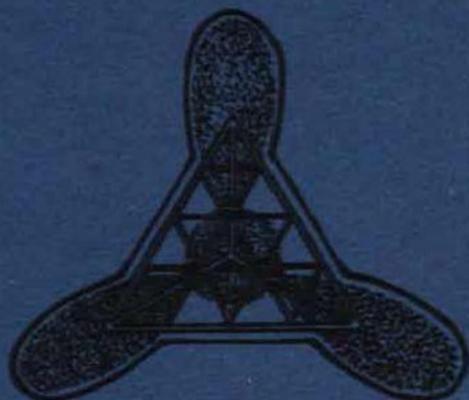


УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ



**ФИЗИКА И ХИМИЯ
СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ
СИСТЕМ**

3

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 231

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Выпуск 3

Латвийский государственный университет
Рига 1975

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Выпуск 3. 1975.

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 в свет второго выпуска этой серии в 1974 году.

Большинство работ посвящено изучению примесных (гидроксил, германий, медь) и собственных дефектов кристаллического и стеклообразного кварца оптическими методами и методом ЭПР. Публикуются данные об электронных спектрах поглощения, спектрах ЭПР и строении вольфрамфосфатных стекол. В некоторых работах сообщается о результатах изучения свойств других типов фосфатных стекол (меднофосфатных, силикофосфатных, борфосфатных и др.). Рассмотрен переход жидкость-твердое тело и некоторые условия, определяющие структуру твердого тела.

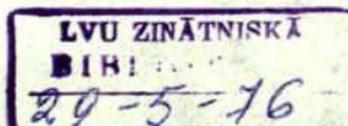
Сборник предназначен для научных работников в области физики и химии твердых тел, аспирантов, инженеров, а также для студентов старших курсов.

Редакционная коллегия:

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

© Латвийский государственный университет, 1975

☉ 20405-85y 136-75
M 812(II)-75



200024682

ФОНОННЫЕ КРЫЛЬЯ ВИБРАЦИОННОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ГИДРОКСИЛА В КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ

При комнатной и низкой (1,2 К) температуре изучена область первой гармоники при $7236 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ ($\alpha_1 = 0,11 \text{ см}^{-1}$) и фононного крыла в спектре поглощения гидроксидов в кварцевых стеклах III типа, содержащих 0,1 вес.% гидроксидов (общее количество других примесей меньше 0,01 вес.%). Положение первой гармоники по отношению к основной гармонике гидроксидов при $3667 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ показывает частоту полностью гармонического осциллятора $\omega_e = 3765 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ и фактор ангармоничности $\chi_e \omega_e = 49 \pm 5 \text{ см}^{-1}$. Сравнением измеренного и теоретически рассчитанного спектра плотности фононных состояний установлено, что гидроксид в кварцевом стекле сильнее всего взаимодействует с вибрациями немостикового кислорода, который одновременно принадлежит как примеси, так и сетке стекла.

Исследования тонкой структуры электронных спектров молекулярных примесных центров в щелочно-галогидных кристаллах дают ценные сведения как о спектре плотности фононных состояний основного вещества, так и о модели примесного центра [1]. В таких исследованиях существенной является степень взаимодействия примеси с колебаниями решетки, повышение которой приводит к большим экспериментальным трудностям [2].

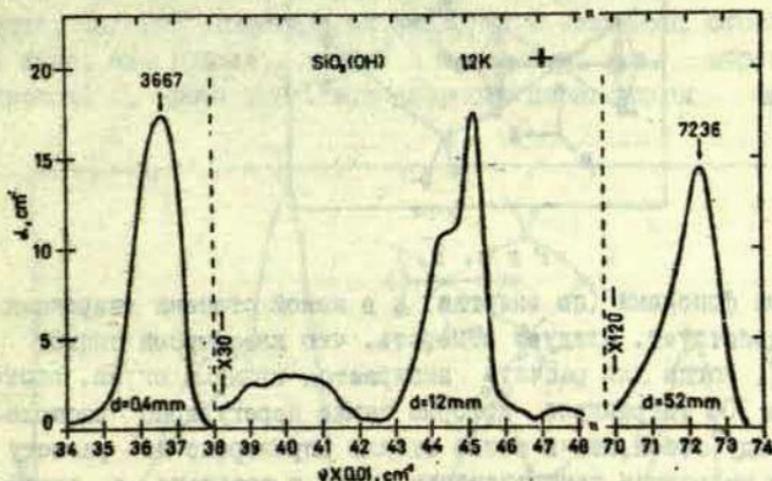
Исследования центров окраски и люминесценции в кварцевых стеклах указывают на сильную пертурбацию электронных переходов в этих центрах, вызванную колебаниями атомов в сетке стекла (см., напр., [3, 4, 5]). Этим объясняется большой стоксовый сдвиг полос люминесценции по отношению к соответствующим полосам возбуждения (или поглощения) и их сравнительно большая полуширина ($\sim 1 \text{ эВ}$). Результаты показывают, что одновалентная медь в кварцевых стеклах образует квазимолекулярный центр, т.е. она связана с немостиковым кисло-

^X Department of Physics, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada.

родом [5,6]. Мы предполагали получить тонкую структуру спектра люминесценции меди понижением температуры, однако до 1,2 К это сделать не удалось. Такой результат может быть объяснен уже отмеченным сильным взаимодействием центра меди с колебаниями атомов в сетке кварцевого стекла. Учитывая вышесказанное, для изучения выбрали кварцевые стекла, легированные гидроксидом, и исследовали фононные крылья колебательных полос поглощения примеси. Сильной связью водорода с кислородом в гидроксиде и маленькой массой водорода обусловлен сравнительно большой энергетический интервал ($\sim 0,4$ эВ) между вибрационными уровнями. Поэтому фононное крыло поглощения основной гармоника в спектре поглощения, которое может быть сдвинуто не больше чем на 0,27 эВ (фундаментальное фононное поглощения кварца имеет коротковолновую границу при $4,5 \mu$, которому соответствуют энергии фононов - 0,27 эВ), не перекрывается поглощением высших гармоник, сдвинутых примерно на 0,4 эВ. Эксперимент был проведен с гидролизными кварцевыми стеклами III типа, содержащими 0,1 вес.% гидроксидов (общее количество прочих примесей не превышало 0,01 вес.%). Такие стекла имеют сильную полосу поглощения O-H-колебаний при $3667 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ с коэффициентом поглощения в максимуме $\alpha = 15 \text{ см}^{-1}$ [7].

Было исследовано поглощение первой гармоника при $7236 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ с коэффициентом поглощения в максимуме $\alpha_1 = 0,11 \text{ см}^{-1}$ и фононные крылья O-H-колебательных полос при комнатных, азотных и гелиевых температурах [8]. На рис. I приведены спектр поглощения основной гармоника с фононным крылом со стороны высоких энергий, а также спектр поглощения первой гармоника при 1,2 К. Для получения легко измеряемых величин оптической плотности каждую область спектра изучали в образцах с различной толщиной: основную гармонику в образце с толщиной 0,4 мм; фононное крыло - 12 мм, первую гармонику - 52 мм. Соответствующую низкую температуру образцов обеспечили помещением их в жидкий азот или откачанный гелий. Откачка сделана с целью понижения температуры гелия ниже 2,17 К, при которой он переходит в сверхтекучее состояние

и испаряется только с поверхности. При таком температурном режиме прекращается появление гелиевых пузырей около образца, поглощающего энергию измерительного света, и удается произвести измерения поглощения образца с высокой точностью.

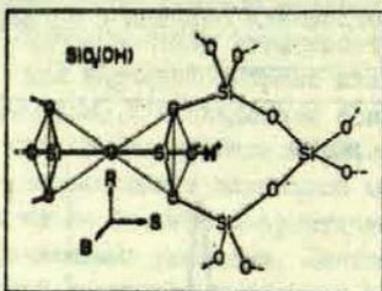


Р и с. 1.

Измерения проводятся через стенку стеклянного кристалла однолучевым способом с последующим накоплением и математической обработкой результатов. Положение первой гармоники поглощения гидроксила дает частоту полностью гармонического осциллятора $\omega_e = 3765 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ и фактор ангармоничности $\chi_e \omega_e = 49 \pm 5 \text{ см}^{-1}$. Последний меньше соответствующего фактора иона OH^- в Квт, где он составляет $85,5 \text{ см}^{-1}$ [9]. Следовательно, гидроксил в кварцевом стекле более изолирован, нежели в щелочно-галогидных кристаллах. Основное взаимодействие его с сеткой стекла осуществляется через немостиновый кислород, который одновременно принадлежит как гидроксилу, так и сетке стекла (см. рис. 2).

Фононное крыло основного колебания гидроксила становится более четким при температуре жидкого гелия и показывает максимумы и изгибы, сдвинутые на 300; 430; 770; 855; 960 и 1100 см^{-1} в сторону высоких энергий от основного колебания

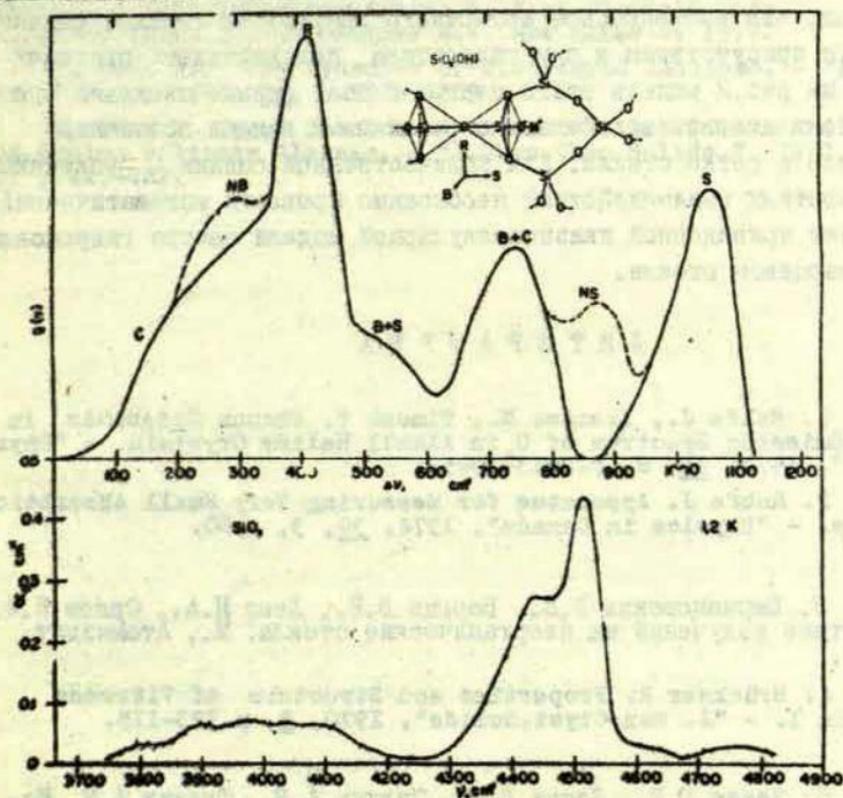
гидроксила (рис.3, нижняя часть). Сравнивая спектр фононного крила с теоретически рассчитанным спектром плотности фононного состояния в кварцевом стекле [10,11], можно объяснить,



Р и с. 2.

с какими фононами (по энергии) и в какой степени гидроксил взаимодействует. Следует отметить, что кластерный подход [10,11], когда для расчета выбирается квазимолекула, состоящая из 100 тетраэдров, которые также нерегулярно расположены между собой, как в сетке стекла (проверено по расчету картины дифракции рентгеновских лучей и сравнено с экспериментом), дает хорошее согласие рассчитанной плотности фононного спектра с экспериментальными результатами комбинационного рассеяния [12]. Кроме того, этот подход позволяет сопоставить максимумы в спектре плотности фононных состояний с определенными движениями атомов в выбранной квазимолекуле или в сетке кварцевого стекла. Для этого в работах [10,11] три независимых компонента движения мостикового кислорода были обозначены следующим образом: а) колебания в плоскости Si-O-Si параллельно направлению Si-Si-вибрации (S); б) колебания в плоскости Si-O-Si перпендикулярно направлению Si-Si-изгибания (B); в) колебания перпендикулярно плоскости Si-O-Si - качания (R). На рис.2 показаны эти компоненты движения мостикового кислорода, а в верхней части спектра на рис.3 обозначено, какими движениями мостикового кислорода или кремния (С) в основном определены максимумы в спектре плотности фононных состояний. Прерывистой линией обозначенные части в спектре (см.рис.3)

определены движениями немостикового кислорода (N — немости-
 ковый кислород). Из сопоставления спектра измеренного фо-
 нонного крыла с рассчитанным спектром плотности фононных
 состояний следует, что гидроксил сильнее всего взаимодействует
 с вибрациями немостикового кислорода (NS). Это можно
 понять, так как немостиковый кислород в кварцевых стеклах
 III типа, как правило, связан с водородом, т.е. образует
 гидроксил и, кроме того, его вибрации параллельны вибра-



Р и с. 3.

циям в гидроксиле, что может привести к взаимодействиям ди-
 польного характера. Следующее, более сильное взаимодействие
 происходит с фононами, определенными изгибаниями мостикового

кислорода (В) и вибрациями кремния (С). Сильное взаимодействие с кремнием тоже можно ожидать из геометрии гидроксильного центра, поскольку ближайший атом сетки стекла, не являющийся составной частью гидроксила, есть атом кремния (см. рис.2). Сильное взаимодействие с изгибаниями мостикового кислорода также объяснимо: редь направление этих движений может быть параллельно вибрациям в гидроксиле, что также приводит к взаимодействию дипольного характера. Взаимодействие гидроксила с другими видами колебаний атомов в сетке кварцевого стекла примерно в 10 раз слабее. Из этого можно сделать вывод, что инфракрасное поглощение кварцевого стекла, связанное с присутствием в нем гидроксила, подтверждает приведенная на рис.2 модель этого центра и дает ценные сведения о степени его взаимодействия с различными видами колебаний атомов в сетке стекла. Для количественной оценки величины конкретных взаимодействий необходимо провести математический расчет приведенной квазимолекулярной модели центра гидроксила в кварцевом стекле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rolfe J., Ikezawa M., Timusk T. Phonon Sidebands in the Emission Spectrum of O_2^- in Alkali Halide Crystals. - "Phys. Rev.", 1973, 7B, 8, p.3913-3925.

2. Robfe J. Apparatus for Measuring Very Small Absorbtion Bands. - "Physics in Canada", 1974, 30, 3, p.60.

3. Бурчановская Г.В., Варгин В.В., Лeko Н.А., Орлов Н.Ф. Действие излучений на неорганические стекла. М., Атомиздат, 1968.

4. Brückner R. Properties and Structure of Vitreous Silica I. - "J. Non-Cryst.Solids", 1970, 5, p.123-175.

5. Закиc Ю.Р., Ланда Л.М., Силинь А.Р., Трухин А.Н. Исследования миграции энергии в кварце. - "Изв.АН СССР. Сер. физ.", 1971, 35, 7, с.1498-1501.

6. Силинь А.Р. Энергетические схемы электронов в кварце. - Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.2. Рига, 1973, с.20-35.

7. Hetherington G., Jack K.H., Ramsey M.W. The High-Temperature Electrolysis of Vitreous Silica. Part I. Oxidation, ultra-violet induced fluorescence and irradiation color. - "Phys.Chem.Glasses", 1965, 6, I, p.6-15.

8. Silin A.R., Timusk T. Phonon Sidebands in the Absorption Spectrum of Hydroxyl Vibrations in Fused Silica. - "Physics in Canada", 1974, 30, 3, p.59.

9. Wedding B., Klein M.V. Infrared Absorption of the Hydroxyl Ion in Alkali Halide Crystals. - "Phys.Rev.", 1969, 177, 3, p.1274-1288.

10. Bell E.J., Dean P. Lokalization of Phonons in Vitreous Silica and Related Glasses. - "Amorphous Materials" - Papers presented to the III International Conference on the Physics of Non-crystalline Solids held at Sheffuld Univ., September 1970, ed. by Douglas R.W. and Elies B. 1972.

11. Bell R.J. The Dynamics of Disordered Lattices. - "Rep. Prog.Phys.", 1972, 35, p.1315-1409.

12. Hass M. Raman Spectra of Vitreous Silica, Germania and Sodium Silicate Glasses. - "J.Phys.Chem.Solids.", 1970, 31, p.415-422.

СВЕРХТОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ, ОБРАБОТАННЫХ ВОДОРОДОМ И ДЕЙТЕРИЕМ

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследованы парамагнитные центры в гамма-облученных кварцевых стеклах, содержащих водород и дейтерий. Установлено, что при наличии в структуре стекла водорода в спектрах ЭПР регистрируются два дублетных сигнала со сверхтонкими расщеплениями между линиями 73,8 и 120 Э. После обработки образцов кварцевых стекол дейтерием в спектрах ЭПР возможно регистрировать два триплета линий с постоянными сверхтонкой структуры 11,4 и 18,5 Э. Расчеты показали, что изменения величин сверхтонкого расщепления при замене водорода на дейтерий пропорциональны отношению ядерных констант протона и дейтерона. Данные доказывают, что появление дублетов линий с расщеплениями 73,8 и 120 Э связано с присутствием вблизи радиационных нарушений протонов гидроксильных групп.

Основным способом повышения радиационно-оптической устойчивости стекол был и остается метод ввода в их состав ионов с активными донорно-акцепторными свойствами. Для этой цели в состав оптических стекол при их изготовлении обычно вводят двуокись церия. Элементом, повышающим радиационно-оптическую устойчивость кварцевых стекол, является водород [1]. Такие кварцевые стекла, которые под действием ионизирующей радиации в видимой части спектра не окрашиваются, получают путем насыщения водородом. При последующем облучении этих стекол атомы водорода взаимодействуют с радиационными нарушениями и подавляют возникающие центры окраски.

Характер вхождения водорода в сферу радиационных центров наиболее прямо устанавливается по спектрам электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Благодаря наличию у ядра атома водорода простого ядерного спина ($I=1/2$) в спектрах ЭПР облученных кварцевых стекол регистрируются дублеты линий. В зависимости от положения водорода в сетке стекла меняется расщепление между линиями в дублетах. Для чистых кварцевых стекол, наплавленных в пламени кислородно-водородной горелки, характерны только два типа водородных парамаг-

нитных центров со сверхтонкими расщеплениями 73,8 и 120 Э [2] (соответственно центры Н (I) и Н (II)). Появление обоих дублетов связывается с локализацией вблизи радиационных центров протонов гидроксильных групп [3]. Чтобы более четко выделить дублетные спектры, обусловленные водородными парамагнитными центрами, были проведены опыты по обработке кварцевых стекол газообразным дейтерием и парами "тяжелой" воды. Магнитный изотоп водорода - дейтерий имеет ядерный спин $I=1$, поэтому при наличии в кварцевом стекле дейтерия спектр ЭПР должен перестроиться: вместо дублетов в нем должны регистрироваться триплеты линий.

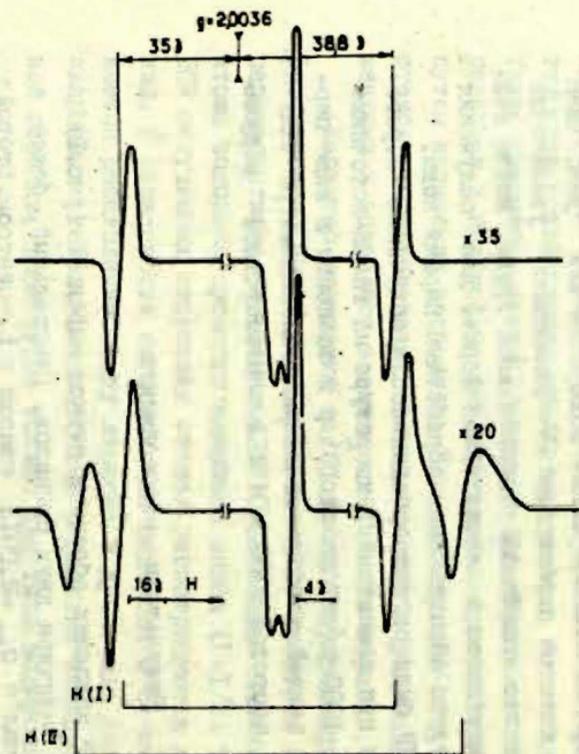
Методика эксперимента

Для получения кварцевых стекол, содержащих водород или дейтерий, был использован метод обработки в автоклавах при высоких температурах и давлениях. Образцы вакуум-компрессионных стекол марки КИ, которые исходно водорода не содержат, обработаны при температуре 400°C . В этом случае после обработки образцов газообразным водородом или дейтерием в инфракрасном спектре поглощения не наблюдали увеличение интенсивности полос колебаний гидроксильных групп. Можно считать, что газ находится в молекулярной форме. Для получения гидроксильных групп образцы были обработаны парами воды.

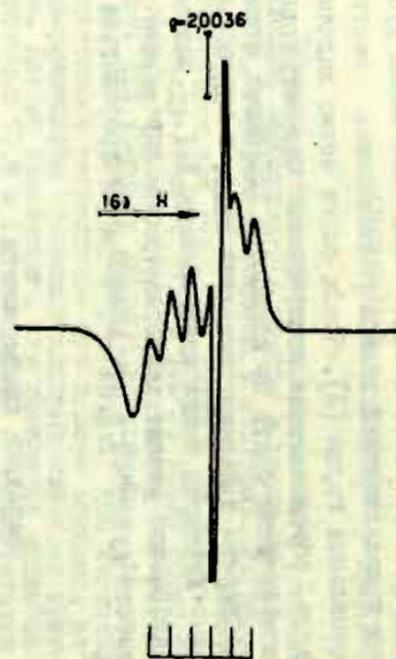
Спектры ЭПР были зарегистрированы после облучения обработанных образцов при комнатной температуре на гамма-источнике Co^{60} мощностью 4000 р/сек дозой 10^7 р и записаны в виде первой производной кривой поглощения на радиоспектрометре IES-3BS-x с рабочей частотой 9300 МГц и высокочастотной модуляцией 100 кГц.

Результаты эксперимента

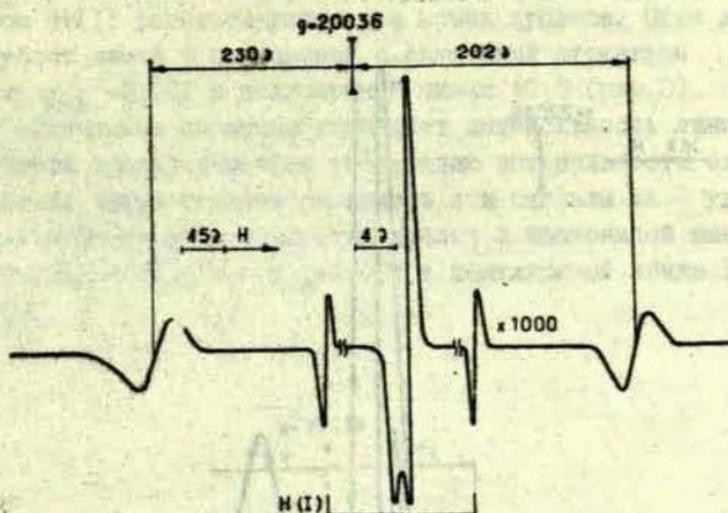
Спектры ЭПР исходных образцов стекол марки КИ (рис. I) характеризуются наличием двух сигналов. Центральный, более интенсивный сигнал с $g_{\text{эф}} = 2,0013$ связан с E_2' -центром. Второй



Р и с. 2. Спектры ЭПР вакуум-компрессионного стекла марки КИ, обработанного H_2 (а) и H_2O (б). Образцы облучены при 300 К дозой 10^7 р.

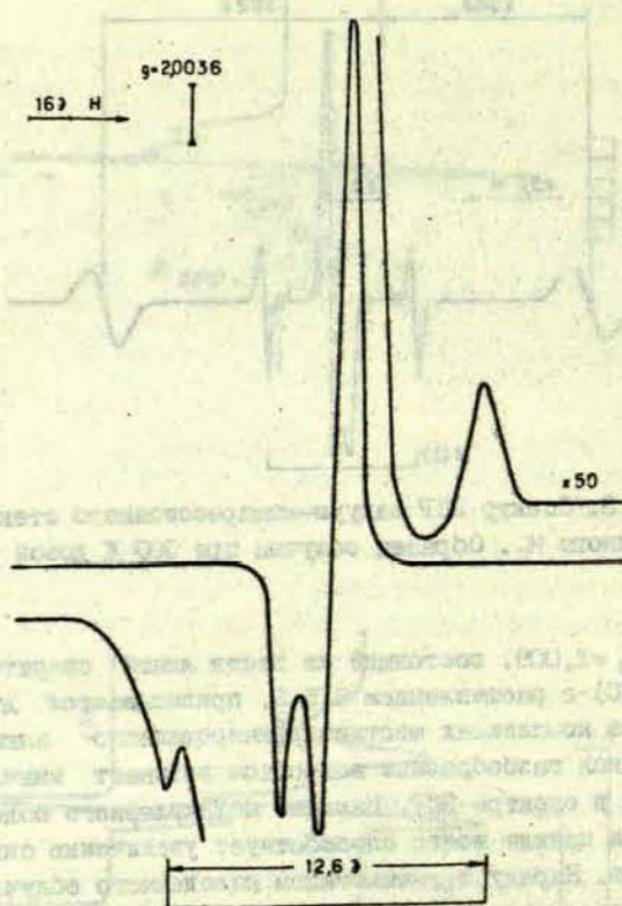


Р и с. 1. Записанный при 77 К спектр ЭПР вакуум-компрессионного стекла марки КИ. Образец облучен при 300 К дозой 10^7 р.



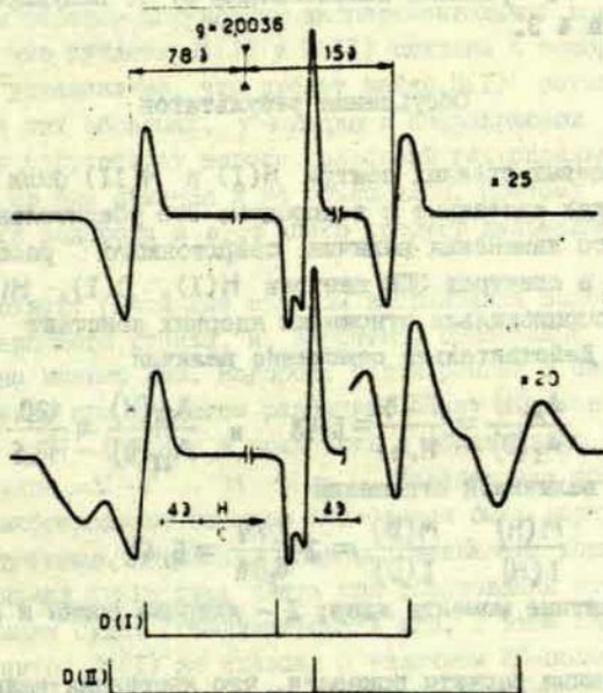
Р и с. 3. Спектр ЭПР вакуум-компрессионного стекла марки КИ, обработанного H_2 . Образец облучен при 300 К дозой 10^8 р.

сигнал с $g_{эф} = 2,009$, состоящий из шести линий сверхтонкой структуры (СТС) с расщеплением 8,5 Э, приписывается днрочному центру на комплексах шестикоординированного алюминия. Обработка стекол газообразным водородом вызывает значительные изменения в спектре ЭПР. Наличие молекулярного водорода в сетке стекла прежде всего способствует увеличению сигнала от E_2' -центров. Наряду с уменьшением наведенного облучением оптического поглощения в видимой части спектра в спектрах ЭПР обработанных водородом образцов почти полностью подавляется алюминиевый сигнал с $g_{эф} = 2,009$. Кроме этого, в спектрах ЭПР таких стекол появляется лишь один водородный дублет с постоянной СТС 73,8 Э, $g_{эф} = 2,002$ и полушириной линии 9 Э (рис.2). Интенсивность линий этого дублета растет пропорционально дозе облучения. Обработка образцов парами воды позволяет регистрировать ИК-полосу в районе 3700 см^{-1} и дублеты линий с расщеплением 73,8 и 120 Э, с $g_{эф} = 2,000$ и полушириной линии 13 Э.



Р и с. 4. Центральная часть спектра ЭПР вакуум-компрессионного стекла марки КИ, облученного при 300 К дозой 10^7 р. Записана при различных коэффициентах усиления. При большом усилении виден дублет с расщеплением 12,6 Э.

После обработки стекол газообразным водородом наряду с центром $H(I)$ регистрируются два новых дублета. Один из них — это дублет линий с постоянной сверхтонкой структуры около 432 Эс $g_{\text{эф}} = 2,001$ и полушириной линии 40 Э (рис.3). Термостиг облученных образцов уменьшает интенсивность линий этого дублета пропорционально уменьшению интенсивности сигнала E_2' -центра; таким образом разделить эти сигналы не удастся. Вторым новым сигналом является дублет с постоянной сверхтонкой структуры $12,6 \text{ Эс}$ $g_{\text{эф}} = 2,001$ и полушириной линии $1,5 \text{ Э}$ (рис.4).



Р и с. 5. Спектры ЭПР вакуум-компрессионных стекол марки КИ, обработанных D_2 (а) и D_2O (б). Образцы облучены при 300 К дозой 10^7 р .

Термостабильность этого дублета такая же, как и у E_2' -центра. Оба отмеченных сигнала наблюдаются лишь в кварцевых стеклах, содержащих газообразный водород.

После обработки стекол газообразным дейтерием в спектрах ЭПР облученных образцов регистрируются только крайние компоненты триплета с общим расщеплением 22,8 Э и полушириной линий 2,7 Э (рис.5). Из-за большой интенсивности сигнала E_2' -центра центральную компоненту триплета разрешить не удалось. На этих образцах не получены также дейтериевые аналоги дублетов с расщеплением 432 и 12,6 Э. Обработка в парах "тяжелой" воды наряду с триплетом с постоянной сверхтонкой структуры 11,4 Э позволяет получить также триплет с расщеплением между крайними компонентами 37 Э. Полуширина линий триплета 4 Э.

Обсуждение результатов

В кварцевых стеклах центры Н(I) и Н(II) были идентифицированы как связанные с водородом. Это убедительно доказано тем, что изменения величин сверхтонкого расщепления, наблюдаемые в спектрах ЭПР центров Н(I), D(I), Н(II), D(II), пропорциональны отношению ядерных констант протона и дейтрона. Действительно отношение величин

$$\frac{A_I(H)}{A_I(D)} = \frac{73,8}{11,4} = 6,48 \quad \text{и} \quad \frac{A_{II}(H)}{A_{II}(D)} = \frac{120}{18,5} = 6,48$$

совпадает с величиной отношения

$$\frac{M(H)}{I(H)} : \frac{M(D)}{I(D)} = 2 \cdot \frac{2,79}{0,86} = 6,48,$$

где M — магнитные моменты ядер; I — ядерные спины и A — параметры СТС.

Проведенные расчеты показали, что изменения величин сверхтонкого расщепления для дейтериевых аналогов центров Н(I) и Н(II) пропорциональны отношению гиромагнитных отношений для протона и дейтрона. Наблюдаемые полуширины линий для этих центров пропорциональны лишь изменению магнитных моментов ядер.

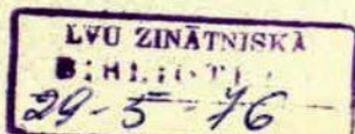
Учитывая ядерные константы протона и дейтрона, следует ожидать, что в случае дейтерия могут появляться линии СТС для аналога дублета 432 Э в районе линий центра Н(II). Присутствие линий СТС центра Н(II) при большом усилении всегда можно обнаружить в обработанных дейтерием образцах, что затрудняет идентификацию дейтериевого аналога дублета 432 Э. Для дублета с постоянной СТС 12,6 Э, по всей видимости, не удастся зарегистрировать в кварцевых стеклах дейтериевого аналога. По расчетам общее расщепление между крайними компонентами для этого центра должно быть около 4 Э. Это меньше, чем общая ширина центрального сигнала E_2' -центра, поэтому выделить такой сигнал трудно.

Таким образом полученные экспериментальные данные подтвердили, что дублеты Н(I) и Н(II) связаны с водородом. При этом было установлено, что дублет линий Н(I) регистрируется даже на тех образцах, у которых в инфракрасном спектре поглощения отсутствует полоса колебаний гидроксильных групп. Этот факт не был отмечен и не объяснялся. Поэтому вопрос о вхождении водорода в этот центр требует дальнейшего изучения.

Существуют различные способы встраивания водорода в сетку кварцевого стекла, и, вероятно, отмеченные отличия обусловлены именно ими. Водород, растворенный в сетке кварцевого стекла под влиянием радиации, может взаимодействовать со связью $\equiv Si-O-Si \equiv$ и приводить к образованию сложного радикала вида $\equiv Si-O \dots H-Si \equiv$. Характерная полоса связи Si-H в инфракрасном спектре поглощения была зарегистрирована в облученных кварцевых стеклах, содержащих водород [4]. Дополнительная водородная связь при образовании этого сложного радикала будет стабилизировать его. В этом случае реализация центра Н(I) не связана с наличием ИК-полосы в районе 3700 см^{-1} ни до, ни после облучения образцов.

