиферромагнитному состоянию (обменная энергия $J < 0$). Эффективный магнитный момент для такого парного центра зависит от температуры

$$\mu_{эфф}^2 = \frac{g^2}{1 + \frac{1}{3} \exp \frac{2|J|}{kT}}. \quad (5)$$

При $T = 0$ $\mu_{эфф} = 0$, а при $T \rightarrow \infty$ $\mu_{эфф} = 1,73$.

В кислородных соединениях меди для температур выше комнатных $|T| < \text{кТ}$ [3], поэтому антиферромагнитный вклад парных центров меди в общую парамагнитную восприимчивость МЭС незначительный.

М е т о д и к а

Образцы для изучения магнитной восприимчивости приготовлены в виде порошка с одинаковой зернистостью из МЭС составов $55 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 (40 - \delta) \text{CaO} \cdot \delta \text{CuO}$ (концентрация окиси меди $\delta = 0 - 40$ мол.%), синтезированных в окислительных и восстановительных условиях. Методика и условия синтеза данных МЭС описана в работе [4]. Магнитная восприимчивость измерена методом Гун на лабораторной установке, созданной на базе аналитических весов и электромагнита с максимальной напряженностью до $8 \cdot 10^5$ э/м. К одной чашке аналитических весов на тонкой медной проволоке прикреплялась стеклянная ампула длиной 10 см и диаметром 0,6 см, которая заполнялась порошком МЭС.

Объемная магнитная восприимчивость рассчитывалась по формуле

$$\chi = \frac{2 \rho g l}{\mu_0 H^2} \cdot \frac{\Delta m}{m_0} \quad (6)$$

где ρ - плотность МЭС, g - ускорение силы тяжести, l - длина ампулы, m_0 - вес МЭС в ампуле, Δm прирост веса МЭС в магнитном поле с напряженностью H . Концентрация меди в единице объема, которая входит в выражение (4), подсчитывалась по формуле

$$N = \frac{\delta N_A}{V_M} \quad (7)$$

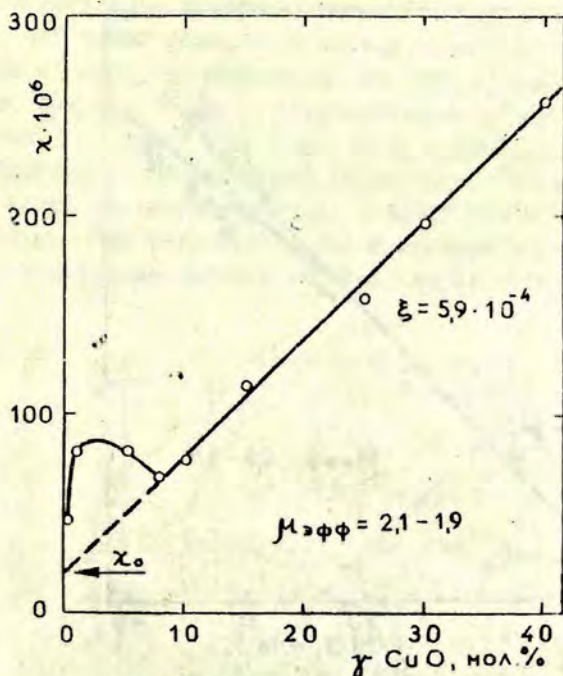
где N_A - число Авогадро.

Установлено,^х что для МЭС зависимость плотности ρ и молярного объема V_M от концентрации окиси меди δ аппроксимируется линейными зависимостями

$$\rho = \rho_0 + k \delta \quad (8)$$

$$\text{и} \quad V_M = V_0 + \nu \delta, \quad (9)$$

^х См. настоящий сборник, с.73.

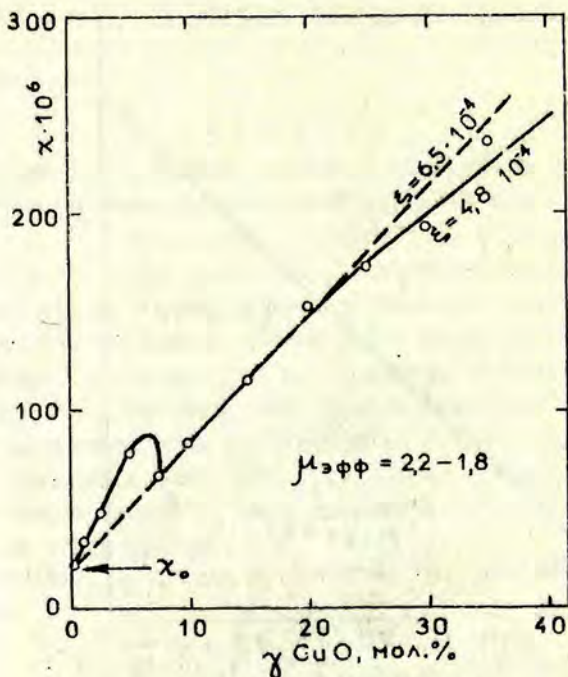


Р и с. 1. Магнитная восприимчивость МЭС, синтезированных в окислительных условиях.

где $\rho_0 = 2,63 \text{ г/см}^3$, $k = 1,05 \text{ г/см}^3$, $V_0 = 40,1 \text{ см}^3$
и $\nu = 7,15 \text{ см}^3$.

Результаты и их обсуждение

Зависимости магнитной восприимчивости МЭС от концентрации окиси меди показаны на рис. 1 и 2 соответственно для стекол, синтезированных в окислительных и восстановительных условиях.



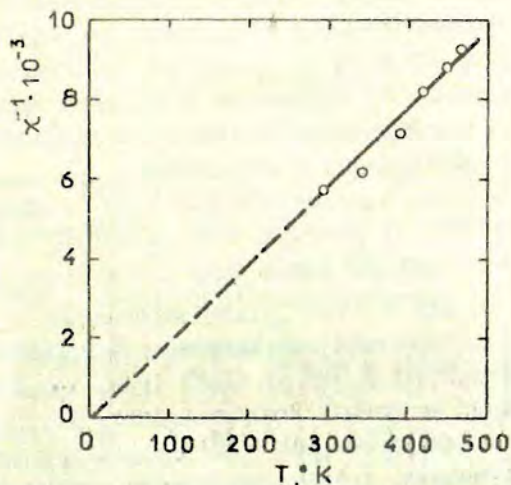
Р и с. 2. Магнитная восприимчивость МФС, синтезированных в восстановительных условиях.

Аномальный ход магнитной восприимчивости МФС в области малых концентраций связан с особенностями встраивания ионов меди в сетку стекла. Аналогичные аномалии наблюдались и на других зависимостях состав-свойство, например, для диэлектрической проницаемости, показателя преломления. Стекла исследуемых составов более макронеоднородны, хуже варятся, медь труднее встраивается в сетку стекла и в результате этого могут создаваться дополнительные парамагнитные центры.

Для стекол, синтезированных в окислительных условиях, в области концентрации CuO выше 7,5 мол.% магнитная восприимчивость растет линейно (см. рис.1):

$$\chi = \chi_0 + \xi \gamma, \quad (10)$$

Отступление от этой зависимости для МФС, синтезированных в восстановительных условиях, очевидно, связано, во-первых, с тем, что в МФС образуются парные центры со спаренными спинами ($S = 0$), во-вторых, с тем, что концентрация их больше, чем для стекол, синтезированных в окислительных условиях [2], т.е. их концентрация соизмерима с концентрацией отдельных парамагнитных ионов меди, но еще заметно меньше общей концентрации меди. Аналогичное образование парных центров было установлено при измерении магнитной восприимчивости в двухкомпонентной системе окисей ванадия и скандия [5].



Р и с. 3. Зависимость магнитной восприимчивости МФС от температуры.

(Образец КМ I4-I; γ CuO = 30 мол.%)

Из выражений (3), (4), (7) и (9) получаем выражение для

$$\mu_{\text{эфф}} = \left(\alpha \frac{V_M}{V_0} \cdot \frac{\chi - \chi_0}{\delta} T \right)^{1/2} \quad (\text{II})$$

или в дифференциальной форме

$$\mu_{\text{эфф}} = \left[\alpha \left(1 - \frac{\nu}{V_0} \delta \right) \frac{\Delta \lambda}{\Delta \delta} T \right]^{1/2}, \quad (12)$$

где $\alpha = \frac{3\mu_0 k V_0}{N_A \mu_B^2} \approx 25,6^\circ \text{K}^{-1}$. Если учесть экспериментальную зависимость (10), тогда

$$\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{\alpha \left(1 - \frac{\nu}{V_0} \delta \right) \xi T}. \quad (13)$$

Экспериментальные значения эффективного магнитного момента для ионов меди в МФС уменьшаются с ростом концентрации меди от 2,1 до 1,9 для стекол, синтезированных в окислительных, и от 2,2 до 1,8 для стекол, синтезированных в восстановительных условиях. Пользуясь выражением (1), можно подсчитать соответствующие им значения g -факторов:

$g_{\text{окисл}} = 2,4 - 2,2$ и $g_{\text{восст}} = 2,5 - 2,0$. Учитывая, что величина расщепления $3d$ -состояния меди полем лигандов в МФС $\Delta = 1,4$ эв, из выражения (2) получаем соответствующие константы спин-орбитального взаимодействия $\lambda_{\text{окисл}} = -(550-270) \text{ см}^{-1}$ и $\lambda_{\text{восст}} = -(650-140) \text{ см}^{-1}$. Полученные верхние значения для g -фактора выше на 5-10%, чем обычно получаемые из спектров ЭПР ионов меди [1 и 6].

Для МФС с 30 мол.% CuO , синтезированных в окислительных условиях, была измерена магнитная восприимчивость в интервале температур от 290 до 470°K (рис. 3). Температурная зависимость магнитной восприимчивости близка к закону Кюри, МФС в данной области температур ведут себя как типичные парамагнетики. Антиферромагнетизм парных центров меди при этих температурах насыщается: парные центры меди находятся в триплетном состоянии. Из выражения (5) следует, что эффективный магнитный момент для этих центров меди $\mu_{\text{эфф}} = 1,73$.

В В В О Д Н

1. Меднофосфатные стекла в области больших концентраций CuO и в интервале температур, превышающих комнатных, ведут себя как типичные парамагнетики.

2. Эффективный магнитный момент ионов меди в меднофосфатных стеклах уменьшается с ростом концентрации CuO в них в пределах от 2,2 до 1,8.

3. Парные центры меди при температурах выше комнатных находятся в триплетном состоянии.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вонсовский С.Б. Магнетизм. М., 1971. 1032 с.
2. Лусис А.Р., Лагздонс Ю.Л., Закис Ю.Р. - Уч. зап. ЛГУ им. П.Стучки, т.132. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.1. Рига, 1973, с. 116-132.
3. Мартин Р.Л. - В кн.: Физические методы исследования и свойства неорганических соединений. М., 1970, с.293-347.
4. Миллере И.Б., Брант И.В., Крастиня Г.Л. - Уч. зап. ЛГУ им. П.Стучки, т.132. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.1. Рига, 1973, с. 144-154.
5. Базуев Г.В., Переляв В.А., Швейкин Г.П. - "Изв. АН СССР. Неорган. материалы", 1972, 8, № 4, с. 729 - 731.
6. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., 1972, с. 65 и 545.

СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
МЕДНОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ ПРИ ЗАМЕНЕ КАЛЬЦИЯ МЕДЬЮ

В в е д е н и е

Парамагнитными центрами (ПЦ) в меднофосфатных стеклах (МФС) являются ионы Cu^{2+} . Спектр ЭПР содержит широкую информацию о ПЦ: о его структуре, о локальной симметрии его окружения, о характере взаимодействий как внутри парамагнитного иона, так и с окружающими лигандами и другими парамагнитными ионами. Измерения ЭПР могут помочь выяснить роль ионов Cu^{2+} в электронных процессах в МФС.

Анализ особенностей спектров ЭПР в стеклах дан в нескольких работах [2-6]. Сандс [2] рассмотрел в качестве примера случай малой концентрации иона Cu^{2+} в стекле, учитывая при расчете формы линии ЭПР частичность ориентации, аксиальную анизотропию g -фактора, влияние аксиальной сверхтонкой структуры (СТС) свободных центров. Он получил для иона Cu^{2+} асимметричный спектр с СТС, который хорошо согласовался с экспериментальным. Другие учитывали полную анизотропию g -фактора [3], разброс значений g -фактора, связанный с разбросом локальной симметрии окружения парамагнитного иона [4] и т.д. Альтшулер [6] рассчитала, что в неупорядоченных системах с анизотропным g -фактором линии ЭПР асимметрична, а степень асимметричности ее зависит от величины анизотропии g -фактора и полуширины линии ЭПР.

В работах [7-9] проанализированы спектры ЭПР двухкомпонентных стекол (стеклообразователи - P_2O_5 , SiO_2 или V_2O_5 ; модификаторы - окислы щелочных или щелочноземельных металлов) с добавками меди не больше 1 мол. %.

Спектр для оксидных стекол с медью описывается спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии. Значения компонент g -фактора и констант СТС для указанных двухкомпонентных стекол находятся в пределах [2-9]:

$$g_{\parallel} = 2,30-2,45; \quad g_{\perp} = 2,02-2,07;$$

$$A_{\parallel} = -(100-160) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \quad A_{\perp} = -(20-30) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1},$$

Перпендикулярные компоненты СТС часто не разрешаются (особенно для фосфатных стекол). Значения g -фактора соответствует дырочной конфигурации $3d^9$ -электронов иона меди в аксиально растянутом октаэдрическом поле лигандов [1].

Все вышеуказанные исследования относятся к случаю разбавленных парамагнетиков, в которых концентрация ЦЦ не превышает нескольких процентов. В полупроводниковых МФС концентрация ионов Cu^{2+} может быть значительно больше. Увеличение концентрации ЦЦ приводит, как известно [1], к возрастанию интенсивности спин-спиновых взаимодействий. Если обменные взаимодействия преобладают над магнитными диполь-дипольными, то линия ЭПР сужается, а в противоположном случае линия уширяется и ее амплитуда уменьшается. Кроме того, увеличение концентрации ионов Cu^{2+} способствует образованию новых ЦЦ, представляющих обменно-связанные пары ионов Cu^{2+} и дающих свою линию ЭПР. Гипотеза об образовании в МФС парных центров ионов Cu^{2+} была выдвинута на основании исследований электронных спектров поглощения МФС [10]. Впервые обменно-связанные пары парамагнитных ионов были обнаружены именно в солях меди при изучении их статической магнитной восприимчивости и спектров ЭПР. В настоящее время в литературе отсутствуют данные о систематических исследованиях ЭПР в оксидных стеклах при больших концентрациях ионов Cu^{2+} .

В данной работе будут рассмотрены спектры ЭПР медно-фосфатных стекол, в которых концентрация ионов Cu^{2+} меняется в широких пределах.

М е т о д и к а

На нестандартном ЭПР-спектрометре супергетеродинаного типа 3-сантиметрового диапазона были измерены спектры порошкообразных образцов МФС, синтезированных в окислительных и восстановительных условиях. Состав этих стекол $55 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (40-\delta)\text{CuO} \cdot \delta\text{CuO}$, где концентрация окиси меди δ меняется в пределах от 0,1 до 40 мол.%. Методика и условия синтеза МФС описаны в работе [11]. Спектрометр записывал на ленте электронного автоматического потенциометра ЭП-09 производную $d\chi''/dH$ линии поглощения ЭПР (χ'' - мнимая часть динамической магнитной восприимчивости), на которую одновременно наносились метки магнитного поля.

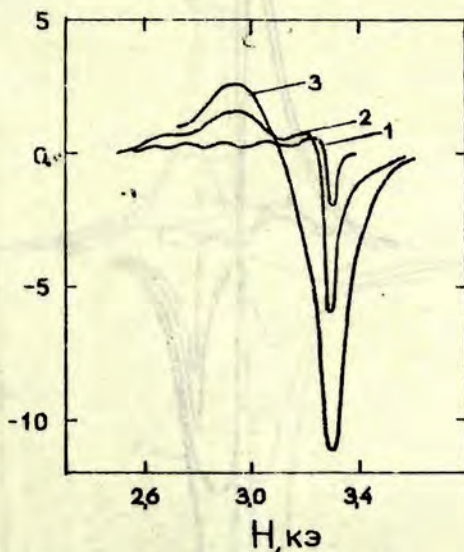
Спектры ЭПР соответствующих составов МФС были нормированы по амплитуде дифенил-пикрил-гидразила (ДФПГ), образец которого вместе с исследуемым образцом МФС помещался в резонатор спектрометра. Относительную площадь линии поглощения энергии СВЧ поля меднофосфатным стеклом определяли двумя способами: 1) умножением измеренной планиметром площадь производной линии поглощения (т.е. амплитуду линии поглощения χ_0'') на полуширину линии поглощения; 2) умножением амплитуды производной линии поглощения на квадрат полуширины.

Результаты и их обсуждение

Типичные спектры ЭПР меднофосфатных стекол при комнатных температурах показаны на рис. 1, 2, 3 и 4. Изменение в зависимости от концентрации окиси меди таких величин спектра ЭПР как амплитуда, полуширина и площадь (рис. 5) коррелирует с аномальным ходом статистической магнитной восприимчивости χ_0 , измеренной в этих же образцах.* Форма спектра ЭПР существенно меняется с изменением концентрации окиси меди в стек-

* См. настоящий сборник, с. 80.

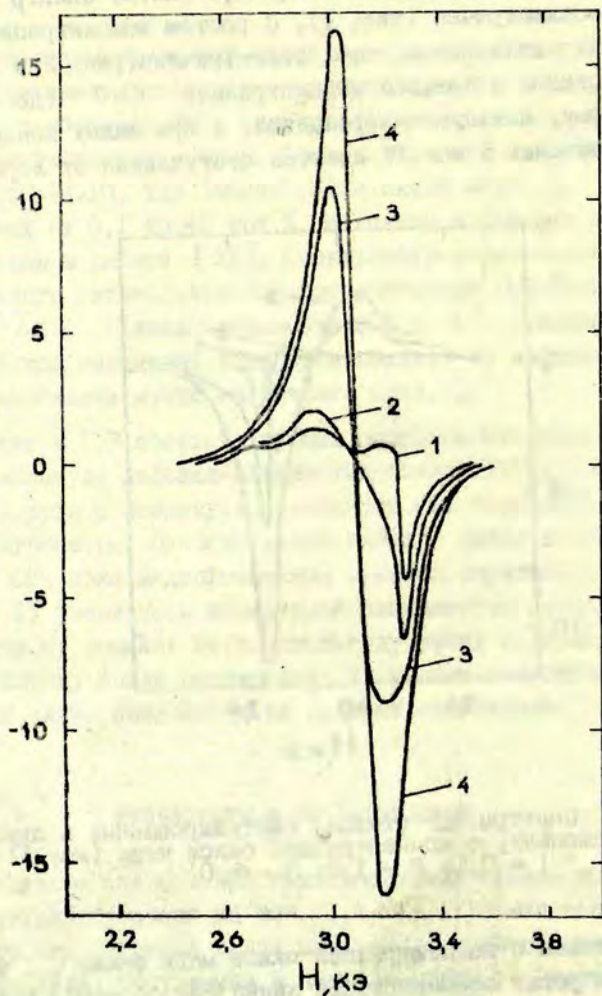
ле. При малых концентрациях (0,1–1,0 мол.%) спектр ЭПР существенно асимметричен (рис. 1). С ростом концентрации окиси меди спектр становится более симметричным (рис. 2 и 3). Линия ЭПР для стекол с большой концентрацией CuO (до 40 мол.%) имеет форму, близкую к лоренцевой, а при малых концентрациях (но превышающих 5 мол.%) имеются отступления от лоренцевой формы.



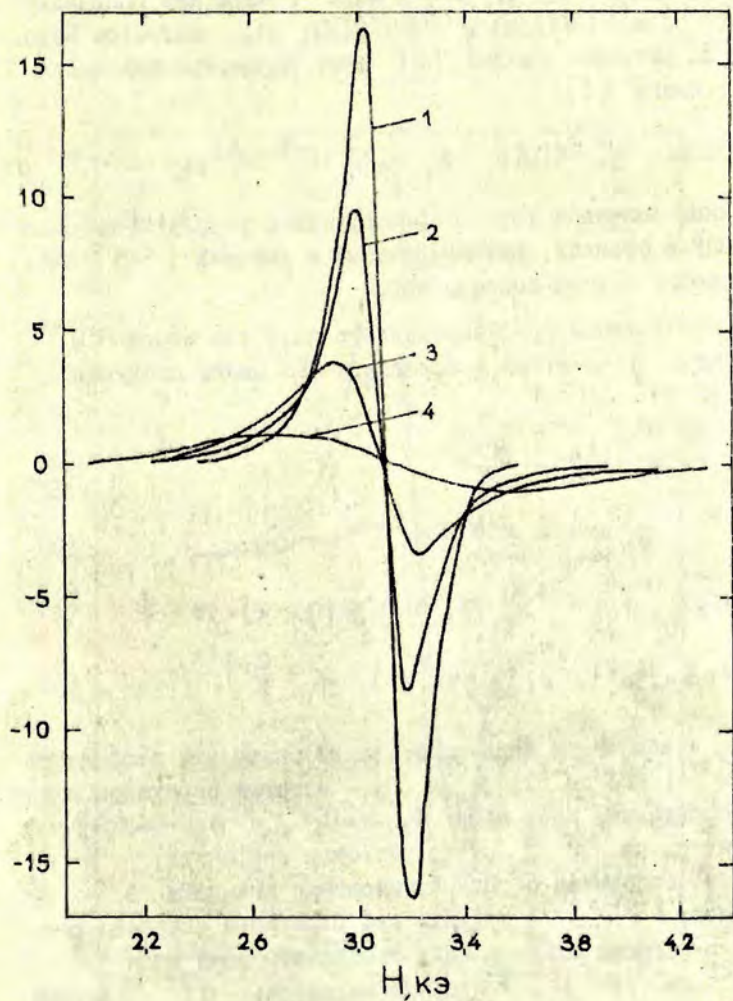
Р и с. 1. Спектры ЭПР стекол, синтезированных в окислительных условиях, с концентрацией окиси меди (мол.%):
1 – 0,1; 2 – 1,0; 3 – 5,0.

Для стекол с концентрацией окиси меди около 0,1 мол.% наблюдается резко асимметричная линия ЭПР со слабо выраженной СТС (кривая 1 на рис. 1). Этот спектр можно описать спиновым гамильтонианом вида:

$$\hat{H} = g_{\parallel} \mu_B H_z S_z + g_{\perp} \mu_B (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y), \quad (1)$$



Р и с. 2, а. Спектры ЭПР стекол, синтезированных в окислительных условиях, с концентрацией окиси меди (мол.%): 1 - 1; 2 - 5; 3 - 7,5; 4 - 10.



Р и с. 2, б. Спектры ЭПР стекол, синтезированных в окислительных условиях, с концентрацией окиси меди (мол.%): 1 - 10; 2 - 15; 3 - 25; 4 - 40.