В ы в о д ы

Дейтерирование образцов кварцевого стекла приводит к появлению центров D(I) вместо Н(I) и D(II) вместо Н(II). В результате наблюдаются триплеты СТС вместо дублетов и изменения расщеплений СТС строго согласуются с соотношением ядерных констант протона и дейтрона.



ЛИТЕРАТУРА

1. Faile S.P., Roy D.M. Dissolution of Hydrogen in Fused Silica. - "J. Am. Ceram. Soc.", 1971, 54, p.533-534.
2. Weeks R.A., Lell E. Relation Between E'Centers and Hydroxyl Bonds in Silica. - "J. Appl. Phys.", 1965, 35, p.1935-1938.
3. Амосов А.В., Петровский Г.Т., Юдин Д.М. Характер химических связей водорода в стеклообразном кремнеземе. - "Теоретич.-эксперим.химия", 1970, 6, с.271-275.
4. Faile S.P., Roy D.M. Effect of Hydrogen on Colour Center Destruction in Irradiation Resistant Glasses. - "Mat. Res. Bull.", 1970, 5, p.385.

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ СИГНАЛЫ ЭПР В
СТЕКЛООБРАЗНОМ КВАРЦЕ

Методом электронного парамагнитного резонанса исследованы образцы различных промышленных кварцевых стекол, облученных светом водородной лампы с окном из фтористого лития. Установлено, что при облучении ультрафиолетом в кварцевых стеклах в ходе фотореакции образуются стабильные парамагнитные центры. Наряду с центрами, которые наблюдаются в гамма-облученных образцах, в этом случае регистрируются новые центры, связанные с поверхностными микродефектами. Устойчивость образцов к ультрафиолетовому излучению зависит от технологии изготовления кварцевого стекла, а также от наличия в нем примесей.

В последнее время многочисленные исследования посвящены изучению центров, наводимых в кварцевых стеклах ионизирующими излучениями. Установлено [1], что поведение этих материалов при облучении определяется в основном наличием примесей и дефектами, присущими самой кремнекислородной сетке. Центры окраски в кварцевых стеклах образуются не только под действием высокоэнергетических квантов, но возникают уже при облучении мягкими рентгеновскими лучами, энергия которых недостаточна для смещения атомов из своих нормальных положений в решетке [2]. Окрашивание стекол и появление парамагнитных центров наблюдается также после облучения ультрафиолетом или после длительного воздействия солнечной радиации [3,4]. В процессе эксплуатации под воздействием ультрафиолетового излучения уменьшается также светоотдача газоразрядных ртутных ламп, что связано с уменьшением пропускания кварцевых оболочек [5]. Эффект соляризации наиболее сильно проявляется в ультрафиолетовой части спектра. После облучения ультрафиолетовым светом ртутной лампы образцов силикагеля наблюдается образование свободных радикалов [6]. В спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) облученных образцов регистрируется сигнал атомарного водорода.

В настоящей работе сообщается о применении метода ЭПР в исследовании парамагнитных центров, возникающих под действием ультрафиолетового излучения в стеклообразном кремнеземе. Различные промышленные кварцевые стекла были облучены фотонами диапазона 3-10 эВ. Чтобы определить особенности воздействия ультрафиолетового излучения на эти материалы, были сравнены образующиеся центры с центрами, наводимыми жесткой радиацией.

Методика экспериментов

Было исследовано несколько типов кварцевых стекол, различающихся методом наплава и содержанием примесей. Стекла марки КИ и КСШ получены по вакуум-компрессионной технологии из материалов различной чистоты. Содержание алюминия в стеклах марки КИ около $3 \cdot 10^{-3}$ вес.%, в стеклах марки КСШ — примерно на порядок меньше. Образцы стекла марки КВ наплавлены в пламени кислородно-водородной горелки; содержание Al такое же, как и в стеклах марки КИ, однако высоко содержание ОН групп — $3-5 \cdot 10^{-3}$ вес.%.

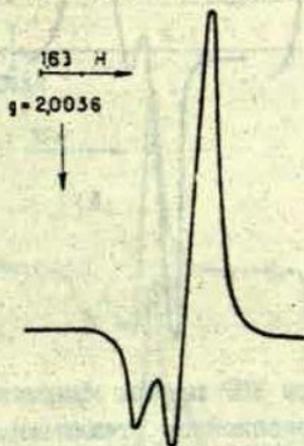
Образцы кварцевых стекол облучены в течение 6 часов нефльтрованным светом проточной водородной лампы с окном из фтористого лития. При напряжении на лампе 650 В разрядный ток был 0,5 А. В процессе облучения давление в камере, куда помещены образцы, было $1 \cdot 10^{-7}$ мм рт.ст. Высоковакуумная откачка производилась турбомолекулярным насосом ТМН-100.

Для выявления специфики взаимодействия ультрафиолетового излучения со стеклом были изготовлены пленки со средней толщиной 50 мк. Их получали путем выдувания в пламени кислородно-водородной горелки шариков диаметром около 300 мм. Перед облучением образцы промывали 5%-ным раствором плавиковой кислоты.

Спектры ЭПР измерены на радиоспектрометре IES-3BS-x с рабочей частотой 9300 МГц и высокочастотной модуляцией 100 кГц. Для сравнения воздействия на кварцевые стекла ультрафиолета и ионизирующей радиации образцы облучены на источнике Co^{60} мощностью 4000 р/сек дозой 10^7 р.

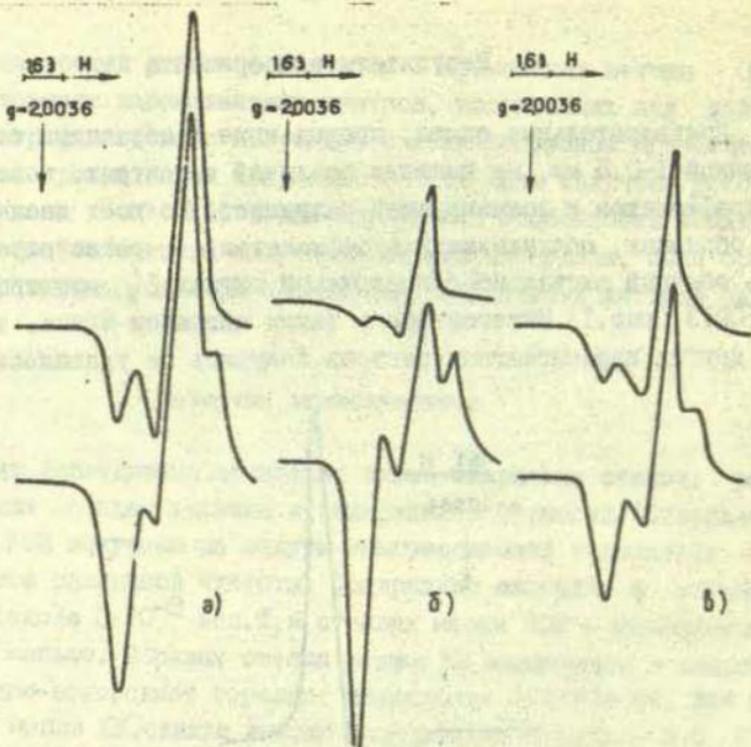
Результаты эксперимента

Предварительные опыты, проведенные с образцами стекол толщиной 1-0,5 мм, не выявили различий в центрах, наводимых ультрафиолетом и ионизирующей радиацией. Во всех исследованных образцах, облученных ультрафиолетом, регистрировался лишь обычный аксиально-симметричный сигнал E'_2 -центра с $g=2,0013$ (рис.1). Интенсивность таких сигналов низка, и никаких других парамагнитных центров получить не удавалось.



Р и с. 1. Спектр ЭПР образца кварцевого стекла марки КИ толщиной 0,5 мм, облученного при 300 К ультрафиолетом в течение 6 часов.

Рассмотрим узкие сигналы ЭПР в районе $g = 2,00$, которые появлялись после облучения ультрафиолетовым излучением (рис.2). На всех образцах наблюдали сложный спектр, который обусловлен наложением линий от двух парамагнитных центров. При изменении уровня микроволновой мощности центры насыщались по-разному, но разделить спектры не удается. В чистом виде спектр ЭПР одного из центров можно получить, если прогреть облученные образцы при температуре 150°C . При этом один из центров оказывается нестабильным и полностью отжигается. В спектре ЭПР выявляется обычный сигнал E'_2 -центра.



Р и с. 2. Спектры ЭПР пленок кварцевых стекол.

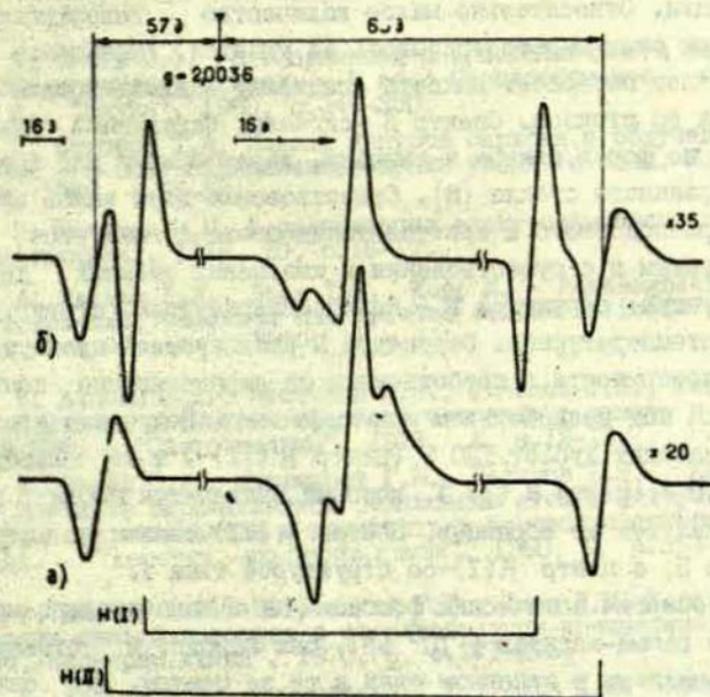
а - вакуум-компрессионное стекло марки КИ; б - вакуум-компрессионное стекло марки КСШ; в - газоплавленное стекло марки КВ.

Нижние - облученных ультрафиолетом при 300 К в течение 6 часов; верхние - тех же образцов после отжига при 150°C в течение 30 мин.

Наряду с описанными выше сигналами в спектре ЭПР образцов, облученных ультрафиолетовым светом, появлялись сигналы и от других парамагнитных центров [7]. На образцах стекла марки КИ регистрировался широкий сигнал с $g = 2,009$, расщепляющийся при температуре жидкого азота на шесть линий сверхтонкой структуры с постоянной $A = 8,5 \text{ Э}$. Вид спектра свидетельствует о взаимодействии неспаренного электрона с ядром ^{27}Al , спин которого равен $5/2$. В образцах стекол марки КВ алюминиевый сигнал не обнаружен, однако появился дублет линий сверхтонкой структуры с расщеплением $A = 120 \text{ Э}$.

$g_{II} = 2,002$ и $g_I = 1,96$ (рис.3). Было установлено [7], что интенсивность этого сигнала коррелирует с содержанием примеси алюминия в стекле.

На всех стеклах, предварительно облученных ультрафиолетовым светом, при 300 К удалось также наблюдать атомарный водород. Дублет линий с $\Delta = 518 \text{ Э}$ и $g = 2,002I$ регистрировался в спектрах ЭПР, если образцы, охлажденные до температуры жидкого азота, облучить светом ртутной лампы. Максимальная интенсивность сигнала наведена после повторного облучения в течение пяти минут.



Р и с. 3. Спектры ЭПР образцов кварцевого стекла марки КВ, облученных при 300 К ультрафиолетом в течение 6 часов (а) и гамма-дозой 10^7 р (б).

После облучения образцов исследуемых стекол гамма-излучением Co^{60} в районе $g = 2,00$ регистрировался лишь сигнал E_2' -центра. Кроме этого, в спектрах ЭПР всех стекол появлялся дублет линий с расщеплением $73,8 \text{ Э}$, а на стеклах марки КВ-также и дублет 120 Э . (рис.3).

Обсуждение результатов

При воздействии ультрафиолетового излучения в ходе фото-реакции в кварцевых стеклах образуются стабильные радикалы. В образцах толщиной 0,5–1 мм наблюдается лишь сигнал, имеющий сличную форму, характерную для случая осевой анизотропии. Точно такой же сигнал наблюдается и в результате других радиационных воздействий. По всей видимости, ультрафиолетовое излучение, поглощаясь в сравнительно толстых образцах, индуцирует центры, реализующиеся в стеклах под действием проникающей радиации. Относительно малое количество поверхностных центров при этом зарегистрировать не удастся. Уменьшение толщины образцов позволяет выявить специфику взаимодействия ультрафиолета со стеклом. Спектр E' -сигнала, наведенный ультрафиолетом, по форме близок к сигналу, характерному для кристаллизированного стекла [8]. Существование двух типов сигналов – кварцеподобного и кристалитоподобного согласуется с предположением и о существовании в кварцевых стеклах двух типов структур: структура I – низкотемпературная, структура II – высокотемпературная. Структура II реализуется преимущественно на поверхности, и свойственные ей парамагнитные центры проявляются под воздействием ультрафиолета. Облучение ультрафиолетом наводит дублет 120 Э (центр H (II)) и не наводит дублет 73,8 Э (центр H (I)), который выявляется после гамма-облучения тех же образцов. Центр H (II) связан со структурой типа II, а центр H (I) – со структурой типа I.

Хотя энергия оптических фотонов (10 эВ) значительно меньше энергии гамма-квантов (10^6 эВ), они наводят в стеклообразном кремнеземе в основном одни и те же центры. Это связано, вероятно, с тем, что преобладают электронные эффекты ионизации и возбуждения, обусловленные взаимодействием излучений с электронными оболочками атомов. Так, например, образование E_2' -центров можно представить благодаря распаду связей $\equiv Si - Si \equiv$, наличие которых обусловлено дефицитом кварцевого стекла по кислороду. Менее вероятно образование парамагнитных центров путем сдвига атомов из своих нормальных положений в решетке.

Выводы

1. При взаимодействия ультрафиолетового излучения водородной лампы с кварцевым стеклом создаются парамагнитные центры, аналогичные тем, которые регистрируются после облучения более высокоэнергетическим гамма-излучением.

2. Центры Н(I) и Н(II) связаны соответственно с высокотемпературной и низкотемпературной формами стеклообразного кремнезема.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов Н.Ф. Роль примесей и кристалличности сетки в окраске кварцевых стекол. - В сб.: Стеклообразное состояние. Л., "Наука", 1960, с.346-350.

2. Сидоров Т.А. Модели центров окраски в облученном кварце. - В сб.: Радиоспектроскопия твердого тела. М., Атомиздат, 1967, с.55-58.

3. Шетинин Н.М. О соляризации электролампового стекла. - "Светотехника", 1969, 10, с.16-17.

4. Maskey I.H., Boss I.W., Kopp M. - Paramagnetic center in irradiated, oxidised and reduced sodium silicate glasses. - "Phys.Chem.Glasses", 1970, II, p.205.

5. Акимов В.В., Нестеров И.И., Филонов Ф.Н., Шетинин Н.М. Причины потемнения кварцевого стекла в лампах типа ДРЛ и ПРК. - "Светотехника", 1973, 4, с.12-13.

6. Сурип С.А., Жидомиров Г.М., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Изучение парамагнитной релаксации атомов водорода на поверхности силикагеля в присутствии адсорбированного кислорода. - "Теоретич.-эксперим.химия", 1960, 6, с.353-360.

7. Амосов А.В., Петровский Г.Т., Едип Д.М. Характер химических связей водорода в стеклообразном кремнеземе. - "Теоретич.-эксперим.химия", 1970, 6, с.271-275.

8. Амосов А.В., Петровский Г.Т., Едип Д.М. Парамагнитные центры захвата в кварцевых стеклах. - В сб.: Стеклообразное состояние. Л., "Наука", 1971, с.209-213.

РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА
С ПРИМЕСЬЮ ГЕРМАНИЯ

Исследовано влияние примеси германия на электронные свойства α -кварца. Показано, что введение Ge в α -кварц вызывает появление новой полосы люминесценции при 2,3 эВ. Термостимулированная люминесценция рентгенизированного при температуре 80 К α -SiO₂-Ge подтверждает участие Ge в создании ряда локализованных электронных состояний в этом материале. В α -SiO₂-Ge, Al после рентгенизации при низких температурах наблюдается сильное послесвечение, обусловленное туннельными переходами.

Новейшие исследования в области физики твердого тела убедительно показывают, что изоэлектронные примеси существенно изменяют свойства материалов. Они создают эффективные центры люминесценции, сами являются центрами захвата электронов и дырок, влияют на радиационные процессы и кинетические явления (см., напр., [1,2]).

Изучение обусловленной изоэлектронными примесями люминесценции в материалах с широкой запрещенной зоной, в частности в кварце, представляет несомненный интерес с точки зрения создания твердотельных источников излучения в вакуумной ультрафиолетовой области спектра. Реальность такого предположения основывается на результатах работы Рансимена [3], получившего излучение в области 7,3 эВ при возбуждении рентгеновскими лучами кристаллов другого широкозонного материала - Al₂O₃.

Наиболее распространенной изоэлектронной примесью в кварце является германий, однако его влияние на рекомбинационную люминесценцию кварца изучено весьма слабо. Имеется, насколько нам известно, лишь одна работа по спектрам люминесценции SiO₂-Ge [4]; полученные разными авторами кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ) не позволяют однозначно связать какие-либо максимумы ТСЛ с присутствием примеси германия [5,6].

Поэтому нами была поставлена задача: 1) изучить люминесценцию кристаллов $\text{SiO}_2\text{-Ge}$ в более широкой спектральной области, вплоть до края собственного поглощения кварца; 2) определить, какие максимумы ТСЛ обусловлены присутствием примеси Ge в кристаллах кварца.

В процессе изучения ТСЛ было обнаружено, что в кристаллах, содержащих одновременно Ge и Al, после рентгенизации при низких температурах наблюдается эффективная туннельная люминесценция. Для получения информации о природе образующих туннельные пары центров, были измерены температурные зависимости эффективности аккумуляции туннельной люминесценции (ЭАТЛ).

Объекты и методика эксперимента

Исследовали образцы кристаллического кварца: неактивированные и с примесью германия, выращенные методом гидротермального синтеза.^X Концентрация Ge в разных образцах достигала 1 вес.%. Полуколичественный спектральный анализ показал присутствие во всех образцах алюминия, натрия, калия и слабых следов лития. Изучали также природный розовый кварц, содержащий титан около 10^{-2} вес.%. Образцы были размером $7 \times 7 \times 0,5 \text{ мм}^3$.

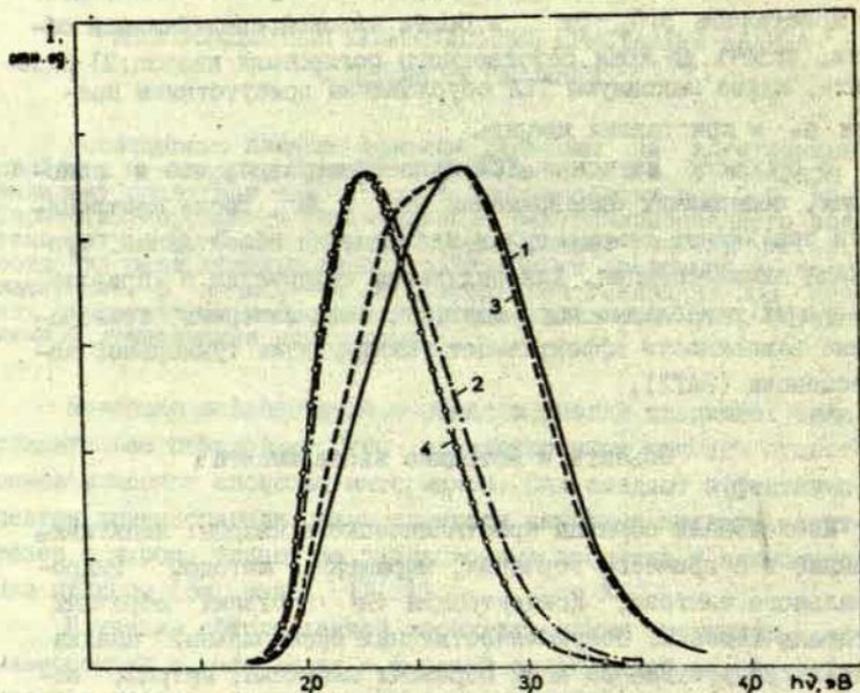
ТСЛ измеряли в интервале температур от 80 до 415 К при скорости нагрева образца 0,1 К/сек. Измерения ТСЛ и ЭАТЛ проводили по методике, описанной в работе [7].

Спектры рентгенолюминесценции снимали при помощи монохроматора СПМ-1 с кварцевой призмой и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-39. Полученные спектры исправляли на чувствительность фотоэлектронного умножителя и дисперсию монохроматора.

Результаты и их обсуждение

Спектры люминесценции. В спектрах рентгенолюминесценции преднамеренно неактивированных кристаллов кварца в области от 2 до 6 эВ доминирует полоса излучения с миниму-

^X Авторы благодарят В.С.Балицкого, М.И.Самофловича, В.Е.Лазина и Л.И.Цинцова за предоставление образцов.



Р и с. I. Спектры рентгенолюминесценции кристаллов кварца при 80 К.

1 - неактивированный кристаллический кварц; 2 - кристаллический кварц с примесью германия порядка 1 вес. % (уменьшено 2,2 раза); 3 - кристаллический кварц с меньшей концентрацией примеси германия (уменьшено 1,2 раза); 4 - кристаллический GeO_2 (уменьшено 7,3 раза).

мом около 2,7 эВ (рис. I, кривая 1). По мнению авторов работ [8,9], она обусловлена рекомбинацией электронов и дырок через кислородные вакансии. В кристаллах с концентрацией Ge порядка 1 вес. % основная полоса излучения расположена в области 2,3 эВ (рис. I, кривая 2). При меньших концентрациях германия наблюдается полоса излучения и при 2,7 эВ и при 2,3 эВ (рис. I, кривая 3). На основе сходства спектральных и термических характеристик полос люминесценции при 2,3 и 2,7 эВ мы склонны считать, что полоса при 2,3 эВ обусловлена наличием центров, представляющих собой кислородную вакансию рядом с

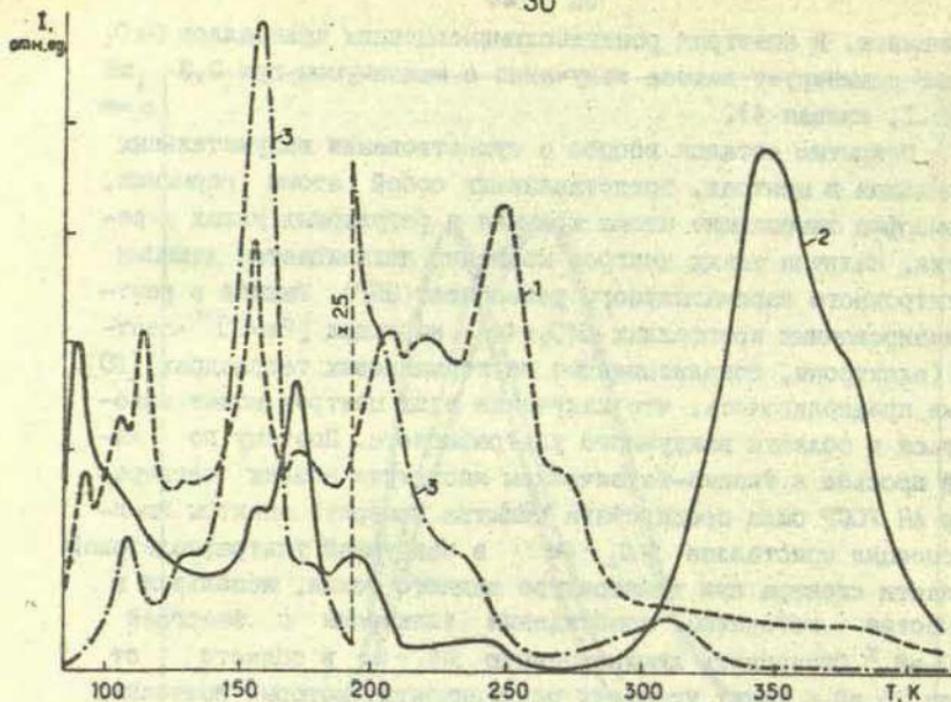
германием. В спектрах рентгенолюминесценции кристаллов GeO_2 также доминирует полоса излучения с максимумом при 2,3 эВ (рис. I, кривая 4).

Открытым остался вопрос о существовании излучательных переходов в центрах, представляющих собой атомы германия, изоморфно замещающие атомы кремния в регулярных узлах решетки. Наличие таких центров косвенно доказывается данными электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Маккей в рентгенизированных кристаллах $\text{SiO}_2\text{-Ge}$ наблюдал $[\text{Ge e}^-]^{-1}$ -центры (электроны, локализованные на германиевых тетраэдрах) [10]. Нами предполагалось, что излучение этих центров может находиться в области вакуумного ультрафиолета. Поэтому по нашей просьбе в Физико-техническом институте низких температур АН УССР была предпринята попытка измерять спектры люминесценции кристаллов $\text{SiO}_2\text{-Ge}$ в вакуумной ультрафиолетовой области спектра при температуре жидкого гелия, используя в качестве источника возбуждения электроны с энергией 500 эВ.^X Обнаружить люминесценцию $\text{SiO}_2\text{-Ge}$ в области от 6 до 25 эВ в таких условиях эксперимента, которые позволяют уверенно изучать люминесценцию твердых благородных газов [11], не удалось; можно лишь утверждать, что ее эффективность по крайней мере на 3 порядка величины меньше, чем у благородных газов при одинаковых условиях возбуждения.

Отсутствие (или низкая эффективность) люминесценции в вакуумной ультрафиолетовой области спектра может быть обусловлено как причинами принципиального характера — отсутствием локальных уровней, запрещенные или маловероятные переходы, так и сильной конкуренцией других излучательных и безызлучательных каналов рекомбинации. Сделать выбор между этими причинами пока невозможно ввиду отсутствия данных о зонной структуре SiO_2 и электронной структуре примесных центров германия.

Термостимулированная люминесценция. ТСЛ является весьма чувствительным методом обнаружения локализованных электронных состояний, поэтому нами были измерены интегральные

^X Авторы благодарят заведующего лабораторией И.Я.Фуголь, а также младших научных сотрудников Ю.Б.Полторацкого, Е.В.Савченко и А.Г.Белова за проведение эксперимента.



Р и с. 2. Кривые термолюминесценции кристаллического кварца, возбужденного рентгеновскими лучами при 80 К.

1 - неактивированный (увеличено 10 раз); 2 - с примесью германия порядка 1 вес.%; 3 - природный с примесью титана (уменьшено 30 раз).

кривые ТСЛ кристаллов SiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-Ge}$ с целью установления связи определенных максимумов ТСЛ с присутствием германия в кристаллах.

Интенсивность ТСЛ кристаллов $\text{SiO}_2\text{-Ge}$ возбужденных рентгеновскими лучами при 80 К (рис.2, кривая 2) значительно больше, чем неактивированного SiO_2 (рис.2, кривая 1). Первый сильный пик ТСЛ $\text{SiO}_2\text{-Ge}$ наблюдается при 89 К (у некоторых образцов он более чем два раза интенсивнее остальных пиков). Такое явление обусловлено освобождением носителей заряда со сравнительно мелких уровней захвата, образованных, по-видимому, атомами германия, изоморфно замещающими атомы кремния в регулярных узлах решетки. По данным ЭПР центры Ge (без компенсаторов заряда) освобождают захваченные электроны при температурах выше комнатной [10,12]. Возможно, что максимум ТСЛ при 89 К

обусловлен освобождением дырок с германиевых центров, так как из общих соображений по образованию центров захвата изоэлектронными примесями следует, что германий, замещающий кремний, должен дать уровень захвата для дырки [2]. Соответствующие дырочные центры, насколько нам известно, не изучены.

В образцах с более слабым максимумом ТСЛ при 89 К отчетливо проявляется максимум ТСЛ при 105 К. Максимум ТСЛ при 156 К проявляется также в "неактивированном" SiO_2 . Это, по-видимому, обусловлено центрами захвата титана, присутствие которых установлено спектральным анализом во всех исследованных нами образцах. Кривая 3 на рис. 2 показывает, что ТСЛ природного SiO_2 -Ti в этой области температур исключительно сильная (примерно 30 раз сильнее свечения SiO_2 -Ge). Связь этого максимума ТСЛ с титаном подтверждается также данными Медлина [13]. Модель Ti-центров [14] аналогична модели Ge-центров [10]-Ti замещает Si в кремнекислородном тетраэдре и при облучении ионизирующим излучением происходит захват электрона в тетраэдре TiO_4 . Пик ТСЛ около 160 К, по-видимому, обусловлен освобождением электрона с этого центра.

Пик ТСЛ при 171 К сильно выделяется у всех исследованных образцов SiO_2 -Ge. Пик при 194 К также, возможно, связан с присутствием германия, однако он значительно слабее пика при 171 К. Максимумы ТСЛ при температурах 170-190 К наблюдались в SiO_2 -Ge также другими авторами [5,6].

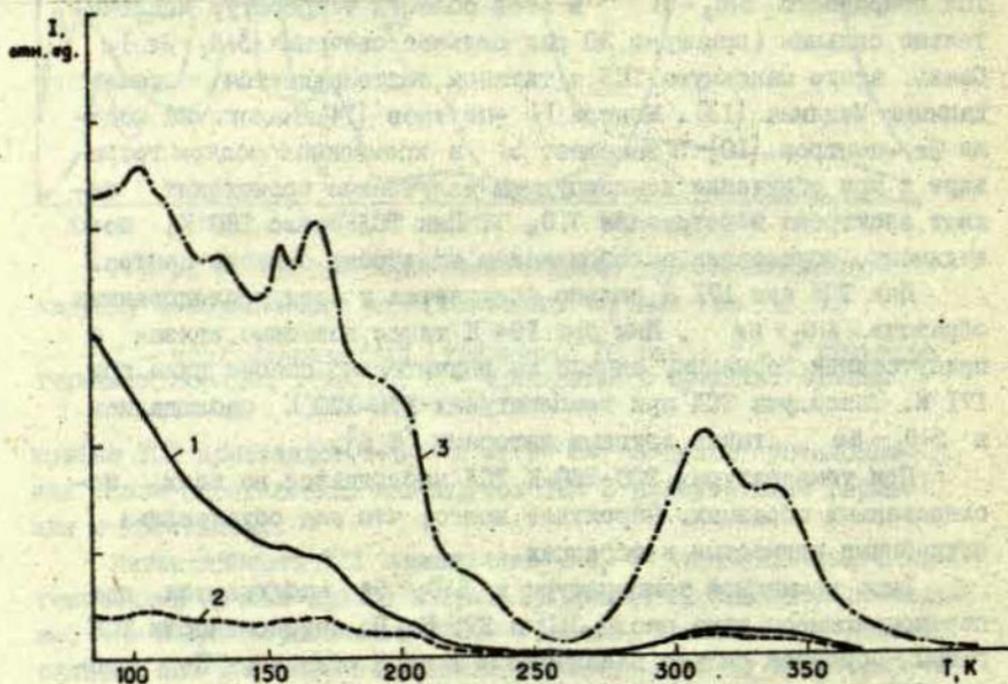
При температурах 220-250 К ТСЛ наблюдается во всех исследованных образцах. Вероятнее всего, что она обусловлена случайными примесями в образцах.

Выше комнатной температуры в SiO_2 -Ge наблюдаются два перекрывающиеся пика около 350 и 375 К. По интенсивности ТСЛ разных образцов сильно различается в этой области. По данным ЭПР в этом температурном интервале освобождаются захваченные при облучении электроны с атомов германия, изоморфно замещающих атомы кремния. Два пика ТСЛ, по-видимому, соответствуют двум типам некомпенсированных Ge-центров, которые наблюдались Маккеем [10].

Преднамеренно неактивированный кристалл SiO_2 , очевидно, содержал следы германия и титана. На это указывает появление слабых максимумов на кривой ТСЛ неактивированного SiO_2 ,

соответствующих сильным пикам ТСЛ $\text{SiO}_2\text{-Ge}$ и $\text{SiO}_2\text{-Ti}$.