где спин электронов $S = 1/2$ и ядра $I = 3/2$ для основных изотопов меди ^{63}Cu (69%) и ^{65}Cu (31%); μ_B - магнетон Бора. Расчет по методике Сандса [2] дает параметры спинового гамильтониана [1]

$$g_{\parallel} = 2,41; \quad g_{\perp} = 2,07; \quad A_{\parallel} = -120 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}; A_{\perp} = -30 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$$

Полученные значения хорошо согласуются с результатами измерений ЭПР в стеклах, рассмотренными в работах [7-9], состав которых близок составу МЭС.

В приближении кристаллического поля для ионов Cu^{2+} компоненты g -фактора и константы СТС имеют следующий вид [1]:

$$g_{\parallel} = 2 - \frac{8\lambda_0}{\Delta}; \quad (2)$$

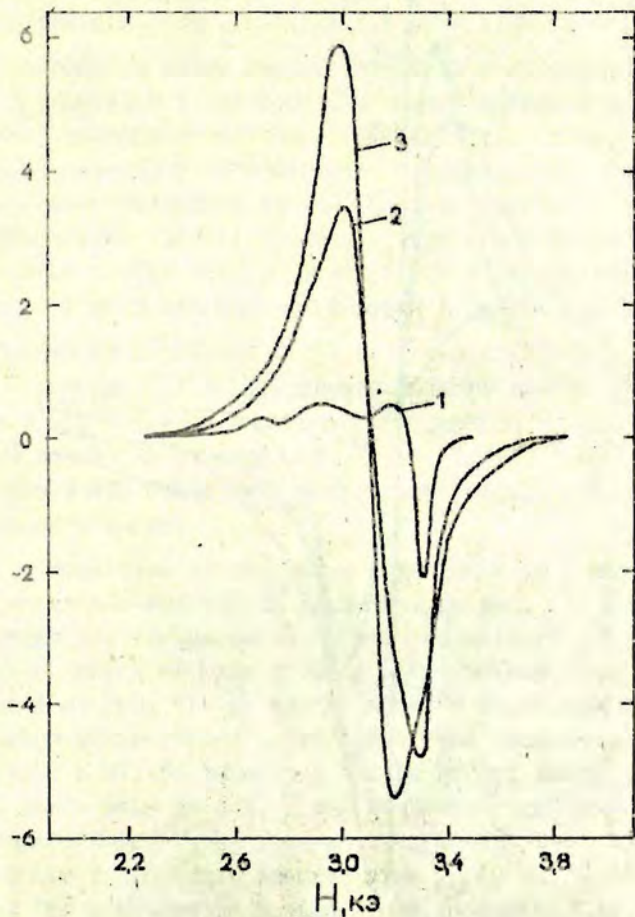
$$g_{\perp} = 2 - \frac{2\lambda_0}{\Delta_{\perp}}; \quad (3)$$

$$A_{\parallel} = 2\mu_B g_N \mu_N \langle r^{-3} \rangle \left[(g_{\parallel} - 2) + \frac{3}{7} (g_{\perp} - 2) - \alpha - \frac{4}{7} \right]; \quad (4)$$

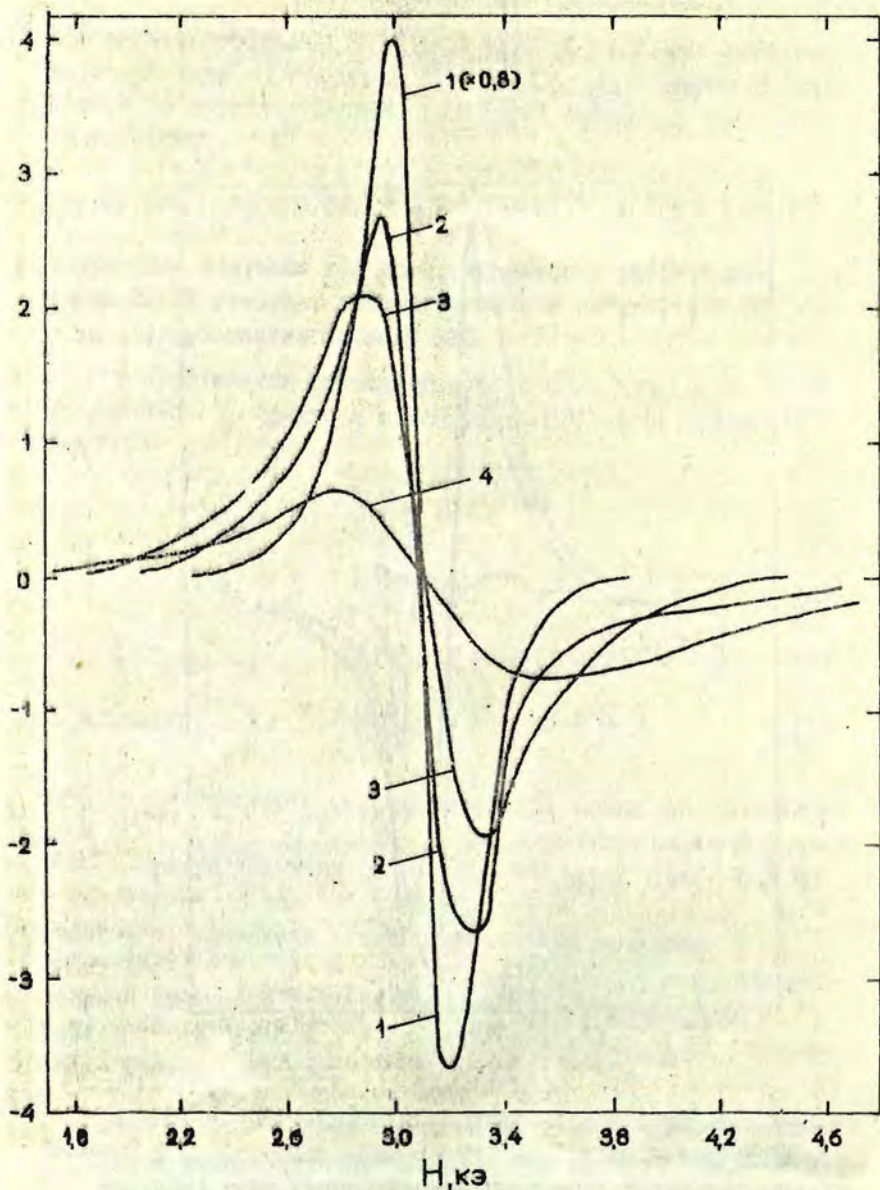
$$A_{\perp} = 2\mu_B g_N \mu_N \langle r^{-3} \rangle \left[\frac{11}{14} (g_{\perp} - 2) - \alpha + \frac{2}{7} \right], \quad (5)$$

где λ_0 - константа спин-орбитальной связи для свободного иона Cu^{2+} (-826 см^{-1}); Δ и Δ_{\perp} - энергии переходов между $3d^9$ -орбиталями иона меди $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ и $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ в растянутом по оси Z октаэдрическом окружении; α - константа, связанная с поляризационными вкладами S - электронов; $\langle r^{-3} \rangle$ - средний куб обратного значения расстояния электрона от ядра (для свободного иона меди $5,57 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-3}$); μ_N - ядерный магнетон; g_N - ядерный g -фактор (для ядер $^{63}\text{Cu} - 2,22$, $^{65}\text{Cu} - 2,38$).

В оптическом спектре поглощения МЭС наблюдается только одна $d-d$ -полоса поглощения при $1,4 \text{ эв}$ с полушириной $0,7 \text{ эв}$ [10]. Это означает, что вызванное тетрагональным искажением октаэдрического окружения меди дополнительное



Р и с. 3, а. Спектры ЭПР стекол, синтезированных в восстановительных условиях, с концентрацией меди (мол.%):
1 - 5; 2 - 10; 3 - 15.



Р и с. 3,6. Спектры ЭПР стекол, синтезированных в восстановительных условиях, с концентрацией меди (мол.%):
 1 - 15; 2-20; 3 - 30; 4 - 40.

расщепление вырожденных $3d^8$ -орбиталей иона Cu^{2+} не превышает 0,1-0,2 эв и в оптическом спектре поглощения МФС не разрешается из-за уширения полос поглощения неупорядоченностью и неоднородностью структуры стекла. Поэтому можно предполагать, что $\Delta \approx \Delta_1 = 1,4 \text{ эв} = 11300 \text{ см}^{-1}$.

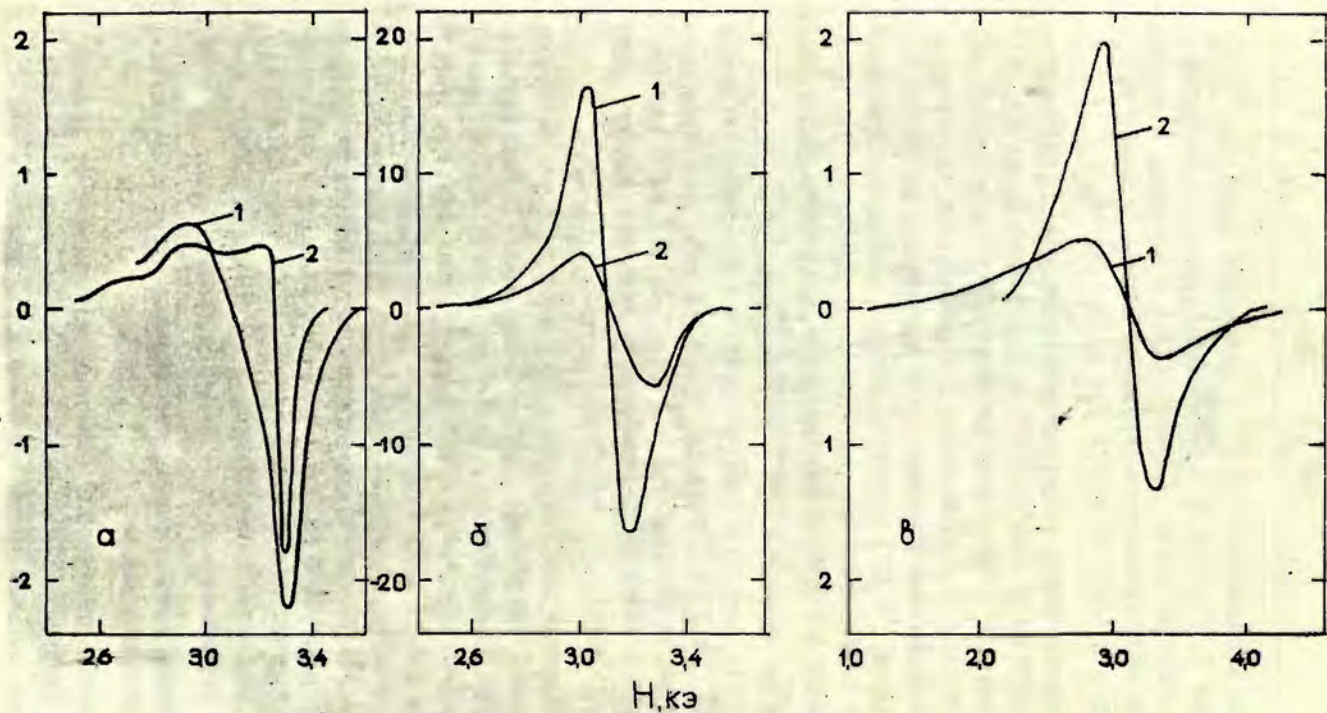
Расхождение между экспериментальными значениями компонент g -фактора и констант СТС и рассчитанными по формулам (2-5) связано с частичной ковалентностью химической связи металл-лиганд. С учетом этого в выражения (2) и (3) константа спин-орбитальной связи λ_0 заменяется на $\lambda = K \lambda_0$, где коэффициент $K < 1$ отражает степень ионности химической связи. Этот коэффициент рассчитывается в рамках теории молекулярных орбит и подробно рассмотрен в работе Мак-Гарви [12].

Оценки из выражений (2) - (5) коэффициентов ионности k ($k_{||} \approx 0,7$; $k_{\perp} \approx 0,5$), поляризационного вклада S - электронов в СТС $\mathcal{K} \approx 0,4$ и значения среднего куба обратного расстояния электрона от ядра $\langle r^{-3} \rangle \approx 1,8 \cdot 10^{26} \text{ см}^{-3}$ показывает, что в МФС связи меди с лигандами содержат значительную долю ковалентности.

При повышении концентрации окиси меди до 1 мол.% спектр ЭПР существенно изменяется (кривая 2 на рис. 1). При дальнейшем увеличении концентрации CuO на спектре ЭПР начинает выделяться новая широкая и более симметричная линия с $g=2,20$ (кривая 3 на рис. 1). Ее форма близка к лоренцевой. На положение этой линии концентрация окиси меди практически не влияет (рис. 2 и 3). Ее амплитуда быстро растет вплоть до концентрации окиси меди 10 и 15 мол.% соответственно для окислительных и восстановительных условий синтеза МФС (рис. 2а и 3а), а потом при возрастании концентрации до 40 мол.% амплитуда сигнала ЭПР уменьшается и сама линия уширяется (рис. 2б и 3б).

Естественно предположить, что линия с $g = 2,20$ вызвана парными центрами ионов Cu^{2+} [10].

Особенности спектра ЭПР обменных пар зависят от величины обменной энергии $3 [I]$. Различают случай сильно и слабо связанных пар: сильные - при $-3 \gg h\nu_{свч}$; слабые - при



Р и с. 4. Спектры ЭПР стекол, синтезированных в окислительных (1) и восстановительных (2) условиях, с концентрацией окиси меди (мол.%): а - 5; б - 10; в - 30.

$\mathcal{E} \sim h\nu_{\text{свч}}$. Для ионов Cu^{2+} обменная энергия \mathcal{E} есть энергетический интервал между синглетными и триплетными состояниями парного центра. Например, к сильно связанным парам относятся пары иона Cu^{2+} в ацетате меди ($\mathcal{E} \sim 10^2 \text{ см}^{-1}$, расстояние между ними $r \sim 2,6 \text{ \AA}$) [13], а слабо связанным - в медном купоросе ($\mathcal{E} \sim 10^{-1} \text{ см}^{-1}$, $r \sim 3,2 \text{ \AA}$) [14]. На основе данных анализа плотности χ нами оценивается в МЭС расстояние между ионами Cu^{2+} в паре примерно 3 \AA . Поэтому можно думать, что в МЭС имеются слабо связанные обменные пары. В таком случае парные центры ионов Cu^{2+} будут находиться в триплетном состоянии со спином $S = 1$, поскольку для комнатных температур выполняется условие $\mathcal{E} < kT$. В обменной паре количество компонент СТС удваивается, расстояние между ними уменьшается в два раза, поэтому СТС спектра ЭПР для нее может не разрешаться.

Независимость формы линии ЭПР от температуры в интервале $77\text{--}300^\circ\text{K}$, проверенная для ряда образцов МЭС, также служит аргументом в пользу малости значения \mathcal{E} . Она свидетельствует и о преобладании спин-спиновых взаимодействий над спин-решеточными. Спад амплитуды сигнала и рост полуширины линии ЭПР при концентрации окиси меди выше 10 мол. % (рис. 5) связан с увеличением спин-спиновых взаимодействий между одиночными и парными парамагнитными центрами (по-видимому это в основном диполь-дипольное взаимодействие). Площадь линии поглощения Q пропорциональна концентрации M^{2+} :

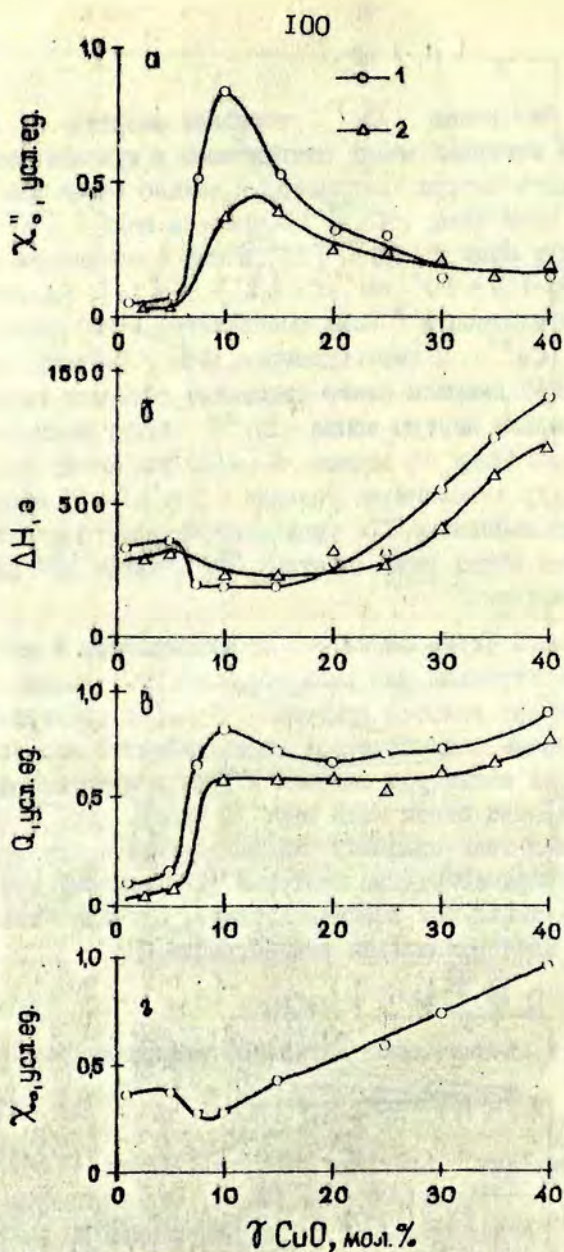
$$Q \sim \int_0^\infty \chi''(H) dH, \quad (6)$$

где мнимая часть динамической магнитной восприимчивости [1]

$$\chi''(H) \sim \chi_0 H f(H). \quad (7)$$

χ_0 - статистическая магнитная восприимчивость, $f(H)$ - функция формы линии поглощения. Отсюда видно, что амплитуда линии поглощения χ_0'' будет функцией от концентрации M^{2+} только

* См. настоящий сборник, с. 73.



Р и с. 5. Изменение параметров спектра ЭПР медно-фосфатных стекол от концентрации меди: а - амплитуда; б - полуширина; в - площадь; г - статическая магнитная восприимчивость [13].

тогда, когда χ_0 будет линейной функцией от концентрации этих центров, а $f(N)$ не зависит от их концентрации. Нами было показано ^к, что первое условие не выполняется. Так как форма линий ЭПР меднофосфатных стекол близка к лоренцевой и полуширина ΔN значительно меньше резонансного поля H_0 , то

$$\chi_0'' = \chi''(H_0) \sim \frac{\chi_0}{\Delta N} \quad (8)$$

После интегрирования выражения (6) при тех же приближениях и обрезании линии при $H = 2H_0$ получаем такое же выражение, как (8), пользуясь которым, нетрудно видеть взаимную связанность кривых на рис. 5.

Из вышесказанного следует, что различие свойств МЭС при концентрации в них CuO от 0,1 до 10 и от 10 до 40 мол. % связано с изменением характера спин-спиновых взаимодействий между ЦЦ меди, что отражается как на статической магнитной восприимчивости, так и на полуширине линии ЭПР. При малых концентрациях ($\delta < 1$ мол. %) доминирует диполь-дипольное взаимодействие между одиночными парамагнитными центрами. С увеличением концентрации CuO в стекле растет количество изолированных парных центров. Если концентрация CuO превышает 10 мол. %, отношение концентраций парных и одиночных центров остается постоянным ^{кк}. К диполь-дипольному взаимодействию добавляется обменное взаимодействие внутри пар ионов Cu^{2+} . Полуширина линии поглощения ЭПР в МЭС при $\delta > 10$ мол. % в основном определяется двумя механизмами взаимодействия: диполь-дипольными и обменными. Незначительное уменьшение амплитуды линий ЭПР (рис. 4 и 5) для стекол, синтезированных в восстановительных условиях, по сравнению со стеклами, синтезированными в окислительных условиях, свидетельствует о том, что для них уменьшается общая концентрация ЦЦ, т.е. небольшая часть ионов переходит в Cu^+ .

^к См. настоящий сборник, с. 80.

^{кк} См. настоящий сборник, с. 73.

Выводы

1. В меднофосфатных стеклах, по-видимому, имеются два вида парамагнитных центров меди, которые образуются из одиночных ионов Cu^{2+} (одиночные центры) и из слабо связанных обменных пар ионов Cu^{2+} (парные центры).

2. В меднофосфатных стеклах связи меди с окружающими лигандами являются в значительной мере ковалентными.

3. Различие свойств меднофосфатных стекол в областях концентраций CuO от 0,1 до 10 и от 10 до 40 мол.% связано с различием спин-спиновых взаимодействий между парамагнитными центрами меди при различных их концентрациях.

4. При концентрации CuO до 1 мол.% в спектр ЭПР меднофосфатного стекла основной вклад дают одиночные центры меди, а при более высоких концентрациях растет вклад от изолированных парных центров меди.

5. В меднофосфатных стеклах спин-спиновые взаимодействия между парамагнитными центрами меди значительно больше, чем спин-решеточные.

Литература

1. Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, т.1. М., 1972. 650 с.
2. Sands R.H. - "Phys.Rev.", 1955, 99, p. 1222-1226.
3. Kneubühl F.K. - "J.Chem.Phys.", 1960, 33, p. 1674-1678.
4. Лебедев Я.С. - "Ж.структ.химии", 1963, 4, с. 22-26.
5. Ларин Г.М. - "Теор. и эксперим.химия", 1968, 4, с.244-252.
6. Альтшулер Т.С. - "Ж. эксперим. и теор.физ.", 1968, 55, с. 1821-1826.
7. Imagawa H. - "Phys.status solidi", 1968, 30, p.469-472.

8. Богомолова Л.Д., Лазукин В.Н., Ноздрина Е.Н., Петровых Н.В. - "ДАН СССР", 1969, 187, с. 768-771.
9. Богомолова Л.Д., Жачкин Б.А., Лазукин В.Н., Шаповалова Н.Ф. - "ДАН СССР", 1970, 195, с. 577-580.
10. Лусис А.Р., Лагздонис Ю.Л., Закис Ю.Р. - Учен. зап. ЛГУ, т. 182, Физика и химия стеклообразующих систем, вып. I. Рига, 1973, с. 116-132.
11. Миллер И.В., Брант И.В., Крастьяня Г.Л. - Учен. зап. ЛГУ, т. 182, Физика и химия стеклообразующих систем, вып. I. Рига, 1973, с. 144-154.
12. Мак-Гарви Б.Р. Дополнение к книге Керрингтона А., Мак-Ленча Э. "Магнитный резонанс и его применение в химии". М., 1970, с. 341-441.
13. Vleany B., Bowers K.D. - "Proc. Roy. Soc.", 1952, A214, p. 451-454.
14. Bagguley D.M., Griffite J.H. - "Nature", 1948, 162, p. 538-539.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ С CuO ПРИ НАГРЕВАНИИ

Настоящая работа является составной частью серии исследований [1], посвященных изучению взаимодействия фосфатов аммония, применяемых в качестве фосфорсодержащей составляющей при синтезе фосфатных стекол, с другими исходными материалами.