Туннельная люминесценция кристаллов $\text{SiO}_2\text{-Ge,Al}$. При изучении ТСЛ кристалла $\text{SiO}_2\text{-Ge,Al}$, содержащего натрий в качестве компенсатора заряда, было обнаружено сильное послесвечение, практически не зависящее от температуры. Приведенная на рис. 3 кривая 1 снята через 5 минут после окончания рентгенизации кристалла при 80 К; кривая 2 получена при идентичных условиях возбуждения и продолжительности темновой паузы 1 час. Как показывают кривые 1 и 2 на рис. 3, во время темновой паузы интенсивность ТСЛ уменьшается, что может быть обусловлено туннельными процессами. Для подтверждения этого

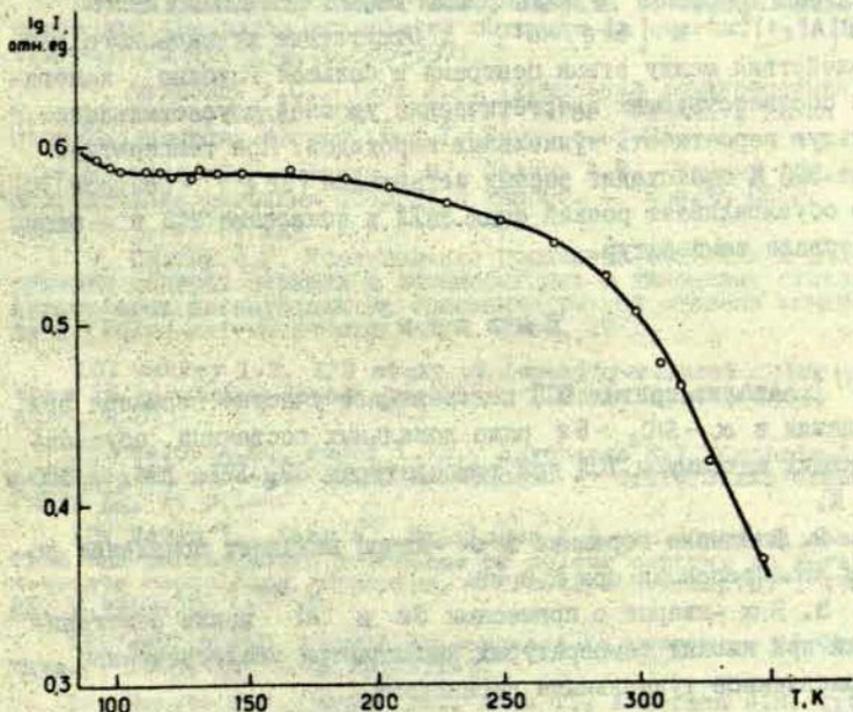


Р и с. 3. Кривые термолюминесценции кристаллического $\text{SiO}_2\text{-Ge,Al}$, возбужденного рентгеновскими лучами при 80 К.

1 - через 5 минут после окончания рентгенизации; 2 - через 1 час после окончания рентгенизации; 3 - то же, что кривая 2, увеличенное 10 раз.

предположения была измерена зависимость ЭАТЛ от температуры (рис.4). При разных температурах возбуждения образца (от 90 до примерно 200 К) измеренная при 80 К интенсивность послесвечения меняется незначительно, следовательно, в этом интервале температур возбуждения послесвечение имеет туннельный характер. При температуре выше 200 К ЭАТЛ, подобно интенсивности ТСЛ, падает. Предполагается, что это обусловлено началом ионных процессов.

Макеем [10], с помощью метода ЭПР было установлено, что до облучения $\text{SiO}_2\text{-Ge, Al}$ содержит в основном два типа электрически нейтральных дефектов несобственного характера - атомы Ge, изоморфно замещающие Si, а также алюминиво-щелочные центры - атомы Al в тетраэдрах с расположением



Р и с. 4. Зависимость эффективности аккумуляции туннельной люминесценции кристаллического $\text{SiO}_2\text{-Ge, Al}$ от температуры.

ными рядом в структурных каналах ионами щелочного металла. При облучении кварца рентгеновскими лучами при температуре жидкого азота ионы щелочного металла (в нашем случае натрия) неподвижны и остаются около дырок, захваченных в процессе облучения на алюминиевых тетраэдрах, а в Ge-центрах происходит захват электронов. Только при температуре выше 200 К термическая энергия становится достаточной для миграции ионов щелочных металлов от еще не распавшихся Al-центров к Ge-центрам [15]. Тем самым возобновляется электрическая нейтральность центров обоих типов и происходит их стабилизация.

Можно полагать, что уменьшение интенсивности туннельной люминесценции при температуре выше 200 К обусловлено распадом пар $\{[Al e^+ / Na^+]^{+1} - [Ge e^-]^{-1}\}$ в результате диффузии ионов щелочных металлов и образования пары нейтральных центров $[Al e^+]^0$ и $[Ge e^- / Na^+]^0$. Отсутствие кулоновского взаимодействия между этими центрами и большая глубина залегания соответствующих энергетических уровней обуславливают меньшую вероятность туннельных переходов. При температуре выше 300 К происходит распад оставшихся $[Ge e^-]^{-1}$ -центров [10], что обуславливает резкий спад ЭАТЛ и появление ТСЛ в этом интервале температур.

В ы в о д ы

1. Анализ кривых ТСЛ подтверждает участие германия при создании в α -SiO₂-Ge ряда локальных состояний, обуславливающих максимумы ТСЛ при температурах 89, 171, 194, 350 и 375 К.

2. Введение германия в α -кварц вызывает появление полосы люминесценции при 2,3 эВ.

3. В α -кварце с примесями Ge и Al после рентгенизации при низких температурах наблюдается послесвечение, обусловленное туннельными переходами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dean P.J. Isoelectronic traps in semiconductors (experimental). - "J.Luminesc.", 1973, 2, p.51-78.
2. Baldareschi A. Theory of isoelectronic traps. - "J. Luminesc.", 1973, 2, p.79-91.
3. Runciman W.A. Sapphire luminescence under x-ray excitation. - "Solid State Commun.", 1968, 6, p.537-539.
4. Бажодис А.Ю., Валбис А.Я. Люминесценция кристаллического кварца с примесью германия. - Уч.зап.ЛГУ, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.1. Рига, с.55-63.
5. Schlesinger M. Optical studies of electron and hole trapping levels in quartz. - "J.Phys.Chem.Solids", 1965, 26, p.1761-1766.
6. Halperin A., Braner A.A., Shapira I. Thermoluminescence and thermally stimulated currents in quartz. - "J.Luminesc.", 1970, 1-2, p.385-397.
7. Мендзия А.С., Тале И.А. Туннельная люминесценция в кварцевых стеклах. - Уч.зап.ЛГУ, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.1. Рига, с.64-75.
8. Закис Ю.Р., Ланда Л.М., Силинь А.Р., Трухин А.Н. Исследования миграции энергии в кварце. - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1971, 35, 7, с.1498-1501.
9. 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.
10. Mackey I.H. EPR study of impurity-related color centers in germanium-doped quartz. - "J.Chem.Phys.", 1963, 39, I, p.74-83.
11. Belov A.G., Fugol I.Ya., Savchenko E.V. Cathodo-luminescence of rare-gas Solid Solutions. - "Solid State Commun.", 1973, 12, I, p.1-4.
12. Haven Y., Kats A., Wieringen I.S.van. Optical absorption and paramagnetic resonance of colour centres in x-rayed α -quartz containing germanium. - "Philips Res.Repts.", 1966, 21, p.446-476.
13. Medlin W.L. Thermoluminescence in quartz. - "J.Chem. Phys.", 1963, 38, 5, p.1132-1143.
14. Wright P.M., Weil I.A., Buch T., Anderson J.H. Titanium colour centres in rose quartz. - "Nature", 1963, 197, p.246-248.
15. Halperin A., Ralph I.E. Optical Studies of anisotropic color centers in Germanium-doped quartz. - "J.Chem.Phys.", 1963, 39, p.63-73.

ПРИРОДА ПОЛОСЫ ЛУМИНЕСЦЕНЦИИ ОКОЛО 2,7 эВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И СТЕКЛООБРАЗНОМ КВАРЦЕ

Экспериментально установлена связь между полосой люминесценции около 2,7 эВ и кислородными вакансиями в стеклообразном и кристаллическом кварце. По спектру фотопроводимости и времени затухания определен внутрицентровой характер фотолюминесценции около 2,7 эВ после возбуждения в полосе при 6,2 эВ.

В в е д е н и е

Полоса с максимумом около 2,7 эВ в спектрах рентгенолюминесценции и фотолюминесценции стеклообразного и кристаллического кварца при низкой температуре впервые обнаружена авторами работ [1,2]. Эта полоса присутствует также и в спектрах катодолюминесценции кварца [3,5,6]. Изучены ее оптические характеристики [1,2,3].

Максимум полосы люминесценции находится при 2,6 эВ в кристаллическом кварце и при 2,7 эВ в стеклообразном кварце. Полуширина этих полос и термическое тушение люминесценции в кристаллическом и стеклообразном кварце совпадают [1,3].

Полоса около 2,7 эВ наблюдается в спектре люминесценции любого образца кварца, независимо от его чистоты. На основе этого можно полагать, что природа такой полосы обусловлена собственными дефектами.

При исследовании катодолюминесценции пленок SiO_2 на кремниевой основе [6] обнаружено, что центры люминесценции полосы при 2,7 эВ находятся преимущественно около границы Si-SiO_2 . Это указывает на связь центров люминесценции с искажениями стехиометрии кварца.

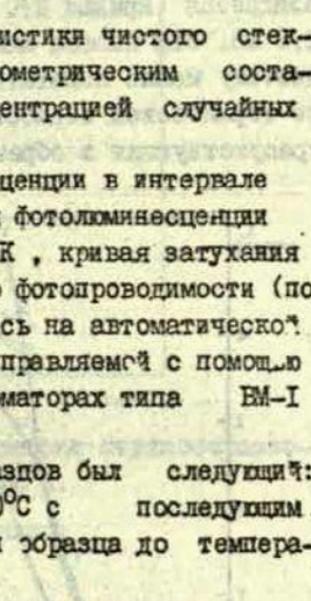
Предполагается [3], что при возбуждении рентгеновским излучением полоса люминесценции в районе 2,7 эВ возникает, когда дырка рекомбинирует с электроном, захваченным кислородной вакансией, т.е. F^+ -центром. Такая интерпретация под-

тверждается равенством спада интенсивностей катодолуминесценции в полосе около 2,7 эВ и оптического поглощения E' -центров в полосе при 5,7 эВ [5].

В работе [4] указана возможность возбуждения данной полосы люминесценции ультрафиолетовым светом. Спектр возбуждения имеет полосу с максимумом при 6,2 эВ.

Целью нашей работы являлось поиск прямой связи между полосой люминесценции около 2,7 эВ и кислородными вакансиями в кварце, а также определение механизма фотолуминесценции при возбуждении в полосе при 6,2 эВ.

Методика эксперимента

Были изучены оптические характеристики чистого стеклообразного кварца с различным стехиометрическим составом^X и кристаллического кварца с концентрацией случайных примесей не более 10^{-3} мол.%.


Измерены спектры рентгенолюминесценции в интервале температур от 5 К^{XX} до 300 К, спектры фотолуминесценции при 77 К, спектры поглощения при 300 К, кривая затухания фотолуминесценции^{XXX} при 77 К, спектр фотопроводимости (по методике [7]). Спектры регистрировались на автоматической установке для оптических измерений, управляемой с помощью ЭВМ "Днепр-1", и на вакуумных монохроматорах типа БМ-1 и БМР-2.

Режим термической обработки образцов был следующий: нагревание в вакууме до 1000°C и 1500°C с последующим быстрым охлаждением. Время охлаждения образца до температуры 600°C примерно 10 сек.

Результаты

Влияние дефицита кислорода на интенсивность люминесценции. На рис. I изображены спектры рентгенолюминесценции

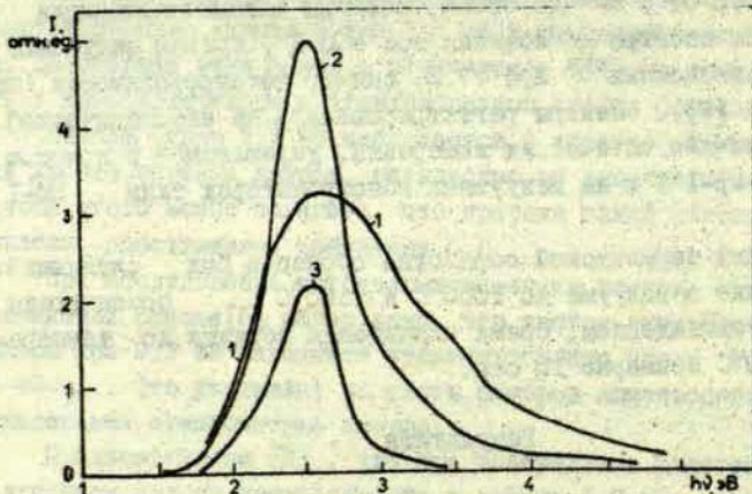
^X Авторы статьи выражают благодарность А.Г. Боганову за предоставление образцов.

^{XX} Приносим благодарность Р.А. Кинку за предоставление установки с температурами жидкого гелия и за оказание помощи при измерениях.

^{XXX} Благодарим Л. Итенберга за предоставление установки и за оказание помощи при измерениях.

стеклообразного кварца. Образцы 1 и 2 изготовлены в одинаковых условиях из одного и того же сырья, но они различаются дефицитом кислорода примерно в 4 раза. Полоса люминесценции с максимумом около 2,7 эВ интенсивнее в образце с более высоким дефицитом кислорода. Уменьшение концентрации случайных примесей в 5-10 раз мало влияет на интенсивность этой полосы люминесценции (см. данные к рис.1).

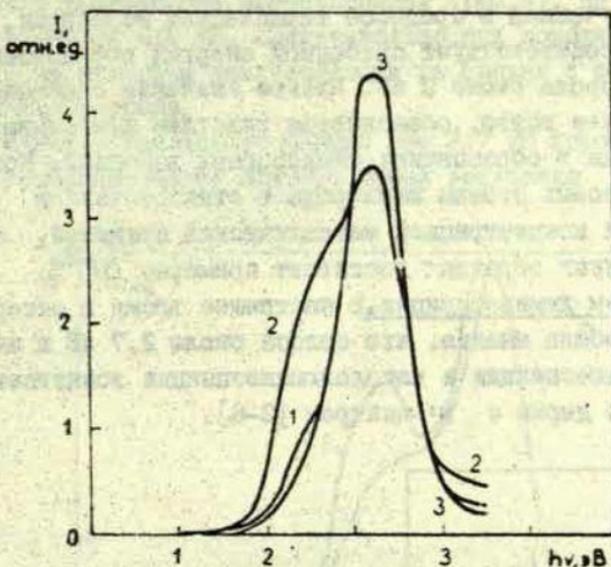
Влияние термической обработки образца на полосу люминесценции при 2,7 эВ. Спектры рентгенолюминесценции стеклообразного кварца до и после термической обработки приведены на рис.2. После обработки при температурах до 1200°C изменения интенсивности полосы люминесценции около 2,7 эВ не наблюдается (кривая 2). Возрастает интенсивность полосы при 2,3 эВ. Эта полоса люминесценции обусловлена примесями [8,9] поэтому можно полагать, что увеличение ее интенсивности после термической обработки объясняется активацией примесей, присутствующих в образце.



Р и с. 1. Спектры рентгенолюминесценции стеклообразного кварца при 80 К.

Образец	1	2	3
Дефицит кислорода	$5 \cdot 10^{-3}\%$	$2 \cdot 10^{-2}\%$	$5 \cdot 10^{-3}\%$
Концентрация случайных примесей	$10^{-3}\%$	$10^{-3}\%$	$5 \cdot 10^{-4}\%$

После обработки при температуре 1500°C наблюдается увеличение интенсивности полосы люминесценции около $2,7$ эВ примерно $1,3$ раза. Объясняется это увеличением концентрации кислородных вакансий в образце.



Р и с. 2. Спектры рентгенолюминесценции стеклообразного кварца при 300 K .

- 1 - термически необработанный образец;
 2 - обработанный при 1200°C ;
 3 - обработанный при 1500°C .

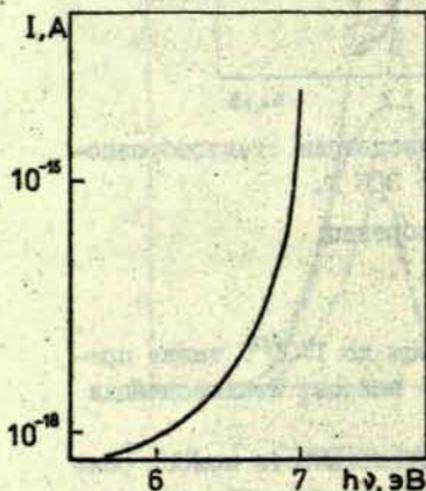
Прогрев образца природного кварца до 1500°C также привел к возрастанию интенсивности этой полосы люминесценции в $1,13$ раза.

Предполагается, что усиление интенсивности полосы рентгенолюминесценции около $2,7$ эВ после термической обработки обуславливается увеличением концентрации кислородных вакансий в образце. Сравнение интенсивности этой полосы до и после термической обработки образца при 1500°C (рис.2) показывает, что изменение концентрации кислородных вакан-

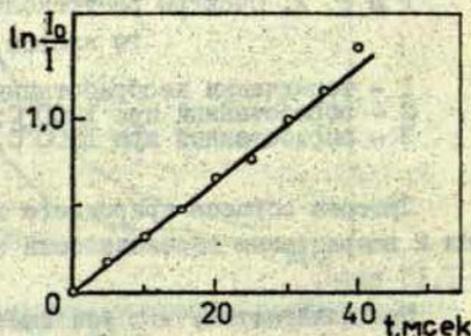
сий после термической обработки имеет величину такого же порядка, какую имеет их концентрация до этой обработки, обусловленная дефицитом кислорода ($5 \cdot 10^{-3}\%$).

Если предположить, что свободная энергия образования вакансий кислорода в правильной сетке стеклообразного кварца имеет величину около 4 эВ, то их концентрация даже при 1700°C не превысит $10^{-8}\%$ [10]. Концентрация кислородных вакансий, полученная в процессе термической обработки, около $10^{-3}\%$. Это соответствует свободной энергии образования вакансий кислорода около 2 эВ. Низкое значение свободной энергии, вероятнее всего, объясняется участием немостиковых атомов кислорода в образовании кислородных вакансий. Концентрация немостиковых атомов кислорода в стеклообразном кварце определяется концентрацией металлических примесей, которая в исследованных образцах достигает примерно $10^{-3}\%$.

Механизм люминесценции. В настоящее время в литературе существует общее мнение, что полоса около 2,7 эВ в спектрах рентгенолюминесценции и катодолуминесценции возникает при рекомбинации дырки с E' -центром [2-6].



Р и с. 3. Фотопроводимость
стеклообразного кварца
 $T = 300 \text{ K}$.

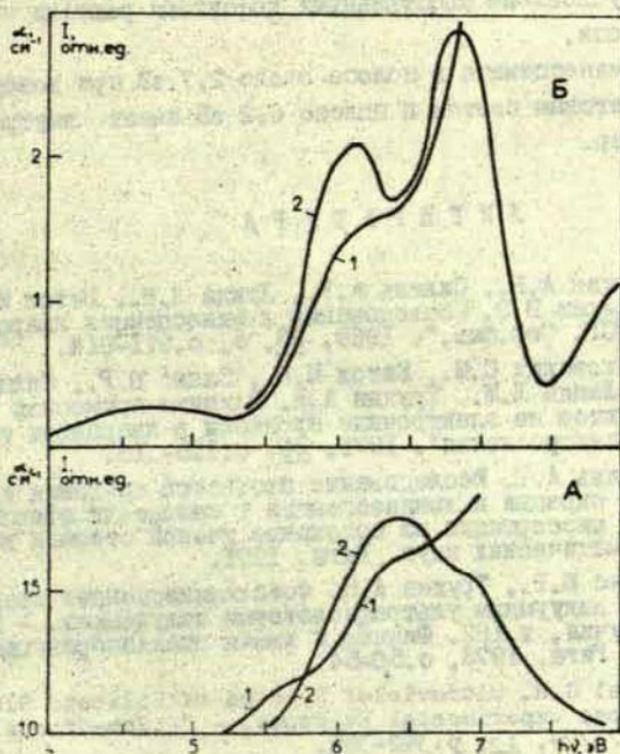


Р и с. 4. Затухание люми-
несценции в районе 2,7 эВ
при возбуждении в полосе
при 6,2 эВ. $T = 80 \text{ K}$.

О механизме люминесценции при возбуждении ультрафиолетовым светом в полосе 6,2 эВ в литературе данных нет. С целью исследования этого вопроса снят спектр фотопроводимости стеклообразного кварца в районе 5,6–7,0 эВ (рис.3) и кривая затухания фотолюминесценции при возбуждении в полосе 6,2 эВ (рис.4).

В спектре фотопроводимости, в отличие от спектров поглощения и возбуждения люминесценции (рис.5), не имеется полосы в районе 6,2 эВ, следовательно, при возбуждении в полосе 6,2 эВ механизм люминесценции не связан с освобождением носителей заряда.

Затухание фотолюминесценции при 2,7 эВ хорошо подчиняется экспоненциальному закону; время затухания около 30 мксек.



Р и с. 5. 1 - спектры поглощения ($T = 300\text{ K}$); 2 - спектры возбуждения фотолюминесценции около 2,7 эВ ($T = 90\text{ K}$); кристаллического кварца (А) и стеклообразного кварца (Б).

На основе этих наблюдений можно предполагать внутрицентровой характер механизма люминесценции. Времени затухания для разрешенных переходов меньше 1 мксек, поэтому измеренное нами время τ может указывать на частично запрещенный характер электронного перехода, участвующего в люминесценции.

Полуширина полосы люминесценции около 2,7 эВ в интервале температур от 5 до 300 К не зависит от температуры. Она одинакова у кристаллического и стеклообразного кварца. Вместе с большим стоксовым сдвигом это указывает на сильное взаимодействие центра люминесценции с фононами.

В в о д и

1. Центры дающие полосу люминесценции около 2,7 эВ в кварце, обусловлены собственными дефектами решетки - вакансиями кислорода.

2. Люминесценция в полосе около 2,7 эВ при возбуждении ультрафиолетовым светом в полосе 6,2 эВ имеет внутрицентральной характер.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Трухин А.Н., Силинь А.Р., Ланда Л.М., Витол И.К., Закис Ю.Р., Зирал В.Э. Исследования люминесценции кварца. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1969, 33, 5, с.911-914.

2. Бреховских С.М., Витол И.К., Закис Ю.Р., Силинь А.Р., Тале И.А., Ланда Л.М., Трухин А.Н. Влияние примесных и структурных дефектов на электронные процессы в кварцевых стеклах. - "Оптика и спектроскопия", 1971, 30, с.115-118.

3. 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.

4. Закис Ю.Р., Трухин А.Н. Фотоллюминесценция кварца при возбуждении вакуумным ультрафиолетовым излучением. - Уч. зап. ЛУ им. П. Стучки, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.1. Рига, 1973, с.50-54.

5. Sigel G.H. Ultraviolet Spectra of Silicate Glasses: Review of Some Experimental Evidence. - "J. Non-Crystalline Solids", 1973/74, 12, p.372-398.

6. Mitchell J.P., Denure D.G. A Study of SiO Layers on Si using Cathodoluminescence Spectra. - "Solid St. Electron", 1973, 16, p.825-839.

7. Трухин А.Н. Процессы миграции энергии в кварце. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1973.

8. Bell E. Radiation Effects In Doped Silica. - "Phys. Chem. Glasses", 1962, 2, p.84.

9. Балодис А.Ю., Валбис Я.А. Люминесценция кристаллического кварца с примесью германия. - Уч. зап. ЛУ им. П. Стучки, т. 182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып. I. Рига, 1973, с. 55-63.

10. Закис Ю.Р. Возможность определения собственного дефекта стекла. Уч. зап. ЛУ им. П. Стучки, т. 182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып. I. Рига, 1973, с. 6-19.

ЗАПАСАНИЕ СВЕТОСУММЫ В ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РУБИНОВОГО ЛАЗЕРА

В легированных медью кварцевых стеклах наблюдали запасание светосуммы под действием мощного света рубинового лазера, которое осуществляется в результате трехфотонного поглощения лазерного излучения примесными центрами. Светосумма высвечивается при тепловом и оптическом девозбуждении в виде характерной зеленой люминесценции медных центров. Изучали стабильность в темноте образовавшихся центров, дозовые зависимости, оптическое высвечивание центров, локальность их создания. Обнаруженное явление может быть использовано для контроля оптической прочности стекла без разрушения последнего.

В в е д е н и е

Изучение взаимодействия мощного лазерного излучения со стеклами представляет интерес ввиду широкого использования этого материала в лазерной технике и оптике. Большое количество работ посвящено проблеме разрушения стекол под действием лазерного света (см., напр., обзор [1]). Изучена фотопроводимость стекла, возникающая в результате многофотонного поглощения света рубинового лазера [2].

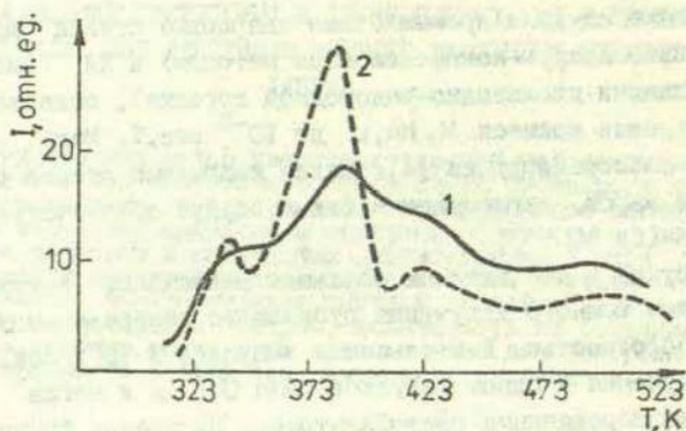
Нами обнаружено, что под действием мощного излучения рубинового лазера, как и под действием рентгеновского излучения [3], в легированных медью кварцевых стеклах наблюдается запасание светосуммы. Такое запасание осуществляется в результате трехфотонного поглощения лазерного излучения примесными центрами в кварцевом стекле. Следствием трехфотонного поглощения является образование центров окраски, которые имеют свои наведенные полосы поглощения в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Светосумма, запасенная на образовавшихся центрах, высвечивается при тепловом и оптическом девозбуждении в виде характерной зеленой люминесценции медных центров. Механизм люминесценции рекомбинационный.

Эксперимент

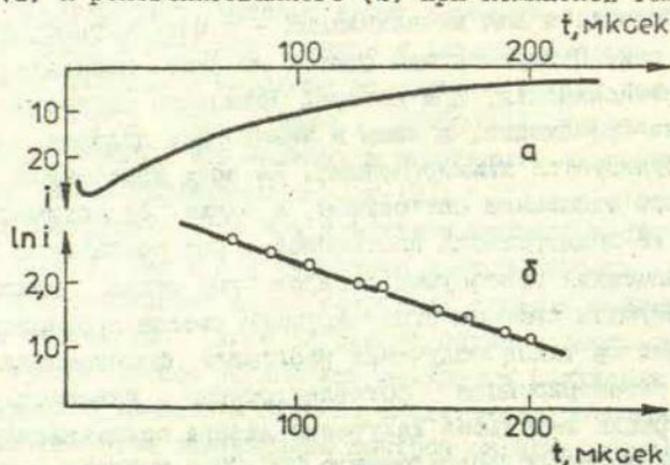
Образцами служили промышленные кварцевые стекла марок КИ (полученные вакуум-компрессионным методом) и КА (выплавленные в пламени кислородно-водородной горелки), содержащие неконтролируемые примеси К, Na, Li до 10^{-2} вес.%. Медь вводили путем электродиффузии [4]. Далее кварцевые стекла соответствующих марок, легированные медью, будут обозначаться КА (Cu), КИ (Cu).

Светосумма в исследуемых образцах запасалась единичными импульсами мощного излучения рубинового лазера с модулированной добротностью. Длительность импульса $3 \cdot 10^{-8}$ сек. Энергия излучения в одном импульсе была 0,5 Дж и могла ослабляться калиброванными светофильтрами. Излучение фокусировалось на образцы линзой с фокусным расстоянием $f = 80$ см. Для запасаания светосуммы использовали световые потоки с квантовой интенсивностью около 10^{27} фот/см²·сек, близкой к порогу разрушения образца, а для высвечивания — с интенсивностью до 10^{25} фот/см²·сек. Стимулирующим светом мы будем называть свет такой интенсивности, при которой запасаание светосуммы практически не происходит, а лишь в наведенных полосах поглощения стимулируется люминесценция. Во всех измерениях температуру при запасаании светосуммы, а также при оптическом высвечивании ее поддерживали постоянной, и она составляла 300 К.

После запасаания светосуммы легированные медью кварцевые стекла облучали красным стимулирующим светом рубинового лазера. В ответ на такое облучение наблюдали фотосцинтилляции, которые регистрировали фотоэлектронным умножителем Fz-35. Регистрация импульсов излучения лазера осуществлялась с помощью коаксиального фотоэлемента ФЭК-09 с интегрирующей цепочкой. Электрические сигналы от Fz-35 и ФЭК-09 подавали на вход двухлучевого осциллографа ДЭСО-1 и фотографировали с экрана. Длительность фотосцинтилляций измеряли как для случая внецентрового возбуждения красным светом, так и при внутрицентровом возбуждении импульсами второй гармоники рубинового лазера. Для удвоения лазерной частоты использовали кристалл АР.



Р и с. 1. Кривые термолюминесценции кварцевого стекла марки КА (Са), облученного интенсивным светом рубинового лазера (1) и рентгенизованного (2) при комнатной температуре.



Р и с. 2. а - осциллограмма импульса люминесценции кварцевого стекла марки КА(Са) при возбуждении импульсом рубинового лазера. Длительность возбуждения $3 \cdot 10^{-8}$ сек, $T = 300$ К;
б - обработка осциллограммы в полулогарифмическом масштабе.

Интенсивность стимулированной красным светом сцинтилляции является мерой числа образовавшихся под действием мощного лазерного облучения центров в стекле. Методом измерения этой интенсивности мы изучали стабильность в темноте образовавшихся центров, дозовые зависимости, оптическое высвечивание центров, локальность их создания (образец помещали на микрометрический столик с перемещением в направлении, перпендикулярном падающему излучению).

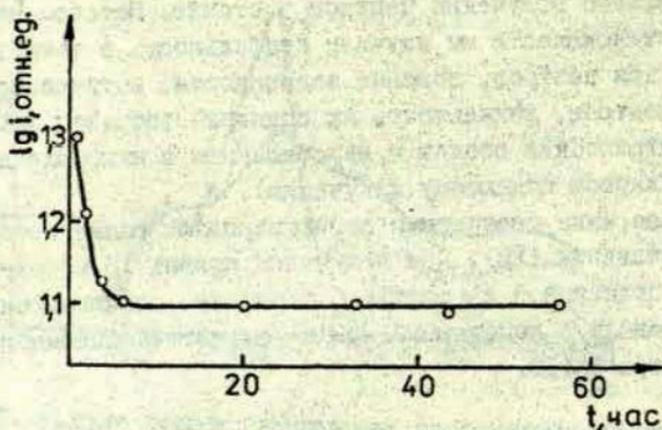
Запасание светосуммы регистрировали также методом термовысвечивания (ТВ). Для получения кривых ТВ образец нагревали с постоянной скоростью 6 град/мин, люминесценцию регистрировали с помощью ФЭУ-39 и фотокомпенсационного микроамперметра Ф-116.

Результаты

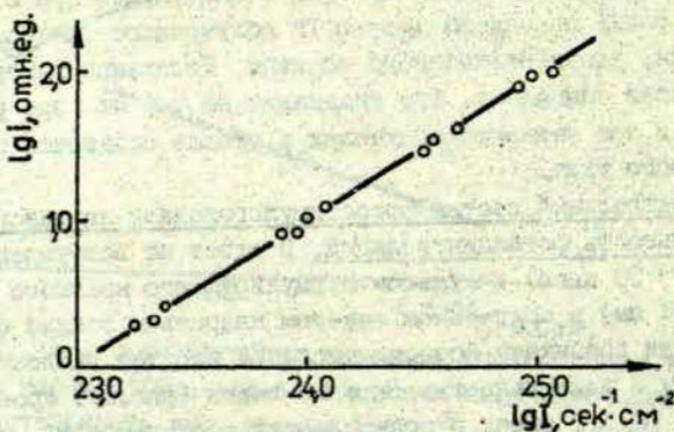
Термовысвечивание. При нагревании предварительно облученный лазером образец стекла с примесью меди ярко светится зеленым светом. Спектр термолюминесценции состоит из полосы свечения медных центров с максимумом при 2,4 эВ [5]. На рис.1 приведены кривые ТВ облученного лазером и, для сравнения, рентгенизованного образца. Положения пиков ТВ практически совпадают. Это указывает на то, что при рентгеновском и при лазерном облучении в стекле создаются центры одинакового типа.

Спектральный состав фотостимулированной люминесценции и длительность фотосцинтилляций. В ответ на возбуждение коротким (~ 30 нсек) импульсом стимулирующего красного света ($\lambda = 694$ нм) в облученном лазером кварцевом стекле с примесью меди возникает фотосцинтилляция простой экспоненциальной формы с длительностью $\tau = 80$ мксек (рис.2). Фронт нарастания $\tau_n \leq 1$ мксек и определяется постоянной RC-цепочки. Такого же вида сцинтилляция возникает в необлученных стеклах при возбуждении в ультрафиолетовых полосах внутрицентрального поглощения меди светом второй гармоники рубинового лазера ($\lambda = 347$ нм). Спектральный состав свечения также одинаков и соответствует люминесценции медных центров с максимумом при 2,4 эВ^X. Это свидетельствует о том, что в

^X Для определения спектра свечения сцинтилляции регистрировали через монохроматор УМ-2.



Р и с. 3. Зависимость интенсивности фотостимулированной люминесценции i от длительности темновой паузы.

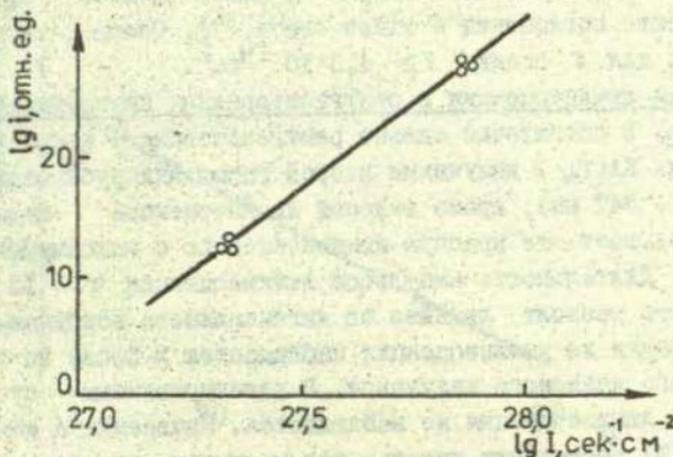


Р и с. 4. Зависимость интенсивности фотостимулированной люминесценции i кварцевого стекла марки КА(Сu) от интенсивности стимулирующего лазерного света I . Тангенс угла наклона проведенной прямой $n = I$.

обоих случаях свечению предшествует одно и то же возбужденное состояние медного центра. В случае стимуляции красным светом это состояние возникает вследствие рекомбинационных процессов [3].

Стабильность образовавшихся центров при комнатной температуре. Образовавшиеся в стекле под действием лазерного излучения центры стабильны при комнатной температуре. Интенсивность стимулированной слабым (когда высвечивание не происходит) красным светом люминесценции i падает в 1,5 раза за первые 5 часов, затем она не меняется (рис.3). Обычный дневной свет практически не влияет на разрушение центров.

Зависимости от интенсивности. С помощью стимуляции достаточно слабым красным светом было установлено, что интенсивность фотостимулированной люминесценции зависит линейно от интенсивности стимулирующего света (рис.4). При фиксированной интенсивности стимулирующего света интенсивность фотостимулированной люминесценции зависит кубично от интенсивности излучения лазера, создающего центры (рис.5).



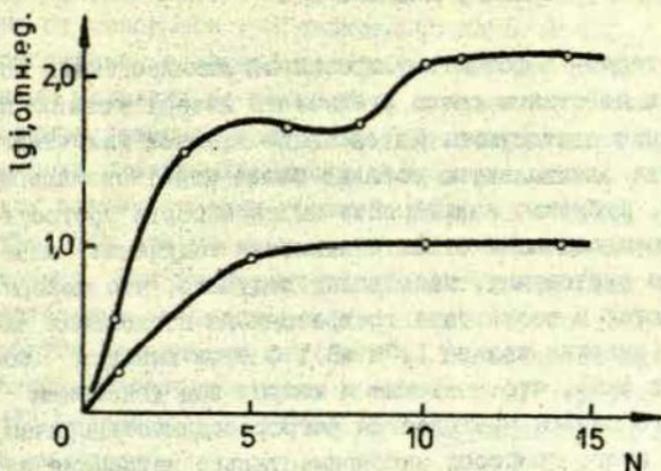
Р и с. 5. Зависимость интенсивности фотостимулированной люминесценции i кварцевого стекла марки КД(Сu) от интенсивности лазерного света I , при которой происходит запявание светосуммы. Интенсивность стимулирующего света $10^{24} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Проведена прямая с тангенсом угла наклона $n=3,25$.

Дозовые зависимости. Накопление центров идет сначала линейно по числу лазерных импульсов, затем наступает насыщение (рис.6). Насыщение связано, видимо, с равновесием между образованием и высвечиванием центров. На дозовой зависимости, снятой при большей интенсивности лазерного света, имеется скачок, соответствующий возникновению пробоя и разрушения образца. Здесь наглядно демонстрируется явление оптической усталости при облучении стекла лазерным светом с интенсивностью, меньшей, чем пороговая для разрушения [6].

Локальность создания центров. Размер области, где наблюдается фотостимулированная люминесценция, совпадает с размером лазерного пятна на образце. Таким образом, центры создаются локально лишь в области, подвергшейся лазерному облучению.

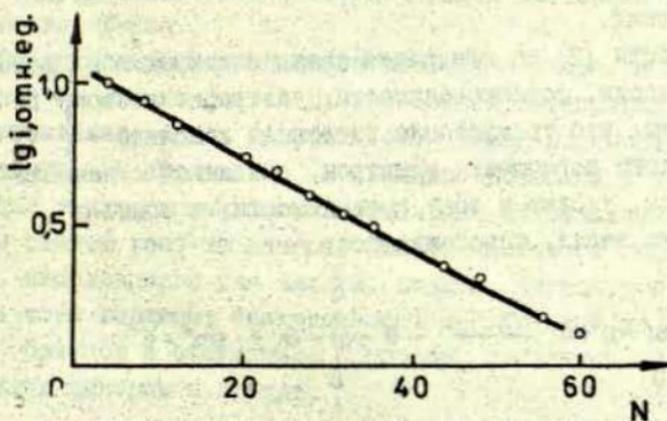
Оптическое высвечивание светосуммы. Нами осуществлялось импульсное высвечивание красным светом светосуммы, запасенной в стекле под действием мощного лазерного облучения. Кривая оптического высвечивания хорошо аппроксимируется экспонентой (рис.7). Зная показатель экспоненты, интенсивность и длительность высвечивающего импульса, можно оценить эффективное сечение поглощения σ этого света, [7]. Соответствующий расчет дает для σ оценку $\sigma \geq 4,3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$.

Красная люминесценция в рентгенизованных крацевых стеклах с медью. В достаточно сильно рентгенизованном кварцевом стекле марки КА(Сц) излучение второй гармоники рубинового лазера ($\lambda = 347 \text{ нм}$), кроме зеленой люминесценции медных центров, вызывает еще красную люминесценцию с максимумом при 1,8 эВ. Длительность импульсов люминесценции $\tau = 12 \text{ мксек}$, интенсивность зависит линейно от интенсивности возбуждающего света. Такая же люминесценция наблюдается и после воздействия мощного лазерного излучения. В нелегированных стеклах красная люминесценция не наблюдается. Сравнение с данными работы [3] заставляет думать, что мы имеем дело с внутрицентральной люминесценцией центров Cu^{++} .



Р и с. 6. Дозовые зависимости.

По оси ординат отложена интенсивность фотостимулированной люминесценции i при фиксированной интенсивности стимулирующего света $10^{24} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$; по оси абсцисс — число запасавших светосумму последовательных импульсов лазерного света с интенсивностью $I = 10^{27,53} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ (кривая 1) и $I = 10^{27,64} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ (кривая 2).



Р и с. 7. Высвечивание лазерными импульсами с интенсивностью $I = 10^{26,0} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ светосуммы, запасенной в кварцевом стекле марки КА (Сш) при облучении лазерными импульсами с интенсивностью $I = 10^{27,80} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

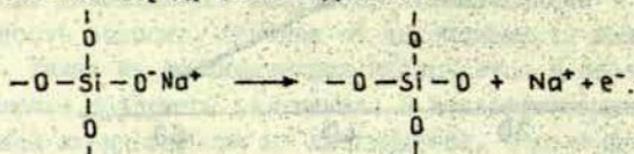
i — интенсивность люминесценции, возникающей под действием стимулирующего света с интенсивностью $10^{24} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Обсуждение

Методами термо- и фотостимулированной люминесценции показано, что под действием света рубинового лазера в стекле происходит запасание светосуммы. Интенсивное красное излучение в этом отношении эквивалентно гораздо более коротковолновому рентгеновскому. Кубичная зависимость интенсивности фотостимулированной люминесценции от интенсивности излучения лазера, запасающего светосумму, заставляет подумать, что центры в стекле создаются в результате трехфотонного поглощения лазерного света (энергия кванта 1,78 эВ). С этим выводом согласуется и тот факт, что в стекле и кварце под действием света рубинового лазера наблюдается фотопроводимость, причем для фотонности этого процесса экспериментально найденные значения следующие: стекло - $n = 3,4 \pm 0,8$; плавленый кварц - $n = 3,8 \pm 0,4$; кристаллический кварц - $n = 3,6 \pm 0,6$ [2].

Ширина запрещенной зоны в кристаллическом кварце по данным работы [8] составляет $12,0 \pm 0,3$ эВ, поглощение в области 8,5 эВ приводит к образованию экситонов. Можно говорить и о соответствующих зонах в кварцевом стекле [9]. Величина 5,36 эВ (энергия трех фотонов рубинового лазера) существенно меньше названных значений.

Авторы работы [2] на основании анализа данных по фотоэлектронной эмиссии, фотопроводимости, ультрафиолетовому поглощению считают, что трехфотонно поглощает комплекс $-\text{Si}-\text{O}^-\text{Na}^+$. В результате этого поглощения электрон, связанный с немостиновым кислородом, уходит в зону проводимости, а ионы Na^+ , компенсировавшие заряд, освобождаются:



В нашем случае помимо центров, связанных с неконтролируемыми примесями $\text{Na}^+\text{O}^- - \text{Si}^-$, $\text{K}^+\text{O}^- - \text{Si}^-$, существуют медные примесные центры. Известно, что медь в кварцевом стекле вытесняет ионы примесей, образуя квазимолекулярный центр $[\text{Cu}^+ - \text{O}^- - \text{Si}^-]$ [10]. Основной уровень меди в кварцевом стекле расположен на

7,4±0,5 эВ ниже дна зоны проводимости, первый возбужденный отстоит от основного приблизительно на 5 эВ [8]. Известно, что возбуждение в первой полосе поглощения центров $\text{Cu}^+-\text{O}^{\cdot-}-\text{Si}$ в обычных условиях не приводит к делокализации заряда. Однако мощное лазерное излучение, во-первых, дает большую напряженность электромагнитного поля в веществе, что приводит к сдвигу энергетических уровней [12], во-вторых, нагревает вещество. Оба эти явления могут облегчить ионизацию примесных центров. Для выявления их относительной роли необходимы дополнительные эксперименты и оценки. Образовавшиеся центры разрушаются термически или светом. Появившиеся при этом неравновесные носители заряда рекомбинируют через медные центры [3]. Рекомбинация сопровождается характерным зеленым свечением меди.

В заключение заметим, что образование центров окраски в стекле под действием мощного лазерного света может быть причиной самофокусировки, подобно тому, как это происходит в щелочно-галогидных кристаллах [11] (с центрами связаны полосы поглощения и, следовательно, изменение показателя преломления). Самофокусировка, в свою очередь, приводит к резкому повышению концентрации светового поля и разрушению стекла.

Обнаруженное нами явление запасаения светосуммы при воздействии на стекло светом предпробойной интенсивности может быть использовано для контроля оптической прочности стекла без разрушения последнего. В принципе возможна и запись информации таким светом с люминесцентным считыванием более слабым светом того же лазера. Однако мощности лазерного света, необходимого для записи, видимо, чересчур велики.

Авторы выражают благодарность А.Н.Трухину за предоставление образцов и обсуждение вопросов, связанных со строением медных центров в стекле.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Glass A.J., Cuenther A.H. Laser induced damage of optical elements - a Status Report. - "Appl.Opt.", 1973, 12, 4, p.637-649.
2. Sharma B.S., Bieckhoff K.E. Laser-Induced photoconductivity in silicate glasses by multiphoton excitation, a precursor of dielectric breakdown and mechanical damage. - "Canad.J.Phys.", 1967, 45, 12, p.3781-3791.
3. Руя И.Е., Силинь А.Р. Радиационные процессы в кварцевых стеклах, легированных медью. - Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.1. Рига, 1973, с.76-91.
4. Шендрик А.В., Силинь А.Р. Электродиффузия меди в кварце. - Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.1. Рига, 1973, с.92-99.
5. Закис Ю.Р., Ланда Л.М., Силинь А.Р., Трухин А.Н. Исследование процессов миграции энергии в кварце. - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1971, 35, с.1498-1500.
6. Michael Bass and Harrison Barret. Laser-Induced damage probability at 1,06 μ m and 0,69 μ m. - "Appl.Opt.", 1973, 12, 4, p.690-699.
7. Попова М.Н., Калнынь Р.А. К вопросу о кинетике активированного свечения, стимулированного светом из области F-полосы поглощения. - Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, т.198. Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, вып.1. Рига, 1973, с.70-93.
8. Трухин А.Н. Процессы миграции энергии в кварце. Автореферат на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1973.
9. Bennet A.I. and Both L.J. Electronic Structure of defect centers in SiO_2 . - "J.Phys. Chem.Solids", 1973, 32, 6, p.1251-1261.
10. Dunn T., Hetherington G., Jack K.H. The hightemperature electrolysis of vitreous silica. - "Phys. Chem.Glasses", 1965, 6, 1, p.16-21.
11. Бродин М.С., Камуз А.М. О природе нелинейности кристалла NaCl . - "Письма ЕЭТФ", 1969, 13, с.170-173.
12. Келдыш Л.В. Ионизация в поле сильной электромагнитной волны. - ЕЭТФ, 1964, 47, №5, с.1945-1957.

ПРИРОДА ДЛИННОВОЛНОВОГО КРАЯ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
СТЕКЛООБРАЗНОГО КВАРЦА

Измерены спектры поглощения стеклообразного кварца в области длинноволнового края фундаментального поглощения при температурах от 286 до 730 К. Найдено выполнение правила Урбаха в стеклообразном кварце, в котором, как и в кристаллическом кварце, длинноволновый край фундаментального поглощения, обусловлен экситонами.

В стеклообразном кварце найдено дополнительное поглощение на длинноволновом краю фундаментального поглощения, которое подчиняется правилу Урбаха и обусловлено околопримесным и околодефектным состояниями атомов основного вещества, вызванными неупорядоченностью структуры стекла.

В большом числе твердых веществ поведение спектров длинноволнового края поглощения подчиняется эмпирическому правилу Урбаха (см., напр., [1, 3, 4]). Имеются теоретические интерпретации правила Урбаха [5 и 6].

Правило Урбаха выражает зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов и температуры в следующем виде:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{-\sigma(E_0 - E)}{kT} \right] \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (2)$$

где α — коэффициент поглощения, E — энергия фотона, T — температура, σ — параметр, характеризующий крутизну склона спектра поглощения, E_0 — энергия максимума длинноволновой полосы фундаментального поглощения, α_0 — величина коэффициента поглощения, на несколько порядков превышающая α_{\max} указанной полосы, $\hbar\omega$ — эффективная энергия фотона, участвующего в процессе поглощения, σ_0 — величина по теории [6], равная 2/3 обратного значения константы экситон-фононного взаимодействия.

Найдено [2], что в кварце поглощение на длинноволновом краю фундаментального поглощения зависит от температуры. Выполнение правила Урбаха в кристаллическом кварце впервые установлено в работах [7,8]. Однако осталось неясным поведение длинноволнового края фундаментального поглощения и возможность выполнения правила Урбаха в стеклообразном кварце.

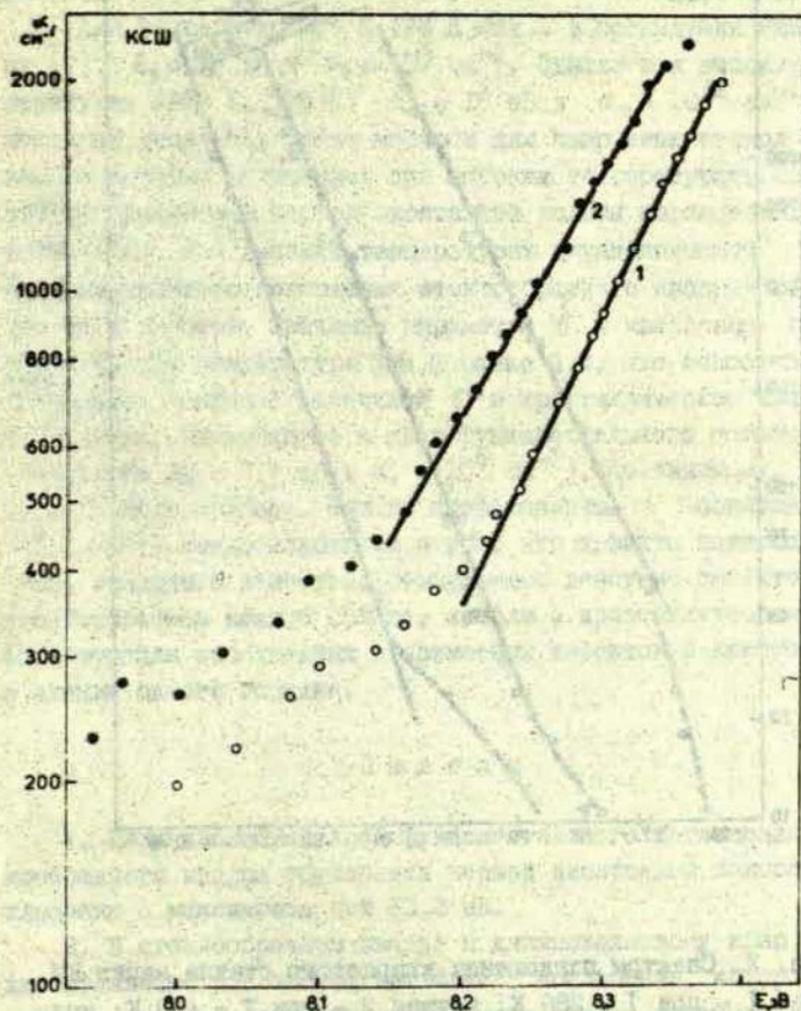
Мы измеряли спектры поглощения стеклообразного кварца промышленных марок: КМ (I тип), КВ (II тип), КУ₁, КУ₂ (III тип), КСШ (между III и IV типом) на вакуумном монохроматоре ВМР-2. Источником вакуумного ультрафиолета служила газоразрядная водородная лампа с холодным алюминиевым катодом, сконструированная в Проблемной лаборатории физики полупроводников ЛГУ им. П. Стучки. Для измерения спектров поглощения при разных температурах использовали азотный криостат (180-320 К) и высокотемпературный термостат (280-800 К) Толщина полированных образцов стеклообразного кварца, диаметр - 0,05 мм.

Часть исследованных образцов стеклообразного кварца ($d = 0,025$ мм) была получена выдуванием тонкостенных шаров из стеклообразного кварца в пламени водородной горелки. Спектры поглощения кристаллического и стеклообразного кварца измеряли методом одного образца и методом двух образцов. Во втором случае автоматически учитывалось отражение.

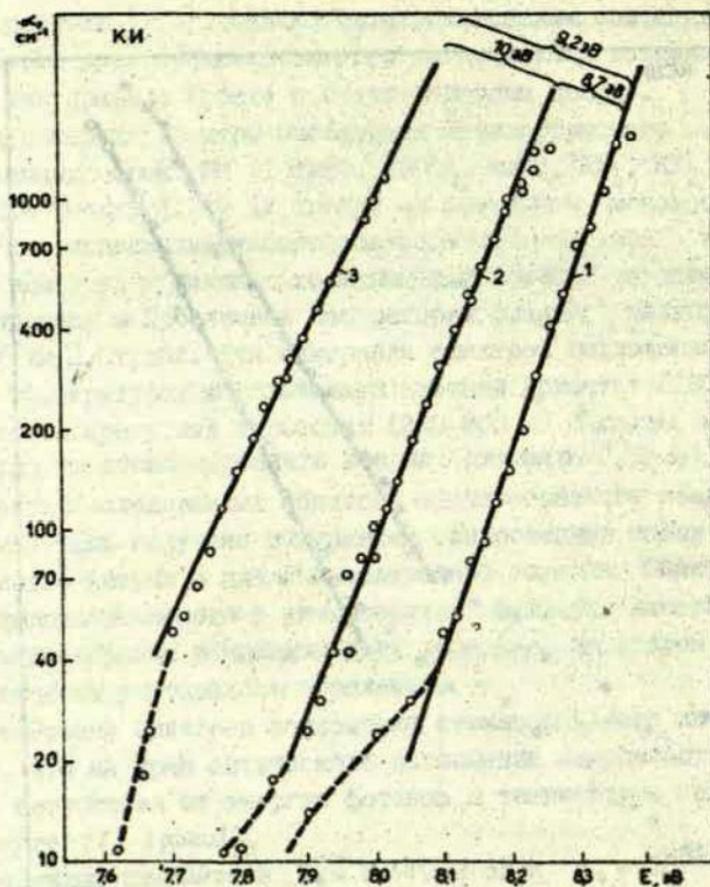
Измерения спектров поглощения стеклообразного кварца показали, что на краю оптического поглощения зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов и температуры описывается формулой (I) (рис. I).

Величины параметров $E_0 = 8,7 \pm 0,2$ эВ и $\alpha_0 = 10^{4 \pm 1} \text{ см}^{-1}$ значительно отличаются от значения для кристаллического кварца $E_0 = 10,5 \pm 0,3$ эВ и $\alpha_0 = 10^{11 \pm 2} \text{ см}^{-1}$ [7,8]. Полоса экситонного поглощения в стеклообразном кварце расположена при 10,2 эВ, т.е. на 0,2 эВ меньше, чем в кристаллическом кварце. Основные свойства кристаллического и стеклообразного кварца совпадают. Необходимо проверить, является ли отличие краевого поглощения стеклообразного кварца от кристаллического фундаментальным свойством или оно обусловлено, например, дефектами.

Известно, что небольшие добавки примесных атомов в щелочно-галогидные кристаллы могут существенно влиять на поглощение края. С целью предупреждения такого влияния проводят из-



Р и с. 1. Спектры поглощения кварцевого стекла марки КСШ.
Кривая 1 - при $T = 293$ К; кривая 2 - при $T = 350$ К.



Р и с. 2. Спектры поглощения кварцевого стекла марки КИ.
Кривая 1 - при $T = 286 \text{ K}$; кривая 2 - при $T = 473 \text{ K}$; кривая 3 - при $T = 728 \text{ K}$.

мерения спектров поглощения при более высоких температурах и меньших толщинах образцов [3], когда фундаментальное поглощение превалирует над поглощением, обусловленным примесями. Поэтому при высоких температурах проведена серия измерений с образцами стеклообразного кварца марки КИ толщиной 0,025 мм (рис. 2).

Для температур 286 К 473 К как и в предыдущих измерениях [7], $E_0 = 8,7$ эВ и $\alpha_0 = 10^5$ см⁻¹. Однако при высоких температурах (473 К, 728 К) $E_0 = 10$ эВ и $\alpha_0 = 10^{12}$ см⁻¹. Аналогичный результат имеет место и для кварцевых стекол III типа. Параметры, полученные при высоких температурах, соответствуют параметрам первой экситонной полосы поглощения. Следовательно, при высоких температурах длинноволновый край фундаментального поглощения стеклообразного кварца обусловлен этой полосой. Значение параметра δ в кварцевом стекле марки КИ при температуре 728 К равно 0,5, что сопоставимо в пределах ошибки с величиной δ в кристаллическом кварце. Поглощение, примыкающее к краю фундаментального поглощения (параметры $E_0 = 8,7$ эВ и $\alpha_0 = 10^5$ см⁻¹), по-видимому, имеет дефектную природу. Однако коэффициенты поглощения (2000 см⁻¹) свидетельствуют о том, что дефекты возмущают атомы основного вещества. Возмущающее действие дефектов в стеклообразном кварце больше, нежели в кристаллическом. Концентрации собственных и примесных дефектов в кристалле и стекле одного порядка.

В ы в о д ы

1. Длинноволновый край фундаментального поглощения стеклообразного кварца обусловлен первой экситонной полосой поглощения с максимумом при 10,2 эВ.

2. В стеклообразном кварце к длинноволновому краю фундаментального поглощения примыкает поглощение, которое обусловлено околodefekтными состояниями атомов основного вещества.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kurik M.Y. Urbach's rule. - "Phys.status solidi (a)", 1971, 8, p.9.
2. Reilly A.H. Temperature dependence of the short wavelength transmittance limit of vacuum ultraviolet window materials. II. Theoretical including interpretations for U.V. spectra of SiO_2 , GeO_2 and Al_2O_3 . - "J.Phys.Chem.Solidi", 1970, 31, p.1041-1056.
3. Toaiki T. Optical Constants and Exciton States in KCl Single Crystals. II. The spectra of reflectivity and constant. - "J.Phys.Soc.Jap.", 1967, 23, 6, p.1280-1295.
4. Moser F., Urbach F. Optical absorption of pure silver halides. - "Phys.Rev", 1956, 102, 6, p.1519-1523.
5. Dow I., Redfield D. Toward a unified theory of Urbach's rule and exponential edges. - "Phys.Rev.B:Solid State", 1972, 5, 2, p.594-610.
6. Toyozawa Y., Sumi H. Urbach-Martienssen rule and exciton trapped momentarily by lattice vibrations. - "Technical report of ISSP, A", 1971, 452, p.1-52.
7. Трухин А.Н. Процессы миграции энергии в кварце. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1973.
8. Закис Ю.Р., Трухин А.Н., Химов В.П. Элементарные электронные возбуждения в кварце. - "Физ.твёрдого тела", 1973, 15, 1, с.216.
9. Lipincott E., Valkenburg A. Infrared Studies of Polymorphs of Silicon Dioxide. - "J.Res.Nat.Bur.Standarts", 1958, 61, 1, p.905-913.
10. Pine A.S., Dresselhaus G. Linear Wave-vector shifts in the Ramon spectrum of α -quartz and infrared optical activity. - "Phys.Rev.", 1969, 188, 3, p.1489-1495.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ФОНОНОВ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИХ
ЗАВИСИМОСТЬ КРАЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ОПТИЧЕСКОГО
ПОГЛОЩЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температурную зависимость края фундаментального оптического поглощения кристаллического и аморфного As_2S_3 и кристаллического КЖ исследовали от низких температур до температур существования жидкой фазы. В области ниже температуры стеклования зависимость края поглощения аморфного As_2S_3 от температуры обусловлена фононами с энергией 46 ± 2 мэВ. Для кристаллического As_2S_3 и КЖ в области ниже температуры плавления зависимость края поглощения от температуры обусловлена фононами с энергиями 45 ± 1 мэВ и 18 ± 1 мэВ соответственно. Структурные применения, возникающие в указанных материалах при более высоких температурах, приводят к отклонению от установленной температурной зависимости.

Многие кристаллические и аморфные твердые тела имеют экспоненциальный участок на краю фундаментального оптического поглощения [1,2]. Зависимость коэффициента поглощения α от энергии фотонов $h\nu$ и температуры T в районе экспоненциального участка для кристаллических и аморфных полупроводников описывается эмпирическим правилом Урбаха:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{\sigma (h\nu - E_g)}{kT} \right], \quad (1)$$

где σ - некоторый параметр, E_g - ширина запрещенной зоны. Во многих аморфных полупроводниках наблюдалось, что при температурах ниже комнатной происходит незначительное изменение наклона зависимости ($\ln \alpha$ от $h\nu$ [1]). Это означает, что величина σ/kT , определяющая наклон кривых поглощения, в соответствующем интервале температур является примерно постоянной, и правило Урбаха может быть выражено^x

^x Tauc I. In: Amorphous and Liquid Semiconductors, Chap. 4; Tauc I. Plenum Press, 1974.

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{h\nu - E_g}{kT^*} \right], \quad (2)$$

где T^* — некоторая эффективная температура, слабо зависящая от температуры.

Для ионных кристаллов экспоненциальные участки полос экситонного поглощения описываются правилом Урбаха в форме (1) с заменой E_g на некоторый параметр E_0 [2]. Тойодзава^x объяснил наличие экспоненциальной части линий экситонного поглощения экситон-фононным взаимодействием. В частности, для щелочно-галогидных кристаллов было получено:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad (3)$$

где σ_0 — некоторая постоянная, пропорциональная обратной величине экситон-фононного взаимодействия, $\hbar\omega$ — средняя энергия оптических фононов.

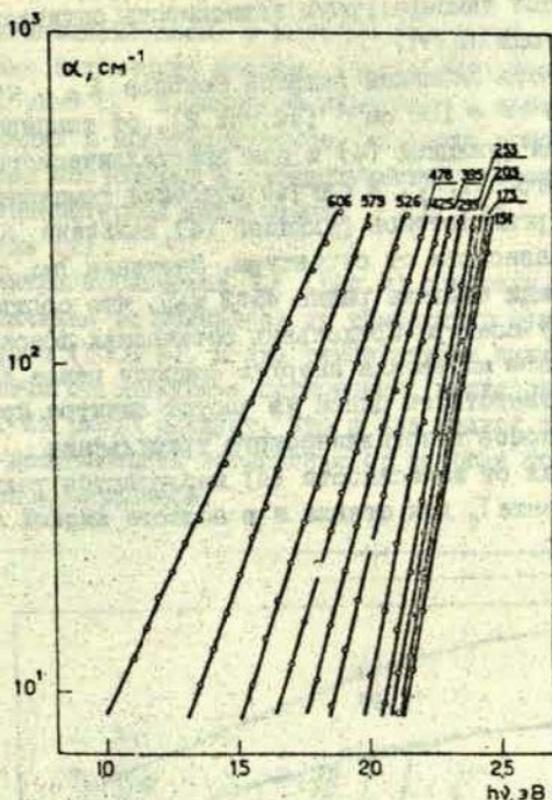
Таким образом наклон зависимости $\ln \alpha$ от $h\nu$ в случае щелочно-галогидных кристаллов (по-видимому, и для большинства ионных кристаллов) является функцией от температуры в широком температурном интервале [3,4].

Исследование края фундаментального оптического поглощения кристаллического As_2S_3 от гелиевых температур до температур выше плавления материала было проведено в работе [5]. По той же методике нами было проведено исследование края фундаментального поглощения аморфного трисульфида мышьяка и монокристаллического КJ.

Спектры поглощения аморфного трисульфида мышьяка представлены на рис. I (спектры поглощения кристаллического материала см. в работе [5]). Во всем интервале температур зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов как для кристаллического, так и для аморфного трисульфида мышьяка описывается экспоненциальным законом и может быть выражена правилом Урбаха (2).

Установлено, что величина kT^* , определяющая наклон зависимости $\ln \alpha$ от $h\nu$, слабо зависит от температуры до температуры плавления в случае кристаллического материала

^x Toyozawa Y., Progr. Theor. Phys. (Kyoto), 1959, 22, p. 455.



Р и с. 1. Спектр поглощения аморфного As_2S_3 при различных температурах (К).

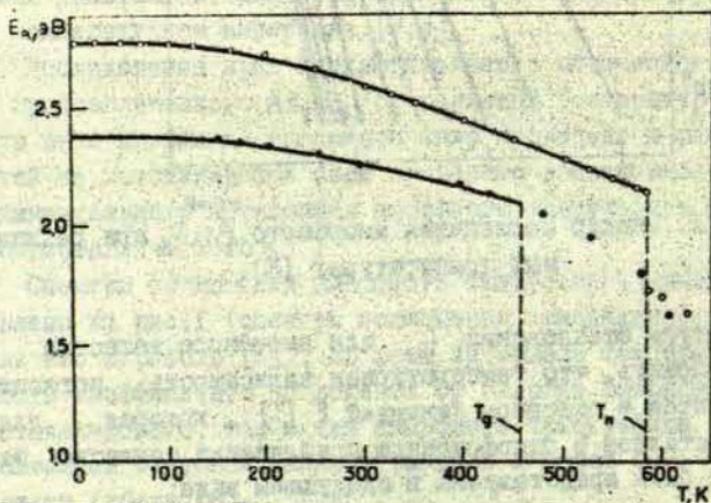
и до температуры стеклования T_g для аморфного вещества. Можно предположить, что температурная зависимость поглощения определяется в основном функцией $E_g(T)$, которая для полярных кристаллов в однофононном приближении согласно Фэну [6] может быть представлена в следующем виде:

$$E_g(T) = E_g(0) - A \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right], \quad (4)$$

где $\hbar\omega$ — энергия оптических фононов, обуславливающих изменение ширины запрещенной зоны с изменением температуры. Форма края поглощения для трисульфида мышьяка почти не зависит от температуры в указанном выше температурном интервале, поэтому температурная зависимость энергии фотонов E_{κ} , при которой коэффициент поглощения принимает фиксированное зна-

чение, отражает температурную зависимость оптической ширины запрещенной зоны $E_g(T)$.

Зависимость значений энергии фотонов E_α , соответствующих величине $\alpha = 100 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2), от температуры хорошо описывается функцией (4) и для кристаллического, и для стеклообразного As_2S_3 . В случае описания температурной зависимости энергии фотонов функцией (4), величина A является параметром, зависящим от структуры. Значение $\hbar\omega$ для аморфного трисульфида мышьяка равно 45 ± 2 мэВ, что соответствует основному пику спектра продольных оптических фононов [7]. Для кристаллического материала энергия фононов равна 46 ± 1 мэВ, что также соответствует одной из частот спектра продольных оптических фононов кристаллического трисульфида мышьяка [8]. Отклонения от зависимости (4) наблюдаются только при температурах выше T_g для стекла и в области жидкой фазы для обеих структур.