В работах, содержащих обзор некоторых свойств фосфатов меди [2,3,4] и описывающих равновесие в системах $\text{CuO} - \text{P}_2\text{O}_5 - (\text{H}_2\text{O})$ и $\text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ [5,6], не рассматривается ход реакции между исходными материалами при нагревании, что весьма важно для изучения процессов стеклообразования в любой стеклообразующей системе.

Наиболее полное представление о процессах, протекающих между исходными материалами при нагревании их смесей во время синтеза фосфатных стекол, можно получить путем применения комплексного метода исследования, который состоит из дифференциального термического анализа (ДТА) с одновременной записью электропроводности, рентгенофазового и инфракрасного спектроскопического (ИК) анализа образцов, полученных прокаливанием смесей заданного состава до постоянного веса и определения потери при прокаливании.

В качестве исходных материалов для составления смесей применялись однозамещенный фосфат аммония и окись меди марки ч.д.а. Смеси приготавливались в расчете на $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$, меняя соотношения через каждые 10 мол.%

ДТА проводился на приборе ФПК-55 по методике [7] с одновременной регистрацией изменений электропроводности по методике [8].

Качественный рентгенофазовый анализ образцов после их прокаливания, быстрой закалки на воздухе и измельчения проводился на дифрактометре УРС-50 ИМ при использовании $\text{Cu K}\alpha$ -излучения. Идентификация кристаллических фаз осуществлялась сравнением экспериментально определенных межплоскостных расстояний с литературными данными [4,5,9].

Образцам, прокаленным при температуре 650 и 800°C до постоянного веса, снимались ИК-спектры поглощения на спектрофотометре UR-20. Пробы готовились в виде суспензии в вазелиновом масле. Наличие фосфат-анионов определялось по характерным их частотам в соответствии с данными [10,11].

Методика приготовления образцов для рентгенофазового и ИКС-анализа была принята следующая. Навеска шихты а) нагревалась до 400°C и немедленно охлаждалась, б) выдерживалась при 400°C в течение одного часа, в) прокаливалась при температуре 650°C до постоянного веса. Затем образцы, прокаленные при 650°C до постоянного веса, измельчались в агатовой ступке и подвергались прокаливанию до постоянного веса при 800°C.

Для определения потери веса при температурах 190, 240, 400, 520, 650 и 800°C предварительно измельченные в агатовой ступке пробы весом 10 г прокаливались и периодически взвешивались, пока был достигнут постоянный вес.

В связи с тем, что термическое разложение однозамещенного фосфата аммония изучено достаточно хорошо [12], в настоящей работе это не рассматривается.

Результаты и их обсуждение

При нагревании исследуемых образцов до температуры 210-220°C на кривых ДТА появляется общий для всех образцов ярко выраженный эндотермический эффект и резко повышается электропроводность (рис. 1), что свидетельствует о появлении жидкой фазы. Температурный интервал, в котором сохраняется

жидкая фаза, и величина эндотермического эффекта, уменьшаются с уменьшением содержания фосфата аммония в смеси. Это дает основание полагать, что образование жидкой фазы происходит главным образом в результате плавления однозамещенного фосфата аммония.

При нагревании выше 220°C , процессы, происходящие в образцах, существенно отличаются друг от друга в зависимости от содержания в них CuO , о чем свидетельствуют различия на кривых ДТА.

Образцы, в исходном составе которых содержится 10 и 20 мол.% CuO , не имеют характерных эффектов на кривых ДТА выше 220°C (рис. 1, кривые 1а и 2а). После нагревания 190, 240, 400, 520, 650 и 800°C они дают рентгенсаморфные продукты, которые весьма гигроскопичны и на воздухе превращаются в прозрачную гелеобразную массу. Потеря веса в результате прокаливания при температуре 520°C соответствует расчетной, обусловленной удалением аммиака и воды. Дальнейшее нагревание приводит к улетучиванию P_2O_5 .

Образец, который содержит 30 мол.% CuO , на кривой ДТА также не имеет характерных эффектов (рис. 1, кривая 3а). Медленное образование кристаллических фаз в нем все же происходит, так как в образцах, прокаленных при температуре 650 и 800°C , рентгенофазовым анализом выявлено присутствие метафосфата меди $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ (см. табл. 1), а ИКС-анализом — наличие в них линейных и кольцеобразных метафосфатов и пирофосфатов, в том числе и кислых (см. табл. 2).

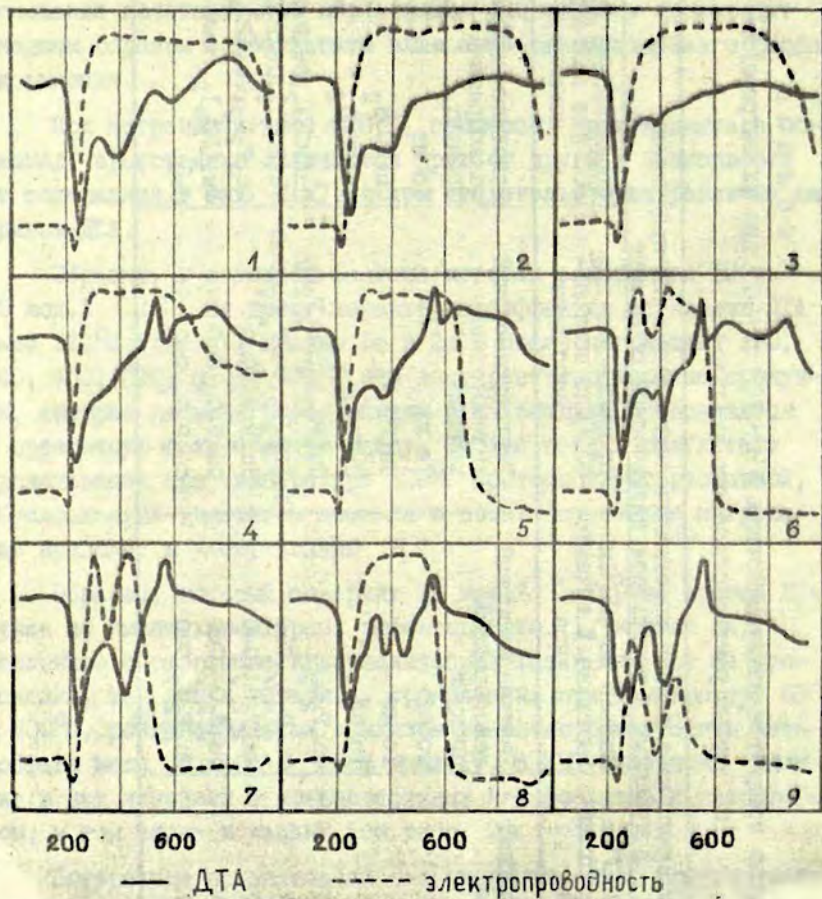
Потеря при прокаливании свидетельствует об улетучивании аммиака и воды из образца с 30 мол.% CuO до 520°C . При дальнейшем нагревании начинается улетучивание P_2O_5 (см. рис. 2).

При температуре 530°C образец с содержанием 40 мол.% CuO на кривой ДТА имеет экзотермический эффект (см. рис. 1, кривая 4а), который, по-видимому, связан с образованием кристаллических соединений, так как прокаленные при температуре 400°C образцы рентгенсаморфны, а в образцах, прокаленных при

Т а б л и ц а I

Фазовый состав продуктов взаимодействия $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с CuO при их нагревании
(по данным рентгенофазового анализа)

| Расчетный состав, мол. % | | Характеристика и состав кристаллических соединений продуктов, полученных в результате термической обработки | | | |
|--------------------------|--------------|---|---|---|---|
| | | нагрев до 400°C с немедленным охлаждением | нагрев до 400°C и выдержка в течение 1 часа | прокаливание при 650°C до постоянного веса | прокаливание при 800°C до постоянного веса |
| P_2O_5 | CuO | | | | |
| 90 | 10 | Рентгеноаморфный гелеобразный продукт | Рентгеноаморфный гелеобразный продукт | Рентгеноаморфный гелеобразный продукт | Рентгеноаморфный гелеобразный продукт |
| 80 | 20 | То же | То же | То же | То же |
| 70 | 30 | То же | То же | $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ | $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ |
| 60 | 40 | То же | То же | $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ | $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ |
| 50 | 50 | $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2, \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2, \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| 40 | 60 | $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{CuO}$ | $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{CuO}$ | $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2, \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{CuO}$ | $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2, \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| 30 | 70 | $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{CuO}$ | $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{CuO}$ | $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{CuO}$ | $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ |
| 20 | 80 | $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{CuO}$ | $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{CuO}$ | $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{CuO}$ | $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2, \text{CuO}$ |
| 10 | 90 | $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{CuO}$ | $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{CuO}$ | $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{CuO}$ | CuO |



Р и с. 1. Кривые ДТА и изменения электропроводности образцов с содержанием SiO_2 (мол.%) соответственно: 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80, 9-90.

Т а б л и ц а 2

РЕЗУЛЬТАТЫ ИКС-АНАЛИЗА ПРОКАЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

Образцы, прокаленные при температуре 650°С

| Содержание CuO, мол.% | 60 | 70 | 80 | 90 | отнесение частот |
|--------------------------|--|-------------|-------------|-------------|---------------------------------------|
| | максимумы полос поглощения, см ⁻¹ | | | | |
| | I340 - I280 | I320 - I280 | I200 - II80 | | Пирофосфаты и кис- лые пирофосфаты |
| | II50 - I060 | I080 - I060 | I080 - I070 | | |
| | 990 - 970 | 980 - 970 | 990 - 960 | | |
| | 740 - 735 | 735 - 730 | | | |
| | I200 - II80 | II90 - II00 | | | Трифосфаты |
| | 740 - 735 | 735 - 730 | | | |
| | | 980 - 970 | | | Однозамещенный ор- тофосфат |
| | | | | II00 - I070 | |
| | | | | I070 - 970 | Двухзамещенный ор- тофосфат |

Продолжение таблицы 2
 Образцы, прокаленные при температуре 800°C

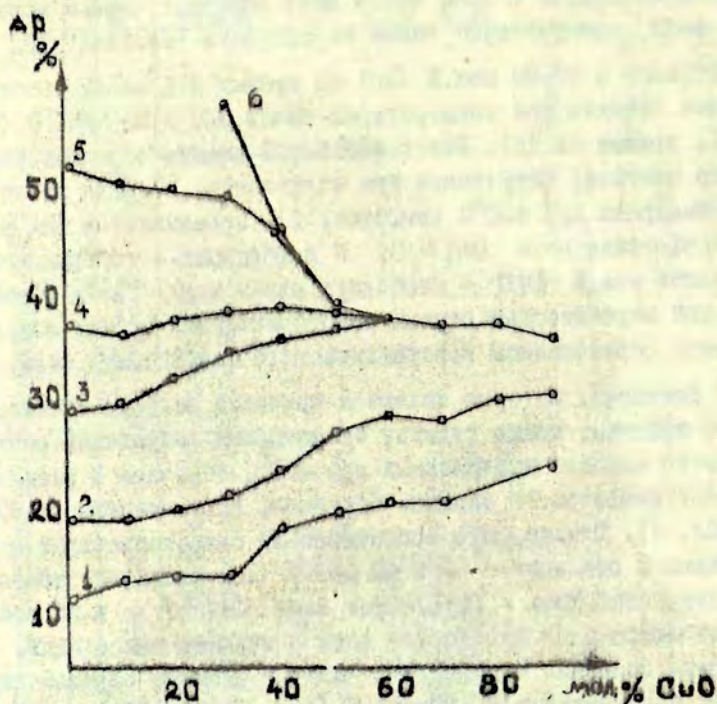
| Содержание CuO, мол.% | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | отношение частот |
|--------------------------|--|----------------------|----------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|---|
| | максимумы полос поглощения, см ⁻¹ | | | | | | | |
| | I380-I280 II40-930 735-725 | II35-990 735-725 | I200-950 735-730 | I080-970 735-730 | II40-I060 I010-950 | | | Пиррофосфаты и кислые пи- рофосфаты |
| | I240-II90 II80-II00 | I300-II80 | | II90-II35 I080-970 | | | | Трифосфаты |
| | 810-790 | I300-II80 | 735-730 | | | | | Тетрамето- фосфаты |
| | I290-I250 | I300-II80 735-725 | I310-I265 735-730 | I330-I250 I080-970 735-730 | | | | Линейные ме- тофосфаты |
| | | | | | | II20-I010 I000-920 | 990-910 | Однозаме- щенный ор- тофосфат |
| | | | | | | II20-I010 I000-920 | I010-950 | Двухзамещен- ный ортофос- фат |
| | | | | | | II20-I010 I000-920 | II40-I010 | Ортофосфат |

температуре 650 и 800°C, рентгенофазовым анализом установлено присутствие метафосфата меди $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$. Данные ИКС-анализа свидетельствуют о том, что в этих образцах, кроме метафосфатов меди, присутствуют также пирофосфаты (см. табл. 2).

Образцы с 50-90 мол.% CuO на кривых ДТА имеют экзотермические эффекты при температурах около 320 и 530-540°C (см. рис. I, кривые 5а-9а). Рентгенофазовый анализ образцов указанного состава, полученных при нагревании, а также после часовой выдержки при 400°C (см. табл. I), показывает в них наличие пирофосфата меди $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и в образцах с содержанием 60 и более мол.% CuO - свободную окись меди. Таким образом, с большой вероятностью первый экзотермический эффект можно объяснить образованием кристаллического пирофосфата меди.

О реакциях, которые являются причиной второго экзотермического эффекта, можно судить, сопоставляя результаты рентгенофазового анализа прокаленных при 400°C образцов с результатами рентгенофазового анализа образцов, прокаленных при 650°C (см. табл. I). Однако, это сопоставление свидетельствует о том, что только в образцах с 50 и 60 мол.% CuO появилась новая кристаллическая фаза - метафосфат меди $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ и во всех образцах сохранился пирофосфат меди и избыток окиси меди. ИКС-анализ позволил подтвердить наличие главным образом пирофосфатов в образцах с 60-80 мол.% CuO , трифосфатов в образцах с 60 и 70 мол.% CuO и однозамещенного ортофосфата в образце с 70 мол.% CuO и двухзамещенного ортофосфата в образце с 90 мол.% CuO . Поэтому экзотермический эффект, наблюдаемый на кривых ДТА при температуре 530-540°C в образцах с 50-90 мол.% CuO , не может быть связан с образованием какой-либо определенной кристаллической фазы, а только с химической реакцией между отдельными компонентами смеси.

Образцы с 50-90 мол.% CuO при их нагревании в температурном интервале от 650 до 800°C не претерпевают таких изменений, которые отражались бы на кривых ДТА (см. рис. I, кривые 5а-9а). Однако в тех из них, которые содержали не прореагировавшую при 650°C окись меди, образовались новые кристаллические фазы.



Р и с. 2. Потеря веса при прокаливании в зависимости от содержания CuO в образцах.

1 - при температуре 190°C , 2 - при температуре 240°C ,
 3 - при температуре 400°C , 4 - при температуре 520°C ,
 5 - при температуре 650°C , 6 - при температуре 800°C .

Рентгенофазовый анализ этих образцов, прокаленных при температуре 800°C (см. табл. 1), показывает, что в образце с 60 мол.% CuO избыток окиси меди прореагировал с компонентами смеси и в образце сохранились только метафосфат и пирофосфат меди, что подтверждается и ИКС-анализом (см. табл. 2). В образце с 70 мол.% CuO избыток окиси меди, обнаруженный в нем после прокаливания при 650°C , прореагировал с частью пирофосфата меди и образовал ортофосфат меди. В образце с 80 мол.% CuO в результате реакции между пирофосфатом меди и окисью меди образовался ортофосфат меди и сохранилось некоторое количество окиси меди.

В результате реакции между окисью меди при большом ее избытке с пирофосфатом меди в образце с 90 мол.% CuO образовалась новая кристаллическая фаза, расшифровать которую нам пока не удалось. Кроме того, сохранился избыток окиси меди.

Результаты рентгенофазового анализа образцов с 80 и 90 мол.% CuO , прокаленных при 800°C , подтверждаются результатами ИКС-анализа в том, что исчезли абсорбционные максимумы, характерные пирофосфатам, и появились максимумы, характерные ортофосфатам (см. табл. 2).

Необходимо отметить, что все вышеуказанные изменения фазового состава образцов с 50-90 мол.% CuO , которые имеют место при температурах выше 520°C , происходят без изменения их веса.

В в е д и

Кристаллический пирофосфат меди в образцах, содержащих 50 и более мол.% CuO образуется при нагревании смеси окиси меди с однозамещенным фосфатом аммония уже до 400°C . Дальнейшее нагревание приводит либо к образованию метафосфата меди (смеси с 50-60 мол.% CuO), либо к образованию ортофосфата меди (смеси с 70 и более мол.% CuO).

В образцах с 30-40 мол.% CuO при температуре 650°C и

выше кристаллизуется только метафосфат меди.

Судя по потере веса при прокаливании образцов, которые содержат ≥ 50 мол.% CuO , при температурах до 800°C не происходит улетучивание P_2O_5 .

ЛИТЕРАТУРА

- I. Миллере И.В., Брант И.В., Крастиня Г.Л. - Уч. зап. ЛГУ, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып. I. Рига, 1973, с. 133-143.
2. Etienne J.J., Boulle A. - "C.r.Acad.sci", Ser.C., 1967, 264, p.1593-1596.
3. Etienne J.J., Boulle A. - "Bull.Soc.Chim.France", 1968, (opac.Nr.), 1805-1808, CA 69, 48873 p.
4. Etienne J.J., Boulle A. - "Bull.Soc.Chim.France", 1969, p. 1534-1538.
5. Ball M.C. - "J.Chem.Soc.", A, 1968, p. 1113-1115.
6. Масликова М.А., Чемоданов Д.И. - "Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1971, 7, с. 1773-1774."
7. Миллер Т.Н., Берзинь Р.Я., Вайвад А.Я. - В кн.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, 1969, 308 с.
8. Бэрг Л.Г. Введение в термографию. М., 1961. 368 с.
9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961. 863 с.
10. Corbridge D.E., Lowe E.J. - "J.Chem.Soc.", 1954, p. 493-502.
11. Corbridge D.E., Lowe E.J. - "J.Chem.Soc.", 1954, p.4555-4564.
12. Доморовская В.К., Констант З.А., Миллер Т.Н., Вайвад А.Я. - В кн.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, 1969, с. 101-105.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ С CaCO_3 ПРИ НАГРЕВАНИИ

В настоящей работе анализируются результаты, полученные при продолжении цикла исследований взаимодействия фосфатов аммония с сырьевыми компонентами, используемыми для получения меднофосфатных стекол [1]^X.

Известно, что нагревание фосфатов аммония и карбоната кальция приводит к их разложению [2-4], но данных о взаимодействии этих материалов, об этом весьма важном явлении в процессе образования целого ряда фосфатных стекол, в литературе не находим.

Изучение взаимодействия проведено дифференциальным термическим анализом (ДТА) с одновременной записью изменения электропроводности, определением потерь при прокаливании до постоянного веса и качественным рентгенофазовым анализом полученных продуктов.

Исходные материалы для составления смесей - двузамещенный фосфат аммония и карбонат кальция марки ч.д.а. Смесей приготавливались в расчете на $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$, меняя соотношения через каждые 10 мол. %.

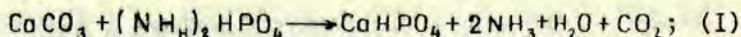
ДТА проводился на приборе ФПК-55 по методике [5] с одновременной записью изменения электропроводности по методике [6].

Потери веса при температурах 190, 350, 500, 620 и 850°C определялись прокаливанием, закалкой на воздухе и периодическим взвешиванием измельченных в агатовой ступке проб, рас-

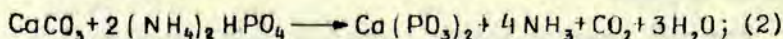
^X См. настоящий сборник, с. 104.

считанных таким образом, чтобы их вес после прокаливания был 4-5 г. Необходимо отметить, что для достижения постоянного веса потребовалось 20-50 циклов прокаливания, что соответствует 200-400 часам выдержки при заданной температуре. Исходя из результатов рентгенофазового анализа полученных продуктов, для всех соотношений исходных материалов были определены расчетные потери при прокаливании в соответствии с нижеследующими схемами:

а) обменная реакция с образованием двузамещенного ортофосфата кальция



б) образование метафосфата кальция без термической диссоциации избытка карбоната кальция в образцах, содержащих более 50 мол.% CaO



в) образование метафосфата кальция в соответствии с (2) и термическая диссоциация избытка карбоната кальция.

Качественный рентгенофазовый анализ образцов, полученных прокаливанием до постоянного веса, проводился на дифрактометре УРС-50 ИМ при использовании $\text{Fe K}\alpha$ -излучения. Пробы готовились измельчением образцов в агатовой ступке. Кристаллические фазы идентифицировались сравнением экспериментально определенных межплоскостных расстояний с литературными данными [7].

Результаты ДТА и измерения электропроводности смеси $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с CaCO_3 показаны на рис. 1, расчетные и экспериментально определенные потери при прокаливании - на рис. 2, данные о кристаллических фазах, полученных в результате прокаливания - в таблице.

Результаты и их обсуждение

На всех без исключения кривых ДТА (рис. 1, кривые 1а-9а) наблюдается слабый, расплывчатый эндотермический эффект при температуре 110-120°C, связанный с постепенным отщеплением одной молекулы NH_3 [3]. Затем, при температуре 220-240°C происходит плавление фосфата аммония, о чем



Р и с. 1. Кривые ДТА и изменения электропроводности образцов с содержанием CO (мол.%) соответственно: 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80, 9-90.
 — ДТА; ---- электропроводность.