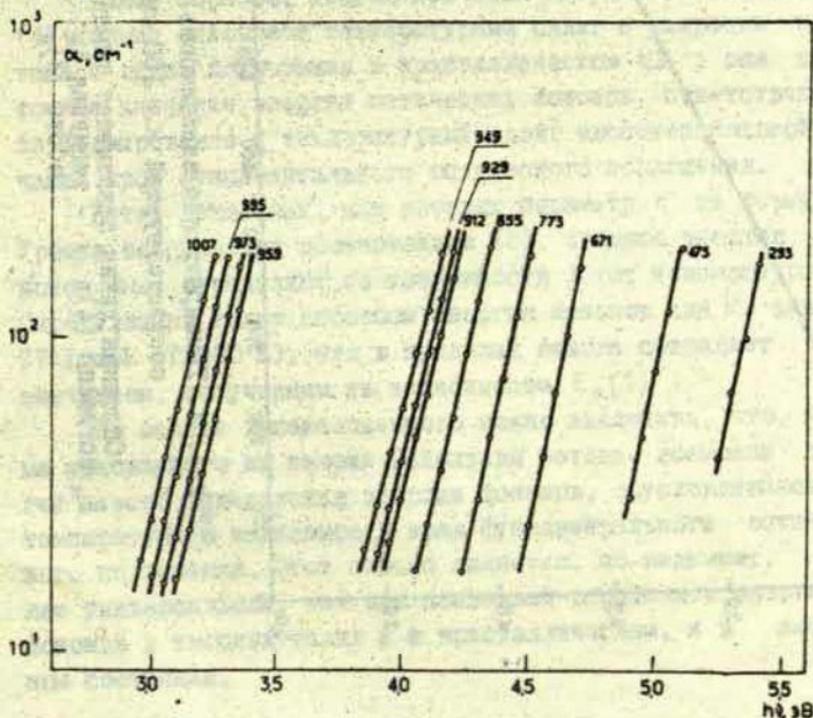
Р и с. 2. Температурная зависимость энергии фотонов, соответствующей $\alpha = 100 \text{ см}^{-1}$, для кристаллического (o) и аморфного (•) As_2S_3 .

Сплошные линии показывают температурную зависимость E_α согласно (4). T_g и T_m обозначают температуры стеклования и плавления соответственно.

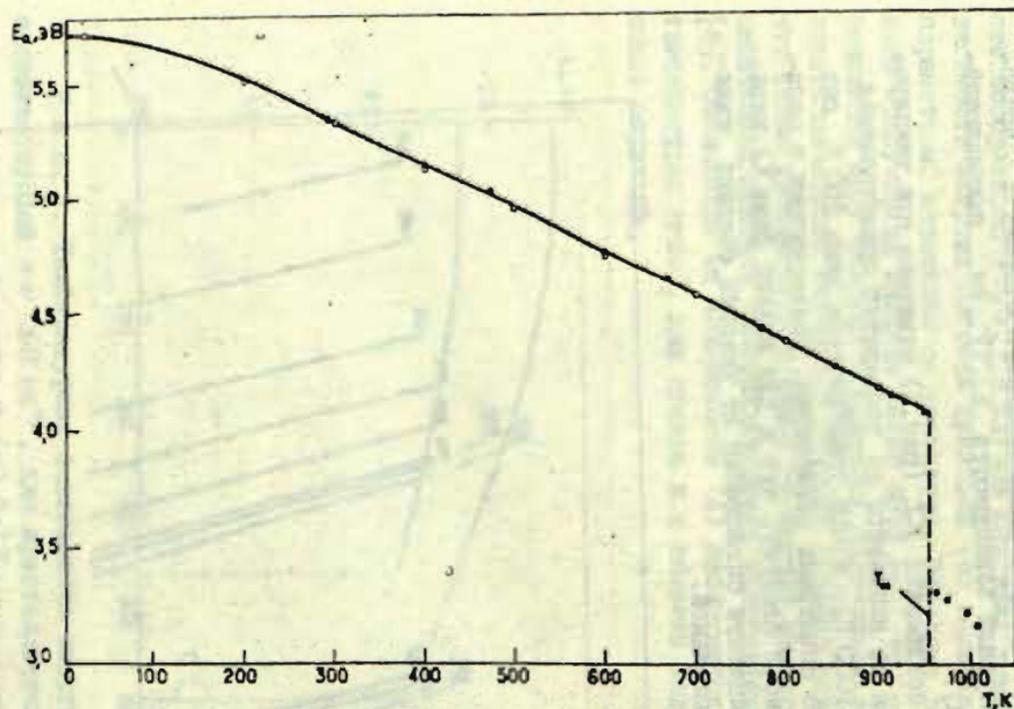
Результаты показывают, что температурная зависимость края фундаментального поглощения как кристаллического, так и аморфного трисульфида мышьяка обусловлена электрон-фо-

онным взаимодействием, в котором участвуют, по-видимому, продольные оптические фононы. Структурные изменения, возникающие выше T_g в аморфном материале и выше температуры плавления в кристаллическом, вызывает дополнительный сдвиг края поглощения в длинноволновую сторону и приводят к температурной зависимости $E_g(T)$, не подчиняющейся формуле (4).

Спектры поглощения КJ (рис.3) измерены при температурах, начиная от комнатной до температур существования жидкой фазы (1000 К), и при температурах ниже 900 К они согласуются со спектрами поглощения, приведенными в работе [3]. Из рис.3 следует, что и для жидкой фазы КJ зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов является экспоненциальной.



Р и с . 3. Спектр поглощения КJ при различных температурах (К).



Р и с. 4. Температурная зависимость энергии фотонов E_α , соответствующей $\alpha = 100 \text{ см}^{-1}$, для КJ.

Сплошная линия показывает температурную зависимость E_α согласно (4), \circ - значения E_α , взятые по спектрам в работе [3].

Как уже отмечалось, фундаментальное оптическое поглощение в КJ имеет экситонный характер и наклон логарифмической зависимости поглощения зависит от температуры в широком температурном интервале. Тем не менее, температурная зависимость энергии фотонов E_{α} , соответствующей определенному значению поглощения α , в кристаллическом состоянии хорошо описывается функцией (4) (рис.4). Полученная из этой зависимости энергия фононов $\hbar\omega$ составляет 18 ± 1 мэВ, что в пределах ошибки соответствует энергии продольных оптических фононов в КJ [9].

Структурные изменения, возникающие при плавлении кристалла, также вызывает дополнительный сдвиг края поглощения в длинноволновую сторону и приводят к другой зависимости $E_{\alpha}(T)$ в жидкой фазе.

Таким образом, полуэмпирически выбранная зависимость (4) хорошо описывает температурный сдвиг и уширение экситонной линии поглощения в кристаллическом КJ; она дает точное значение энергии оптических фононов, ответственных за формирование и температурный сдвиг экспоненциальной части края фундаментального оптического поглощения.

В тех веществах, для которых параметр b из формулы Урбаха описывается соотношением (3), среднюю энергию фононов $\hbar\omega$ определяют по зависимости b от температуры. Определенная таким способом энергия фононов для КJ равна 17 ± 1 мэВ ($T > 200$ К), что в пределах ошибки совпадает со значением, полученным из зависимости $E_{\alpha}(T)$.

На основе вышеизложенного можно заключить, что, кроме основанного на теории Тойодзавы метода, возможен другой способ определения энергии фононов, обуславливающих температурную зависимость края фундаментального оптического поглощения. Этот способ является, по-видимому, более универсальным, так как позволяет определять энергию фононов в твердых телах и в кристаллическом, и в аморфном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., "Мир", 1974, 472 с.
2. Dow I.D., Redfield D. Toward a unified theory of Urbach's rule and exponential absorption edges. - "Phys.Rev.", 1972, B5, p.594-610.
3. Haupt U. Über Temperaturabhängigkeit und Form der langwelligsten Exzitonenbande in KI-Kristallen. - "Z.Physik", 1959, 157, S.232-246.
4. Tomiki T. Optical Constants and exciton states in KCl single crystals. II. - "J.Phys.Soc.Japan", 1967, 22, p.1280-1296.
5. Zakis J.R., Fritzsche H. Temperature dependence of the absorption edge in crystalline and vitreous As_2S_3 . - "Phys.stat.sol.", 1974, (b) 54, p.123-130.
6. Fan H.Y. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. - "Phys.Rev.", 1951, 82, p.900-905.
7. Lucovsky G. Optic modes in amorphous As_2S_3 and As_2Se_3 . - "Phys.Rev.", 1972, B6, p.1480-1489.
8. Zallen R., Slade M.L., Ward A.T. Lattice vibrations and interlayer interactions in crystalline As_2S_3 and As_2Se_3 . - "Phys.Rev.", 1971, B3, p.4257-4273.
9. Eldridge J.E., Kembry K.A. Further measurements and calculations of the far-infrared anharmonic optical properties of KI between 12 and 300 K. - "Phys.Rev.", 1973, B8, p.746-755.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ВОЛЬФРАМА В СТЕКЛАХ СОСТАВА $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$

Исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) стекол состава $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$. Идентифицирована линия ЭПР, соответствующая пятивалентному вольфраму W^{5+} . Обнаружено, что концентрации парамагнитных ионов W^{5+} в этих стеклах составляют $10^{17}-10^{18}$ см⁻³, а времена спин-решеточной релаксации — $1 \cdot 10^{-8}-3 \cdot 10^{-8}$ сек. Измерены значения перпендикулярной и параллельной компонент g -тензора W^{5+} . Сопоставление их экспериментальных значений с теоретическими, рассчитанными методом кристаллического поля, позволяет сделать вывод о том, что ионы W^{5+} в исследованных образцах находятся в октаэдрическом окружении, сжатом вдоль тетрагональной оси. Зависимость концентрации ионов W^{5+} от соотношения компонент стекол указывает на возможность того, что при содержании P_2O_5 менее 25 мол. % часть диамагнитных ионов W^{6+} переходит из октаэдрического окружения в тетраэдрическое.

В в е д е н и е

В последнее время возрос интерес к исследованию стеклообразного состояния вещества методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Для стекол это дает, разумеется, более ограниченную информацию, чем для монокристаллов. Тем не менее ЭПР позволяет получить столь важные сведения о структуре стекла, как симметрия и координация стеклообразующих комплексов, характер химических связей в стеклах. Методом ЭПР возможно однозначно установить, каково валентное состояние ионов переходных металлов в стеклах, а также получить сведения об изменении структуры специально синтезированных серий стекол в зависимости от соотношения компонент или от условий синтеза.

В настоящей работе анализируются результаты изучения ЭПР стекол состава $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$. В исследовании таких стекол метод ЭПР пока не был применен. Интерес к ним проявлен прежде всего, в связи с их важными физическими свойствами, обуслов-

ленными содержанием в них вольфрама: интенсивной окраской [1], повышенной защитной способностью от проникающей радиации [2]. Кроме того, исследование ЭПР стекол, содержащих вольфрам, представляет интерес и потому, что парамагнитные состояния иона вольфрама вообще изучены крайне мало. Причина заключается в том, что ион вольфрама в соединениях находится, как правило, в зарядовом состоянии $W^{6+}/5p^6, 4s/$ и, следовательно, диамагнитны. ЭПР парамагнитных ионов $W^{5+}/5d^4, 2s/$ исследован в дефектных монокристаллах $CaWO_4$ [3], в замороженных растворах [4], в стеклах [5-7]. В работах [5,6] на основании изучения ЭПР иона W^{5+} в щелочно-боратных, силикатных и фосфатных стеклах с небольшим содержанием WO_3 (2 мол.%) были сделаны определенные выводы о структуре стеклообразующих комплексов. Известны данные об ЭПР фосфатных стекол, содержащих от 30 до 70 мол.% WO_3 , [7], без каких-либо заключений относительно структуры стекла.

Параметры образцов и методика экспериментов

Образцы были синтезированы в Проблемной лаборатории физики полупроводников Латвийского государственного университета им. П. Стучки.^X Их состав приведен в таблице. Все образцы, за исключением II, содержат WO_3 . Образцы I-9 представляют собой серию с постоянным соотношением компонент CaO и WO_3 , равным единице.

ЭПР измерен на радиоспектрометре РЭ-1301, снабженном криостатом для работы в интервале температур 100-293 К. Значения g -факторов и ширины линий ЭПР измеряли с помощью эталонного образца дифенилпикрилгидразида, помещенного в резонатор радиоспектрометра рядом с исследуемым образцом, и датчика ядерного магнитного резонанса от измерителя магнитной индукции Е-11-2. Концентрации парамагнитных центров (ПЦ) оценивали сравнением площадей их линий ЭПР, определенных путем двукратного интегрирования производных линий, с площадью дифенилпикрилгидразида.

^X Авторы благодарны И.В.Миллере и А.Р.Лусису за предоставление образцов и полезные обсуждения в процессе работы.

Состав образцов и параметры спектров ЭИР (линии А)

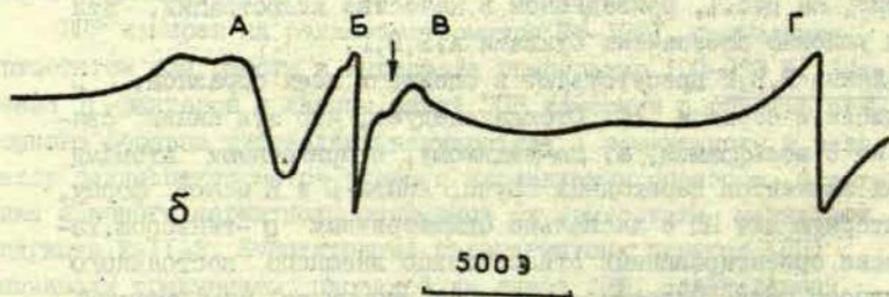
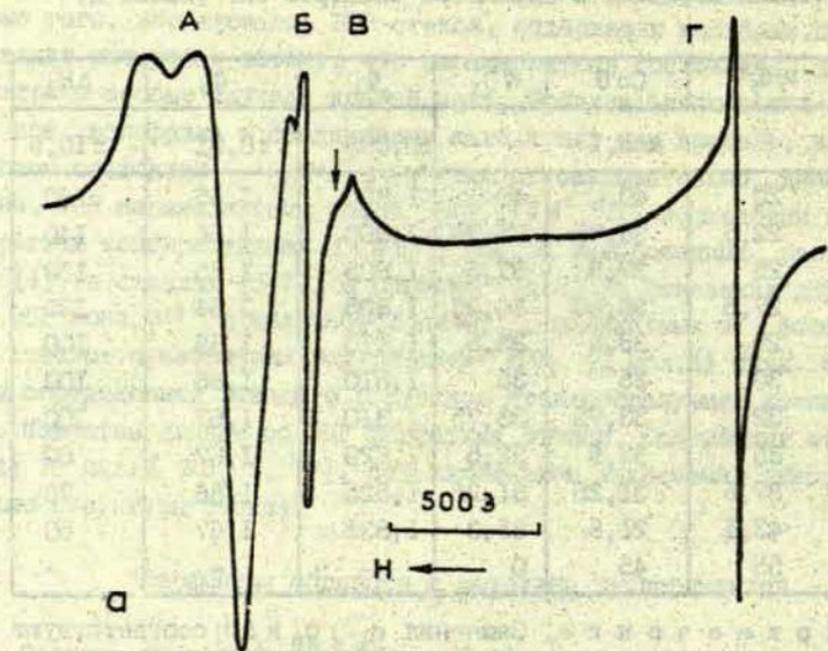
№	P ₂ O ₅	CaO	WO ₃	g ₁	g _{II}	ΔH _i
	мол. %			±0,005	±0,01	±10, e
I	20	40	40	1,800	1,65	140
2	22,5	38,75	38,75	1,800	1,66	140
3	25	37,5	37,5	1,805	1,65	130
4	27,5	36,25	36,25	1,805	1,66	130
5	29	35,5	35,5	1,810	1,66	100
6	30	35	35	1,810	1,66	100
7	32	33,75	33,75	1,810	1,67	100
8	35	32,5	32,5	1,820	1,67	80
9	37,5	31,25	31,25	1,825	1,66	70
10	43,1	21,6	35,3	1,835	1,67	50
11	55	45	0	-	-	-

Примечание. Значения g_1 , g_{II} и ΔH_i соответствуют температуре 100 К.

Результаты и их обсуждение

Спектры ЭИР исследованных нами образцов содержат всего 4 линии. На рис. I, приведенном в качестве иллюстрации, эти линии условно обозначены буквами А, Б, В, Г.

Линии Б, В, Г присутствуют в спектрах всех образцов, в том числе и образца II. Отсюда следует, что эти линии связаны не с вольфрамом, а, по-видимому, с примесными атомами других элементов переходных групп. Линии Б и В имеют форму, характерную для III с аксиально симметричным g -тензором, хаотически ориентированных относительно внешнего постоянного магнитного поля. Сопоставление вычисленных по предложенной в [8] методике значений g -факторов для линии Б ($g_1 = 1,950 \pm \pm 0,005$; $g_{II} = 1,905 \pm 0,005$) и для линии В ($g_1 = 2,04 \pm 0,01$; $g_{II} = 2,30 \pm 0,03$) с литературными данными [4] позволяет приписать эти линии соответственно Ti^{3+} или Mo^{5+} (линия Б) и Cu^{2+} (ли-



Р и с. I. Спектры ЭПР образца IO.

а - при 100 К; б - при 293 К. Стрелкой показано положение линии ЭПР дифенилкрилгидраза ($g = 2,0036$).

ния В). Линия Г характеризуется изотропным g -фактором, равным $4,30 \pm 0,05$. Такие линии в стеклах дают, как известно [9], ионы с электронной конфигурацией d^5 / $S = \frac{5}{2}$ / , находящиеся в сильном кристаллическом поле ромбической симметрии. Существенное изменение формы и ширины этой линии с температурой (см. рис. I) можно объяснить тем, что она представляет собой суперпозицию линий ЭПР двух различных типов ионов с $S = \frac{5}{2}$, причем ширины этих линий различным образом зависят от температуры. Примером таких ионов могут служить Mn^{2+} и Fe^{3+} . Ширина линии ионов Mn^{2+} может определяться неразрешенной сверхтонкой структурой, и, следовательно, быть температурно-независимой. Ширина же линии ионов Fe^{3+} может определяться временем спин-решеточной релаксации T_1 и, следовательно, зависеть от температуры.

Линия А присутствует в спектрах всех образцов, кроме образца № II. Ее форма также характерна для хаотически ориентированных ПЦ с аксиально симметричным g -тензором. Ширина линии, как видно из рис. I, заметно возрастает при повышении температуры. Вычисленные по методике работы [8] значения g -факторов $g_{||}$, g_{\perp} и ширины индивидуальной линии^X ΔH_i (при 100 К) для линии А в исследованных образцах приведены в таблице.

Значения g -факторов для линии А хорошо согласуются с литературными данными для иона W^{5+} в стеклах [5-7]. Это обстоятельство и тот факт, что линия А не наблюдается в образце, не содержащем вольфрама, позволяет однозначно приписать ее ионам W^{5+} .^{XX}

Рассмотрим, какую информацию о симметрии окружения ионов W^{5+} дают спектры ЭПР. Полученным значениям g -факторов, как следует из анализа, приведенного в приложении, могут удовлетворять лишь две модели: октаэдр или тетраэдр, сжатые вдоль тетрагональной оси. В приближении метода кристаллического поля g -факторы для этих двух моделей даются следующи-

^X Под шириной индивидуальной линии хаотически ориентированных ПЦ понимают ширину линии, которую давали бы эти ПЦ при одной определенной ориентации.

^{XX} Сигнал ЭПР от других парамагнитных ионов вольфрама (W^{4+} и т.д.) в стеклах наблюдаться не может из-за сильной угловой зависимости тонкой структуры.

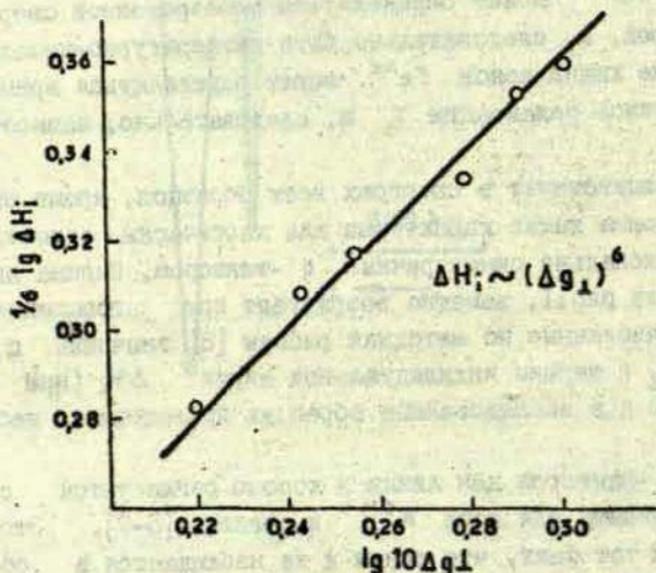
ми выражениями (см. Приложение):

$$g_{\perp} = 2 - \frac{2\lambda}{\delta}, \quad g_{\parallel} = 2 - \frac{8\lambda}{\Delta} \quad (1)$$

для октаэдрического комплекса и

$$g_{\perp} = 2 - \frac{2\lambda}{\Delta + \delta}, \quad g_{\parallel} = 2 - \frac{8\lambda}{\Delta} \quad (2)$$

для тетраэдрического комплекса. Здесь λ - константа спин-орбитальной связи, Δ и δ - расщепления орбитальных уровней иона W^{5+} соответственно кубической и тетрагональной компонентой кристаллического поля.



Р и с. 2. Зависимость ΔH_i от Δg_{\perp} при 100 К. Пояснения в тексте.

Предполагая, что ион W^{5+} находится в искаженном октаэдрическом окружении, и воспользовавшись оценочным значением $\lambda \sim 2500 \text{ см}^{-1}$ для $5d$ -ионов [10], по формулам (1) и данным таблицы можно оценить значения расщеплений уровней иона W^{5+} в исследованных стеклах. Оценки дают для всех образцов следующие значения: $\Delta \sim 60\,000 \text{ см}^{-1}$, $\delta \sim 30\,000 \text{ см}^{-1}$. Учитывая частично ковалентную природу связи металл-лиганд, эти значения следует несколько уменьшить.

Предполагая, однако, другое, а именно то, что ион W^{5+} на-

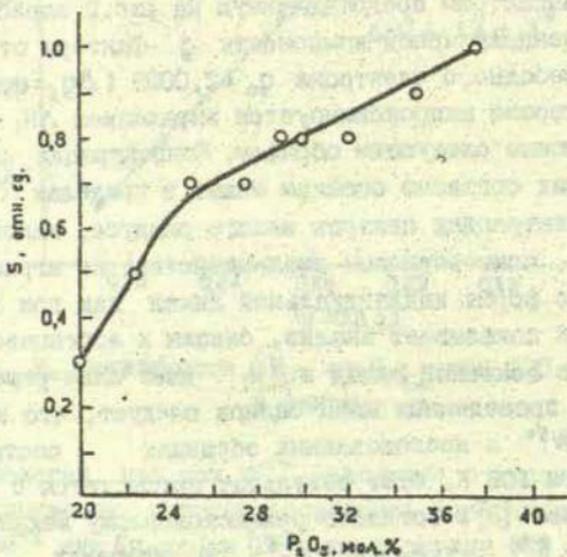
ходится в искаженном тетраэдрическом окружении, измеренные значения g_{\perp} и g_{\parallel} не удается объяснить с помощью формул (2) ни при каких значениях Δ и δ . Но такая модель все же правильно предсказывает наблюдаемое в изучаемых образцах соотношение $g_{\parallel} < g_{\perp}$, поэтому её, видимо, нельзя исключить из рассмотрения на основании одних только изложенных соображений. Действительно, значения g -факторов для ионов W^{5+} в $CaWO_4$ близки к значениям, полученным в наших экспериментах [3]. В то же время хорошо известно, что симметрия окружения W^{5+} в $CaWO_4$ — искаженный тетраэдр. Это противоречие скорее всего объясняется недостаточной точностью расчетов g -факторов методом кристаллического поля для $5d$ -ионов.

В пользу того, что ион W^{5+} в исследованных стеклах находится все же в октаэдрическом окружении, можно привести следующий довод. Рассмотрим представленную на рис. 2 зависимость ΔH_i от сдвига перпендикулярной компоненты g -фактора относительно g -фактора свободного электрона $g_0 = 2,0023$ ($\Delta g_{\perp} = g_{\perp} - g_0$). Эта зависимость хорошо аппроксимируется выражением $\Delta H_i \sim (\Delta g_{\perp})^6$. Объяснить ее можно следующим образом. Концентрации ионов W^{5+} в наших образцах согласно оценкам лежат в пределах $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При таких концентрациях центров малого радиуса, каковыми являются ионы W^{5+} , спин-спиновые взаимодействия не играют существенной роли. Но форма индивидуальной линии как при 300 К, так и при 100 К, как показывает анализ, близка к лоренцевой. Отсюда следует, что основной вклад в ΔH_i дает спин-решеточная релаксация. Из проведенных нами оценок следует, что значения T_1 для ионов W^{5+} в исследованных образцах составляют $1 - 3 \cdot 10^{-8}$ сек при 100 К. Этот результат согласуется с данными для других стекол [5]. Согласно релаксационному механизму Ван-Флека [11] $T_1 \sim \delta^6$, т.е. $\Delta H_i \sim \delta^{-6}$. В условиях октаэдрического окружения, согласно формуле (1), $\Delta g_{\perp} \sim \delta^{-1}$ (этот результат сохраняется и при более строгих расчетах g -факторов методом молекулярных орбиталей [12]). Итак, в случае октаэдрического окружения действительно должна иметь место наблюдаемая зависимость между шириной индивидуальной линии и сдви-

гом g_{\perp} . В случае же тетраэдрического окружения (см. формулы 2) зависимость ΔH_{\perp} от Δg_{\perp} должна иметь совершенно другой вид.

Совокупность изложенных результатов показывает, что ионы W^{5+} в стеклах состава $CaO - P_2O_5 - WO_3$ находятся в октаэдрическом окружении лигандов кислорода, сжатом вдоль тетрагональной оси.

Ионы W^{5+} необходимо рассматривать как дефекты в стеклах. Следовательно, их окружение может отличаться от окружения ионов W^{6+} . Относительно последнего метод ЭПР не дает прямых сведений. Однако естественно полагать, что различие окружений этих двух ионов связано с различной степенью искажений комплексов или с различным числом немостиковых атомов кислорода в первой координационной сфере, но не с различием координации. Из этого вывод может быть такой: ионы W^{6+} в стеклах исследуемого состава также находятся в основном в октаэдрическом окружении (правильном или искаженном).



Р и с. 3. Зависимость площади линии ЭПР $A |S|$ от содержания компонента P_2O_5 в стеклах. Исследованы образцы 1-9 при 100 К.

Теперь рассмотрим, как меняется концентрация ионов W^{5+} с изменением состава стекол. Соответствующая зависимость площади линии ЭПР А от содержания компоненты P_2O_5 для серии образцов 1-9 приведена на рис.3. Видно, что концентрация ионов W^{5+} растет при увеличении содержания P_2O_5 , хотя общая концентрация ионов вольфрама при этом уменьшается. Излом графика рассматриваемой зависимости в области содержания компоненты P_2O_5 около 25 мол.% говорит, по-видимому, об определенных структурных изменениях, происходящих в стеклах. Следует отметить, что этот излом коррелирует также с резкими изменениями плотности, окраски и кристаллизационной способности стекол [13]. Поскольку область стеклообразования в исследуемой системе при содержании P_2O_5 менее 25 мол.% непосредственно примыкает к области кристаллизации $CaWO_4$ [13], весьма вероятно, что наблюдаемый излом связан с тем, что в этом случае часть ионов вольфрама переходит из октаэдрического окружения в тетраэдрическое. При таком переходе, казалось бы, следует ожидать существенных изменений вида спектров ЭПР ионов W^{5+} , обусловленного их переходом в тетраэдрическое окружение, однако в действительности этого не наблюдается. Последнее можно объяснить следующим образом. В работе [14] показано, что октаэдрические комплексы железа в стеклах проявляют склонность к захвату электрона, тогда как для тетраэдрических комплексов железа такая реакция маловероятна. Различие связано с тем, что электронная плотность на 4s-орбитали иона Fe^{3+} в тетраэдре больше, чем в октаэдре [15]. Если подобная ситуация имеет место и для комплексов вольфрама, то ионы W^{5+} останутся в основном в октаэдрической координации, несмотря на переход части ионов W^{6+} в тетраэдрическую координацию. При переходе, очевидно, должна уменьшиться лишь концентрация ионов W^{5+} (в связи с уменьшением общего числа октаэдрических комплексов вольфрама), что и показано на графике рис.3.

Как показала настоящая работа, измерения ЭПР иона W^{5+} дают сведения о структуре стекол, содержащих большие количества вольфрама (порядка десятков процентов). Для большинства других стеклообразующих ионов переходных металлов (Cu^{2+} , Fe^{3+}) получить такие сведения на основании изучения их спектров ЭПР

при больших концентрациях в принципе невозможно: их основная часть, как правило, парамагнитна. Детали спектров ЭПР при больших концентрациях таких ионов смазаны спин-спиновыми взаимодействиями.

В ы в о д ы

1. В стеклах состава $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$ с содержанием компонента WO_3 от 31,25 до 40 мол.% число парамагнитных ионов $\text{W} (\text{W}^{5+})$ составляет лишь малую часть общего числа ионов вольфрама.

2. Времена спин-решеточной релаксации ионов W^{5+} в исследованных стеклах при комнатной температуре порядка $1 - 3 \cdot 10^{-8}$ сек.

3. Ионы W^{5+} в исследованных стеклах находятся, по-видимому, в октаэдрическом окружении лигандов кислорода, скажем вдоль тетрагональной оси.

4. Ионы W^{6+} в исследованных стеклах находятся, по-видимому, главным образом в октаэдрическом окружении лигандов кислорода. Не исключено, что при содержании компонента P_2O_5 менее 25 мол.% значительная часть ионов W^{6+} находится в тетраэдрическом окружении.

Приложение

Вычисление g -факторов для электронной конфигурации d^1

Вопрос о значениях g -факторов для электронной конфигурации d^1 уже рассматривался в литературе (см., напр., [10]). Однако соответствующие расчеты проведены лишь для некоторых случаев симметрии кристаллического поля. Для интерпретации спектров ЭПР вольфрама в стеклах необходимо рассмотреть все возможные случаи, при которых g -фактор аксиален ($g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$). Пользуясь методами теории групп [16], легко показать, что последнее соотношение может выполняться только для октаэдрических и тетраэдрических комплексов с тетрагональным или тригональным искажением. Рассмотрением указанных случаев мы и ограничимся.

В приближении метода кристаллического поля значения компонент g -тензора даются выражением [4]:

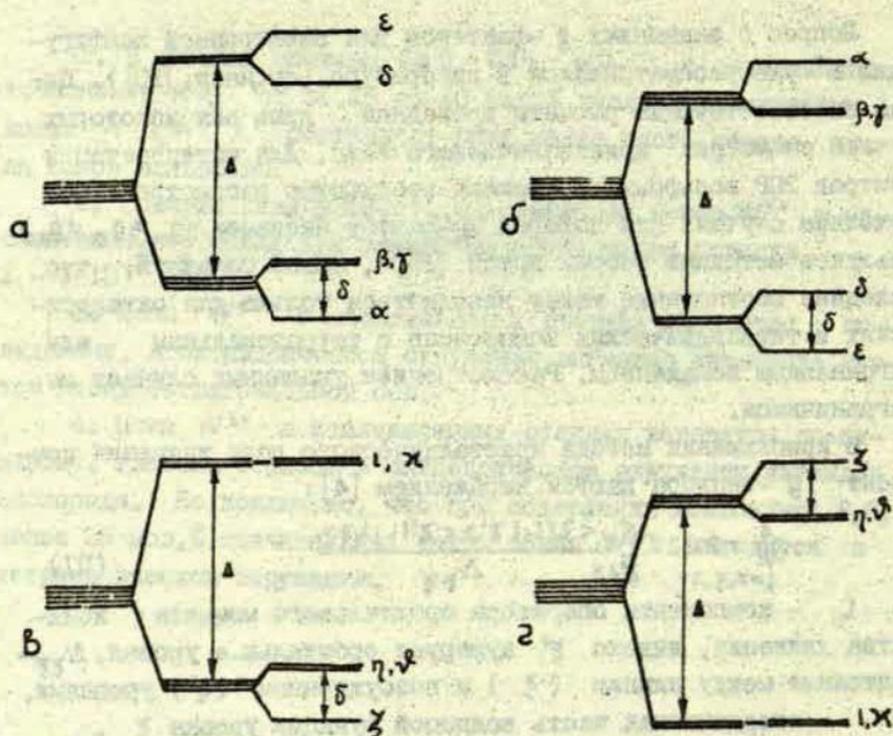
$$g_{jj}^{\xi} = 2 + 2\lambda \sum_{\xi' \neq \xi} \frac{\langle \xi | L_j | \xi' \rangle \langle \xi' | L_j | \xi \rangle}{\Delta_{\xi\xi'}}, \quad (\text{П1})$$

где L_j - компоненты оператора орбитального момента количества движения, индекс ξ' нумерует орбитальные уровни, $\Delta_{\xi\xi'}$ - расстояние между нижним (ξ) и возбужденным (ξ') уровнями, $|\xi\rangle$ - координатная часть волновой функции уровня ξ .

Сначала рассмотрим случай тетрагонального искажения. Соответствующие расщепления орбитального квинтета уровней для электронной конфигурации d^1 показаны на рис. а и б. Координатные части волновых функций орбитальных уровней для этого случая имеют вид [4]:

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle - |-2\rangle), \\ |\beta\rangle &= |1\rangle, \\ |\gamma\rangle &= |-1\rangle, \\ |\delta\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle + |-2\rangle), \\ |\varepsilon\rangle &= |0\rangle. \end{aligned} \quad (\text{П2})$$

В выражениях (П2) символы $|i\rangle$ ($i = -2; -1; 0; 1; 2$) обозначают пять нормированных собственных функций оператора L_z .



Р и с. Расщепление орбитальных уровней электронной конфигурации d^1 кубической и аксиальной компонентами кристаллического поля.

а, в - октаэдрический комплекс; б, г - тетраэдрический комплекс; а, б - тетрагональное искажение (сжатие); в, г - тригональное искажение (сжатие).

соответствующих собственным значениям $m_l = -2; -1; 0; 1; 2$. Ось квантования совпадает с тетрагональной осью.

Вычислим матричные элементы вида $\langle \xi | L_j | \xi' \rangle$ с помощью волновых функций (П2). Результаты вычислений даны в таблице П1. Подставив их в выражение (П1), получим следующие значения g -факторов:

1. Нижний уровень α :

$$\begin{aligned} \text{т.е.} \quad g_{xx} = g_{yy} &= 2 - \frac{2\lambda}{\Delta_{\alpha\beta}}; & g_{zz} &= 2 - \frac{8\lambda}{\Delta_{\alpha\delta}}, \\ g_{\perp} &= 2 - \frac{2\lambda}{\delta}; & g_{\parallel} &= 2 - \frac{8\lambda}{\Delta}. \end{aligned} \quad (\text{П3})$$

2. Нижний уровень $\beta(\delta)$:

$$\begin{aligned} \text{т.е.} \quad g_{xx} = g_{yy} &= 2 - \frac{\lambda}{\Delta_{\alpha\beta}} - \frac{\lambda}{\Delta_{\beta\delta}} - \frac{3\lambda}{\Delta_{\beta\epsilon}}; & g_{zz} &= 2, \\ g_{\perp} &= 2 - \frac{\lambda}{\delta} - \frac{\lambda}{\delta + \delta} - \frac{3\lambda}{\Delta}; & g_{\parallel} &= 2. \end{aligned} \quad (\text{П4})$$

3. Нижний уровень δ :

$$\begin{aligned} \text{т.е.} \quad g_{xx} = g_{yy} &= 2 - \frac{2\lambda}{\Delta_{\delta\beta}}; & g_{zz} &= 2 - \frac{8\lambda}{\Delta_{\delta\alpha}}, \\ g_{\perp} &= 2 - \frac{2\lambda}{\Delta + \delta}; & g_{\parallel} &= 2 - \frac{8\lambda}{\Delta}. \end{aligned} \quad (\text{П5})$$

4. Нижний уровень ϵ :

$$\begin{aligned} \text{т.е.} \quad g_{xx} = g_{yy} &= 2 - \frac{6\lambda}{\Delta_{\epsilon\beta}}; & g_{zz} &= 2, \\ g_{\perp} &= 2 - \frac{6\lambda}{\Delta}; & g_{\parallel} &= 2. \end{aligned} \quad (\text{П6})$$

Далее рассмотрим случай тригонального искажения. Соответствующие расщепления орбитального квинтета уровней для электронной конфигурации d^1 показаны на рис. в и г. Координатные части волновых функций орбитальных уровней для этого случая даются выражениями (4):

$$\begin{aligned}
 |\zeta\rangle &= |0\rangle, \\
 |\eta\rangle &= \sqrt{1/3} |-1\rangle - \sqrt{2/3} |2\rangle, \\
 |\vartheta\rangle &= \sqrt{1/3} |1\rangle + \sqrt{2/3} |-2\rangle, \\
 |\iota\rangle &= \sqrt{2/3} |-1\rangle + \sqrt{1/3} |2\rangle, \\
 |\chi\rangle &= \sqrt{2/3} |1\rangle - \sqrt{1/3} |-2\rangle.
 \end{aligned}
 \tag{П7}$$

Ось квантования в данном случае совпадает с тригональной осью. Результаты вычислений матричных элементов вида $\langle \xi | L_j | \xi' \rangle$ с помощью волновых функций (П7) представлены в таблице П2. Подстановка их в выражение (П1) дает следующие значения g -факторов:

1. Нижний уровень ζ :

$$\begin{aligned}
 \text{т.е.} \quad g_{xx} = g_{yy} &= 2 - \frac{4\lambda}{\Delta_{\zeta\iota}} - \frac{2\lambda}{\Delta_{\zeta\eta}}; \quad g_{zz} = 2, \\
 g_{\perp} &= 2 - \frac{4\lambda}{\Delta + 2\delta/3} - \frac{2\lambda}{\delta}; \quad g_{\parallel} = 2.
 \end{aligned}
 \tag{П8}$$

2. Нижний уровень $\eta(\vartheta)$:

$$\begin{aligned}
 \text{т.е.} \quad g_{xx} = g_{yy} &= 2 - \frac{2\lambda}{\Delta_{\eta\iota}} - \frac{\lambda}{\Delta_{\eta\zeta}}; \quad g_{zz} = 2 - \frac{4\lambda}{\Delta_{\eta\iota}}, \\
 g_{\perp} &= 2 - \frac{2\lambda}{\Delta + \delta/3} - \frac{\lambda}{\delta}; \quad g_{\parallel} = 2 - \frac{4\lambda}{\Delta + \delta/3}.
 \end{aligned}
 \tag{П9}$$

3. Нижний уровень $\iota(\chi)$:

$$\begin{aligned}
 \text{т.е. при верхнем уровне } \zeta \\
 g_{xx} = g_{yy} &= 2 - \frac{2\lambda}{\Delta_{\iota\eta}} - \frac{2\lambda}{\Delta_{\iota\zeta}}; \quad g_{zz} = 2 - \frac{4\lambda}{\Delta_{\iota\eta}},
 \end{aligned}
 \tag{П10}$$

$$g_{\perp} = 2 - \frac{2\lambda}{\Delta - \delta/3} - \frac{2\lambda}{\Delta + 2\delta/3}; \quad g_{\parallel} = 2 - \frac{4\lambda}{\Delta - \delta/3};$$

при верхнем уровне $\eta(\vartheta)$

$$g_{\perp} = 2 - \frac{2\lambda}{\Delta + \delta/3} - \frac{2\lambda}{\Delta - 2\delta/3}; \quad g_{\parallel} = 2 - \frac{4\lambda}{\Delta + \delta/3}
 \tag{П11}$$

Проанализируем выражения (П3) - (П6) и (П8) - (П11) с точки зрения их соответствия экспериментальным значениям g -факторов иона W^{5+} в исследованных нами образцах, удовлетворяющим неравенству

$$g_{\parallel} < g_{\perp} < 2.
 \tag{П12}$$

Таблица III

Значения матричных элементов $\langle \xi_i | L_j | \xi_i' \rangle$ для случая тетрагональной симметрии

	α	β	γ	δ	ε
$\langle \alpha L_x \alpha \rangle$	0	$\sqrt{2}/2$	$-2/2$	0	0
$\langle \beta L_x \beta \rangle$	$\sqrt{2}/2$	0	0	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{6}/2$
$\langle \gamma L_x \gamma \rangle$	$\sqrt{2}/2$	0	0	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{6}/2$
$\langle \delta L_x \delta \rangle$	0	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{2}/2$	0	0
$\langle \varepsilon L_x \varepsilon \rangle$	0	$\sqrt{6}/2$	$\sqrt{6}/2$	0	0
$\langle \alpha L_y \alpha \rangle$	0	$-i\sqrt{2}/2$	$i\sqrt{2}/2$	0	0
$\langle \beta L_y \beta \rangle$	$i\sqrt{2}/2$	0	0	$i\sqrt{2}/2$	$-i\sqrt{6}/2$
$\langle \gamma L_y \gamma \rangle$	$i\sqrt{2}/2$	0	0	$-i\sqrt{2}/2$	$i\sqrt{6}/2$
$\langle \delta L_y \delta \rangle$	0	$-i\sqrt{2}/2$	$i\sqrt{2}/2$	0	0
$\langle \varepsilon L_y \varepsilon \rangle$	0	$i\sqrt{6}/2$	$-i\sqrt{6}/2$	0	0
$\langle \alpha L_z \alpha \rangle$	0	0	0	2	0
$\langle \beta L_z \beta \rangle$	0	0	0	0	0
$\langle \gamma L_z \gamma \rangle$	0	0	0	0	0
$\langle \delta L_z \delta \rangle$	2	0	0	0	0
$\langle \varepsilon L_z \varepsilon \rangle$	0	0	0	0	0

Таблица II

Значения матричных элементов $\langle \xi_i | L_j | \xi_i' \rangle$ для случая тригональной симметрии

	ζ	η	ψ	ι	χ
$\langle \zeta L_x \zeta \rangle$	0	0	0	-1	1
$\langle \eta L_x \eta \rangle$	0	0	1	0	1
$\langle \psi L_x \psi \rangle$	0	1	0	0	$\sqrt{2}/2$
$\langle \iota L_x \iota \rangle$	-1	0	0	0	$\sqrt{2}/2$
$\langle \chi L_x \chi \rangle$	1	1	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{2}/2$	0
$\langle \zeta L_y \zeta \rangle$	0	0	0	i	i
$\langle \eta L_y \eta \rangle$	0	0	i	0	-i
$\langle \psi L_y \psi \rangle$	0	-i	0	0	$i\sqrt{2}/2$
$\langle \iota L_y \iota \rangle$	-i	0	0	0	$-i\sqrt{2}/2$
$\langle \chi L_y \chi \rangle$	-i	i	$-i\sqrt{2}/2$	$i\sqrt{2}/2$	0
$\langle \zeta L_z \zeta \rangle$	0	0	$\sqrt{2}$	0	0
$\langle \eta L_z \eta \rangle$	0	0	0	$-\sqrt{2}$	0
$\langle \psi L_z \psi \rangle$	$\sqrt{2}$	0	-1	0	0
$\langle \iota L_z \iota \rangle$	0	$-\sqrt{2}$	0	1	0
$\langle \chi L_z \chi \rangle$	0	0	0	0	0

Легко видеть, что случаи (П4), (П6), (П8), (П11) этому неравенству не удовлетворяют и, следовательно, могут быть отброшены. В случае (П9) неравенство (П12) может выполняться лишь при $\delta > \frac{3}{5} \Delta$. Наличие столь большого тригонального расщепления представляется маловероятным. Случай (П10) формально удовлетворяет (П12), однако разность $g_1 - g_2$ при этом весьма мала, порядка $2\lambda\delta/\Delta^2$, в то время как обе эти компоненты отличаются от g_0 на величину порядка $4\lambda/\Delta$. Этот случай соответствует, следовательно, почти изотропному g -фактору и также не может реализоваться в наших экспериментах.

Таким образом, экспериментальные значения g -факторов для иона W^{5+} могут наблюдаться в двух случаях: (П3) или (П5). (П3) соответствует октаэдрическому комплексу, сжатому вдоль тетрагональной оси, (П5) — тетраэдрическому комплексу, также сжатому вдоль тетрагональной оси. Дальнейший анализ содержится в основном тексте статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вейнберг Т.И., Махлина Г.А. Изучение спектров поглощения ионов вольфрама в цинковофосфатных стеклах. — "И.прикл.химии", 1962, 40, с.2690-2699.

2. Rothermel J.J., Kuan-Han Sun, Silverman A. Phosphate Glass: $PbO-WO_3-P_2O_5$ System. — "J.Amer.Ceram.Soc.", 1949, 32, p.153-162.

3. Солнцев В.П. Собственные и примесные дефекты в соединениях ряда шеелита, цирконе и кварце по данным электронного парамагнитного резонанса. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Новосибирск, 1973.

4. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. ЭПР соединений элементов переходных групп. М., "Наука", 1972.

5. Яфаев Н.Р., Гарибянов Н.С., Яблоков Ю.В. Электронный парамагнитный резонанс ионов W^{5+} в стеклах. — "Физ.твёрдого тела", 1963, 5, с.1673-1677.

6. Яфаев Н.Р. Электронный парамагнитный резонанс ионов переходных металлов в стеклах. Автореферат на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Казань, 1965.

7. Иманов Л.М., Нагиев В.М., Джаббаров А.А. Неспаренные электроны и носители заряда в оксидных полупроводниковых стеклах на основе окислов ванадия, вольфрама и фосфора. — "Изв. АН АзССР. Сер.физ., техн.и мат.наук", 1972, 2, с.70-74.

8. Лебедев Я.С. Расчет спектров электронного парамагнитного резонанса на электронной вычислительной машине. - "Х. структ. химии", 1963, 4, с.22-27.

9. Castner T., Jr, Newell G.S., Holtlon W.C., Slichter C.P. Note on the Paramagnetic Resonance of Iron in Glass. - "J. Chem. Phys.", 1960, 32, p.668-673.

10. Абрагам А., Блинн Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М., "Мир", 1972. 651 с.

11. Van Vleck J.H. Paramagnetic Relaxation Times for Titanium and Chrome Alums. - "Phys.Rev.", 1940, 52, p.426-447.

12. De Armon K., Garret B.B., Gutovsky H.S. Paramagnetic Resonance Studies of Bonding in Vanadyl and molybdenyl Complexes. - "J.Chem.Phys.", 1965, 42, p.1019-1025.

13. Биелис И.Я., Милгере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $\text{CaO}-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$. - В сб.: Химическая технология и химия, вып.2. Рига, 1974.

14. Галимов Д.Г., Юдин Д.М., Яраев Н.Р. К вопросу о координации железа в стеклах. - "Ж. прикл. спектр.", 1973, 19, с. 364-366.

15. Walker L.R., Wertheim G.K., Jaccarino V. Interpretation of the Fe^{57} Isomer Shift. - "Phys.Rev.Lett.", 1961, 6, p.98-101.

16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В ОБЛУЧЕННЫХ ФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

Исследовано воздействие рентгеновского излучения на спектры ЭПР фосфатных стекол составов $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$. Установлено, что облучение стекол при комнатной температуре не приводит к заметным изменениям спектров ЭПР, а после облучения при температуре жидкого азота в этих спектрах стекол появляются добавочные линии. Предложены и обсуждены модели строения парамагнитных центров, обуславливающих появление этих линий: 1) электрон, захваченный ионом Ca; 2) дырка, захваченная немостиковым кислородом вблизи P; 3) дырка, захваченная немостиковым кислородом вблизи W.

В в е д е н и е

Известно [1-4], что под действием γ -излучения в фосфатных стеклах возникает ряд парамагнитных центров (ПЦ), связанных с захватом электрона и дырок структурными дефектами. Изучение спектров ЭПР этих ПЦ дает важную информацию о строении стекла. Об исследованиях ЭПР облученных рентгеновским излучением фосфатных стекол ранее не сообщалось.

Мы изучали воздействие рентгеновского излучения на спектры ЭПР фосфатных стекол составов $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ (см.табл.). Авторами настоящей статьи были изучены также ЭПР необлученных стекол этих же составов.^X

Непосредственно перед измерением спектров ЭПР образцы облучали на рентгеновской установке УРС-55 в течение одного часа как при комнатной, так и при азотной температуре. В последнем случае образцы на время облучения помещали в пенополистироловый сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом. Спектры ЭПР измеряли по методике, примененной при изучении необлученных стекол.^{XX}

^X Клява Я.Г., Пуранс Ю.Я. Электронный парамагнитный резонанс вольфрама в стеклах состава $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$, с.69-85.

^{XX} См. там же.

Состав исследованных образцов

№	P ₂ O ₅	CaO	WO ₃	Na ₂ O
	мол. %			
1	55	45	0	0
2	29	35,5	35,5	0
3	24,8	30,2	45	0
4	30	15	50	5

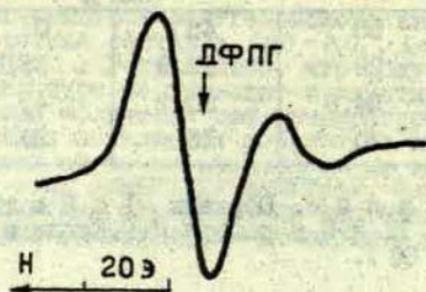
Примечание. Образцы 1 и 2 в таблице соответствуют образцам II и 5 в работе Я.Г.Клявы и Ю.Я.Пуранса (см. наст. сб., с. 69).

Результаты экспериментов

Облучение стекол при комнатной температуре не приводило к каким-либо заметным изменениям спектров ЭПР. При облучении стекол при температуре жидкого азота наблюдалось следующее. Амплитуды линий, соответствующих необлученным стеклам, в пределах точности измерений не изменялись. Кроме того, в спектрах ЭПР появлялся ряд добавочных линий (см. рис. а и б), которые в образцах 3 и 4 имеют приблизительно такой же вид, как и в образце 2.

В образце 1 облучение приводит к появлению двух линий ЭПР, имеющих симметричную форму; первая характеризуется значением g — фактора $g_1 = 2,001 \pm 0,001$ и шириной^х $\Delta H_1 = 12 \pm 1$ Э, а вторая — $g_2 = 2,0173 \pm 0,001$ и $\Delta H_2 = 9 \pm 1$ Э. В образцах 2–4, содержащих WO_3 , добавочные линии ЭПР имеют более сложный вид, чем в образце 1. Их можно представить как суперпозицию трех линий: две со значениями g и ΔH , в пределах точ-

^х Под шириной линии в данном случае подразумевается расстояние между максимумом и минимумом производной линии поглощения.



а



б

Р и с. Добавочные линии ЭПР, появляющиеся после рентгеновского облучения в образцах: а - 1, б - 2. Образцы облучались при 77 К; спектры регистрированы при 100 К.

ности измерений совпадающие с соответствующими значениями для образца I, и третья, наиболее интенсивная линия с $g_3 = 2,0175 \pm 0,002$ и $\Delta H_3 = 17 \pm 2$ Э.

Такие линии наблюдались при температуре 100 К. С повышением температуры до 240 К добавочные линии в спектрах ЭПР образцов I-4 исчезали и при последующем охлаждении до 100 К более не восстанавливались.

Обсуждение результатов

Рассмотрим возможные модели ПЦ, обуславливающих появление добавочных линий ЭПР в спектрах облученных стекол.

ПЦ, который дает линию с g_1 (ПЦ1), имеет, по-видимому, электронную природу, так как $g_1 < g_0 = 2,0023$ (g_0 - g -фактор свободного электрона). Этот центр не связан с вольфрамом; он приближается и в образце, не содержащем W_2O_5 . ПЦ1, по-видимому, не может быть связан и с фосфором. Последний ведь обладает ядерным спином $I = 1/2$, взаимодействие с которым привело бы к появлению сверхтонкой структуры (СТС) в спектре электронного парамагнитного резонанса ПЦ1.

Остается допустить, что ПЦ1 связан с кальцием и представляет собой неспаренный электрон, захваченный вблизи этого иона. В пользу такого предположения говорит и сопоставление параметров линии ЭПР ПЦ1 с литературными данными. Симметричная линия ЭПР с $g = 1,998 \pm 0,004$ и $\Delta H = 20 \pm 2$ Э обнаруживается в стеклах состава $ZnO \cdot P_2O_5$, синтезированных в восстановительных условиях^x, после γ -облучения [2]. Согласно интерпретации авторов статьи [2], эту линию дают электроны, захваченные цинком. Кроме того, в магниевых и кальциевых бинарных силикатных стеклах после γ -облучения появ-

^x Исследования нами стекла также синтезированы в слабо восстановительных условиях [5].

ляются Pc с симметричной линией ЭПР ($g = 2,0016 \pm 0,0001$ и $\Delta H = 1,6 - 1,8 \text{ Э}$) [6]. Эти центры связаны с электронами, локализованными вблизи ионов магния или кальция, окруженных, как полагает автор работы [6], тетраэдрами атомов кислорода. Значения g -факторов для линий ЭПР, обсужденных в [2] и [6] близки к g_1 для PcI , а ΔH в первом случае почти такая же, как у PcI , а во втором — на порядок меньше.

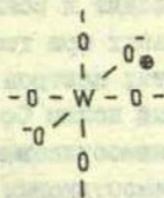
Согласно существующим представлениям [7], среднее координационное число кальция в стеклообразных структурах близко к шести. Кислородное окружение этого иона в стеклах не является, по-видимому, каким-либо определенным полиэдром [7]. Тем не менее можно представить себе ион кальция, окруженный n ближайшими атомами кислорода, в виде некоторого комплекса $[\text{Ca O}_n]$. В таком комплексе каждый атом кислорода связан с одним атомом фосфора и одним или более атомами кальция. Наличие дефектов в этом комплексе, связанных с отклонениями от среднего состава, может привести к тому, что комплекс окажется способным к захвату носителей заряда. Так, например, комплексы, в которых координационное число кальция меньше n , будут захватывать электроны (в некотором смысле такой центр является аналогом E' -центра в кварцевом стекле [8]).

Отметим, что значительно большие значения ΔH для электронных центров в фосфатных стеклах ([2], настоящая работа) по сравнению с силикатными [6] можно объяснить тем, что в фосфатных стеклах основной вклад в ширину линии ЭПР дает суперсверхтонкое взаимодействие с ядрами фосфора. Исходя из этого, можно оценить квадрат амплитуды волновой функции неспаренного электрона на ядре фосфора. Принимая, что вся ΔH обусловлена суперсверхтонким взаимодействием и число ближайших атомов фосфора, с которыми взаимодействует электрон, равно 6, для исследованных стекол получим: $|\psi(R_p)|^2 \approx 3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Оценка показывает, что радиус волновой функции электронного Pc в фосфатных стеклах порядка межатомного расстояния.

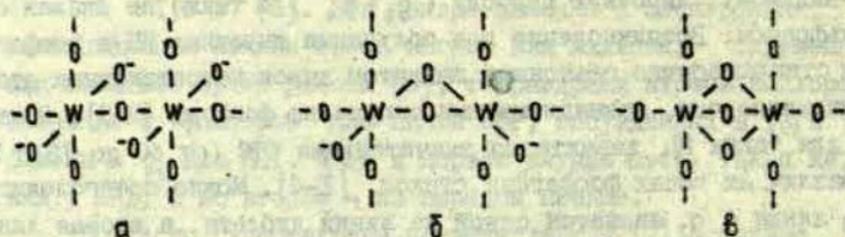
Pc , ответственный за появление линии с g_2 (Pc2), имеет

по-видимому, дырочную природу ($g_2 > g_0$) и также не связан с вольфрамом. Возникновение при облучении дырочных ПЦ в фосфатных стеклах обычно объясняют захватом дырок немостиковыми атомами кислорода, принадлежащими окружению фосфора [2-3]. Однако для таких ПЦ характерна значительная СТС (от 40 до 1315 Э) в различных типах фосфатных стекол [1-4]. Можно предположить, что линия с g_2 является одной из линий дублета, а вторая линия перекрывается линией от ПЦ1 . В таком случае ПЦ2 может представлять собой дырку, захваченную немостиковым кислородом вблизи пятивалентного фосфора [2].

ПЦ1 , обуславливающий линию ЭПР с g_3 (ПЦ3), также имеет дырочную природу ($g_3 > g_0$). ПЦ3 связан с присутствием вольфрама в стеклах, поскольку линия с g_3 не наблюдается в образце N1 (без W0_3). Таким образом можно предположить, что ПЦ3 представляет собой дырку, захваченную немостиковым кислородом, принадлежащим окружению вольфрама. Аналогичная модель предлагалась в работе [9] для объяснения спектров ЭПР радиационных центров окраски в стеклах $\text{Na}_2\text{O}-\text{W0}_3-\text{Si0}_2$ ($g_{\parallel} = 2,030 \pm 0,005$; $g_{\perp} = 2,004 \pm 0,005$). В отличие от ПЦ1 , рассмотренных в работе [9], ПЦ3 обладает изотропным g -фактором ($g_3 = 2,0175 \pm 0,002$), что указывает на определенные различия в положениях, занимаемых вольфрамом в щелочно-силикатных стеклах, с одной стороны, и в фосфатных стеклах, с другой. При малом (до нескольких мол.%) содержании компоненты W0_3 в фосфатном стекле октаэдры $[\text{W0}_6]$ содержат по два немостиковых атома кислорода [10], что подобно случаю, приведенному в [9], и должно приводить к аксиально симметричному ПЦ :



Однако при содержании W0_3 порядка десятков мол.%, как это имеет место в исследованных нами стеклах, возможно соединение двух или более комплексов $[\text{W0}_6]$ между собой. При этом уже два октаэдра $[\text{W0}_6]$ могут соединиться тремя различными способами:



В случае а октаэдры соединены вершинами, комплекс $[W_2O_6]$ содержит четыре немостиковых кислорода. В случае б октаэдры соединены ребрами, комплекс $[W_2O_6]$ содержит два немостиковых кислорода. В случае в октаэдры соединены гранями и все атомы кислорода являются мостиковыми. (В работе [9] рассматривался только случай в, который не может дать дырочного ШЦ.) Захват дырок немостиковыми кислородами комплексов вида а и б (и, возможно, еще более сложных образований, в которые входит более двух атомов вольфрама) приведет к появлению сигналов ЭПР со значениями g-факторов, отличающимися от значений для изолированных октаэдров $[WO_6]$. Экспериментально наблюдаемая линия ЭПР ШЦ, по-видимому, представляет собой наложение сигналов комплексов различного типа, что и приводит к ее симметричной форме.

Выводы

Облучение рентгеновским излучением стекол составов $CaO-P_2O_5$, $CaO-P_2O_5-WO_3$ и $Na_2O-CaO-P_2O_5-WO_3$ при азотной температуре приводит к появлению в них ряда парамагнитных центров, стабильных при температурах ниже 240 К. Наиболее вероятные модели этих центров следующие:

- 1) электрон, захваченный ионом Ca ;
- 2) дырка, захваченная немостиковым кислородом вблизи P;
- 3) дырка, захваченная немостиковым кислородом вблизи W.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карапетян Г.О., Юдин Д.М. Изучение действия γ -излучения на фосфатные стекла методом электронного парамагнитного резонанса. - "Физ.твёрдого тела", 1961, 3, с.2827-2834.
2. Карапетян Г.О., Шерстюк А.И., Юдин Д.М. Исследование оптических и ЭПР спектров γ -облученных фосфатных стекол. - "Опт. и спектр.", 1967, 22, с.443-449.
3. Урусовская Л.Н., Галимов Д.Г., Шерстюк А.И., Юдин Д.М. ЭПР-спектроскопическое исследование алюмофосфатных стекол. - "Неорг.материалы", 1969, 5, с.1067-1072.
4. Галимов Д.Г., Карапетян Г.О., Юдин Д.М. Исследование действия ионизирующей радиации стекла активированные переходными металлами. - "Неорг.материалы", 1969, 5, с.1386-1391.
5. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{W}_2\text{O}_7$. - В сб.: Химическая технология и химия, вып.2. Рига, 1974, с.58-63.
6. Тилькин В.А. Структура стекол системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ по данным исследования их радиационных центров окраски. - "Неорг.материалы", 1971, 7, с.2234-2239.
7. Ашпен А.А. Химия стекла. Л., "Химия", 1974.
8. Амосов А.В., Вассерман И.М., Гладкий А.А., Прянишников В.П., Юдин Д.М. Парамагнитные центры в стеклообразном кремнеземе. - "Ж.прикл.спектроскопии", 1972, с.142-148.
9. Бреховских С.М., Тилькин В.А. Оптические и ЭПР спектры и структура радиационных центров окраски в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{SiO}_2$. - "Неорг.материалы", 1971, 7, с.154-159.
10. Яраев Н.Р. Электронный парамагнитный резонанс ионов переходных металлов в стеклах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Казань, 1965.

ВОЛЬФРАМ В КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОЛЬФРАМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Изучены спектры поглощения вольфрамфосфатных стекол (ВФС) с содержанием $W\text{O}_3$ и CaO , близким к эквимольному, в зависимости от концентрации P_2O_5 и температуры. ВФС окрашены в синий цвет, и в их спектре поглощения наблюдаются две полосы поглощения при 1,4 и 1,9 эВ. Интенсивность поглощения в этих полосах одинаково увеличивается с ростом концентрации P_2O_5 и незначительно уменьшается с изменением температуры в интервале от 100 до 400 К; положение полос не меняется. Из сопоставления данных анализа окружения ионов вольфрама и модели центра синей окраски вольфрама в разных кислородных соединениях с результатами проведенных опытов делается вывод о том, что синяя окраска ВФС связана с d-d-переходами в ионе W^{5+} . Ионы W^{5+} имеют октаэдрическое кислородное окружение с тетрагональным искажением и сильное спин-орбитальное взаимодействие.

Обсужден механизм и образование этих центров в ВФС.

В в е д е н и е

Переменная валентность вольфрама обеспечивает существование разных нестехиометрических кислородных соединений вольфрама со специфическими электрофизическими свойствами [1]. Одно из таких свойств — это электрохромный эффект (ЭХЭ) в триокиси вольфрама [2]. Раскрытие природы и механизма ЭХЭ имеет большое значение для разработок по практическому применению этого эффекта.

Оптические спектры поглощения вольфрама в кислородных соединениях изучены меньше, чем эти же спектры других переходных металлов, например, хрома. Определение электронной структуры разновалентных ионов вольфрама и их ближайшего кислородного окружения является первостепенной задачей для изучения ЭХЭ, т.е. электроокрашивания в триокиси вольфрама. Фосфатные стекла служат весьма удобной матрицей для изучения электронной структуры центров поглощения вольфрама в кисло-

родных соединениях [3]. Настоящая работа посвящена исследованию окрашивающих центров вольфрама в стеклах системы $P_2O_5 - CaO - WO_3$ при помощи электронных спектров поглощения. Максимальная концентрация WO_3 в этих стеклах достигала 50 мол. %.

Вейнберг и Махлина [3] исследовали электронные спектры поглощения цинкофосфатных стекол с малыми добавками вольфрама (до 3 вес. %). Стекла, синтезированные в нейтральных условиях, имели синюю окраску, а в спектре поглощения этих стекол наблюдали две перекрывающиеся полосы с максимумами при 1,6 и 1,9 эВ.

Электронные центры поглощения вольфрама в кислородных соединениях

Электронные уровни ионов вольфрама в поле кислородных лигандов. Высшее зарядовое состояние вольфрама — это W^{6+} с электронной конфигурацией d^0 . Такой ион не имеет поглощения, связанного с $d-d$ -переходами и не дает характерную синюю окраску кислородного соединения вольфрама [4].

Для низших зарядовых состояний d -оболочка вольфрама заполнена частично, и его кислородные соединения имеют окраску, связанную с $d-d$ -переходами.

Соответствующие $d-d$ -переходам полосы поглощения света несут информацию об электронном строении поглощающих центров вольфрама и его кислородном окружении, т.е. зарядовом и валентном состояниях. Изменение одного из них, т.е. зарядового или валентного состояния, всегда сопровождается изменением окраски вещества, содержащего данный ион. Пере зарядка иона может быть вызвана внешними воздействиями, в результате чего происходит перераспределение электронов между ионами вольфрама и структурными дефектами кислородного окружения нестехиометрического или термического происхождения.

Изменение валентного состояния связано с перестройкой окружения иона вольфрама, вызванной структурными превращениями, т.е. изменениями в сочленении кислородных полиэдров вольфрама и других катионов. Изменение валентного состояния

могут вызвать также процессы восстановления или окисления, ассоциации или диссоциации вакансий, возможные также при электрохромном эффекте. Изучение и моделирование этих явлений в фосфатных стеклах может дать ценную информацию для установления природы и механизма электроокрашивания.

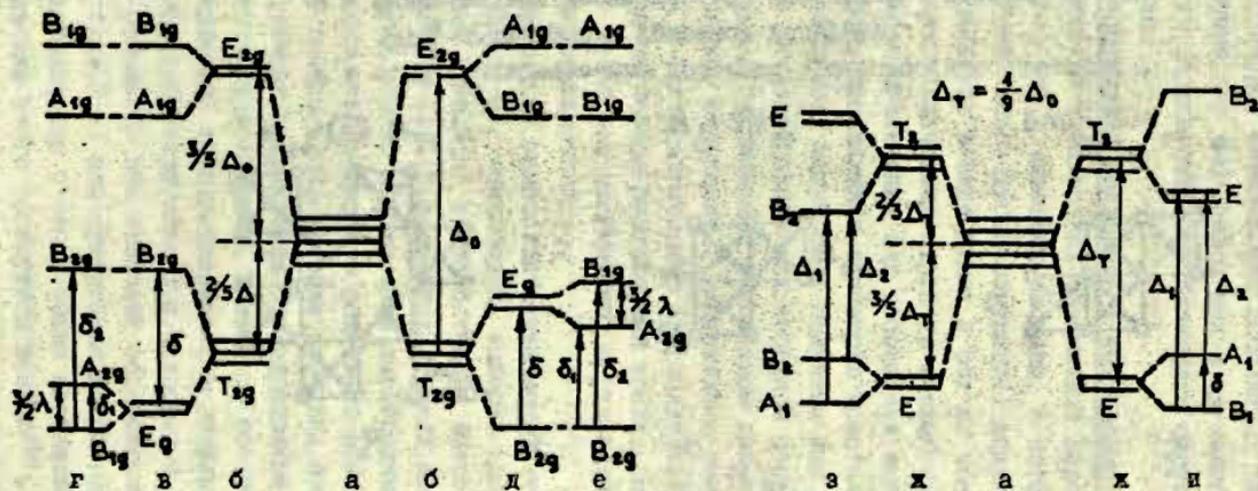
На основе теории поля лигандов [4] можно предсказать электронный спектр поглощения разнозарядных ионов вольфрама, зависящий от характера и симметрии окружения, т.е. от поля лигандов. Терм ${}^2D_{5/2}$ иона W^{5+} (d^1) расщепляется кристаллическим полем кубической симметрии на орбитальный триплет 2T_2 и дублет 2E (${}^2D_{5/2} = {}^2E + {}^2T_2$); в октаэдрическом поле основным является триплетный уровень, а для тетраэдрического окружения — дублетный уровень (рис. I, б, ж). В приближении теории кристаллического поля для октаэдрического окружения ожидаемое расщепление Δ будет больше 3 эВ [4]. Поле лигандов октаэдрического или тетраэдрического окружения ионов вольфрама часто имеет тетрагональные или тригональные искажения, что ведет к расщеплению орбитального триплета на синглет (2B_2) и дублет (2E) (рис. I, в, д, з, и). По оценкам теории кристаллического поля величина расщепления в октаэдрическом поле лигандов будет около 1 эВ [4]. Сильное спин-орбитальное взаимодействие ведет к расщеплению орбитального триплета 2T_2 (рис. I, г, е). Расщепление зависит от эффекта "замораживания" орбитального момента полем лигандов [5].