Т а б л и ц а

Результаты рентгенофазового анализа прокаленных образцов

| Температура прокаливания, °С | Обнаруженные кристаллические фазы при содержании CaO , мол.% | | | | | | | | | |
|------------------------------|---|----------------------------------|-----------------------------------|---|--|---|---|---|---|--|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | |
| 190 | - | - | - | CaCO_3 CaHPO_4 $\text{Ca}(\text{HP}_2\text{O}_6)_2$ | CaCO_3 CaHPO_4 $\text{Ca}(\text{HP}_2\text{O}_6)_2$ | CaCO_3 CaHPO_4 $\text{Ca}(\text{HP}_2\text{O}_6)_2$ | CaCO_3 CaHPO_4 $\text{Ca}(\text{HP}_2\text{O}_6)_2$ | CaCO_3 CaHPO_4 $\text{Ca}(\text{HP}_2\text{O}_6)_2$ | CaCO_3 CaHPO_4 $\text{Ca}(\text{HP}_2\text{O}_6)_2$ | CaCO_3 CaHPO_4 $\text{Ca}(\text{HP}_2\text{O}_6)_2$ |
| 350 | - | - | $\delta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ $\delta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | CaCO_3 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ $\delta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | CaCO_3 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ $\delta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | CaCO_3 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ $\delta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | CaCO_3 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ $\delta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | CaCO_3 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ $\delta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | CaCO_3 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ $\delta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ |
| 500 | - | - | $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | CaCO_3 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | CaCO_3 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | CaCO_3 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | CaCO_3 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | CaCO_3 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | CaCO_3 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ |
| 620 | $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ $-\beta\text{-CaF}_2\text{O}_6$ | $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | $\text{CaF}_4\text{O}_{II}$ | CaO $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ $\beta\text{-Ca}_2\text{F}_2\text{O}_7$ | CaO $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ $\beta\text{-Ca}_2\text{F}_2\text{O}_7$ | CaO $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ $\beta\text{-Ca}_2\text{F}_2\text{O}_7$ | CaO $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ $\beta\text{-Ca}_2\text{F}_2\text{O}_7$ | CaO $\beta\text{-Ca}_2\text{F}_2\text{O}_7$ |
| 850 | - | - | - | $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ | $\beta\text{-Ca}_2\text{F}_2\text{O}_7$ | $\beta\text{-Ca}_2\text{F}_2\text{O}_7$ | $\beta\text{-Ca}_2\text{F}_2\text{O}_7$ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | $\beta\text{-Ca}_2\text{F}_2\text{O}_7$ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | $\beta\text{-Ca}_2\text{F}_2\text{O}_7$ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ |

свидетельствует ярко выраженный эндотермический эффект и резкое повышение электропроводности смеси (рис. 1, кривые Ia-9a и Ib-8b). По работе [2] температура плавления двузамещенного фосфата аммония 185°C . Учитывая то, что нами взята навеска в 3-4 раза больше, чем в исследовании [2], согласование можно считать удовлетворительным.

Определением потерь веса при температуре 190°C и сопоставлением их с рассчитанными по схеме (I) (рис. 2, кривые 4 и I), устанавливается, что не все летучие компоненты полностью удалены из смеси.

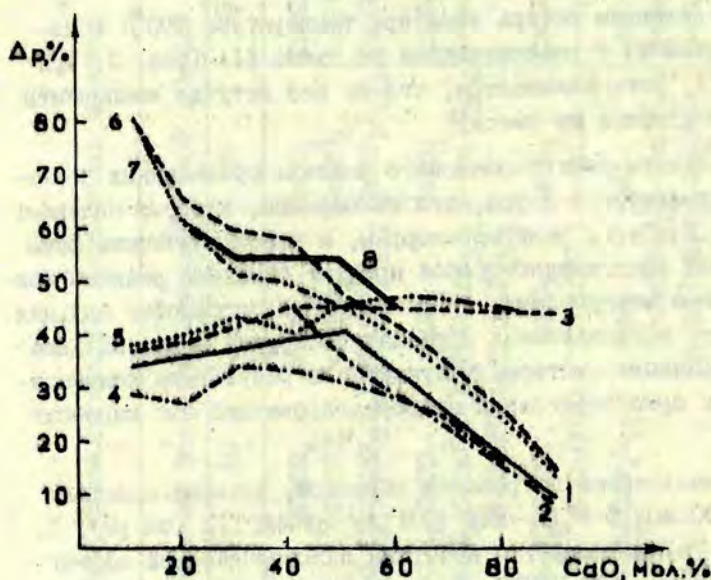
Результаты рентгенофазового анализа прокаленных образцов свидетельствуют о том, что те образцы, которые содержат до 30 мол.% CaO , рентгеноаморфны, а кристаллические фазы в остальных представляют собой продукт обменной реакции между исходными материалами - двузамещенный ортофосфат кальция. Кроме того, в прокаленных образцах обнаружен и кислый диметафосфат кальция, который получается в результате конденсации кислых ортофосфатов, и непрореагировавший еще карбонат кальция.

При дальнейшем нагревании образцов, которые содержат не менее 30 мол.% P_2O_5 или CaO на кривых ДТА (см. рис. 1, кривые 3a-7a) наблюдается нечеткий экзотермический эффект при температуре $300-350^{\circ}\text{C}$. Величина указанного эффекта не зависит от количества жидкой фазы в смеси; так как, судя по электропроводности, в образцах с 60 и 70 мол.% CaO количество жидкой фазы значительно меньше, чем в образцах с 30 до 50 мол.% CaO .

Потери веса при температуре 350°C почти полностью совпадают с расчетными, определенными по схеме (2) (рис. 2, кривые 5 и 2).

Рентгенофазовым анализом прокаленных продуктов установлено присутствие во всех образцах различных метафосфатов кальция, а также остатков карбоната кальция в тех образцах, которые содержат последний в избытке (см. табл.).

Таким образом, экзотермический эффект при 300-350°C можно объяснить образованием метафосфатов кальция в результате конденсации кислых ортофосфатов, что хорошо согласуется с литературными данными [8,9].



Р и с. 2. Потеря веса при прокаливании в зависимости от содержания CaO в образцах.

1 - расчетная, обусловленная обменной реакцией по схеме (1); 2 - расчетная с учетом образования $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ по схеме (2); 3 - то же, что 2, с учетом диссоциации избытка CaCO_3 ; 4 - при 190°C; 5 - при 350°C; 6 - при 600°C; 7 - при 620°C; 8 - при 850°C.

Дальнейшее повышение температуры приводит к тому, что при температуре 500-550°C на кривых ДТА образцов с 50-90 мол% CaO (рис. 1, кривые 5а-9а) появляется экзотермический эффект. Потери веса при 500°C (рис. 2, кривая 6) свидетельствуют о почти полном улетучивании избытка P_2O_5 из образцов, которые содержат P_2O_5 сверх метафосфатного соотношения.

Рентгенофазовый анализ прокаленных при 500°C образцов показывает, что в них не произошло существенных изменений по сравнению с образцами, прокаленными при 350°C (табл.).

По работе [10] экзотермический эффект, наблюдаемый у образцов с 50–90 мол.% CaO при температуре $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$, следует объяснить образованием аморфных шифофосфатов кальция, так как именно в указанном температурном интервале заканчивается конденсация кислых фосфатов кальция с образованием пирроформ [11].

При температуре $550\text{--}560^{\circ}\text{C}$ наблюдается экзотермический эффект в образцах, содержащих 60–90 мол.% CaO (см. рис. 1, кривые 6а, 7а, 9а).

Потери при 620°C свидетельствуют о диссоциации избытка карбоната кальция (рис. 2, кривые 7 и 3).

Результаты рентгенофазового анализа прокаленных при 620°C образцов дают основание предполагать, что вышеупомянутый экзотермический эффект связан с кристаллизацией $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (см. табл.). Кроме того, видно, что произошла диссоциация избытка карбоната кальция. Снижение температуры диссоциации по сравнению с общеизвестной (885°C на воздухе) можно объяснить многократностью нагревания–охлаждения [4] и наличием в окружающей атмосфере аммиака и паров воды [12].

Повышение температуры до 850°C не вызывает в образцах таких реакций, которые отражались бы на кривых ДТА. Потери при прокаливании при этой температуре также практически не отличаются от потерь, определенных при температуре 620°C (рис. 2, кривые 8 и 7).

Однако, рентгенофазовый анализ прокаленных при 850°C образцов показывает, что при повышении температуры произошли значительные изменения в составе кристаллических фаз по сравнению с прокаливанием при 620°C (см. табл.). Так, образцы с 20 и 30 мол.% CaO стали рентгенсаморфными, а в образцах, содержащих 70–90 мол.% CaO , появился β -ортофосфат кальция.

Учитывая то, что при температуре 620°C произошла полная диссоциация исходных материалов, результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных при 620 и 850°C были сопоставлены с кристаллическими соединениями, известными по диаграмме равновесия системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ [13,14]. Результаты, приведенные в настоящей работе, согласовываются с данными диаграммы в том, что в образцах с 70-90 мол.% CaO получен $\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Не получены $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, характерный для области с содержанием 80-100 мол.% CaO , и $7\text{CaO} \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$, который должен был бы появиться в области с содержанием 50-67 мол.% CaO . Последнее свидетельствует о том, что использовать диаграмму равновесия системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ для прогнозирования ожидаемых соединений можно только с известными ограничениями. Как известно, равновесие в указанной системе устанавливается с большими трудностями [15], и, очевидно, зависит от исходных материалов.

В ы в о д ы

В процессе нагревания смесей двузамещенного фосфата аммония и карбоната кальция уже при 190°C наблюдается обменная реакция между ними, в результате которой получаем двузамещенный фосфат кальция и однозамещенный метафосфат кальция. В температурном интервале $350-500^{\circ}\text{C}$ во всех образцах сохраняются метафосфаты кальция. При $550-560^{\circ}\text{C}$ в образцах с 60-90 мол.% CaO происходит кристаллизация β -пирофосфата кальция. Диссоциация избытка карбоната кальция происходит при температуре до 620°C . Метафосфаты кальция до 850°C сохраняются в образцах, содержащих до 50 мол.% CaO . В образцах, содержащих 70-90 мол.% CaO , при температуре 850°C образуется β -ортофосфат кальция.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Миллере И.В., Брант И.В., Крастиня Г.Л. - В кн.: Уч. зап. ЛГУ им. П.Стучки, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып. I. Рига, 1973, с.133-142.
2. Набиев М.Н., Саибова М.Т., Борухов И.А., Парпиев Н.А. - "Ж. неорг. химии", 1969, 14, с.2950-2953.
3. Britton H.T.S., Gregg S.J., Winsor G.W. - "Trans. Faraday Soc.", 1952, 48, p.63-69.
4. Bischoff F. - "Radex-Rundschau", 1949, S.10-12.
5. Миллер Т.Н., Берзиньш Р.Я., Вайвад А.Я. - В кн.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, 1969, с. 75.
6. Берг Л.Г. Введение в термографию. М., 1961. 150 с.
7. Powder diffraction file. Chicago, 1963.
8. Печковский В.В., Щегров Л.Н., Шульман А.С. - "Ж. неорг. химии", 1969, 14, с.53-57.
9. Набиев М.Н., Саибова М.Т., Борухов И.А., Парпиев Н.А. - "ДАН УэССР", 1968, 26, с.28-29.
10. Spegov D.M., Nickok R.L., Cooper J.R. - Reactiv solids, proc.Int.Symp., 6-th 1968 (Pub.1969), 247-54, CA 72, 623946.
11. Печковский В.В., Щегров Л.Н., Шульман А.С., Мельникова Р.Я., Мочалина М.Д. - "Ж.неорг.химии", 1968, 13, с. 2360-2365.
12. Bischoff F. - "Zeitschr.anorg.allgem.Chem.", 1950, 262 S.288-296.
13. Kreidler E.R., Hummel F.A. - "Inorg.Chem", 1967, 6, S. 884-891.
14. Hill W.L., Faust G.T., Reynolds D.S. - "Am.J.Sci", 1944, 242, p.p. 457-462; 542-549.
15. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М., 1962. 541 с.

СТЕКЛОБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ ЭТОЙ СИСТЕМЫ

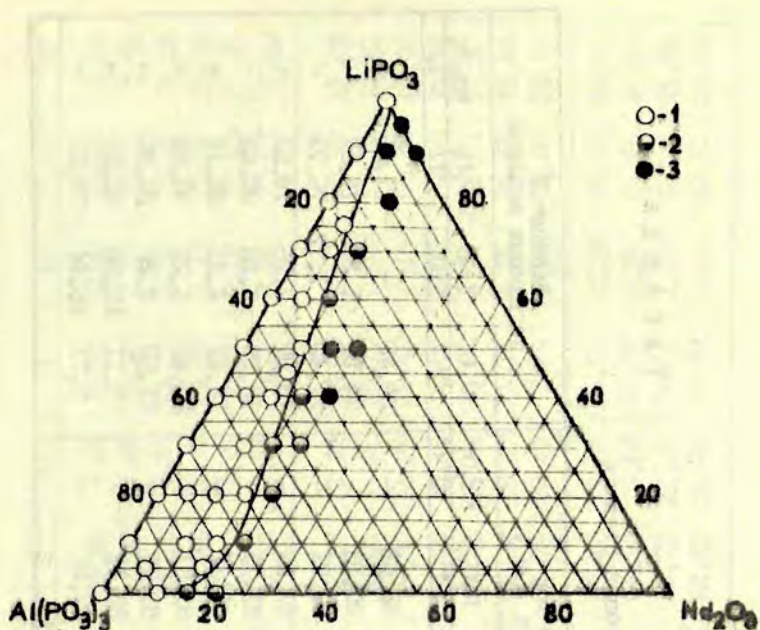
В настоящее время фосфатные стекла приобретают все большее значение для лазерной техники, так как для них обнаружены некоторые особенности в механизме усиления и генерации когерентного излучения [1-6]. При содержании окислов-модификаторов и фосфорного ангидрида в металлофосфатном соотношении такие стекла могут быть рассмотрены как метафосфатные [7-9]. Известны, например, оптические фосфатные стекла на базе метафосфатов лития и алюминия [10-13]. Однако в литературе отсутствуют более подробные сведения об исследовании системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$.

В работе изложены результаты исследования стеклообразования в метафосфатной системе $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ и физико-химические свойства стекол этой системы.

Для синтеза стекол использовали химические реактивы Li_2CO_3 , Al_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и Nd_2O_3 марок ч. и ч.д.а.

Исходные компоненты взвешивали на технических весах, смешивали и растирали в фарфоровой ступке. Стекла варили в корундовых тиглях. Был установлен следующий режим варки: в течение трех часов шихту предварительно прогревали в электрической муфельной печи до температуры 300-400°C, затем один час до 800-900°C. Варку стекол заканчивали в силитовой печи при 900-1400°C с выдержкой один час при максимальной температуре.

Область стеклообразования показана на рис. 1. Содержание компонентов в синтезированных стеклах по расчету и анализу указано в таблице 1.



Р и с. 1. Стеклообразование в системе $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ (мол.%).

1 - стекло; 2 - стекло с кристаллическими включениями;
3 - стекло с кристаллизацией в объеме.

При варке стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ наблюдалось улетучивание P_2O_5 из составов области метафосфата алюминия, что подтверждается химическим анализом. Объясняется это разложением метафосфата алюминия при 1100-1400°C [14].

Однако при варке стекол области метафосфата лития улетучивание P_2O_5 незначительное. Стекла этой области взаимодействуют с материалом корундового тигля и поэтому в них увеличивается содержание Al_2O_3 . Эти стекла в отличие от остальных стекол исследуемой системы обладают более выраженной жидкотекучестью и низкой температурой стеклообразования (800-900°C). Результаты химического анализа двухкомпонентных стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ показаны на рис. 2.

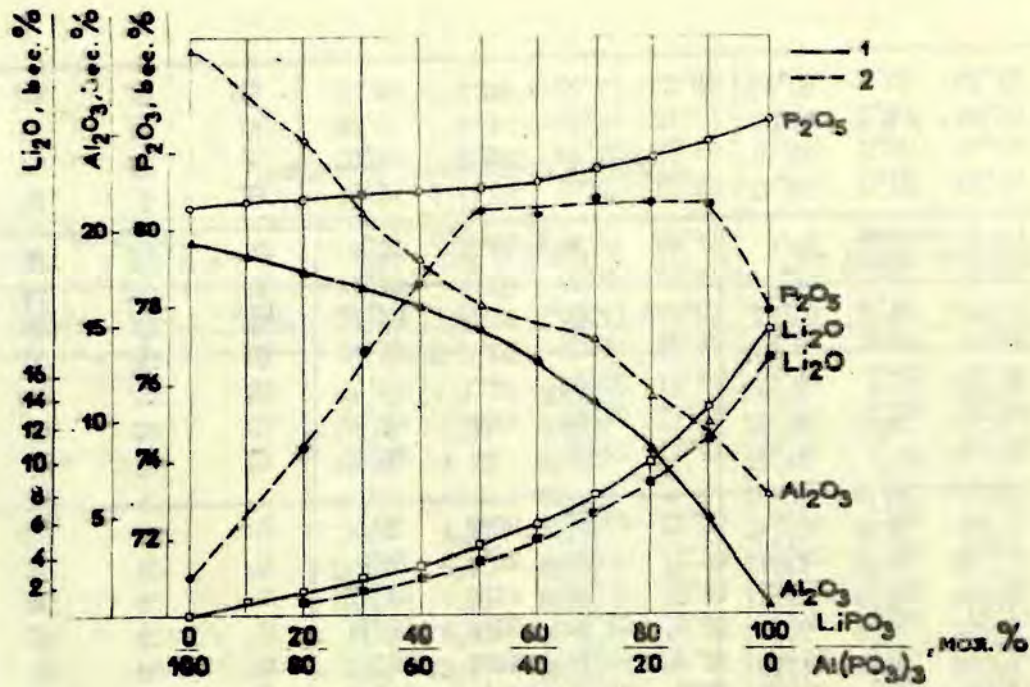
Т а б л и ц а I

Содержание компонентов в стеклах

| № со- става | Молярные % по расчету | | | Весовые % по расчету | | | | Весовые % по данным анализа | | | |
|----------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | Al(PO ₃) ₃ | LiPO ₃ | Nd ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Li ₂ O | P ₂ O ₅ | Nd ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Li ₂ O | P ₂ O ₅ | Nd ₂ O ₃ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 3I | 100 | - | - | 19,32 | - | 80,68 | - | 29,40 | - | 71,09 | - |
| 2 | 80 | 20 | - | 17,86 | 1,31 | 80,83 | - | 24,80 | 1,30 | 74,57 | - |
| 3 | 70 | 30 | - | 16,95 | 2,13 | 80,91 | - | 21,40 | 1,72 | 76,73 | - |
| 4 | 60 | 40 | - | 15,87 | 3,10 | 81,02 | - | 18,87 | 2,76 | 78,52 | - |
| 5 | 50 | 50 | - | 14,57 | 4,27 | 81,15 | - | 16,25 | 3,88 | 80,53 | - |
| 6 | 40 | 60 | - | 12,97 | 5,70 | 81,32 | - | 14,61 | 4,81 | 80,14 | - |
| 7 | 30 | 70 | - | 10,98 | 7,51 | 81,51 | - | 13,45 | 6,25 | 80,64 | - |
| 8 | 20 | 80 | - | 8,39 | 9,83 | 81,77 | - | 11,60 | 8,25 | 80,80 | - |
| 9 | 10 | 90 | - | 4,92 | 12,97 | 82,11 | - | 9,11 | 10,98 | 80,58 | - |
| 30 | 0 | 100 | - | - | 17,39 | 82,61 | - | 5,71 | 16,94 | 78,13 | - |

Продолжение таблицы I

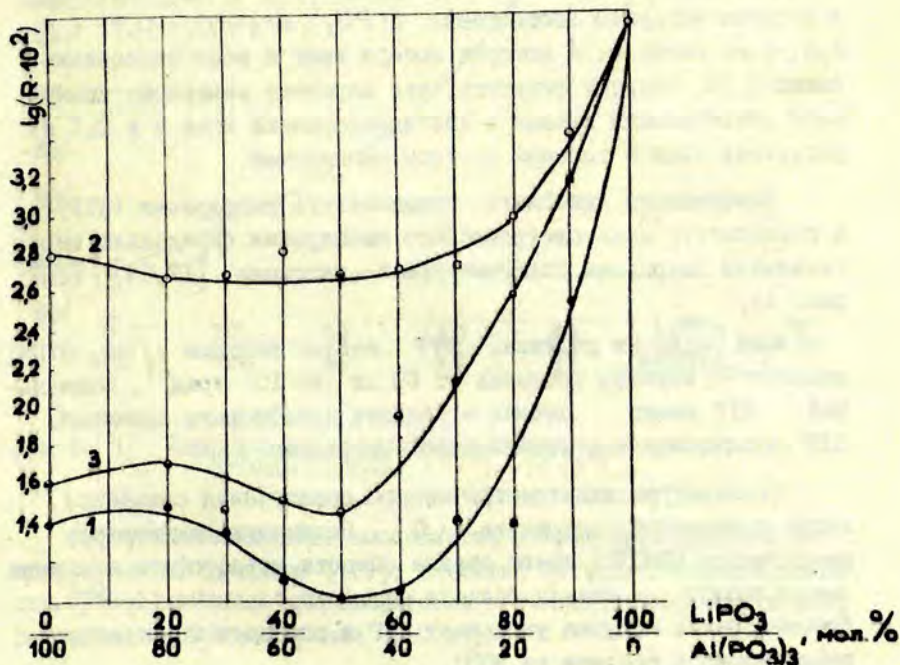
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|----|----|----|----|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| 10 | 90 | 5 | 5 | 17,73 | 0,29 | 75,46 | 6,51 | 19,36 | 0,30 | 73,67 | 6,85 |
| 45 | 75 | 20 | 5 | 16,48 | 1,29 | 74,97 | 7,26 | 18,14 | 1,13 | 72,85 | 7,73 |
| 46 | 55 | 40 | 5 | 14,28 | 3,05 | 74,10 | 8,57 | 15,72 | 2,90 | 72,15 | 9,25 |
| 40 | 35 | 60 | 5 | 11,10 | 5,57 | 72,86 | 10,47 | 12,12 | 5,13 | 71,96 | 10,73 |
| 41 | 25 | 70 | 5 | 8,91 | 7,32 | 72,00 | 11,78 | 9,60 | 7,00 | 71,63 | 11,81 |
| 42 | 20 | 75 | 5 | 7,61 | 8,36 | 71,48 | 12,55 | 8,27 | 7,50 | 71,57 | 12,62 |
| 11 | 90 | - | 10 | 16,92 | - | 70,67 | 12,41 | 18,15 | - | 69,85 | 11,80 |
| 12 | 80 | 10 | 10 | 16,09 | 0,59 | 70,03 | 13,28 | 16,73 | 0,54 | 69,34 | 13,60 |
| 13 | 70 | 20 | 10 | 15,15 | 1,27 | 69,30 | 14,28 | 15,48 | 1,15 | 68,89 | 14,52 |
| 14 | 60 | 30 | 10 | 14,05 | 2,06 | 68,44 | 15,45 | 14,85 | 2,03 | 67,98 | 15,74 |
| 15 | 50 | 40 | 10 | 12,75 | 2,99 | 67,43 | 16,83 | 13,08 | 2,77 | 67,11 | 17,27 |
| 16 | 40 | 50 | 10 | 11,19 | 4,10 | 66,23 | 18,47 | 11,17 | 4,05 | 65,63 | 18,65 |
| 17 | 30 | 60 | 10 | 9,30 | 5,45 | 64,77 | 20,47 | 9,74 | 4,76 | 64,23 | 20,90 |
| 33 | 80 | 5 | 15 | 15,34 | 0,28 | 65,40 | 18,99 | 15,61 | 0,18 | 64,94 | 18,75 |
| 34 | 75 | 10 | 15 | 14,88 | 0,58 | 64,90 | 19,64 | 15,08 | 0,56 | 64,66 | 20,04 |
| 35 | 65 | 20 | 15 | 13,85 | 1,25 | 63,79 | 21,10 | 14,04 | 1,28 | 63,58 | 21,94 |
| 36 | 55 | 30 | 15 | 12,66 | 2,02 | 62,51 | 22,80 | 13,05 | 1,98 | 62,22 | 23,05 |



Р и с. 2. Содержание окислов (вес.%) в стеклах системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$.
 1 - расчетное содержание окислов; 2 - результаты по химическому анализу.