Величина спин-орбитального расщепления свободного иона

$$\Delta E = J\lambda_0, \quad (I)$$

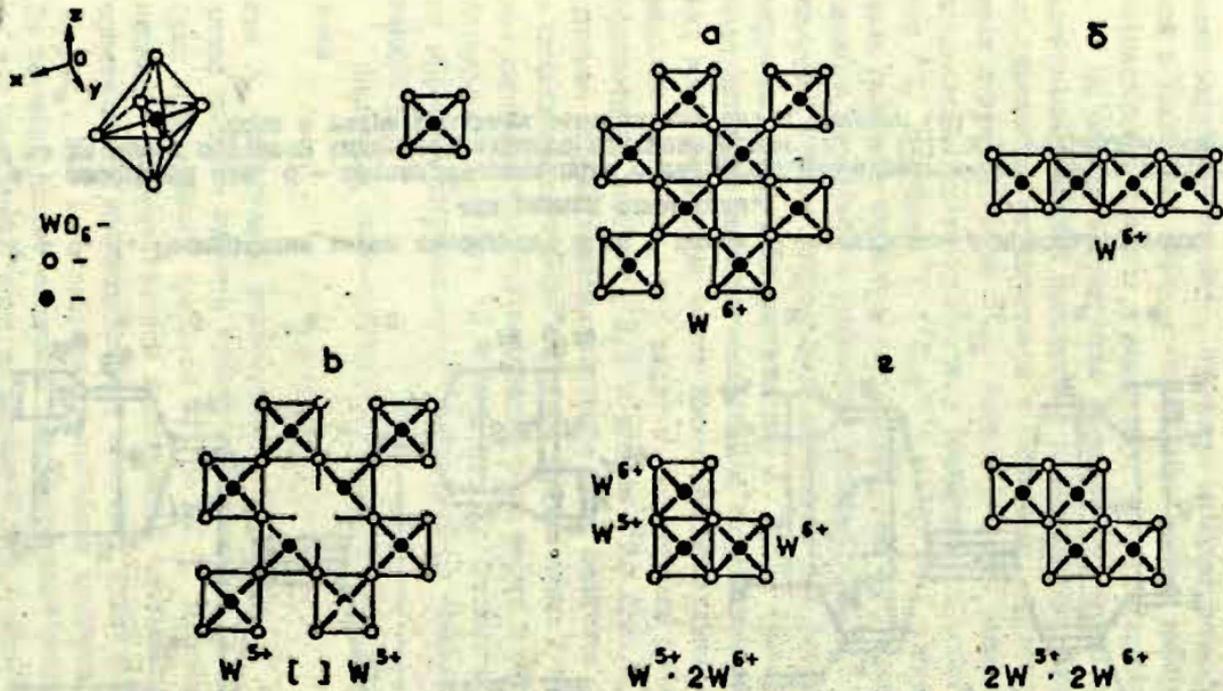
где λ_0 — константа спин-орбитальной связи, J — квантовое число полного момента количества движения d -электрона (для орбитального триплета W^{5+} $J=3/2$). Для иона в поле лигандов со значительной ковалентной связью константа спин-орбитального взаимодействия, конечно, будет меньше λ_0 , т.е. $\lambda \approx k\lambda_0$, где k — коэффициент ионности химической связи ($k < 1$). По оценкам теории величина константы спин-орбитальной связи для свободного иона вольфрама 0,2–0,3 эВ [4].

Таким образом, по порядку расположения расщепленных уровней орбитального триплета можно судить о том, какова



Р и с. I. Расщепление терма свободного иона с одним d -электроном в кристаллических полях разной симметрии.

а - свободный ион, б - октаэдрическое поле с тетрагональным растяжением (в) и сжатием (д) и то же самое с учетом спин-орбитального взаимодействия (г) и (е); ж - тетраэдрическое поле с тетрагональным растяжением (з) и сжатием (и).



Р и с. 2. Схематическая проекция в плоскости сочленения WO_6 -октаэдров в триокиси вольфрама.
 а - бездефектная структура; б - структура, содержащая цепи WO_6 -октаэдров (б), вакансии (в), нестехиометрические сочленения (2).

симметрия поля лигандов и каков вид искажения (сжатие или растяжение) соответствующей симметрии. Совместные исследования структуры, определение абсолютных значений коэффициентов поглощения при $d-d$ -переходах и их зависимости от температуры могут характеризовать ближайшее окружение иона вольфрама в стекле.

Координация вольфрама в кислородных соединениях. Имеется множество кислородных соединений переходных металлов как простого, так и сложного состава, в которых ближний порядок (геометрия кислородного окружения) вокруг переходного металла сохраняется в виде одних и тех же полиэдров, а разнообразие кристаллических структур этих соединений определяется характером сочленения или небольшими искажениями кислородных полиэдров, понижающими симметрию кристалла. Некоторые из этих соединений могут быть получены как в кристаллическом, так и в стеклообразном или аморфном состояниях. Вольфрам в кислородных соединениях в основном имеет координацию 6 (октаэдрическое окружение), значительно реже встречается координация 4 (тетраэдрическое окружение) [1]. Из кристаллохимии катионов на основе соотношений ионных радиусов O^{2-} и W^{6+} вытекает, что более стабильным окружением ионов W^{6+} или W^{5+} является октаэдрическое.

Все разные кристаллические модификации триоксида вольфрама построены из WO_6 -октаэдров, которые соединены между собой вершинами (рис.2,а), и два октаэдра имеют один общий мостиковый кислород [1]. В отдельных случаях может быть общее ребро с двумя общими мостиковыми кислородами между соседними октаэдрами вольфрама, что позволяет образовывать только небольшие прямые цепи, плоские слои или блоки (рис.2,б). В обоих случаях сохраняется октаэдрическое окружение и зарядовое состояние вольфрама. Валентное состояние вольфрама в WO_3 можно изменить восстановлением, в результате чего получаем нестехиометрический окисел с недостатком кислорода. В структурном отношении это означает образование кислородных вакансий (рис.2,в) или соединение по ребрам не менее трех октаэдров вольфрама с одним общим мостиковым кислородом (рис.2,г). В результате этого образуются ионы W^{5+} , а окисел приобретает синюю окраску.

При восстановлении WO_3 образование вакансий менее вероятно, чем соединение октаэдров ребрами. В последнем случае сохраняется то же самое октаэдрическое окружение W^{5+} , что и для W^{6+} , а в первом случае образуется аксиально-искаженное октаэдрическое окружение.

Триокись вольфрама приобретает синюю окраску и в случае ввода в нее кальция; в результате этого образуются вольфрамовые бронзы Ca_xWO_3 , которые построены из октаэдров WO_6 , где кальций занимает пустоты между октаэдрами [1,6]. Из всех кислородных соединений кальция с вольфрамом только в $CaWO_4$ образуются WO_4 -тетраэдры, а во всех остальных случаях образуются WO_6 -октаэдры (напр., Ca_3WO_6).

Вольфрам сохраняет октаэдрическое окружение также и в таких известных кислородных соединениях с фосфором, как бесцветные кристаллы $P_2O_5 \cdot WO_3$ и $P_2O_5 \cdot 2WO_3$ [6]. Они были получены при кристаллизации синих стекол соответствующих составов. Октаэдры вольфрама соединены здесь вершинами между собой или через тетраэдры фосфора. Это означает, что такой же вид сочленения тетраэдров фосфора и октаэдров вольфрама будет и в стекле, конечно, только в смысле ближнего порядка.

Триокись вольфрама приобретает синий цвет при восстановлении или при образовании вольфрамовых бронз, а кислородные соединения вольфрама с фосфором приобретают этот же цвет при переплавлении невозстановленных (бесцветных) кристаллов в стекло. Из приведенного выше описания структур этих соединений вытекает, что их окраска в синий цвет связана с ионами в октаэдрическом окружении.

Модели вольфрамовых центров синей окраски в фосфатных стеклах. В триокиси вольфрама центры синей окраски ионов W^{5+} в октаэдрическом окружении могут образовываться из структурных дефектов, показанных на рис.2.

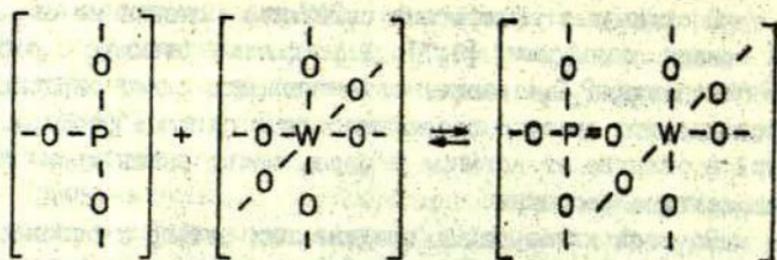
В вольфрамовой бронзе кальций после размещения в пустотах между WO_6 -октаэдрами [6] приобретает кислородное окружение. Кальций имеет большее, нежели вольфрам, химическое сродство к кислороду, вследствие чего он является донором электронов для вольфрама и притягивает к себе кислород окружающих WO_6 -октаэдров. В результате этого образуются ионы W^{5+} в аксиально-искаженном октаэдрическом кислородном окружении.

В отличие от фосфатных силикатные стекла не окрашиваются ионами вольфрама [3,7]. В фосфатных стеклах с ростом концентрации P_2O_5 растет интенсивность синей окраски [8-10]. Очевидно, это связано с особенностями окислов фосфора. Фосфор, в отличие от кремния и бора, может иметь трех- или пятивалентное состояние.

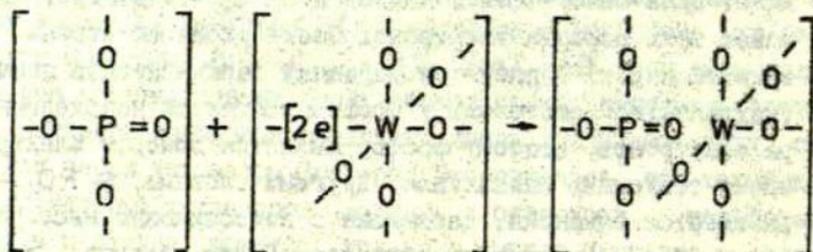
Во всех кислородных соединениях фосфор в основном имеет валентность 5. Методом электронного парамагнитного резонанса установлено, что в фосфатных стеклах небольшая доля фосфора находится в трехвалентном состоянии, причем отношение концентраций P^{3+} и P^{5+} зависит от окислительно-восстановительных условий синтеза. В пятивалентном состоянии фосфор имеет один немостиковый кислород в PO_4 -тетраэдре, который может быть донором электрона. После ухода электрона (или захвата дырки) образуется дырочный парамагнитный центр. В трехвалентном состоянии у фосфора остается неподеленная пара электронов, поэтому фосфор является донором электрона и имеет тенденцию окисляться. Другими словами, в PO_3 -полиэдре имеется вакансия, связанная с немостиковым кислородом, которая может захватывать электрон. После захвата электрона образуется электронный парамагнитный центр. Наличие в фосфатных стеклах небольшого количества PO_3 -полиэдров и вышеуказанных электронно-дырочных свойств PO_4 - и PO_3 -полиэдров подтверждено исследованиями воздействия радиации на эти стекла [11-12].

На основе данных о свойствах и структуре кислородных полиэдров фосфора и поведении вольфрама в фосфатных стеклах можно сделать определенные предположения о механизме образования центров синей окраски и их структуре в ВФС.

PO_3 -полиэдры, которые в малом количестве имеют место в расплавленном стекле, притягивают ближе к себе кислород из соседнего WO_6 -октаэдра и передают вольфраму электрон. В результате образуются центры поглощения иона W^{5+} по следующей схеме:



Аналогичные центры иона W^{5+} образуются при взаимодействии PO_4 -тетраэдра с октаэдром вольфрама с кислородной вакансией по схеме:



Методика эксперимента и образцы

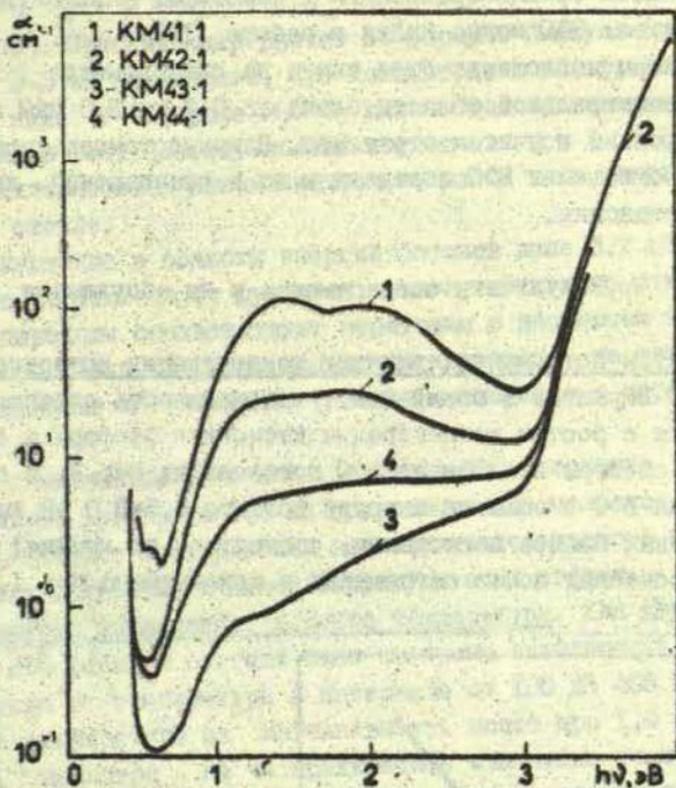
Обсудим результаты исследования электронных спектров поглощения ВФС, приведенных в таблице.

Т а б л и ц а

Расчетный состав вольфрамфосфатных стекол

Шифр образца	Состав, мол.%			$\gamma = \frac{P_2O_5}{WO_3}$
	P_2O_5	CaO	WO_3	
КМ43-I	15	40	45	0,33
КМ44-I ^x	16,5	37,4	45	0,37
КМ42-I	28	33	39	0,73
КМ41-I	43	22	35	1,24

^x Стекло содержит 1,1 мол.% Na_2O .



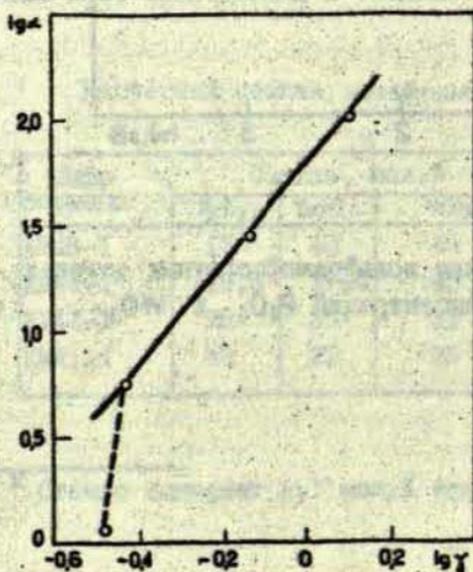
Р и с. 3. Спектры поглощения вольфрамфосфатных стекол при разных соотношениях концентраций P_2O_5 и WO_3 .

Стекла синтезированы в фарфоровых тиглях в количестве около 100 г в силиковой печи, в температурном интервале 1100–1200°C и атмосфере воздуха. Специальные окислители или восстановители не были применены; условия синтеза можно считать близкими к нейтральным. (Более подробные данные о синтезе, области стеклообразования и некоторых физико-химических свойствах ВФС можно найти в работе [13].)

Спектры поглощения были сняты на спектрометре АСТА М VII в спектральной области света от 0,3 до 3,0 мкм и прокорректированы с учетом отражения. Влияние температуры на спектры поглощения ВФС определяли на нестандартной лабораторной установке.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Спектры поглощения: влияние концентрации пятиоксида фосфора. ВФС окрашены в синий цвет; интенсивность окраски увеличивается с ростом концентрации пятиоксида фосфора в стекле. Типичные спектры поглощения ВФС показаны на рис.3. В спектре поглощения ВФС в области энергий фотонов 0,5–3,0 эВ наблюдается широкая полоса поглощения, состоящая, по крайней мере, из двух основных полос поглощения с максимумами при 1,4 и 1,9 эВ.



Р и с. 4. Коэффициент поглощения вольфрамфосфатных стекол в зависимости от соотношения концентрации P_2O_5 и WO_3 (полоса при 1,9 эВ).

Интенсивность этих полос практически одинакова и растет с увеличением γ (γ — соотношение концентраций пятиоксида фосфора и триоксида вольфрама в стекле). Коэффициент поглощения α полосы с максимумом при 1,4 эВ растет сверхлинейно с увеличением γ (рис.4):

$$\alpha \approx k \gamma^n, \quad (2)$$

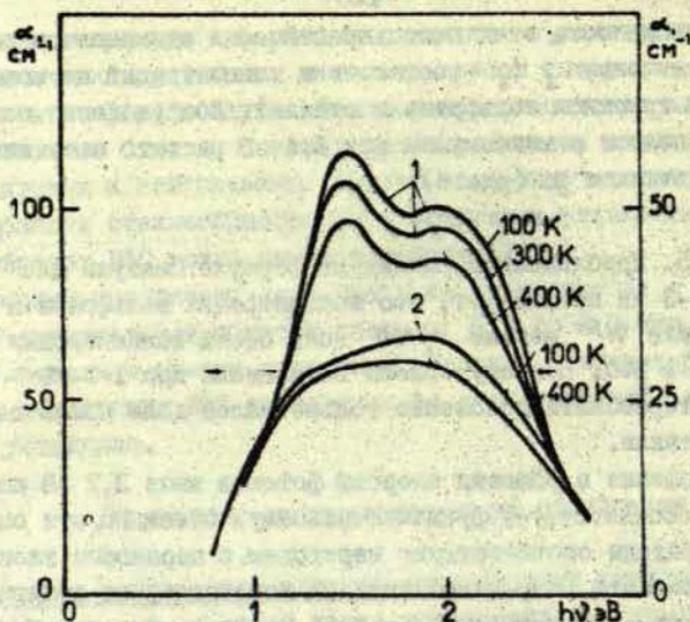
где $n \approx 2,5$. Приближенный расчет по формуле Смакулы для полос при 1-3 эВ показывает, что концентрация вольфрама в состояниях ниже W^{6+} меньше 1/100 доли общей концентрации вольфрама в ВФС. Поэтому полосы поглощения при 1-3 эВ будут характеризовать положение только малой доли ионов вольфрама в стекле.

Поглощение в области энергий фотонов выше 3,2 эВ по величине соответствует фундаментальному. Очевидно, эти оптические переходы соответствуют переходам с переносом электрона с орбиталей, локализованных на кислороде, на орбитали, локализованные на вольфраме (полоса поглощения с переносом заряда).

При изменении γ в исследованных ВФС положение максимумов полос при 1,4 и 1,9 эВ практически не меняется, что свидетельствует о сохранении геометрии кислородного окружения ионов вольфрама и самой структуры этих стекол.

Спектры поглощения: влияние температур. Для двух образцов ВФС разного состава была измерена зависимость спектров поглощения от температуры в интервале от 100 до 400 К (рис.5). Влияние температуры на интенсивность полос при 1,4 и 1,9 эВ слабое, несмотря на четырехкратное изменение температуры ВФС. Интенсивность этих полос уменьшается с ростом температуры, причем обе полосы уменьшаются одинаково.

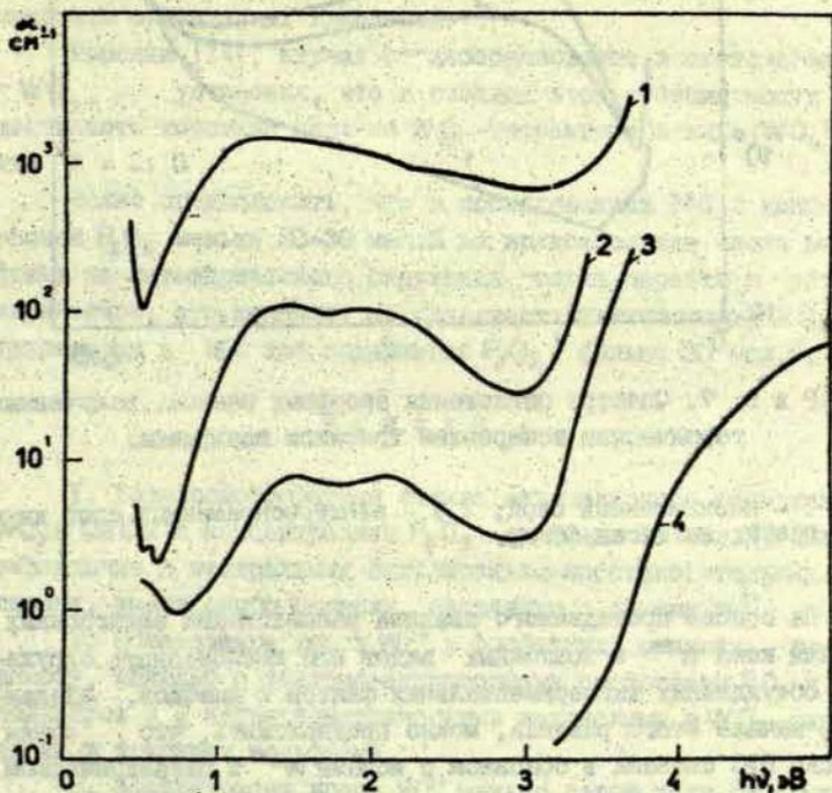
Спектры поглощения: резкие. Одновременное увеличение интенсивности полос поглощения при 1,4 и 1,9 эВ с ростом концентрации пятиоксида фосфора в ВФС и уменьшение их интенсивности с ростом температуры свидетельствует о принадлежности этих полос одному вольфрамовому центру синей окраски, а неизменность энергетического положения этих полос в зависимости от концентрации P_2O_5 указывает на то, что в ВФС существенных структурных изменений не происходит.



Р и с. 5. Влияние температуры на спектры поглощения вольфрамфосфатных стекол.

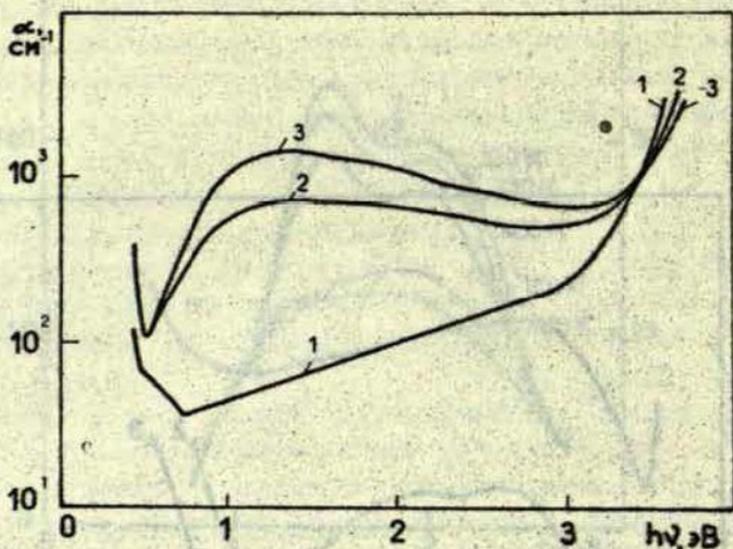
1 - КМ1-1; 2 - КМ2-1.

Анализ спектров поглощения ВФС и образующих их компонент. Из анализа окружения ионов вольфрама и связанных с ним центров синей окраски в разных кислородных соединениях вытекает, что их спектры поглощения в видимой области света должны быть схожими. Для сравнения на рис.6 приведены спектры поглощения электрически окрашенной аморфной пленки триоксида вольфрама, вольфрамфосфатных стекол и фосфатного стекла ($55\text{P}_2\text{O}_5 - 5\text{A}'_2\text{O}_3 - 40\text{CoO}$) в качестве матрицы. Из рис.6 видно, что спектры поглощения синей окраски окиси вольфрама и ВФС действительно аналогичны и характер их изменения в зависимости от концентрации вольфрама тоже одинаков. Рост поглощения триоксида вольфрама в области энергии фотонов при 1-3 эВ сопровождается снижением поглощения в области 3,2 эВ (рис.7). Это можно связать с уменьшением концентрации ионов W^{5+} в результате их восстановления. Следовательно, поглощение в области 3,2 эВ связано с ионами W^{5+} (полоса с переносом заряда).



Р и с. 6. Спектры поглощения.

- 1 - аморфная пленка триоксида вольфрама, полученная термическим испарением в вакууме;
 2 - стекло типа КМ1-1;
 3 - стекло системы $55\text{P}_2\text{O}_5-30\text{CaO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3$;
 4 - фосфатное стекло $55\text{P}_2\text{O}_5-40\text{CaO}-5\text{Al}_2\text{O}_3$.



Р и с. 7. Спектры поглощения аморфных пленок, полученных термическим испарением триоксида вольфрама.

1 — неокрашенный слой; 2,3 — электроокрашенный слой двух разных интенсивностей.

На основе проведенного анализа расположения электронных уровней иона W^{5+} и возможных видов его кислородного окружения, обсужденных экспериментальных фактов и выводов, сделанных в начале этого раздела, можно предположить, что синяя окраска ВФС связана в основном с ионами W^{5+} в октаэдрическом окружении с тетрагональным искажением. Если это так, то расположение d -уровней иона W^{5+} будет соответствовать схеме на рис.1,е, где для ВФС $\sigma_1 = 1,4$ эВ и $\sigma_2 = 1,9$ эВ, Δ больше 3,5 эВ, а переходы с переносом заряда будут выше 3,2 эВ.

Вычисленная по формуле (1) из разницы энергий полос при 1,4 и 1,9 эВ константа спин-орбитальной связи $\lambda \approx 0,3$ эВ. Это значение хорошо согласуется со значением, приведенным в работе [4].

Некоторые общие замечания о структуре ВФС. В ВФС (P_2O_5

больше 30 мол.%), для которых выполняется зависимость (2), вольфрам, по-видимому, входит в сетку стекла в виде WO_6 -октаэдров. Вопрос о строении и структуре ВФС с почти эквимольным содержанием WO_3 и CaO и концентраций P_2O_5 , не превышающий 20-30 мол.%, остается неясным. Изменение коэффициента поглощения в зависимости от соотношения P_2O_5 и WO_3 от концентрации P_2O_5 (см.рис.4) косвенно указывает на возможность структурных изменений.

Госсинк [14], изучая стеклообразование в системе $Me_2WO_4 - WO_4$, установил, что в стеклах этой системы могут существовать короткие цепи из WO_4 -тетраэдров в виде $(WO_4)_n^{2-}$, где $n = 2; 3$

Можно предположить, что в исследованных ВФС с концентрацией P_2O_5 меньше 20-30 мол.% во всяком случае часть вольфрама из октаэдрического окружения должна перейти в тетраэдрическое; это, конечно, не исключает существования WO_4 -тетраэдров в ВФС при содержании P_2O_5 больше 30 мол.%.

В ы в о д и

1. Вольфрамфосфатные стекла эквимольного содержания WO_3 и CaO и с концентрацией P_2O_5 от 20 до 50 мол.%, синтезированные в нейтральных окислительно-восстановительных условиях, имеют синюю окраску, связанную с ионами W^{5+} .
2. Образование ионов W^{5+} в фосфатных стеклах, по-видимому, связано с донорно-акцепторными свойствами PO_4 - и PO_3 -полиэдров и с нестехиометрическими вакансиями в WO_6 -октаэдрах в триокиси вольфрама.
3. Концентрация ионов W^{5+} меньше сотой доли от общего количества вольфрама в стекле даже при максимальном содержании P_2O_5 .
4. Окружение ионов W^{5+} октаэдрическое с тетрагональным искажением. Появление в спектре поглощения вольфрамфосфатных стекол двух полос при 1,4 и 1,9 эВ связано с этим искажением и сильным спин-орбитальным взаимодействием в ионе W^{5+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Нестехиометрические соединения. Под ред. Манделькорна Л. М., "Химия", 1971. 608 с.
2. Клявинь Я.К., Лусис А.Р., Миколайтис В.А. Электрохромные свойства тонких слоев триоксида вольфрама. - Уч. зап. ЛГУ, т. 203., Физика и химия стеклообразующих систем, вып. 2, Рига, 1974. с.169-174.
3. Вейнберг Т.И., Махлина Г.А. Изучение спектров поглощения ионов вольфрама в цинкофосфатных стеклах. - "Ж. прикл. химии", 1967, 40, 12, с.2690-2699.
4. Берсукер И.Б. Строение и свойства координационных соединений. Л., "Химия", 1971. 312 с.
5. Вонсовский С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков. М., "Наука", 1971. 1032 с.
6. Коллонг Р. Нестехиометрия. М., "Мир", 1974, 288 с.
7. Вейнберг Т.И., Махлина Г.А. Изучение окраски фосфатных стекол ионами молибдена. - "Ж. физ. химии", 1962, 36, с.282-288.
8. Kierkegaard P., Eistrat K., Rosen-Rosenhall A. Studies on Molybdenum and Wolfram Oxide Phosphate Glasses. - "Acta Chem.Scand.", 1964, 18, 10, p.2237-2247.
9. Богомолова Л.Д., Лазукин В.Н., Петровых Н.В. Применение метода электронного парамагнитного резонанса к исследованию механизмов электропроводимости стекол тройной системы $V_2O_5 - P_2O_5 - WO_3$. - ДАН СССР, 177, 2, с.310-313.
10. Печковский В.В. Применение методов ЭПР, рентгенографии, ИКС для исследования поли- и метафосфатов кальция. - В кн.: Химия и технология конденсированных фосфатов. Труды Второго Всесоюзного совещания по фосфатам (конденс.). Алма-Ата, "Наука", 1969, с.69-74.
11. Weeks R.A., Bray P.J. Electron Spin Resonance Spectra of Gamma-Irradiated Phosphate Glasses and Compounds; Oxygen Vacancies. - "J.Chem.Phys.", 1968, 48, 1, p.5-13.
12. Бершов Л.В., Кутукова Е.С., Мартиросян В.О., Сьерцкая З.М. Радиационные центры окисления и ЭПР-спектроскопия некоторых борфосфатных стекол. - "Неорганические материалы", 1972, 8, 3, с.548-551.
13. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $CaO - P_2O_5 - WO_3$. - В сб.: Химическая технология и химия. Рига, РПИ, 1974, вып.2, с.56-63.
14. Gossink R.G. Properties of vitreous and molten alkali molybdates and tungstates. - "Philips Research Report Supplements", 1971, 3, p.1-106.

А.Р. Лусис

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

I. ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ

Анализирована поляронно-прыжковая модель проводимости полупроводниковых оксидных стекол и ее применимость к меднофосфатным стеклам. Приведены результаты измерения зависимости электропроводимости меднофосфатных стекол ($P_2O_5 - Al_2O_3 - CaO - SiO_2$) от температуры и концентрации окиси меди. Сопоставлены зависимости проводимости и ее термической энергии активации от концентрации меди с такими же зависимостями магнитной восприимчивости, ширины линии электронного парамагнитного резонанса и эффективной диэлектрической проницаемости. Результаты хорошо согласуются с поляронно-прыжковой моделью Мотта для меднофосфатных стекол с содержанием окиси меди меньше 50 мол. %.

В в е д е н и е

Меднофосфатные стекла (МФС) в отличие от многих других полупроводниковых оксидных стекол (ПОС) обладают эффектом бистабильного переключения проводимости (памяти) [1], т.е. переходом из проводящего состояния в непроводящее и наоборот, вызванного действием электрического поля и тока [2]. Основная цель исследований МФС связана с выяснением природы и механизма этого явления. Может быть такая особенность МФС обусловлена свойством медных стекол при термообработке образовывать коллоидальные частицы. По-видимому, процесс переключения проводимости в МФС является двухстадийным [2]. Эти две стадии можно представить как электронную и ионную. Последняя сопровождается структурными, фазовыми превращениями, причем электронная стадия является первичной. В результате термоэлектрического пробоя (электронная стадия включения) в стекле образуется канал тока с высоким восстанавливающим по-

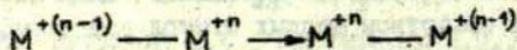
тенциалом по отношению к ионам меди. Присутствующие в МФС парные центры ионов меди [3] являются как бы зародышами для образования коллоидальных частиц восстановленных форм меди, которые в токовом канале стягиваются в проводящую нить (ионная стадия включения - память). Выключение осуществляется импульсом тока, который расплавляет эту нить; в жидком состоянии ее компоненты окисляются и медь растворяется в фосфатном стекле. Ионные процессы или соответствующие структурные преобразования в МФС при переключении связаны со структурными особенностями (немостиковым кислородом, композиционной и структурной неоднородностью) этих стекол.