Химический состав трехкомпонентных стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ при варке изменяется мало. В стеклах с 5 мол.% Nd_2O_3 улетучивание P_2O_5 наблюдается в объеме от 0,5 до 2%, при более высоком содержании Nd_2O_3 (10 и 15 мол.%) улетучивание P_2O_5 уменьшается.

Результаты химического анализа стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ показывают, что в области метафосфата лития получены стекла, характеризующиеся высоким содержанием P_2O_5 и высокой химической устойчивостью. Этим они отличаются от всех известных литиевофосфатных стекол, полученных при высоких температурах.



Р и с. 3. Химическая устойчивость стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ по отношению к: 1 - H_2O ; 2 - O_2 , I и HCl ; 3 - O_2 , I и Na_2CO_3 . R - потери (вес.%).

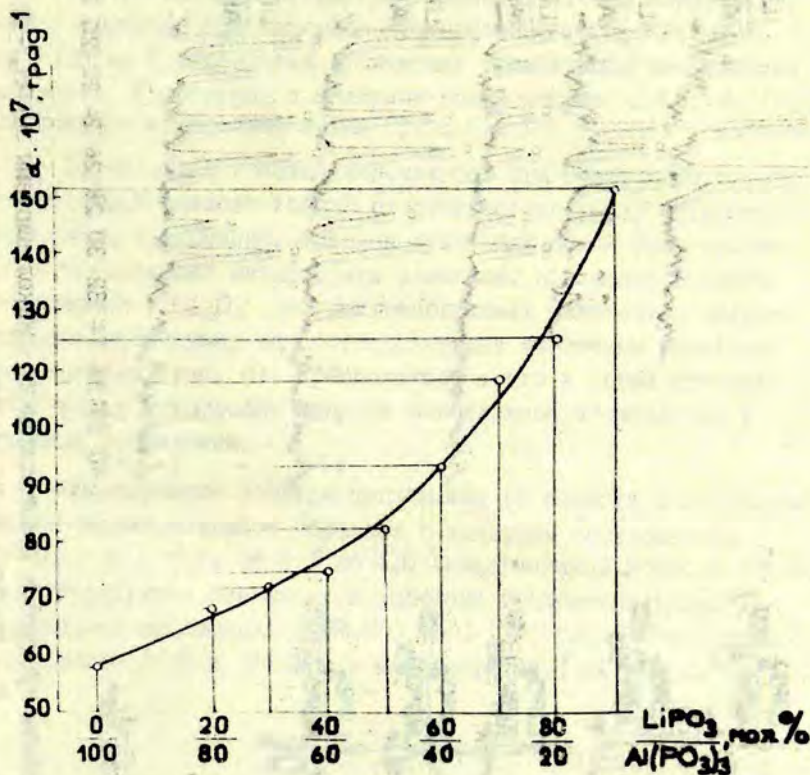
Химическую устойчивость стекол определяли по отношению к дистиллированной воде, к 0,1 н растворам соды и соляной кислоты по общепринятой методике [15,16]. Использовали определенную фракцию раздробленного стекла - прошедшую через сито № 05 и оставшуюся на сите № 03. После предварительной подготовки их кипятили в соответствующих средах в течение одного часа.

Полученные стекла на базе LiPO_3 и $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ имеют высокую химическую устойчивость (см. рис. 3). При кипячении потери веса в дистиллированной воде не превышают 0,5% во всем районе стеклообразования, за исключением составов, которые содержат 90 и 100 мол.% LiPO_3 . Наибольшей химической устойчивостью обладают стекла системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$, в которых молярное соотношение $\text{LiPO}_3 : \text{Al}(\text{PO}_3)_3 = 0,7$; I и I,5, т.е. составы, в которых потери веса в воде составляют около 0,1%. Следует отметить, что характер изменения химической устойчивости стекол в дистиллированной воде и в 0,1 н растворах соды и соляной кислоты одинаковый.

Коэффициент линейного термического расширения (КТР) и температуру дилатометрического расширения определяли вертикальным кварцевым дилатометром по методике [17,18] (см. рис. 4).

Как видно из рисунка, КТР стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ меняется в широких пределах от 60 до $140 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹. Наименьший КТР имеют стекла в области метафосфата алюминия. КТР возрастает с увеличением содержания Li_2O .

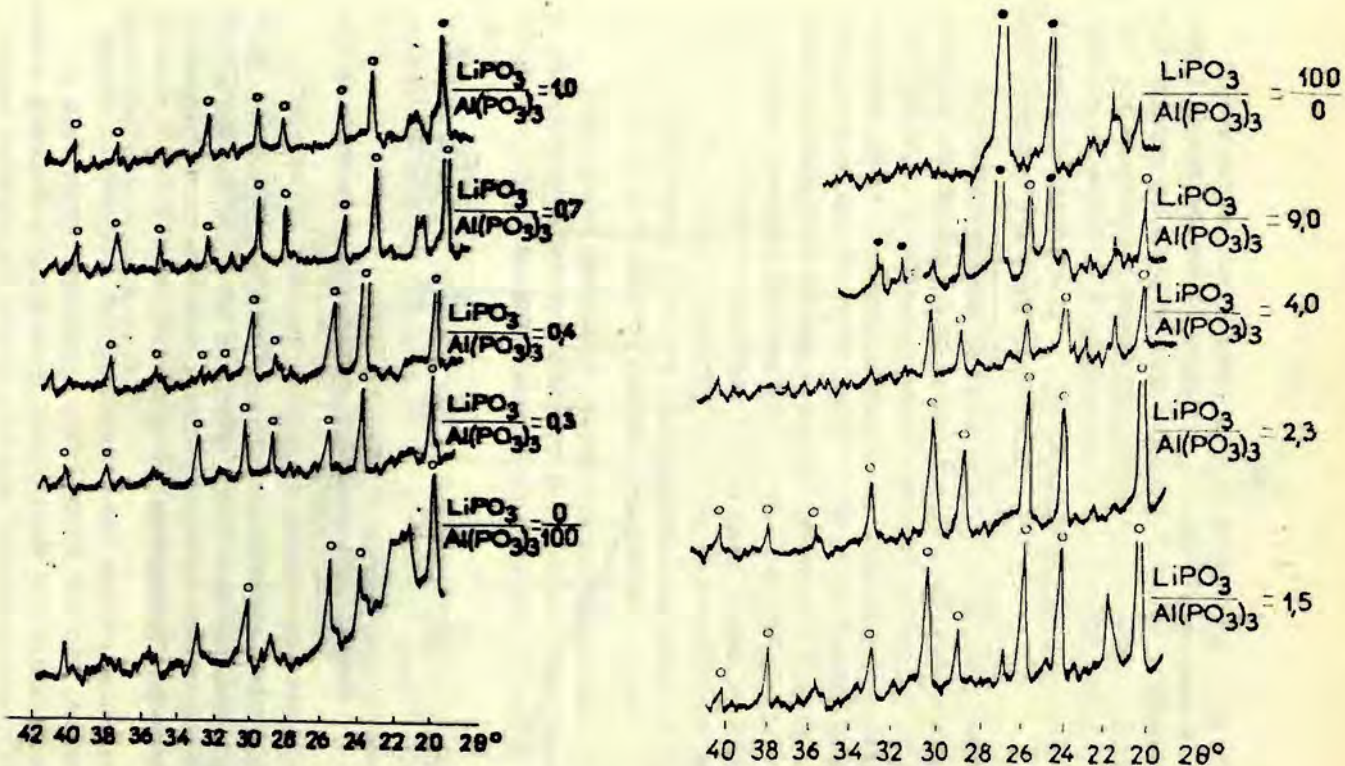
Температура дилатометрического размягчения снижается, когда повышается содержание Li_2O . Наивысшую температуру размягчения (680°C) имеют стекла области метафосфата алюминия самую низкую - стекла области метафосфата лития (400°C). Добавка окиси неодима уменьшает КТР и повышает температуру размягчения в среднем на 30°C .



Р и с. 4. Коэффициент линейного термического расширения стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$.

Кристаллизационная способность стекол определялась политермическим методом [19], в основе которого положен принцип принудительной кристаллизации в температурном градиенте, разработанный Пономаревым [20].

При исследовании кристаллизационной способности стекол установлено, что все стекла, как двухкомпонентные, так и трехкомпонентные (за исключением нескольких составов в области метафосфата алюминия) при трехчасовой градиентной термической обработке до температуры 900°C кристаллизуются.



Р и с. 5. Рентгенограммы продуктов кристаллизации стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al(PO}_3)_3$.
 1 - $\text{Al(PO}_3)_3$; 2 - LiPO_3 .

Рентгенограммы закристаллизованных стекол показывают, что в составах при молярном соотношении $\text{LiPO}_3 : \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ от 0,25 до 9 образуется кубическая модификация метафосфата алюминия. В составах с молярным соотношением $\text{LiPO}_3 : \text{Al}(\text{PO}_3)_3 > 9$ образуется метафосфат лития (рис. 5).

Образование кристаллических фаз при содержании Nd_2O_3 до 10 вес.% зависит только от соотношения между метафосфатом лития и алюминия. Главная кристаллическая фаза - кубическая модификация метафосфата алюминия. При более высоком содержании Nd_2O_3 на рентгенограммах появляются дифракционные максимумы, не соответствующие известным бинарным соединениям (рис. 6). Предполагается, что в таких стеклах образуется ортофосфат неодима моноклинной модификации и тройных соединений.

Инфракрасные спектры поглощения (в области $400-1300 \text{ см}^{-1}$) закристаллизовавшихся образцов с молярным соотношением $\text{LiPO}_3 : \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ от 0,3 до 4,0 (содержащих 2,5 вес.% Nd_2O_3) характеризуются несколькими полосами поглощения (рис. 7). Эти полосы поглощения ($730-850$, $950-1200 \text{ см}^{-1}$) характерны для связей P-O и P-O-P в метафосфатах [21].

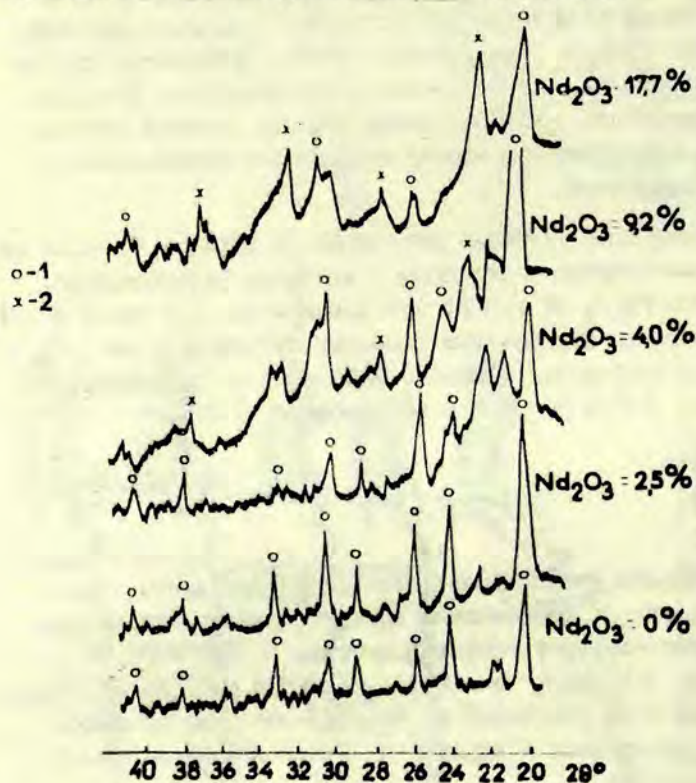
В ы в о д ы

1. Область стеклообразования в системе $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ расположена вдоль стороны треугольника, которая соответствует составам системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Содержание $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ в стеклах меняется от 0 до 100 мол.%, LiPO_3 - от 0 до 100 мол.% и Nd_2O_3 - от 0 до 15 мол.%. Составы, прилегающие к вершине LiPO_3 , при варке стекол кристаллизуются.

2. Химический состав двух- и трехкомпонентных стекол по данным анализа мало отличается от расчетного; установлено снижение содержания P_2O_5 на 0,2-2 вес.% и повышение содержания Al_2O_3 на 0,2 - 2 вес.%. Исключение составляют двухкомпонентные стекла системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ с содержанием

$Al(PO_3)_3$ от 50 до 100 мол. %: данные анализа и расчета химического состава этих стекол существенно отличаются.

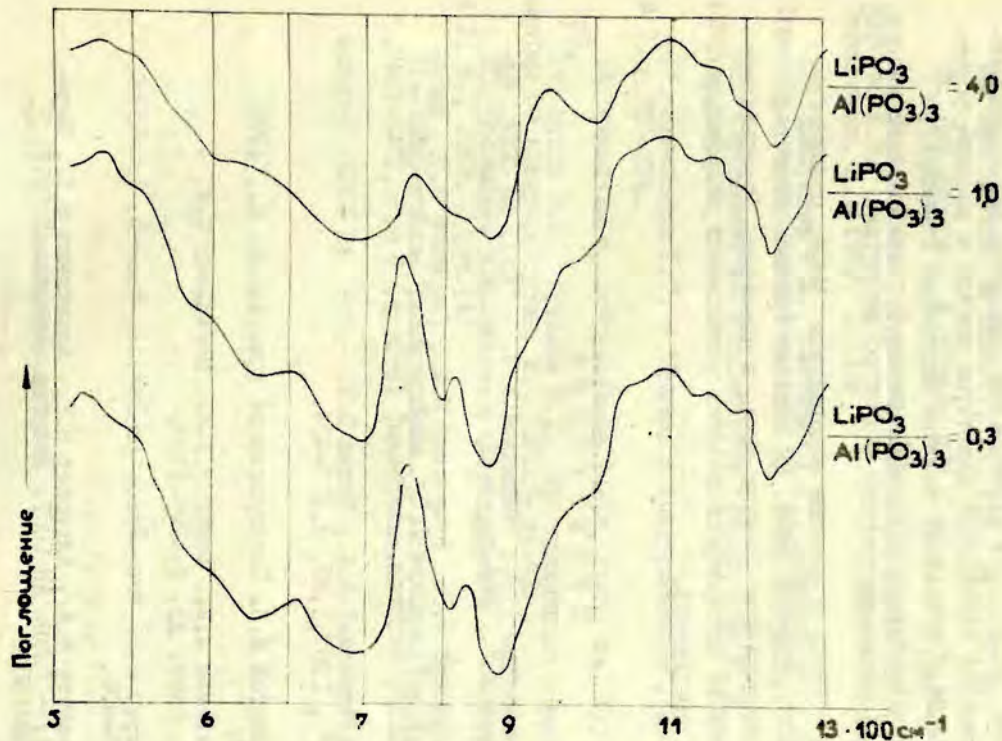
3. Потери веса полученных двух- и трехкомпонентных стекол после кипячения в воде меняются в пределах от 0,1 до 0,5%, в 0,1 н HCl - от 0,3 до 3% и в 0,1 н растворе Nd_2CO_3 от 3 до 30%. Наивысшей химической устойчивостью характеризуются стекла системы $LiPO_3 - Al(PO_3)_3$, в которых молярное соотношение $LiPO_3 : Al(PO_3)_3$ меняется в пределах от 0,7 до 1,5. Потери в воде составляют около 0,1%.



Р и с. 6. Рентгенограммы продуктов кристаллизации стекол системы $LiPO_3 - Al(PO_3)_3 - Nd_2O_3$ при молярном соотношении

$LiPO_3 : Al(PO_3)_3 = 1,0$.

1 - $Al(PO_3)_3$; 2 - $NdPO_4$.



Р и с. 7. Инфракрасные спектры поглощения закристаллизовавшихся стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ с добавкой 2,5 вес.% Nd_2O_3 .

4. Коэффициент линейного термического расширения стекол меняется в пределах от 60 до $140 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$ и возрастает с увеличением содержания Li_2O .

5. Все стекла системы $LiPO_3 - Al(PO_3)_3 - Nd_2O_3$ при трехчасовой градиентной термической обработке кристаллизуются. Исключение составляет некоторые стекла с высоким содержанием $Al(PO_3)_3$. В стеклах во всем интервале температуры кристаллизации установлено образование кубической модификации метафосфата алюминия.

6. В стеклах с высоким содержанием Nd_2O_3 появляются новые кристаллические фазы, не соответствующие известным бинарным соединениям фосфата лития и алюминия. Предполагается образование ортофосфата неодима моноклинной модификации и тройных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карапетян Г.О., Рейшахрит А.Л. - "Изв. АН СССР. Неорган. материалы", 1967, 3, № 2, с. 217-263.
2. Алексеев Н.Е., Бужинский И.М., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е., Рудницкий Ю.П., Цапкин В.В., Эллерт Г.В. - "Изв. АН СССР. Неорган. материалы", 1969, 5, № 6, с.1042-1047.
3. Калининский А.А., Осико В.В. - "Изв. АН СССР. Неорган. материалы", 1967, 3, №3, с.417-424.
4. Толстой М.Н. Спектроскопия кристаллов. М., 1970. с.124-133.
5. Pearson A.D., Porto S.P.S., Northover W.R. - "J.Phys.", 1964, 35, p.1704-1707.
6. Mayer R.D. Proc.Symp. on Optical Masers. Brooklin, 1963. p.435-438.
7. Изинеев А.А., Алексеев Н.Е., Кравченко В.Б., Парамонова Н.А. - "Изв. АН СССР. Неорган. материалы", 1971, 7, № 9, с.1658-1659.
8. Большой Я.Я., Вайвад Я.А., Витиня И.А., Карлсон К.К., Красилов Ю.И., Лагздиня С.Е., Седмалис У.Л., Цапкин В.В., Швинка Р.К., Эйдук Ю.Я., Эллерт Г.В. - "Изв. АН СССР. Неорган. материалы", 1971, 7, № 9, с.1647-1648.

9. Большой Я.Я., Витина И.А., Восилос П.И., Душа-
скас-Дуж С.К., Седмале Г.П., Седмалец У.Я., Эйдук Ю.Я. -
"Изв. АН СССР. Неорганические материалы", 1971, 7, № 9, с. 1648-1649.
10. Пат. Франция, № 86954, кл. С 03 с, от 1.03.63.
11. Пат. США, № 3281253, кл. I06-47, от 28.03.63.
12. Пат. Англия, № 1124917, кл. С1М, от 5.05.66.
13. Пат. Австрия, № 257858, МПК С 03 с, от 07.10.63.
14. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В.,
Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем.
Справочник. Л., 1969. с. 488.
15. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я.
Практикум по технологии стекла. М., 1970. с. 336-344.
16. Справочник по производству стекла, том I. М.,
1963. с. 586-591.
17. Аксельрод В.С. - "Оптика и спектроскопия", 1960,
№ 8, с. 721-724.
18. Oberlies F. - "Glastechn. Ber.", 1964, №. 37, S. 122 -
125.
19. Мухин Е.Я., Гуткина Н.Г. Кристаллизация стекол и
методы ее предупреждения. М., 1960. с. 49-73.
20. Пономарев И.Ф. Вопросы петрографии и минералогии,
ч. 2. М., 1953. с. 137-142.
21. Steger E. - "Z. anorg. Chem.", 1954, 294, №. 1, S. 1-6.

У.Я.Седмалис, Я.Я.Большой, Н.Н.Тудкина, Ю.Я.Эйдук

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $La_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$ И
 $Gd_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СТЕКОЛ ЭТИХ СИСТЕМ

В последние годы большое внимание уделяется синтезу, исследованию физико-химических и оптических свойств и применению фосфорнокислородных стекол, которые активированы редкоземельными элементами. В этих стеклах обнаружен ряд особенностей механизма усиления и генерации когерентного излучения [1,2].

В таком аспекте мало изучены силикофосфатные стекла, т.е. стекла, которые одновременно содержат фосфорнокислородные и кремнекислородные структурные мотивы. Наличие этих мотивов в сочетании со структурными мотивами "катион (модификатор) - кислород" способствует получению материала - стекла, объединяющего в себе требуемый комплекс физико-химических свойств.

Имеются сведения о некоторых неодимсодержащих силикофосфатных стеклах [3,4], о результатах систематического исследования лантанборофосфатных стекол [5,6] и о стеклах, систем $La_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$ и $CeO_2 - SiO_2 - P_2O_5$ [7,8].

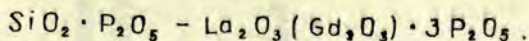
Но пока неизвестны результаты систематического исследования зависимости состав-структура-свойства стекол системы $La_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$ и $Gd_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$.

Цель работы была:

I) уточнить область стеклообразования в системах

$La_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$ и $Gd_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$;

2) определить химическую устойчивость и показатель светопреломления стекол, составы которых лежат на линии



Для синтеза стекол применяли химические реактивы La_2O_3 , Gd_2O_3 , SiO_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Шихту предварительно прогревали при 200°C в течение четырех часов; после этого при $800-900^\circ\text{C}$ - в течение одного часа. Окончательную варку стекол производили в корундовых тиглях в лабораторной печи с силитовыми нагревателями при температуре 1450°C с выдержкой одного часа.

Как видно из рис. I, области стеклообразования систем $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ расположены вдоль линии $\text{La}_2\text{O}_3 (\text{Gd}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

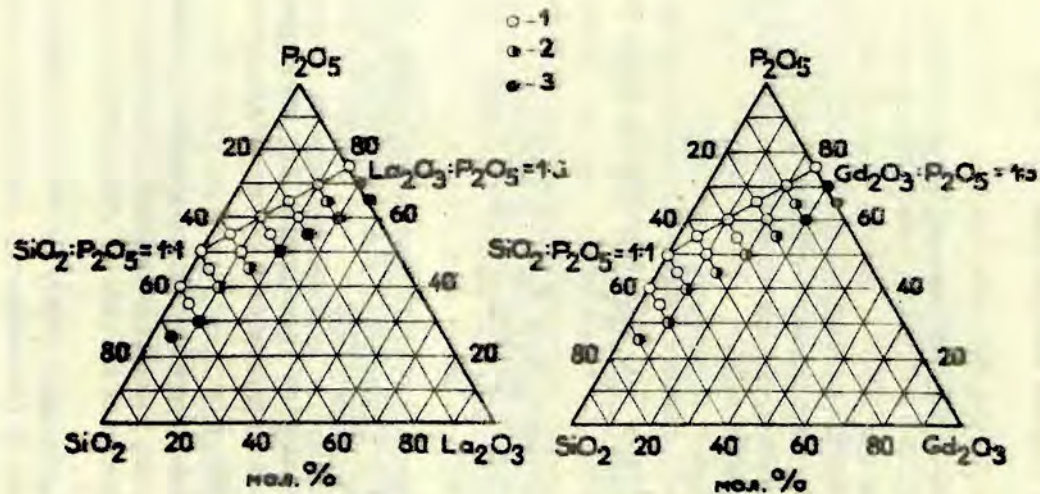
При синтезе стекол выше линии $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ избыток P_2O_5 улетучивается и составы смещаются в область с меньшим содержанием P_2O_5 [9].

Составы, прилегающие к области стеклообразования, представляют собой стекла с кристаллическими включениями в виде скелетных форм или спекшуюся массу.

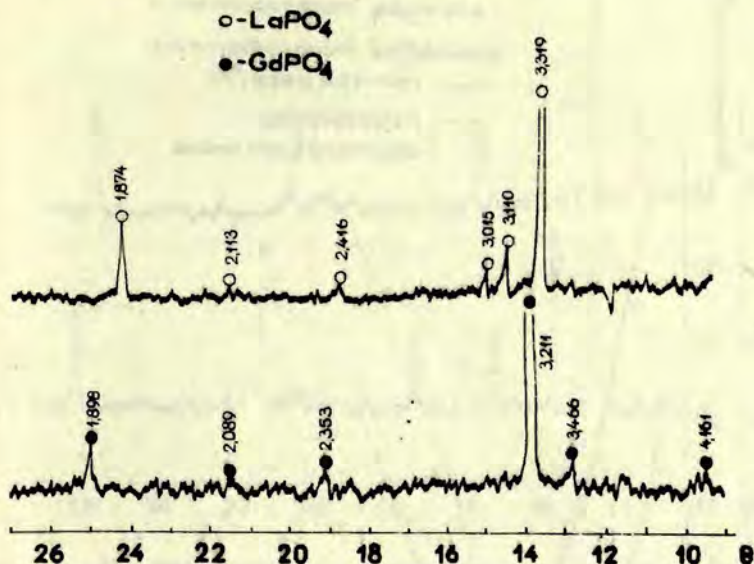
Рентгенофазовым анализом установлено, что кристаллические включения в стеклах представляют собой ортофосфат лантана или гадолиния (рис. 2).

Химическая устойчивость стекол по отношению к дистиллированной воде определена порошковым методом; показатель светопреломления - иммерсионным методом по линии Бекке (рис. 3).

С повышением содержания La_2O_3 и Gd_2O_3 улучшается химическая устойчивость и увеличивается показатель светопре-



Р и с. I. Стеклообразование в системах $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$.
 I - прозрачное стекло; 2 - стекло с кристаллическими включениями; 3 - спекшаяся масса.



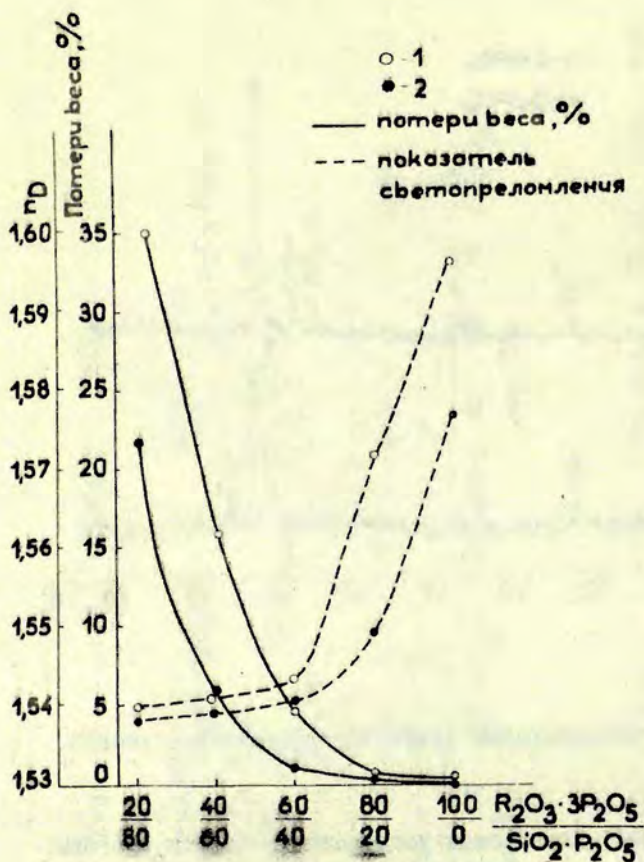
Р и с. 2. Рентгенограммы закристаллизовавшихся стекол.

ломления стекол; химическая устойчивость стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ меньше, а показатель светопреломления больше, чем для соответствующих стекол системы $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$.

Склонность стекол к кристаллизации определена методом массовой кристаллизации в направлении от низких температур к высоким.

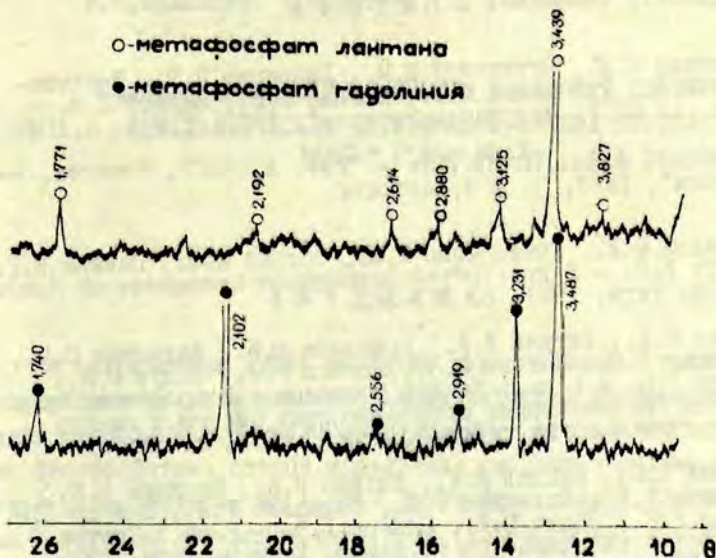
Стекла, составы которых находятся вблизи соединения $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$, более склонны к кристаллизации.

Для стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ наблюдается объемная кристаллизация, а для стекол системы $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ - поверхностная кристаллизация.



Р и с. 3. Химическая устойчивость по отношению к дистиллированной воде и показатель преломления стекол систем.

1 - $La_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$; 2 - $Gd_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$.



Р и с. 4. Рентгенограммы закристаллизовавшихся стекол.

Предполагается, что продуктами кристаллизации стекол системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ являются соответственно метафосфаты лантана и гадолиния (рис. 4).

В ы в о д н

1. Область стеклообразования в системах $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ примыкает к линии $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Gd}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$.

2. Химическая устойчивость и показатель светопреломления стекол, составы которых расположены на линии $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3 (\text{Gd}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$, увеличиваются с повышением содержания La_2O_3 и Gd_2O_3 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Алексеев Н.Е., Бужинский И.М., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е., Рудницкий Ю.П., Цапкин В.В., Эллерт Г.В. - "Изв. АН СССР. Неорганические материалы", 1969, 5, № 6, с. 1042-1047.
2. Каминский А.А., Осипов В.В. - "Изв. АН СССР. Неорганические материалы", 1967, 3, № 3, с. 417-424.
3. Красилов Ю.И., Кривоносов Е.Л., Солоха А.Ф., Цапкин В.В., Эллерт Г.В. - В кн.: Третье Всесоюзное совещание по фосфатам. Тезисы. Рига, 1971, с. 261-262.
4. Вайвад Я.А., Витиня И.А., Красилов Ю.И., Лагздиня С.Е., Седмалис У.Я., Цапкин В.В., Швинка Р.К., Эйдук Ю.Я., Эллерт Г.В. - В кн.: Тезисы докладов к Всесоюзному совещанию "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". Минск, 1971, с. 28-31.
5. Большой Я.Я., Вайвад Я.А., Витиня И.А., Карлсон К.К., Красилов Ю.И., Лагздиня С.Е., Седмалис У.Я., Цапкин В.В., Швинка Р.К., Эйдук Ю.Я., Эллерт Г.В. - В кн.: Третье Всесоюзное совещание по фосфатам. Тезисы. Рига, 1971, с. 66-67.
6. Сырицкая З.М., Кутукова Е.С. - "Изв. АН СССР. Неорганические материалы", 1972, 8, № 9, с. 1706.
7. Кутукова Е.С. Исследование стеклообразных борофосфатов, содержащих окись лантана. Автореферат кандидатской диссертации. М., 1970, 21 с.
8. Сергеева Г. - "Стекло", 1963, № 3, с. 67.
9. Сырицкая З.М., Погочин Ю.В., Шахова Р.И. - В кн.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1971, с. 55-59.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ СТЕКОЛ СИСТЕМ
 $\text{MeO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MeF}$

В в е д е н и е

На современном этапе развития радиотехники и радиоэлектроники большое значение имеет изучение фосфорсодержащих стекол, в том числе фторфосфатных стекол. Исследования фторфосфатных стекол проведены, главным образом, с целью разработки на их основе оптических стекол, прозрачных в широком интервале длин волн (250–4000 нм) и обладающих другими специфическими оптическими свойствами [1, 2].

До настоящего времени такие стекла разрабатывались или разрабатываются преимущественно на основе фторобериллатных [3–6], бериллиево-фторфосфатных [7] и некоторых других систем [8]. В литературе отсутствуют сведения с систематическим исследованием стеклообразования и физико-химических свойств стекол в системах типа $\text{MeO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MeF}_2$ (где $\text{Me} - \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$), но довольно подробно изучено стеклообразование и физико-химические свойства стекол в двухкомпонентных системах $\text{MeO} - \text{P}_2\text{O}_5$ [9–17] и $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ [18].

В некоторых работах освещаются вопросы влияния фторидов на структуру и свойства стекол фосфатных и силикатных систем: отмечено [19], что влияние фторидов как в одних, так и в других стеклах можно рассматривать аналогичным. При введении MeF_2 , вследствие образования связей $-\text{Si}-\text{F}$ [19], происходит разрыв цепей $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Замена кислорода

на фтор в оксидных стеклах приводит к увеличению короткозамкнутых фосфатов, т.е. к увеличению количества орто- и пиро групп [20] .

В настоящей статье рассмотрены результаты исследования физико-химических свойств и фазового состава стекол в фторофосфатных системах $MeO - P_2O_5 - MeF_2$.

Методика исследования

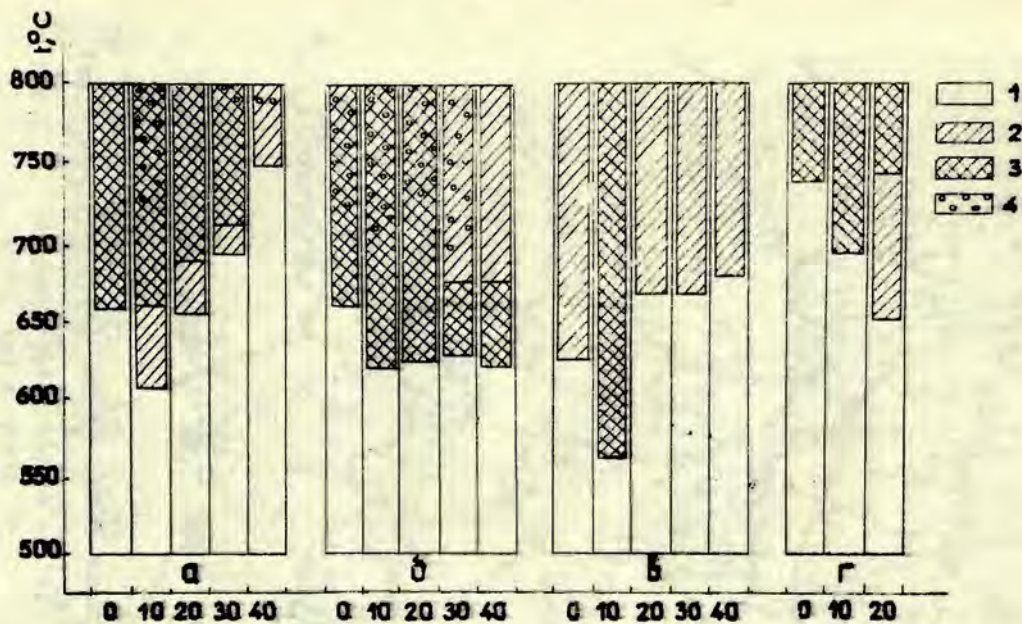
Для составления шихт стекол были применены реактивы марки ч. и ч.д.а. CaO , SrO , BaO вводились соответствующими карбонатами, MgO - оксидом; MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 - соответствующими фторидами; $P_2O_5 - (NH_4)_2HPO_4$.

Синтез стекол произведен в неглазурованных фарфоровых или корундовых тиглях при температуре 1000 и 1200°C (в зависимости от состава) в электрической печи со скоростью подъема температуры не более 5° в минуту.

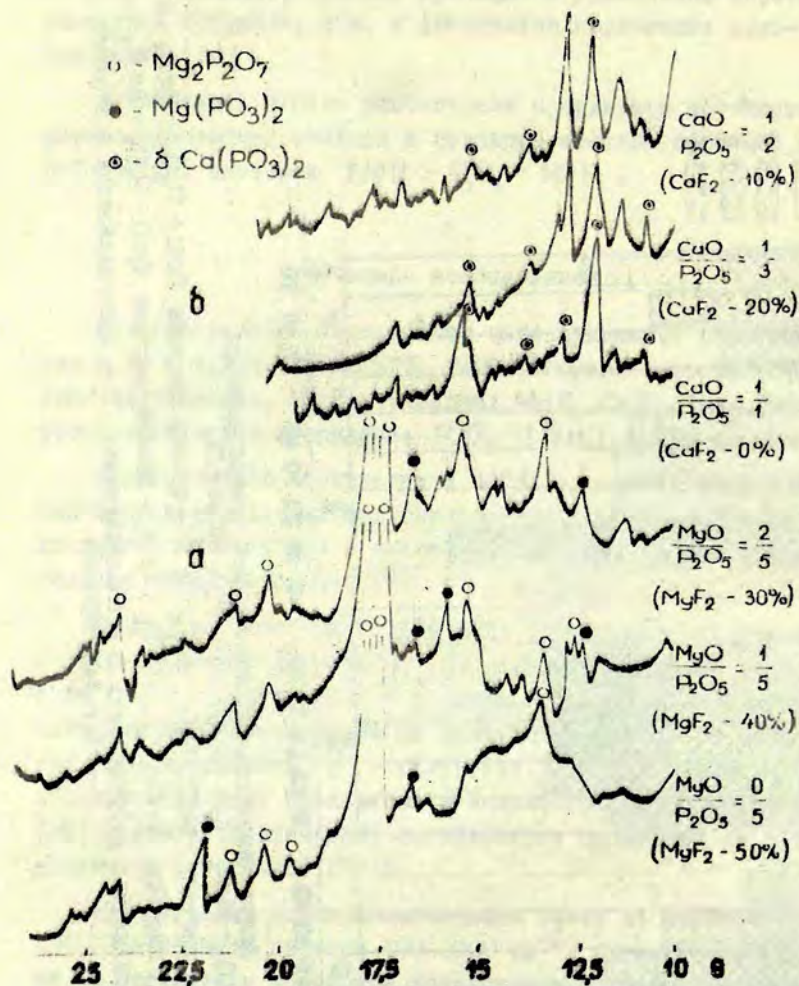
Кристаллизационная способность определена методом стабильного падения температур [23] при максимальной температуре 800°C с выдержкой 2 и 6 часов. Образовавшиеся кристаллические фазы фиксированы на рентгенодифрактомере ДРОН-1 при отфильтрованном K_{α} -излучении. Для идентификации фаз использованы углы скольжения и межплоскостные расстояния [21] . Минералооптические исследования проведены на поляризационном микроскопе МИН-8.

Инфракрасные спектры поглощения сняты на установке UR-20 в области спектра 400-2000 cm^{-1} , образовавшиеся связи по максимумам абсорбции установлены по данным [22-28] .

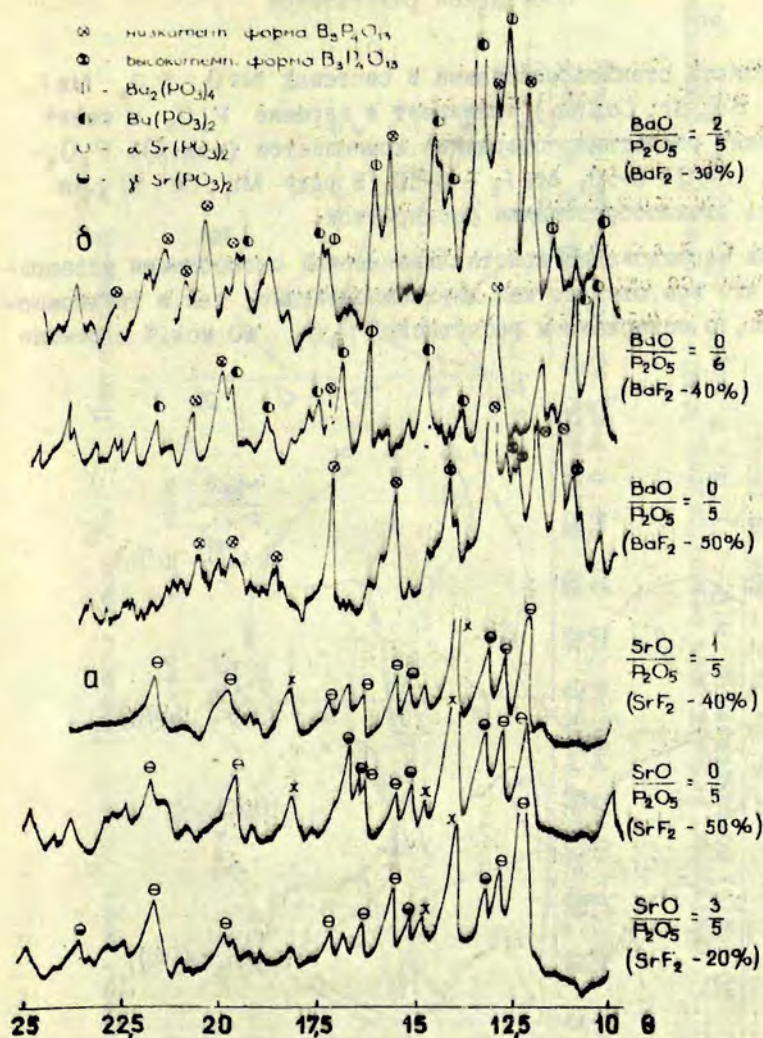
Химическая устойчивость стекол по отношению к дистиллированной воде, O_2 и HCl и O_2 и Na_2CO_3 и коэффициент линейного термического расширения (КТР) определены по стандартной методике, описанной в [29] .



Р и с. I. Кристаллизационная способность стекол системы $\text{MeO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MeF}_2$ при содержании P_2O_5 60 мол.%.
 а - стекла системы $\text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgF}_2$; б - стекла системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaF}_2$;
 в - стекла системы $\text{SrO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SrF}_2$; г - стекла системы $\text{BaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{BaF}_2$.
 I - кристаллизация отсутствует; 2 - спалесценция; 3 - кристаллизация в объеме;
 4 - вспучивание.



Р и с. 2. Рентгенограммы стекол систем $MgO - P_2O_5 - MgF_2$ (а)
 и $CaO - P_2O_5 - CaF_2$ (б).

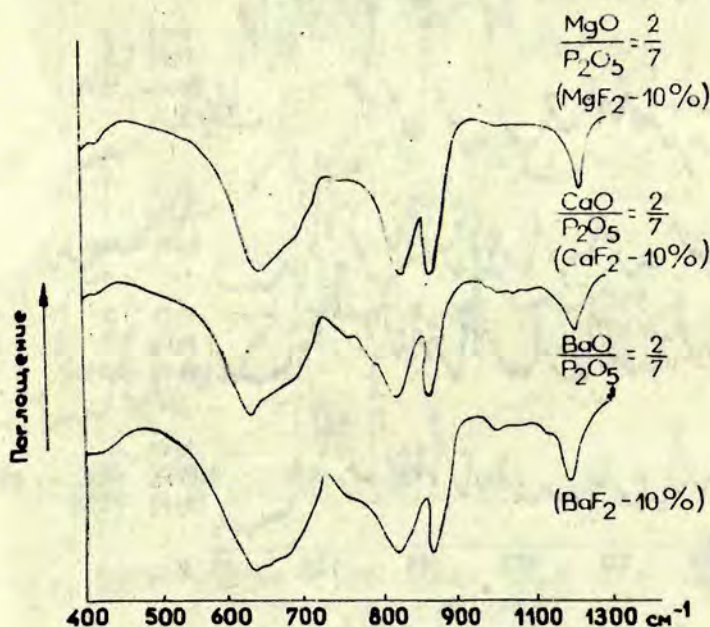


Р и с. 3. Рентгенограммы стекол систем $SrO - P_2O_5 - SrF_2$ (а) и $BaO - P_2O_5 - BaF_2$ (б).

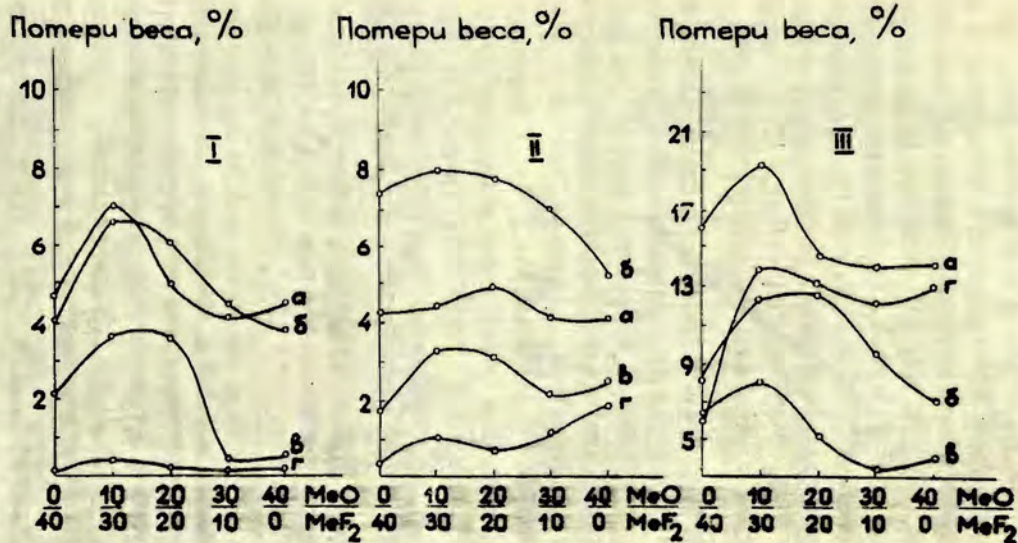
Обсуждение результатов

Область стеклообразования в системах $\text{MeO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MeF}_2$ ($\text{Me} - \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$) примыкает к вершине P_2O_5 и имеет следующие расчетные содержания компонентов (мол.%): $\text{P}_2\text{O}_5 - 50-70$, $\text{MeO} - 0-50$, $\text{MeF}_2 - 0-50$. В ряду $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ область стеклообразования расширяется.

При исследовании кристаллизационной способности установлено, что все стекла, как двухкомпонентные, так и трехкомпонентные, с содержанием расчетного P_2O_5 60 мол.% в режиме



Р и с. 4. Инфракрасные спектры поглощения некоторых стекол систем $\text{MeO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MeF}_2$.



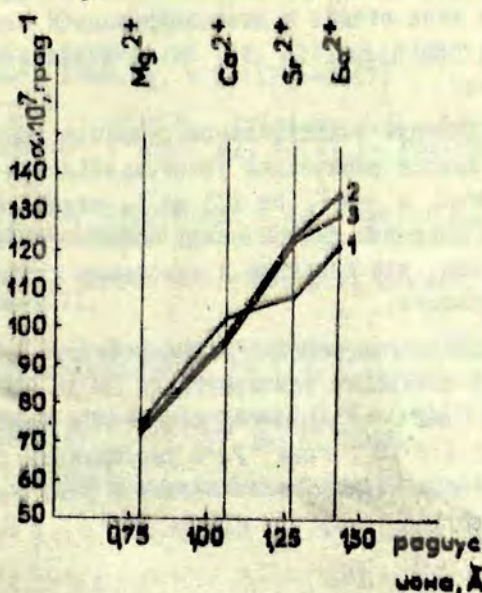
Р и с. 5. Химическая устойчивость стекол систем $\text{MeO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MeF}_2$ (содержание P_2O_5 60 мол.%) по отношению к H_2O (I), O, I и Na_2CO_3 (II), O, I и HCl (III).
а, б, в, г - как на рис. I.

2-часовой градиентной термической обработки кристаллизуются (см. рис. 1). С введением MeF_2 (10 мол.%) в стекла двухкомпонентной системы $\text{MeO} - \text{P}_2\text{O}_5$, температура начала кристаллизации понижается, а с увеличением содержания MeF_2 до 30 мол.%, температура начала кристаллизации повышается и достигает максимума для стекол двухкомпонентной системы $\text{MeF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ (содержание MeF_2 40 мол.%). Особенно ярко это выражено в системе $\text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgF}_2$. Превышение содержания CaF_2 10 мол.% в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaF}_2$ на температуру начала кристаллизации не влияет. Процесс кристаллизации в системах $\text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgF}_2$ и $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaF}_2$ сопровождается вспучиванием в интервале температур 700–800°C.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что в стеклах системы $\text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgF}_2$ после 6-часовой кристаллизации образуются пирофосфат и метафосфат магния (см. рис. 2, а). Образование таких кристаллических фаз подтверждается микроскопическими исследованиями. В системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaF}_2$ основная фаза — метафосфат кальция (см. рис. 2, б). В двухкомпонентном составе, при молярном соотношении компонент $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$, кристаллизуется $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (рис. 2, б). С повышением содержания P_2O_5 появляется еще одна кристаллическая фаза, возможно, одна из модификаций метафосфата кальция.

В стеклах системы $\text{SrO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SrF}_2$ найдены метафосфаты стронция — α - и ζ -модификации (см. рис. 3, а). Кроме того, в стеклах системы $\text{SrO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SrF}_2$ определена кристаллическая фаза с межплоскостным расстоянием 3,18 Å, которая не отифрована и названа χ -фазой.

Установлено, что в системе $\text{BaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{BaF}_2$ образуются несколько кристаллических фаз. В двухкомпонентном составе при молярном соотношении компонент $\text{BaF}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$ кристаллизуются низкотемпературная и высокотемпературная форма $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$, а при соотношении компонент $\text{BaF}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 3 : 5$ (BaO 20 мол.%) — метафосфат бария $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ или $\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_4$ низкотемпературная форма $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ (см. рис. 3, б). При увеличении содержания P_2O_5 в кристаллизованных стеклах найдены низкотемпературная форма $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ и метафосфат бария $\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_4$.



Р и с. 6. Зависимость КТР от ионного радиуса катиона в стеклах систем $\text{MeO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MeF}_2$ при молярном соотношении: компонент:

1 - $\text{MeO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2 : 3$ ($\text{MeF}_2 - 0\%$); 2 - $\text{MeO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 2$ ($\text{MeF}_2 - 20$ мол.%); 3 - $\text{MeO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 6$ ($\text{MeF}_2 - 30$ мол.%).

Фторфосфатные соединения в стеклах системы $\text{MeO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MeF}_2$ не обнаружены. Это объясняется тем, что фториды при синтезе стекол частично улетучиваются и растворяются в стеклобразующем расплаве [30, 31, 19].

В инфракрасных спектрах поглощения (в области $400-1300 \text{ см}^{-1}$) стекол системы $\text{MeO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MeF}_2$ образуются несколько полос поглощения ($730-800$, $860-870$, $900-1130 \text{ см}^{-1}$), которые характерны для связей $\text{P}-\text{O}$ и $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ в метафосфатах (см.рис.4).

Химическая устойчивость по отношению к дистиллированной воде, O_2 и растворам Na_2CO_3 и HCl показана на рис.5. Видно, что потери веса стекол в дистиллированной воде увеличиваются в ряду Ba, Sr, Ca, Mg т.е. с уменьшением катионного радиуса.

Наблюдаемый максимум (максимальное снижение химической устойчивости) на кривых химической устойчивости при молярном соотношении MeO и MeF_2 от $1/3$ до 1 , видимо, связан с ослаблением или разрывом связей между основными структурообразующими мотивами, что приводит к заметному ухудшению химической устойчивости.

Изменение коэффициента линейного термического расширения определялось в интервале температур от 20 до $400^\circ C$. КТР стекол систем $MeO - P_2O_5 - MeF_2$ меняется в широких пределах (от 72 до $136 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$). С увеличением катионного радиуса КТР закономерно увеличивается в ряду $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$ (рис.6).

В ы в о ы

1. Кристаллизационная способность, фазовый состав кристаллических образований и физико-химические свойства стекол системы $MeO - P_2O_5 - MeF_2$ в значительной мере зависят от содержания введенного фторида.

2. Основными структурными мотивами в стеклах систем $MeO - P_2O_5 - MeF_2$ являются соответствующие мета- или пирофосфатные группировки.

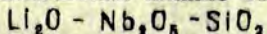
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бырдина В.А. Исследование физико-химических и технологических свойств оксифторфосфатных стекол. Автореферат кандидатской диссертации. Л., 1972.
2. Демкина Л.И., Урусовская Л.Н. Стекло. Авторское свидетельство СССР № 238114. - "Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки", 1969, № 9, с.75.

3. Николина Г.П., Халилев В.Д. - "Стекло", 1968, № 3, с 81-84.
4. Гилев И.С., Петровский Г.Т. - "Изв.АН СССР. Неорган. материалы", 1968, 4, № 8, с 1264-1267.
5. Thoma R.E., Insley H., Friedman H.A., Herbert G.M. - "J.Nucl.Mater.", 1968, 27, No 2, p. 166-180.
6. Николина Г.П., Петровская М.Д., Халилев В.Д. - "Изв.АН СССР. Неорган. материалы", 1971, 7, № 3, с.527.
7. Девина М.Е., Шершев Б.С. - "Х.прикл. химии", 1968, 41, № 9, 2068-2071.
8. Голубцов Л.А., Халилев В.Д., Евстропьев К.С. - "Оптико-механ. промышленность", 1969, № 4, с.59-60.
9. Kordes E., Vogel W., Feterowsky R. - "Zeitschrift für Elektrochemie", 1955, 52, No 4, S.282.
10. Vogel W. - "Silikattechnik", 1955, No 12, S.510.
11. Takahashi K., "Реф.журнал химии", 1968, 21Н, с.88.
12. Mc.Cauley R.A., Hummel F.A. - "Trans.Brit.Ceram.Soc.", 1968, 67, No 12, p.619-628.
13. Щеглова З.Н., Полухин В.Н. - В кн.: Исследования в области химии силикатов и окислов. М.-Л., 1965, с.81.
14. Hill W.L., Faust R., Reynolds D.S. - "Amer.J. Sci.", 1944, 242, No 9, 447.
15. Trömel G., Fix W. - "Archiw Eisenhüttenw", 1961, 32, No 4, S.209.
16. Welch J.H., Gutt W.J. - "Chem.Soc.", (London), 1961, No 10, p.4442.
17. Berax J. - "Roczniki Chemii", 1958, 32, No 1, p.17.
18. Schlegel Ernst - "Silikattechnik", 1969, 20, №3, S.93-95.
19. Kuemar D., Ward R.G., Williams D.J. - "Disc.Faraday Soc.", 1961, №32, p.147-154.
20. Урусовская Л.Н., Юдин Д.М. - Третье всесоюзное совещание по фосфатам. Тезисы. Рига, 1971, с.490-491.
21. Index to the Powder diffraction file. Chicago, 1963.

22. Simon A., Steger E. - "Zeitschr.anorg.allgem.Chem.", 1954, 277, Nr.5, S.209-213.
23. Simon A., Steger E. - "Zeitschr.anorg.allgem.Chem.", 1957, 291, Nr.1-4, S.78-80.
24. Steger E., Simon A. - "Zeitschr.anorg.allgem.Chem.", 1958, 294, Nr.1-2, S.1-2.
25. Simon A., Lenkroth H. - "Zeitschr.anorg.allgem.Chem.", 1960, 303, Nr.3-4, S.169-176.
26. Roesky H.W., Panzer R., Gonbean J. - "Zeitschr.anorg.allgem.Chem.", 1972, 392, Nr.1, S.42-50.
27. Подгаев Э.В. - "Изв.АН КазССР.Сер. химии", 1968, № 5, с.1-9.
28. Николдина Г.П., Розанова Т.М., Бырдина В.А. - В кн.: Третье всесоюзное совещание по фосфатам. Тезисы, Рига, 1971, с.329.
29. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла. М., 1970, с.181-205.
30. Урусовская Л.Н. - "Оптико-механ.промышленность", 1968, № 7, с.41-46.
31. Hennicke H.W., Salge H. - "Glastechnische Berichte", 1970, No 4, S.138-145.

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



К настоящему времени исследованы свойства стекол систем $Na_2O - Nb_2O_5 - SiO_2$ [1,2] и $K_2O - Nb_2O_5 - SiO_2$ [3].

На основе систем $R_2O - Nb_2O_5 - SiO_2$ могут быть получены стекла и системы с определенными диэлектрическими свойствами [4].

В предлагаемой работе обобщаются результаты исследования стекол системы $Li_2O - Nb_2O_5 - SiO_2$.

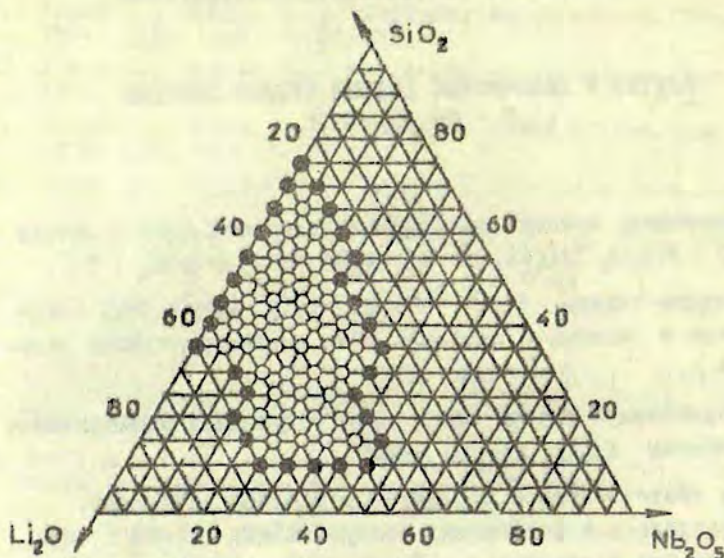
Режим синтеза стекол исследуемой системы следующий.

Варка проводилась в фарфоровых глазурованных тиглях в окислительных печах при температуре 1350-1400°C. Исходный материал - Li_2CO_3 , Nb_2O_5 и SiO_2 марок ч. и ч.д.а. Шихту для варки готовили из расчета на 10 г, в отдельных случаях - из расчета на 100 г стекла. Температура отжига 450-500°C. Область стеклообразования показана на рисунке.

Изучение свойств стекол системы $Li_2O - Nb_2O_5 - SiO_2$ показало, что последние имеют высокие значения показателя преломления n_D (1,630 - 1,930), плотности d (2,90 - 3,75 г/см³) и коэффициента термического расширения α ($120 - 150 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹). Химическая устойчивость (по ускоренному методу Института стекла) лежит в пределах от 0,35 до 2,5 мг/г.

Поскольку литиевые стекла имеют повышенную реакционную способность взаимодействия с фарфором, необходимо было провести химический анализ полученных стекол.

Метод проведения химического анализа ниобатных стекол практически не разработан. При выборе методики для анализа стекол исследуемой системы исходили из данных анализа ниобий-содержащих минералов, который считается одной из сложных задач в аналитической химии [5].

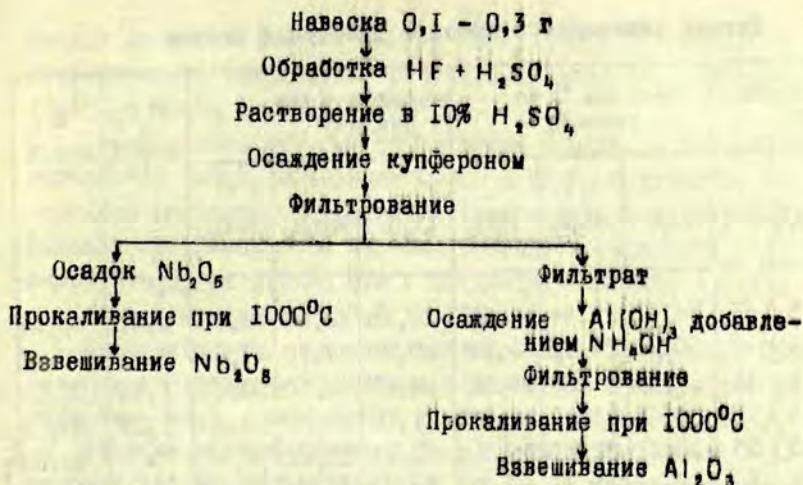


Р и с. Область стеклообразования в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$.

- - прозрачные стекла;
● - закристаллизовавшиеся стекла.

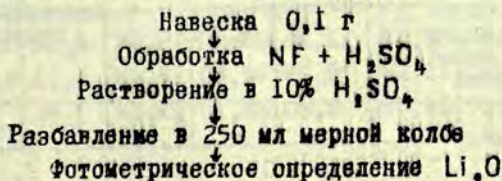
При проведении химического анализа ниобатов до недавнего времени основным затруднением было получение устойчивых растворов. В нейтральных и слабощелочных растворах соединения ниобия очень легко гидролизуются. По опубликованным данным [5] ниобий количественно осаждается купферомом из сильноокислых растворов.

Химический анализ Nb_2O_5 и Al_2O_3 проводился в следующей последовательности (схема I):



Купфероновые осадки объемистые, поэтому концентрация осаждаемых элементов не должна быть более 100-200 мг Nb₂O₅ в 200 мл раствора. Осадки промывали разбавленными растворами серной или соляной кислоты. Озольять купфероновые осадки нужно осторожно, медленно повышая температуру, так как при нагревании они разжижаются, вскипают и выделяют значительные количества сильно пахнущих летучих веществ.

Li₂O определяется на фотометре ФФ-52 методом ограничивающих растворов [6] (последовательность определения показана на схеме 2). Для проведения анализа брали навеску анализируемого стекла с расчетом, чтобы содержание Li₂O не превышало 6 мг на 100 мл раствора.



SiO₂ определяли весовым способом с применением желатина [7].

Для проверки выбранной методики химического анализа

Данные химического анализа ниобатных стекол

| № со- ста- ва | Молярные % по расчету | | | Весовые % по расчету | | | Весовые % по анализу | | | Al ₂ O ₃ , вес.% | Σ, вес.% |
|---------------------|-----------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------|--------------------------------|------------------|---|-------------|
| | Li ₂ O | Nb ₂ O ₅ | SiO ₂ | Li ₂ O | Nb ₂ O ₅ | SiO ₂ | Li ₂ O | Nb ₂ O ₅ | SiO ₂ | | |
| 52 | 60 | 5 | 35 | 34,32 | 25,44 | 40,25 | 26,15 | 22,00 | 46,96 | 5,50 | 100,61 |
| 53 | 55 | 5 | 40 | 30,56 | 24,72 | 44,69 | 25,94 | 24,10 | 47,88 | 2,80 | 100,72 |
| 76 | 50 | 5 | 45 | 27,03 | 24,04 | 48,92 | 24,27 | 24,30 | 50,10 | 1,90 | 100,57 |
| 37 | 45 | 5 | 50 | 23,68 | 23,40 | 52,90 | 21,00 | 24,60 | 52,20 | 1,12 | 98,92 |
| 77 | 40 | 5 | 55 | 20,51 | 22,81 | 56,70 | 20,01 | 22,82 | 56,80 | - | 99,63 |
| 41 | 35 | 5 | 60 | 17,49 | 22,22 | 60,27 | 13,13 | 21,33 | 65,28 | - | 99,74 |
| 61 | 25 | 5 | 70 | 13,93 | 20,66 | 65,40 | 12,50 | 20,43 | 66,56 | - | 99,49 |
| 21 | 55 | 10 | 35 | 25,66 | 41,52 | 32,85 | 15,00 | 36,8 | 38,92 | 4,62 | 95,34 |
| 72 | 35 | 10 | 55 | 14,93 | 37,93 | 47,15 | 11,25 | 39,90 | 46,76 | 2,04 | 99,95 |
| 17 | 55 | 15 | 30 | 22,10 | 53,63 | 24,24 | 12,75 | 46,90 | 32,12 | 6,32 | 98,09 |
| 38 | 35 | 15 | 50 | 13,01 | 49,59 | 37,37 | 10,58 | 48,60 | 37,80 | 3,01 | 99,99 |
| 10 | 55 | 20 | 25 | 19,42 | 62,83 | 17,75 | 11,40 | 52,30 | 28,24 | 5,75 | 97,69 |
| 68 | 35 | 20 | 45 | 11,54 | 58,63 | 29,82 | 9,55 | 56,10 | 33,20 | 1,01 | 99,89 |
| 63 | 55 | 25 | 20 | 17,32 | 70,04 | 12,67 | 10,28 | 56,90 | 27,32 | 6,20 | 100,70 |
| 67 | 35 | 25 | 40 | 10,37 | 65,85 | 23,82 | 6,72 | 66,25 | 26,64 | 1,08 | 100,59 |
| 28 | 55 | 30 | 15 | 15,62 | 75,81 | 8,56 | 11,25 | 73,80 | 15,28 | 0,58 | 100,91 |
| 11 | 45 | 30 | 25 | 12,43 | 73,69 | 13,88 | 9,25 | 72,40 | 18,68 | 1,22 | 100,33 |
| 19 | 40 | 30 | 30 | 10,89 | 72,68 | 16,42 | 7,80 | 68,70 | 19,32 | 3,65 | 99,47 |

стекла системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ были приготовлены искусственные стандартные растворы на точность определения Li_2O , Nb_2O_5 , SiO_2 .

Установлено, что при определении ниобия, в случае содержания Nb_2O_5 в навеске около 0,05 г, получаются завышенные результаты (относительная ошибка достигает 20%). Однако, при увеличении навески с целью обеспечения содержания Nb_2O_5 от 0,1 до 0,2 г относительная ошибка резко падает и составляет от 0,1 до 1%.

Следовательно, при определении Nb_2O_5 необходимо брать навеску анализируемого стекла с таким расчетом, чтобы содержание Nb_2O_5 находилось в пределах от 0,1 до 0,2 г.

Наличие ниобия занижает результаты определения Li_2O , поэтому для анализа содержания Li_2O в ниобатных стеклах необходимо использовать стандартные растворы с добавкой Nb_2O_5 . При проверке на степень точности SiO_2 было установлено, что лучшие результаты получаются при содержании в навеске SiO_2 от 0,05 до 0,1 г и Nb_2O_5 не более 0,1 г.

Используя выбранные методы и найденные оптимальные условия, были проведены химические анализы 18 ниобатных стекол системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ (см. табл. I).

Абсолютные ошибки между параллельными опытами представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Результаты сравнения параллельных анализов

| Определяемый окисел | Абсолютная ошибка, % | Исследуемый интервал концентраций окислов, вес. % |
|-------------------------|----------------------|---|
| Nb_2O_5 | 0,1 - 1 | 20-70 |
| Li_2O | 0,02 - 0,2 | 6-26 |
| SiO_2 | 0,1 - 1 | до 70. |
| A_2O_3 | 0,1 - 0,5 | до 6 |

Данные химического анализа стекол показали, что улетучивание Li_2O составляет от 0,5 до 3,5 вес.%, в некоторых случаях у стекла с большим содержанием Li_2O улетучивание составляло 10 вес.% Li_2O . Почти во всех случаях имелся приплав Al_2O_3 , кроме трех стекол с высоким содержанием SiO_2 и малым содержанием Nb_2O_5 . Приплав составляет от 0,6 до 6,3%.

Выводы

1. При синтезе стекол системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ в фарфоровых глазурованных тиглях образуется значительный приплав Al_2O_3 ; с возрастанием молярного соотношения Li_2O и SiO_2 наблюдается возрастающее улетучивание Li_2O .

2. Разработана последовательность определения компонентов в стеклах системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hirajama Ch., Berg D. - "J. Amer. Ceram. Soc.", 1963, 46, No 2, p. 85-88.
2. Янышевский В.М. - "Бюлл. госуд. НИИ стекла при ВСНХ. Стекло", 1961, 4 (113), с. 34-44.
3. Janakirama Rao Bh.V. - "J. Sci. Indust. Res.", 1962, 21B, No 3, p. 108-115.
4. Borelli N.F., Layton M.M. - "J. of Non-Crystalline Solids", 1971, 6, p. 197-200.
5. Салтыкова В.С., Кухарчик М.В. и др. Методы полного химического анализа сложных редкометалльных минералов. М., 1972. 85 с.
6. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., 1967. 307 с.
7. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1966. III с.

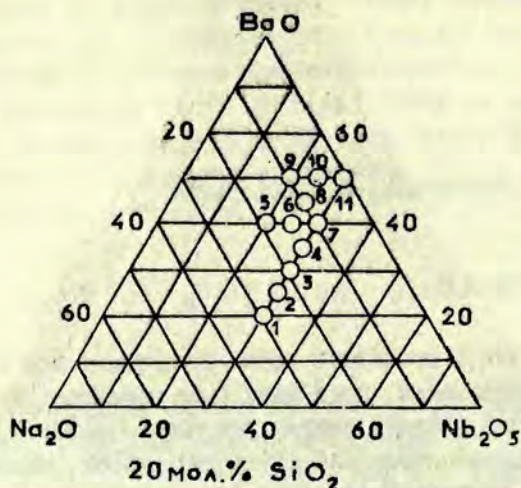
О.С.Максимова, Л.В.Корзунова

СТЕКЛА СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0,2 \text{SiO}_2$

Ниобатные стекла в последнее время привлекают все большее внимание исследователей, поскольку было замечено, что окись ниобия способна придать стеклу ряд ценных свойств, в частности, увеличивать показатель светопреломления, химическую устойчивость, диэлектрическую проницаемость. Это показали работы Хираяма и Берга [1] и Янишевского [2], исследовавших систему $\text{Na}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$.

Нами были изучены область стеклообразования и некоторые свойства стекол четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0,2 \text{SiO}_2$.

В качестве исходных материалов использовались углекислый натрий, карбонат бария, пятиокись ниобия, двуокись кремния; все компоненты марок ч. и ч.д.а. Шихта тщательно перемешивалась в фарфоровой ступке. Барка составов проводилась в фарфоровых неглазурованных тиглях в электрической печи с силиковыми нагревателями. Температура варки $1350-1400^\circ\text{C}$, время выдержки при максимальной температуре - $1/2$ часа. Для измерения электрических свойств стекла отливались в виде шайб диаметром 10 мм и толщиной 3-4 мм в металлическую форму, предварительно нагретую до $400-500^\circ\text{C}$. Образцы для определения коэффициента термического расширения α отливали в форму длиной 60 мм и диаметром 5 мм и отжигали при $640-670^\circ\text{C}$ в течение трех часов, затем их охлаждали вместе с печью.



Р и с. I. Диаграмма стеклообразного состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0,2 \text{SiO}_2$.

α определялся на вертикальном кварцевом dilatометре; показатель светопреломления - иммерсионным методом, плотность - пикнометрическим, а химическая устойчивость к H_2O - порошковым методом. Диэлектрическая проницаемость ϵ и диэлектрические потери $\text{tg } \delta$ измерялись на мосте переменного тока Е 2-12. Рентгенофазовый анализ проводился на УРС-50 ИМ.

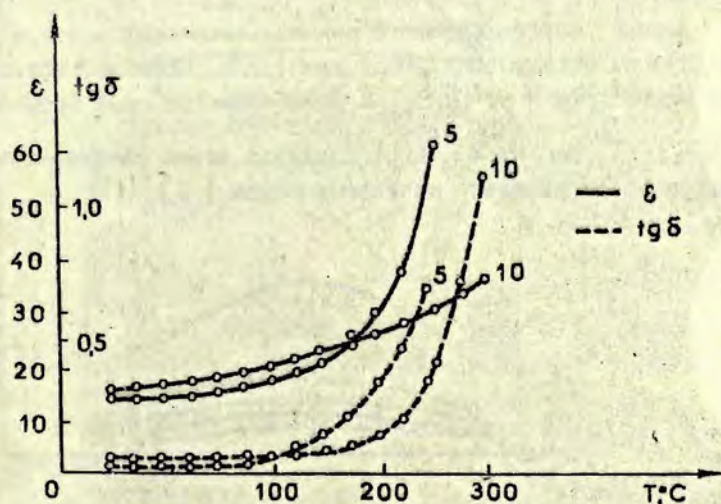
Область стеклообразования системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0,2\text{SiO}_2$ ограничена содержанием Na_2O от 0 до 30 мол.%, BaO от 20 до 55 мол.%, Nb_2O_5 от 20 до 30 мол.% (см. рис. I).

Окраска стекол янтарная, меняется от светлых до темных тонов в зависимости от содержания пятиоксида ниобия (с увеличением содержания Nb_2O_5 окраска становится более темной).

Таблица I

Значения показателей преломления, плотности и химической устойчивости исследованных стекол

| № состава | Плотность, г/см ³ | Показатель светопреломления, n_D | Химическая устойчивость к воде, % |
|-----------|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| I | 4,25 | 1,799 | 0,034 |
| 2 | 4,41 | 1,844 | 0,064 |
| 3 | 4,58 | 1,841 | 0,041 |
| 4 | 4,03 | 1,862 | 0,148 |
| 5 | 4,28 | 1,773 | 0,274 |
| 6 | 4,24 | 1,827 | 0,023 |
| 7 | 4,55 | 1,865 | 0,022 |
| 8 | 4,17 | 1,848 | 0,040 |
| 9 | 4,35 | 1,813 | 0,079 |
| 10 | 4,44 | 1,827 | 0,029 |
| 11 | 4,26 | 1,869 | 0,029 |



Р и с. 2. Зависимость диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости от температуры стекол составов 5 и 10.

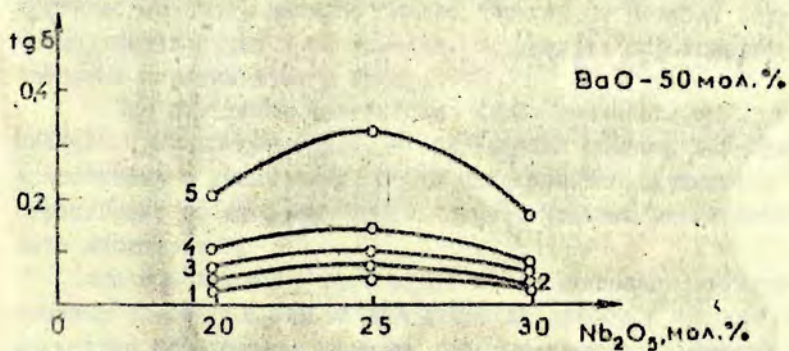
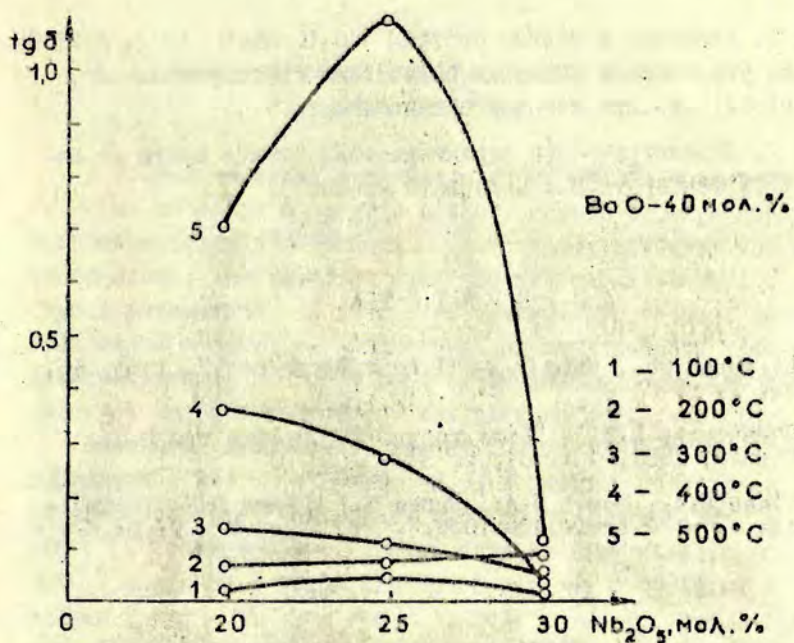
Исследованные стекла имеют высокие плотности, показатели светопреломления и химическую устойчивость к воде, что вызвано наличием в составе стекол пятиокси ниобия (см. табл. I).

Коэффициент линейного расширения α исследованных стекол находится в пределах от 88 до $98 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$ и почти не изменяется с изменением температуры.

Диэлектрическая проницаемость ϵ и диэлектрические потери $\text{tg } \delta$ измерялись в температурном интервале 25–400°C при частоте 10^3 гц (электроды наносились напылением серебра в вакууме). Измерения показали, что при комнатной температуре все полученные стекла имеют $\epsilon = 14-20$ и $\text{tg } \delta = 0,01-0,06$. Как видно из рис. 2, в интервале температур 25–250°C ϵ и $\text{tg } \delta$ меняются незначительно, а выше 250°C резко возрастают.

Изотермы зависимости диэлектрических потерь от состава (рис. 3) дают основание предполагать, что изменение состава не оказывает существенного влияния на $\text{tg } \delta$.

Данные рентгенофазового анализа показали, что при кристаллизации стекол выделяются кристаллы, имеющие структуру типа перовскита (Ca NbO_3) и калий-вольфрамовой бронзы ($\text{Ba Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$). Наряду с этими соединениями обнаружено образование силикатов бария [3].



Р и с. 3. Изотермы зависимости диэлектрических потерь от состава.

Выводы

1. Введение в стекла системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0,2\text{SiO}_2$ нисобия увеличивает значения показателя светопреломления, плотности, диалектрической проницаемости.

2. Диалектрические характеристики стекол почти не зависят от температуры в интервале 25-250°C.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Hirajama Ch., Berg D. - "J.Amer.Ceram.Soc.", 1963, 46, Nr. 2, p. 85 -
2. Янишевский В.М. - "Бюлл. госуд. НИИ стекла при ВСНХ. Стекло", 1961, 4 (113), с. 34-
3. Gless E.A., Scott B.A., Burus G., O'Kane D.F., Segmüller A. - "J.Amer.Ceram.Soc.", 1969, 52, Nr. 5, p. 276 -

А.Р.Лусис, Н.К.Клявинь, В.А.Миколайтис

ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЕВ ТРЕХОКСИ ВОЛЬФРАМА

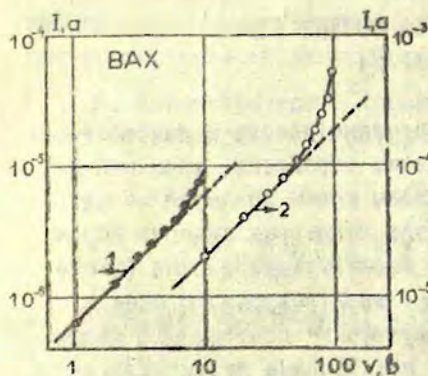
В настоящее время идут непрерывные поиски и разработки новых способов и средств записи, обработки, хранения и воспроизведения изображения. Совсем новым является метод отображения, использующий свойство некоторых веществ обратимо окрашиваться под действием электрического поля (электрохромный эффект). Сочетанием электрохромного слоя с фотопроводником получены фотографические системы для электрозаписи изображения светом или электронным лучом [1].

Обратимое окрашивание вещества в электрическом поле наблюдали Деб и Раалте [2,3] в оксидах молибдена, титана, вольфрама и в других высокоомных материалах. Деб [1] исследовал тонкие слои трехокси вольфрама WO_3 толщиной 1 мкм в планарной системе с золотыми электродами ($Au - WO_3 - Au$). Если к такой системе приложить постоянное электрическое напряжение, то при каком-то критическом поле, которое сильно зависит от условий получения тонких слоев и их толщины, начинается окрашивание от катода и перемещается к аноду.

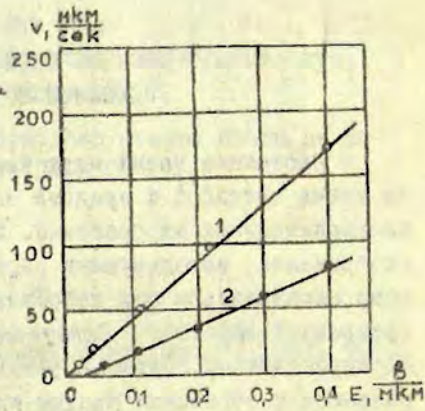
При изменении полярности слой трехокси вольфрама сначала обесцвечивается — окрашенная область как-будто всасывается в новый анод. Почти одновременно начинается окрашивание со стороны нового катода. Процесс можно повторить многократно.

Пока опубликовано мало работ по исследованию электрохромных слоев, в них не дан ответ на вопрос о природе и механизме образования центров окраски в электрохромных ма-

териалах. Также отсутствуют какие-либо данные о кинетике окрашивания, энергетической характеристике или взаимосвязи оптической плотности и тока окрашивания в этих материалах.



Р и с. 1. Вольт-амперные характеристики образцов с разной толщиной (1 и 2) слоя WO_3 .



Р и с. 2. Зависимость скорости перемещения фронта окрашивания от напряженности электрического поля в образцах с разной толщиной (1 и 2) слоя WO_3 .

Тонкие слои большинства окислов переходных металлов, полученные термическим испарением в вакууме, обычно находятся в аморфном состоянии [4 и 5]. Нами исследовались рентгеноаморфные тонкие слои триоксида вольфрама WO_3 , полученные вакуумным напылением порошка WO_3 из лодочки. Такие слои имеют начальную прозрачность 80-90%, а после окрашивания под действием электрического поля - ниже 1%. Они окрашиваются и под действием сильного ультрафиолетового света, т.е. имеют фотохромный эффект. Характер окрашивания сильно зависит от условий получения таких слоев, от их последующей термической обработки и материала электродов.

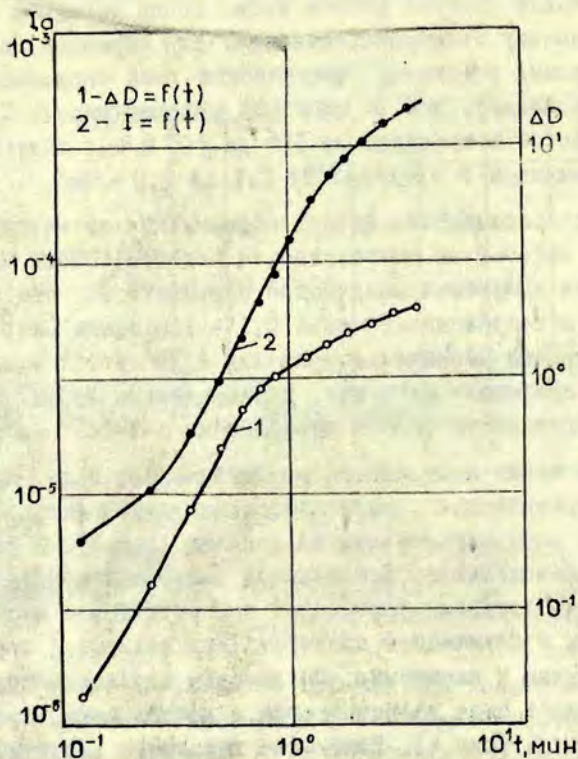
В снятых при постоянном токе вольт-амперных характеристиках этих образцов (рис.1) наблюдается начальный линей-

ный участок, в котором выполняется закон Ома, и нелинейный участок с более быстрым ростом тока. Точка перегиба соответствует началу электроокрашивания. Для образцов, полученных в разных условиях, критические поля окрашивания значительно меньше, чем в образцах, рассмотренных Дебом [1], и меняются в пределах от 10^2 до 10^4 в/см; соответствующие токи меняются в пределах от 0,1 до 1,0 а/см².

Скорость перемещения фронта окрашивания от катода к аноду линейно зависит от напряженности электрического поля (рис.2). Для получения оптической плотности I при толщине слоя l мкм и напряженности поля 0,1 - 1,0 в/мкм скорость перемещения фронта меняется в пределах $2 \cdot 10^1 - 4 \cdot 10^2$ мкм/сек, что на порядок превышает скорости, установленные Дебом. Соответствующие подвижности фронта окрашивания $2 - 4 \cdot 10^{-6}$ см²/в.сек.

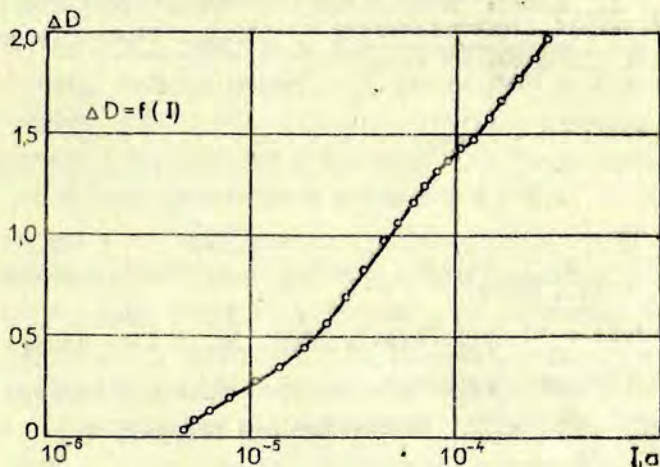
При наложении постоянного электрического поля, которое превышает критическое, наблюдается изменение оптической плотности и тока окрашивания во времени (рис.3). В этих зависимостях появляются две стадии: быстрая и медленная. Переход между стадиями происходит при оптической плотности около I . Ток и оптическая плотность при медленной стадии имеют тенденцию к насыщению. Оптическая плотность при окрашивании тонкого слоя увеличивается с ростом тока, протекающего через слой (рис.4). Изменение характера зависимости оптической плотности и тока окрашивания (рис.4), а также появление быстрой и медленной стадии окрашивания (рис.3), очевидно, связано с изменением механизма окрашивания, т.е. с изменением соотношения между электронными и ионными составляющими процесса окрашивания.

В спектре поглощения неокрашившегося слоя в ультрафиолетовой области при энергии выше 3,5 эв наблюдается край фундаментального поглощения, а поглощение в области 1-2 эв можно связывать с присутствием в слое пентавалентных ионов вольфрама [6, 7]. При окрашивании под действием электрического поля полоса поглощения при 1-2 эв усиливается.



Р и с. 3. Изменение оптической плотности и тока окрашивания во времени.

На основании некоторого сходства электроокрашивания с фото- и катодоокрашиванием, при которых происходит изменение окраски вещества, связанное с перезарядкой ионов переходных металлов, можно предположить, что электрохромный эффект также связан с перезарядкой ионов переходных металлов под действием электрического поля. Об этом свидетельствует то, что окрашивание начинается от катода,



Р и с. 4. Взаимосвязь между оптической плотностью и током окрашивания.

т.е. происходит инжекция электронов, которые захватываются на кислородных вакансиях или на шестивалентных ионах вольфрама. В результате этого происходит перезарядка иона W^{+6} на ион W^{+5} ($W^{+6} + e \rightarrow W^{+5}$), что вызывает наблюдаемое усиление полосы поглощения при 1 - 2 эв. Близкие значения подвижности фронта окрашивания с подвижностью электронов в окислах переходных металлов также указывает на электронный механизм окрашивания.

Выводы

1. Трехокись вольфрама, как все высшие окислы переходных металлов, имеет кислородные вакансии и ионы вольфрама с низкой валентностью, которые образуют систему

центров захвата носителей заряда. При заполнении этих центров электронами образуются центры окраски.

2. Появление двух стадий в кинетических характеристиках окрашивания свидетельствует о присутствии электронной и ионной составляющей процесса.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Deb S.K. - "Appl.Optics". Supplement on Electrophotography. N.-Y., 1969.
2. Raalte J.A. - "J.Appl.Phys.", 1965, 36, p.3365-3369.
3. Deb S.K. - "Proc.Roy.Soc.", A, 1968, 304, p.211-231.
4. Холланд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме. М., 1963. 608 с.
5. Borbe D.F., Herman D.S. - "J.Appl.Phys.", 1970, 41, p. 3116 - 3120.
6. Deb S.K. and Chopoorian J.A. - "J.Appl.Phys.", 1966, 37, p.4818-4825.
7. Deb S.K. - "Bull.Amer.Phys.Soc.", 1967, 12, p. 7.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

| | | |
|-----|--|-----|
| 1. | ЗАКИС Ю.Р. Дефекты в кристаллах и стеклах..... | 3 |
| 2. | ТРУХИН А.Н., ХИМОВ В.П. Фотозлектрические и фотолюминесцентные свойства кварца при возбуждении в области собственного поглощения..... | 22 |
| 3. | СИЛИНЬ А.Р., ПЕНДРИК А.В., ЮДИН Д.М. Новые данные о парамагнитных радикалах в системе SiO_2 | 34 |
| 4. | ТРУХИН А.Н., МЕНДИЗИН А.С., СИЛИНЬ А.Р., ЗАКИС Ю.Р., ХИМОВ В.П. Оптические характеристики примесных центров и электронные процессы в кварце, активированном медью.... | 52 |
| 5. | ПОПОВА М.Н., ЭБЕРГАЙЛЬ В.В. Поляризационные исследования люминесценции легированных медью кварцевых стекол и активированных медью и донами SO_4^{2-} кристаллов KBr ... | 63 |
| 6. | ЛУСИС А.Р. Особенности плотности меднофосфатных стекол при замене кальция медью..... | 73 |
| 7. | ЛУСИС А.Р., ГАБРИУСЕНКО Е.В., ЧИКМАЧ П.И. Магнитная восприимчивость меднофосфатных стекол при замене кальция медью..... | 80 |
| 8. | ЛУСИС А.Р., КЛЯВА Я.Г. Спектры электронного парамагнитного резонанса меднофосфатных стекол при замене кальция медью..... | 88 |
| 9. | МИЛЛЕРЕ И.В., КРАСТИН Г.Л. Взаимодействие $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с SiO_2 при нагревании..... | 104 |
| 10. | МИЛЛЕРЕ И.В., БИЕЛИС И.Я., КРАСТИН Г.Л. Взаимодействие $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с CaCO_3 при нагревании..... | 115 |
| 11. | ВИТИН И.А., КРАСИЛОВ Ю.И., СЕГМАЛИС У.Я., ЦАПКИН В.В., ЭЙДУК Ю.Я. Стеклообразование в системе $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{O}_3$ и физико-химические свойства стекол этой системы..... | 124 |
| 12. | СЕГМАЛИС У.Я., БОЛЫШОЙ Я.Я., ГУДКИНА Н.Н., ЭЙДУК Ю.Я. Стеклообразование в системах $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiC}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{GdO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ и некоторые физико-химические свойства стекол этих систем..... | 138 |

13. СЕДМАЛИС У.Я., СЕТИНА Я.Я., СЕДМАЛЕ Г.П., ЭДУК Ю.Я. Физико-химические свойства и фазовый состав кристаллических образований стекол систем $MeO - P_2O_5 - MeF_2$ 145
14. МАКСИМОВА О.С., ВИТИНЯ И.А., КОРЗУНОВА Л.В. Синтез и химический анализ стекол системы $Li_2O - Nb_2O_5 - SiO_2$ 157
15. МАКСИМОВА О.С., КОРЗУНОВА Л.В. Стекла системы $Na_2O - BaO - Nb_2O_5 - 0,2 SiO_2$ 163
16. ЛУСИС А.Р., КЛЯВИНЬ Я.К., МИКОЛАЙТИС В.А. Электронные свойства тонких слоев трехоксида вольфрама..... 169

Ученые записки, том 203

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Выпуск II

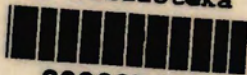
Редактор А.Годкалн
Технический редактор Э.Клейншмидте
Корректор В.Полмане

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига 1974

Подписано к печати 6.05.1974. ЯТ 06003. Зак. № 892.
Ф/б 60x84/16. Бумага №1. Физ.п.л. II, 3. Уч.-и.л. 8,5
Тираж 500 экз. Цена 85 к.

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

LU bibliotēka



200027152



PT-75

203

Цена 85 к.