Описанный механизм образования и исчезновения проводящей нити коллоидальных частиц восстановленных форм меди может реализоваться, если окислительно-восстановительный потенциал меди в МФС в зависимости от температуры и величины электрического тока через стекло имеет N-образную форму. Таким образом, необходимо в исследуемых электронных процессах МФС определить как электронные, так и ионные составляющие.

В настоящей работе обсуждаются электронные процессы в МФС с составом $55 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (40 - \gamma) \text{CaO} \cdot \gamma \text{CuO}$ на основе исследований их электрофизических свойств.

Электронная проводимость полупроводниковых оксидных стекол

Электронную проводимость ПОС обеспечивают ионы переходных металлов в разных валентных состояниях [4,8]. Проводимость в этих стеклах осуществляется межвалентным переносом электронов между ионами переходного металла по реакции



Такой механизм проводимости ПОС означает прыжок электрона из одного локализованного состояния в другое, с одного узла сетки стекла на другой. В этой модели локализованных электронов явления переноса заряда реализуются как локальные флуктуации заряда ионов переходного металла, вызванные колебательным полем сетки стекла вследствие электронно-фононного взаимодействия.

Проводимость (σ) ПОС определяется формулой

$$\sigma = en\mu, \quad (1)$$

где n — концентрация электронов или дырок на d -уровнях, μ — подвижность электронов и дырок. Если N концентрация узлов с ионом переходного металла в единице объема, между которыми могут осуществляться прыжки носителей заряда, а C — это доля электронов или дырок на узлах, то

$$n = CN. \quad (2)$$

C в ПОС определяется степенью восстановления переходного металла

$$C = \frac{[M^{+(n-1)}]}{[M^{+(n-1)}] + [M^{+n}]} \quad (3)$$

и не зависит от температуры стекла, т.е. концентрация носителей заряда не меняется от температуры.

Движение носителей заряда в ПОС по d -уровням, как и в насыщенном окислах переходных металлов [17], имеет диффузионный характер, связанный с перемещением их с узла на узел с ионом переходного металла. В таком случае согласно соотношению Эйнштейна

$$\mu = \frac{eD}{kT} = \frac{eR^2\nu}{kT}, \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии, ν — частота прыжков, R — длина прыжка, который с N связывает выражение

$$\frac{4\pi}{3} R^3 N = 1. \quad (5)$$

Таким образом, зависимость проводимости от температуры определяется через подвижность. Теоретически μ в кислородных соединениях переходных металлов определяется при помощи теории поляронов малого радиуса [9].

В МПС прыжки электронов должны происходить между ионами $Cu^+(3d^9)$ и $Cu^{2+}(3d^9)$ и соответствующая проводимость должна иметь поляронный характер.

По данным работы Соьера и Мансинга [4] проводимость в ПОС, по крайней мере, для фосфатных стекол, содержащих окись переходного металла больше 50 мол.%, имеет поляронно-прыжковый механизм. В этой работе приведенные данные проводимости стекла $P_2O_5 \cdot CuO$ близки к подобным данным

для МФС с 40 мол.% окиси меди.

В настоящее время отсутствуют данные об изменении проводимости фосфатных стекол в зависимости от концентрации окиси меди и о характере проводимости в них в области концентраций, не превышающих 50 мол.%.

Данные, полученные в процессе изучения плотности, показателя преломления, диэлектрической проницаемости магнитной восприимчивости и спектров электронного парамагнитного резонанса МФС, показали [5,6], что в области концентраций окиси меди от 0,1 до 40 мол.% происходят существенные изменения указанных параметров. Аналогичные изменения наблюдаются и для электронной проводимости МФС [7]. Вопрос об особенностях изменения проводимости в зависимости от концентрации окиси меди и характере проводимости МФС в области концентраций окиси меди меньше 40 мол.% сводится к раскрытию этих взаимосвязей между разными физическими параметрами МФС [3,5,6,7] в рамках поляронно-прыжковой модели. При этом, как свидетельствуют результаты изучения магнитных свойств [6,13], необходимо учесть, что в МФС существенную роль играют магнитные взаимодействия между ионами Cu^{2+} . Поэтому важно выяснить, как это связано с проводимостью МФС.

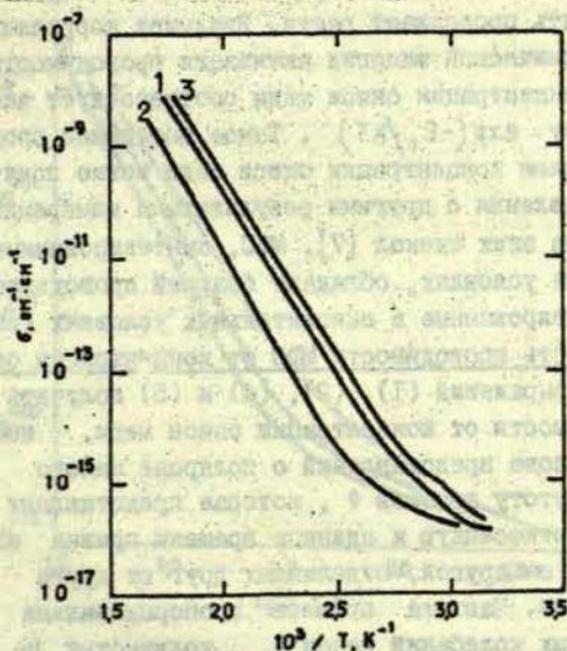
Магнитная восприимчивость МФС [13] отражает в основном изменение количества парамагнитных центров ионов меди в стекле в зависимости от концентрации окиси меди, а ширина линии спектра электронного парамагнитного резонанса для этих ионов характеризует вид взаимодействий между ионами меди [6]. Влияние магнитных взаимодействий между ионами переходного металла на проводимость ПОС до сих пор экспериментально не исследовано.

Так как 3d-электроны меди локализованы в стекле, то в явления переноса существенный вклад дают межэлектронные кулоновские и спиновые корреляции. В частности, вероятность прыжка электрона зависит от взаимной ориентации спинов электронов на других узлах. Эти корреляции связаны со сверхобменом. По Слэтеру [12, с.286] это означает, что электроны с одинаковыми спинами не будут занимать пространство между металлом и кислородом, т.е. охватывающие кислород противоположные ионы металла будут иметь антипараллельные спины.

Сверхобмен, другими словами, антиферромагнетизм приводит к усилению локализации электрона. В результате этого увеличивается кинетическая и уменьшается потенциальная энергия электронов, а полная энергия проходит через минимум с ростом степени локализации, поэтому соответственно и будет меняться положение $3d$ -уровней, т.е. будет меняться энергия активации прыжка.

Техника эксперимента

Для меднофосфатных стекол с концентрацией 0,1–40 мол.% окиси меди, которые синтезированы в слабых окислительных или восстановительных условиях, измерена проводимость на постоянном токе в интервале температур 250–500 К. Толщина образцов 0,2–0,5 мм; площадь электрода для подключения электрометра



Р и с. 1. Зависимость проводимости от температуры синтезированных в окислительных условиях меднофосфатных стекол с концентрацией окиси меди (мол.%): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 40.

$0,3 \text{ см}^2$. Все образцы имели охранное кольцо. Electroды из меди нанесены термическим напылением. Проводимость образцов измеряли в криостате при помощи электрометрического усилителя В2-5.

Результаты и их обсуждение

Проводимость МФС, наблюдаемая при температуре, которая выше определенной температуры, имеет обычную экспоненциальную зависимость от температуры с постоянной энергией активации, а в случае температуры ниже определенной ее энергия активации уменьшается с понижением температуры и стремится к нулю (рис. 1 и 2). Величины проводимости и энергии активации существенно меняются в зависимости от концентрации окиси меди (рис. 3 и 4). Проводимость МФС резко возрастает с ростом концентрации меди, достигая максимум при 5 мол. % окиси меди, затем она падает. При концентрации выше 10 мол. % проводимость МФС опять продолжает расти. Взаимная корреляция проводимости и термической энергии активации проводимости как функций от концентрации окиси меди соответствует экспоненциальному закону $\exp(-E_T/kT)$. Такое поведение проводимости МФС под влиянием концентрации окиси меди можно понять только после сопоставления с другими результатами измерений физических параметров этих стекол [7]. МФС, синтезированные в восстановительных условиях, обладают большей проводимостью, чем стекла, синтезированные в окислительных условиях (см. рис. 3).

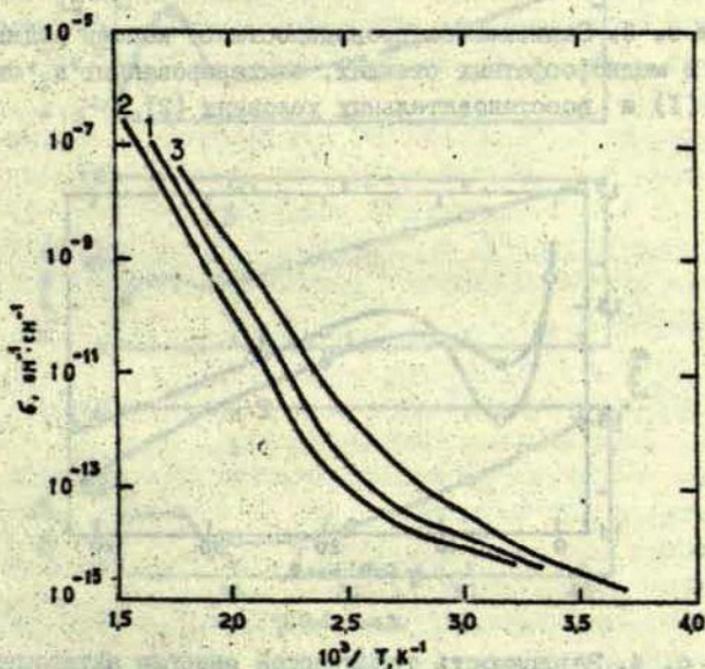
Зависимость проводимости МФС от концентрации окиси меди. Чтобы из выражений (1), (2), (4) и (5) получить зависимость проводимости от концентрации окиси меди, необходимо сначала на основе представлений о поляроне малого радиуса определить частоту прыжков ν , которая представляет собой вероятность, отнесенную к единице времени прыжка электрона с одного узла на другой, отделенных друг от друга потенциальным барьером. Частота прыжков пропорциональна частоте поляризационных колебаний ионов ν_0 , количеству не занятых электронами узлов $(1-C)$, туннельному $\exp(-2\alpha R)$ и активационному $\exp(-E/kT)$ множителям, т.е.

$$\nu = \nu_0 (1-C) \exp(-2\alpha R) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (6)$$

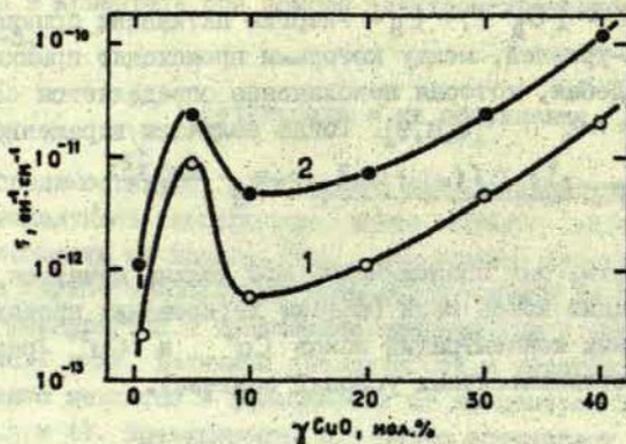
где $\alpha = (2mE_0/\hbar^2)^{1/2}$, E_0 - глубина $3d$ -уровней относительно зоны проводимости (валентной); $E = E_H + \frac{1}{2}E_D$ для $T > \frac{1}{2}\Theta_D$ и $E = E_D$ для $T < \frac{1}{4}\Theta_D$, E_H - энергия активации прыжка, E_D - разброс $3d$ -уровней, между которыми происходят прыжки, Θ_D - температура Дебая, которая приблизительно определяется соотношением $k\Theta_D = \hbar\nu_0$ [4,8,9]. Тогда получаем выражение:

$$\sigma = \frac{e^2 \nu_0 C (1-C) NR^2}{kT} e^{-2\alpha R} e^{-\frac{E_H + \frac{1}{2}E_D}{kT}} \quad (7)$$

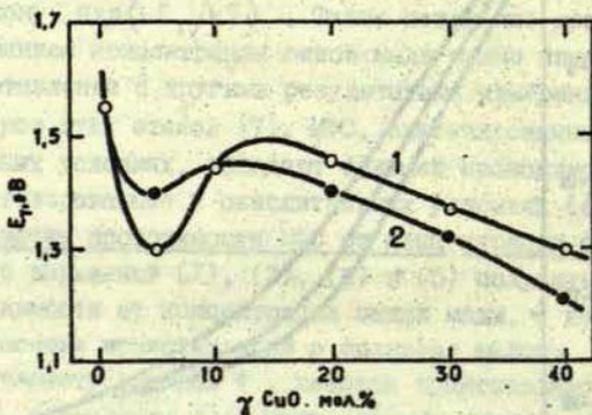
Нетрудно видеть, как проводимость МПС должна меняться от общей концентрации ионов меди (эффект легирования проводимости) и относительных концентраций ионов Cu^+ и Cu^{2+} (роль окислительно-восстановительных условий синтеза).



Р и с. 2. Зависимость проводимости от температуры синтезированных в восстановительных условиях меднофосфатных стекол с концентрацией меди (мол.%): 1 - 5; 2 - 10; 3 - 40.

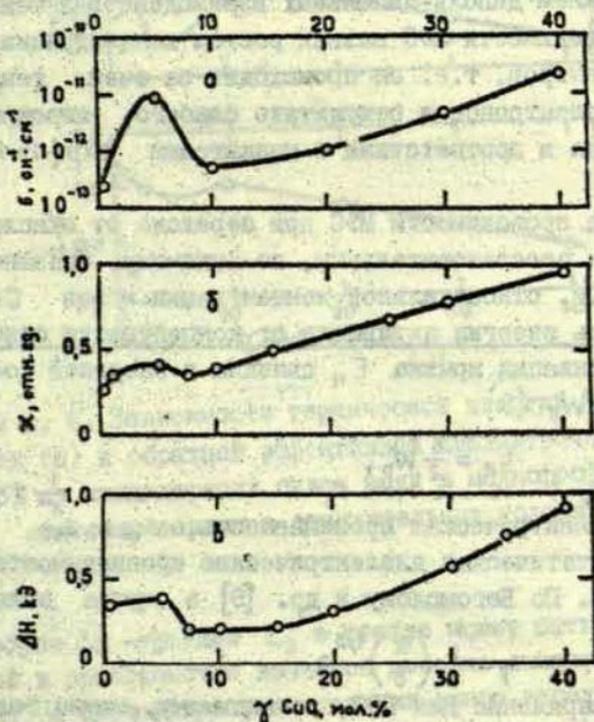


Р и с. 3. Зависимость проводимости от концентрации окиси меди в меднофосфатных стеклах, синтезированных в окислительных (1) и восстановительных условиях (2).



Р и с. 4. Зависимость термической энергии активации проводимости от концентрации окиси меди в меднофосфатных стеклах, синтезированных в окислительных (1) и восстановительных условиях (2).

Корреляция кривых зависимостей проводимости от концентрации с соответствующими кривыми магнитной восприимчивости [13] и ширины линии электронного парамагнитного резонанса [6] (рис. 5) указывает на электронную природу проводимости МФС. Более сильное увеличение магнитной восприимчивости и уширение линии электронного парамагнитного резонанса в области концентрации окиси меди до 5 мол. % связано с ростом концентрации одиночных ионов Cu^{2+} и усилением диполь-дипольных взаимодействий между ними. Отсюда очевиден и рост прово-



Р и с. 5. Зависимости проводимости (а), магнитной восприимчивости (б) и ширины линии электронного парамагнитного резонанса (в) от концентрации окиси меди в меднофосфатных стеклах, синтезированных в окислительных условиях.

дмости МЭС как результат роста концентрации 3d -уровней (эффект легирования). Последующее уменьшение магнитной восприимчивости и сужение линии электронного парамагнитного резонанса свидетельствуют о преобладании обменных взаимодействий между ионами Cu^{2+} и о соответствующем росте парных центров из ионов Cu^{2+} [3]. Обменные взаимодействия, как уже отмечено, приводят к локализации электронов, что и вызывает уменьшение проводимости МЭС в области концентрации 5-10 мол.% окиси меди. Дальнейшее увеличение магнитной восприимчивости и ширины линии электронного парамагнитного резонанса выше 10 мол.% связано с установлением постоянного соотношения [14] между одиночными и парными центрами ионов меди (концентрационный эффект) и усилением диполь-дипольных взаимодействий между ними, а рост проводимости МЭС вызван ростом концентрации только одиночных центров, т.е. он происходит за счет тенденции делокализации электронов в результате слабого перекрытия 3d -уровней меди в соответствии с множителем $\exp(-2\alpha R)$ в выражении (7).

Увеличение проводимости МЭС при переходе от окислительных условий варки к восстановительным, по-видимому, связано с увеличением C , т.е. относительной концентрации ионов Cu^+ .

Зависимость энергии активации от концентрации окиси меди. Энергия активации прыжка E_H связана с энергией образования полярона W_p [8]:

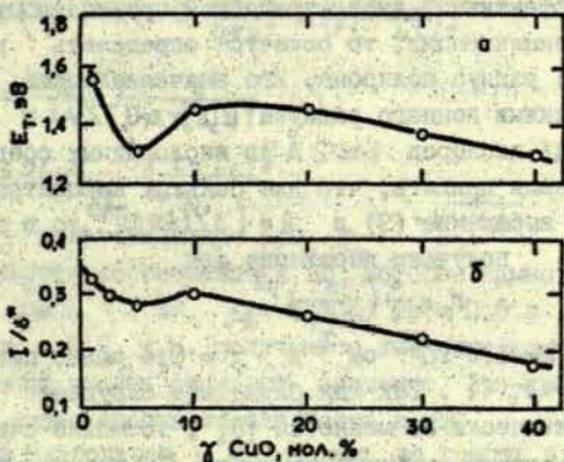
$$E_H = \frac{1}{2} W_p, \quad (8)$$

где $W_p = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon^*r_p}$; эффективная диэлектрическая проницаемость, ϵ_∞ и ϵ_s - высокочастотная и статическая диэлектрические проницаемости, r_p - радиус полярона. По Богомолу и др. [9] в случае полярона

$$r_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} R. \quad (9)$$

Применить это выражение для ПОС, по-видимому, можно только на основе предположения, что происходит значительное взаимодействие между нормальными модами колебаний иона переходного металла в сетке стекла. Причем этот радиус (выражение (9)) должен быть ограничен сверху геометрическими размерами кислородного полиэдра, а снизу - ионным радиусом переходного металла.

Видно, что термическая энергия активации проводимости E_T меднофосфатных стекол должна меняться обратно пропорционально эффективной диэлектрической проницаемости ϵ^* . Сопоставление экспериментальных зависимостей $E_T(\gamma)$ и $1/\epsilon^*(\gamma)$ подтверждает это (рис.6). Корреляция кривых указывает на то, что электронная проводимость в МЭС осуществляется по полянно-прыжковому механизму.



Р и с. 6. Зависимости термической энергии активации проводимости (а) и обратной эффективной диэлектрической проницаемости (б) от концентрации окиси меди в меднофосфатных стеклах, синтезированных в окислительных условиях.

Разброс $3d$ -уровней E_D в стекле может быть связан со случайной в пространстве взаимной донорно-акцепторной компенсацией, со случайными размещениями ионов переходного металла в пространстве и с неупорядоченностью их окружения. Взаимная донорно-акцепторная компенсация, следуя Миллеру и Абрахамсу [10], вызывает разброс локальных уровней.

$$E_D = f(k) \frac{e^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_s R}, \quad (10)$$

где $f(K)$ — функция компенсации K , она табулирована в работе [10], ее минимальное значение $\sim 0,3$, а максимальное значение ближе к единице. Расчеты величин остальных источников разброса пока в литературе отсутствуют, но можно предположить, что при малых R или больших N разброс будет уменьшаться за счет достаточно большой резонансной энергии относительно кулоновского взаимодействия. E_D в стекле создает условия для локализации электронов по Андерсону [11].

Теперь для МФС можно оценить E_H и E_D . Так как известно изменение эффективной диэлектрической проницаемости в зависимости от концентрации, то остается определить входящий в выражение (8) радиус полярона. Его значение может находиться между значениями ионного радиуса $Cu^{2+} r = 0,72 \text{ \AA}$ и средним расстоянием медь-кислород $l \approx 2 \text{ \AA}$ в кислородных соединениях меди. Однако если принять, что для больших концентраций меди выполняется выражение (9) и $R = [3/(4\pi N)]^{1/3}$, то в случае МФС при $N = \beta \gamma$ получаем выражение для

$$r_p = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{8\beta\gamma} \right)^{1/3},$$

которое при $\beta = 1,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и $\gamma = 0,4$ равно примерно $1,4 \text{ \AA}$, т.е. $r < r_p < l$. Так как ближайшее окружение ионов меди в МФС практически не меняется [3], то можно считать, что и радиус полярона не будет меняться. Переход полярона между узлами меди осуществляется через узел с кислородом [15, с.125], поэтому значение радиуса полярона должно быть около половины расстояния между ионами меди и кислорода. Поскольку пока невозможно определить точное значение r_p , то на основании вышеизложенного можно принять, что r_p равно примерно 1 \AA . Изменение $E_H(\gamma)$ связано только с изменением $\epsilon^*(\gamma)$, и оно равно $1,3-0,8$ эВ. Соответствующие значения термической энергии активации проводимости МФС $1,5-1,2$ эВ при $\gamma = 0,1-0,4$. Так как $E_D = 2(E_T - E_H)$, то получаем $E_D = 0,4-0,8$ эВ. При $\gamma = 0,4$ и $\epsilon_s = 6$ по формуле (10) можно вычислить значение E_D . Оно составляет примерно $0,3$ эВ. Увеличение экспериментальной величины E_D по сравнению с расчетным можно объяснить неупорядоченностью. Сравнивая полуширины $d-d$ -полосы поглощения меди в стеклах [3] и кристаллах [16], получаем приближенную величину неоднородного разброса $3d$ -уровней в МФС

порядка 0,3 эВ. Таким образом, экспериментальные результаты проводимости МФС весьма хорошо согласуются с полярно-прыжковой моделью проводимости.

Сопоставление функции $\sigma(\gamma)$ с экспериментом. Если в формулу (7) вместо N и R подставить соответственно $\beta\gamma$ и $[3/(4\pi N)]^{1/3}$, тогда получаем

$$\sigma(\gamma) = C\gamma^{4/3} \exp(-A\gamma^{1/3} - B\gamma^{-1/3}), \quad (8)$$

где

$$C = \left(\frac{4\pi\beta}{3}\right)^{4/3} C(1-C) \frac{3e^2 v_0}{4\pi kT} \exp\left(-\frac{E_H}{kT}\right); \quad (9)$$

$$A = \left(\frac{4\pi\beta}{3}\right)^{1/3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s kT} f(K); \quad (10)$$

$$B = 2\left(\frac{3}{4\pi\beta}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{2mE_0}{\hbar_0^2}\right)^{1/2}. \quad (11)$$

Функция $\sigma(\gamma)$ имеет максимум при $\gamma_m = \frac{1 + \sqrt{1 + 4AB}}{2A}$. Так как для МФС выполняется соотношение $4AB$, которое намного больше 1, то $\gamma_m = \left(\frac{B}{A}\right)^{3/2}$. При $E_0 \approx 3$ эВ, $\epsilon_s = 6,5$, $f(K) = 0,5$ и $T = 400$ К получаем $\gamma_m = 0,2$, т.е. полученное значение концентрации окиси меди имеет вполне реальное значение. Это лишний раз подтверждает применимость модели Мотта к МФС.

Автор благодарен Ю.А.Бейтлеру за помощь в проведении измерений электропроводимости.

В ы в о д ы

1. Проводимость меднофосфатных стекол в области концентраций от 0,1 до 40 мол.% окиси меди удовлетворительно описывается полярно-прыжковой моделью Мотта.

2. Изменение соотношения между одиночными и парными центрами ионов Cu^{2+} в меднофосфатных стеклах вызывает изменение характера спин-спиновых взаимодействий, а в результате этого меняется поляризуемость стекла и энергетический спектр 3d-уровней, т.е.меняется величина электропроводимости МФС.

3. Обменные взаимодействия между парамагнитными ионами меди уменьшают электропроводимость меднофосфатных стекол.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Drake C.F., Scanlan I.F., Engel A. Electrical Switching Phenomena in Transition Metal Glasses under Influence of High Electric Fields. - "Phys.status solidi", 1969, 32, p.197-208.
2. Лусис А.Р., Пиннис Я.Я., Клявинь Я.К., Замоздик Т.В. Электрофизические свойства тонких слоев меднофосфатных стекол. - Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.1. Рига, 1973, с.155-175.
3. Лусис А.Р., Лагздонис Ю.Л., Закас Ю.Р. Электронные спектры поглощения меднофосфатных стекол. - Уч.зап.ЛГУ им. П.Стучки, т.182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып. 1. Рига, 1973, с.116-132.
4. Sayer M., Mansingh A. Transport Properties of Semiconducting Phosphate Glasses. - "Phys.Rev.", 1972, 6, 12, p.4629-4643.
5. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Пиннис Я.Я. О механизме электропроводности меднофосфатных стекол. - В кн.: Новые легководящие глазури, эмали и фосфорсодержащие стекла. Рига, 1973, с.185-187.
6. Лусис А.Р., Клява Я.Г. Спектры ЭПР меднофосфатных стекол при замене кальция медью. - Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, т.203. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.2. Рига, 1974, с.88-103.
7. Лусис А.Р. Влияние спин-спиновых взаимодействий на электропроводность меднофосфатных стекол. Изд. АН ГССР, сб. докладов конференции "Аморфные полупроводники-74", Райнгардсбург, 1974, с.389-392.
8. Mott N.F. Conduction in Glasses Containing Transition Metal Ions. - "J.Non-Cryst.Sol.", 1968, 1, 1, p.1-16.
9. Богомолов В.Н., Кудинов Е.К., Фирсов Ю.А. О поляронной природе носителей тока в рутиле - "Физ.твёрдого тела", 1967, 9, II, с.3175-3191.
10. Miller A., Abrahams E. Impurity Conduction at Low Concentrations. - "Phys.Rev.", 1960, 120, 3, p.745-755.
11. Anderson P.W. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. - "Phys.Rev.", 1958, 109, p.1492-1505.
12. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М., "Мир", 1969. 647 с.
13. Лусис А.Р., Габрусенок Е.В., Цикмач П.Д. Магнитная восприимчивость меднофосфатных стекол при замене кальция медью. - Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, т.203. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.2. Рига, 1974, с.80-87.
14. Лусис А.Р. Особенности плотности меднофосфатных стекол при замене кальция медью. - Уч.зап.ЛГУ им.П.Стучки, т.203. Физика и химия стеклообразующих систем, вып.2. Рига, 1974, с.73-79.

15. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., "Мир", 1974. 472 с.

16. Schaitz-DuMont O., Fendel H. Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen. - "Z. anorg. Chem.", 1965, 25, I, S.495-505.

17. Morin F.J. Semiconducting Oxides of Transition Metals. - "Bell.Syst.Tech.J.", 1958, 32, 4, p.1047-1084.

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$
В ОБЛАСТИ, ПРИЛЕГАЮЩЕЙ К МЕТАФОСФАТУ КАЛЬЦИЯ

Стекла, в составе которых 45–65 мол.% P_2O_5 , 30–60 мол.% CaO , 0–10 мол.% Al_2O_3 , синтезировали из ортофосфорной кислоты, карбоната кальция, гидрата окиси алюминия. Рентгенофазовым анализом определяли кристаллические фазы в продуктах взаимодействия исходных материалов и в образцах закристаллизованных стекол.

Граница области стеклообразования при 1100 и 1250°C в изучаемой системе расположена вблизи прямой, соединяющей точку $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ с точкой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ на соответствующих сторонах треугольника $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$. Во всех образцах, которые содержат фосфорный ангидрид в количестве не меньшем чем в метафосфате, кристаллические фазы как в продуктах взаимодействия исходных материалов, так и в закристаллизованных стеклах, представлены исключительно метафосфатами кальция.

В образцах, содержащих меньше чем в метафосфатах количество P_2O_5 , до 600°C наблюдается присутствие метафосфатов кальция и алюминия, а при 800°C кристаллическими фазами являются ортофосфат алюминия и пирофосфат кальция.

На кривых дифференциально-термического анализа стекол метафосфатного состава и стекол, содержащих 5 мол.% Al_2O_3 , наблюдается 2 экзотермических эффекта. В результате термообработки образцов при соответствующих этим эффектам температурах получили кристаллический метафосфат кальция, что дает основное предположение о присутствии двух ликвидующих фаз, каждая из которых кристаллизуется при определенной температуре.

Метафосфатное стекло с составом $\text{P}_2\text{O}_5 - 55$, $\text{CaO} - 40$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5$ мол.% применяется в качестве матрицы при получении меднофосфатных полупроводниковых стекол [1,2]. Поэтому при интерпретации свойств последних необходимо по возможности точно изучить структуру основного стекла. С целью получения представления о структурных группировках, существующих в вышеупомянутой матрице и в близких по составу стеклах, в настоящей работе рентгенофазовому анализу подвергались образцы, получаемые в результате нагревания смеси исходных материалов и термообработки стекла.

В качестве исходных материалов были использованы 85%-ная ортофосфатная кислота, карбонат кальция и гидрат окиси алюминия марки Ч.д.а.

Составы синтезированных образцов

Обозначение образца	С о с т а в, мол. %		
	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃
I	55	45	-
2	50	50	-
3	45	55	-
4	40	60	-
5	65	30	5
6	55	40	5
7	45	50	5
8	42,5	52,5	5
9	65	25	10
10	55	35	10
11	50	40	10
12	45	45	10

Стекла, составы которых приведены в табл. I, синтезировали порциями по 20 и 50 г сплавлением сырьевых смесей в плавленых фарфоровых тиглях в электрической печи с карборундовыми нагревательными элементами при температуре 1100 и 1250°C с выдержкой в течение 1 часа и отливкой на металлическую пластину. Образцы для исследования промежуточных продуктов получали нагреванием сырьевых смесей (около 2 г) до 300, 400, 600, 800 и 1000°C в электрической муфельной печи; выдержка при заданной температуре 15 мин, закалка на воздухе.

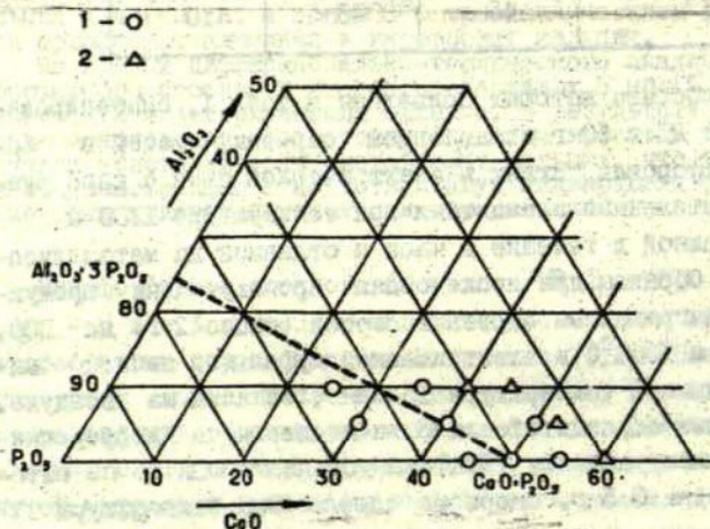
Характерные образцы стекла были подвергнуты дифференциально-термическому анализу (ДТА) на установке ФПК-55 по методике [3] (навеска 0,5 г, скорость повышения температуры 8-10°C/мин).

Затем методом закалки была осуществлена кристаллизация этих образцов при температурах соответствующих эффектов на кривых ДТА (проба стекла 0,5-0,8 г, регулирование температуры во время выдержки с погрешностью $\pm 3^\circ\text{C}$, время выдержки 3 и 6 часов, закалка в воде).

Кристаллические фазы, обнаруживаемые в продуктах взаимодействия исходных материалов и в некоторых образцах стекла, идентифицировали рентгенофазовым анализом растертых в агатовой ступке проб на установке УРС-50И ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение); полученную дифрактограмму сравнивали с литературными данными [4].

Результаты и их обсуждение

Расположение области исследованных образцов в тройной системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ изображено на рис. I. Указанная область распространяется вблизи метафосфатной линии - прямой, которая соединяет точку $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ с точкой $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ на соответствующих сторонах треугольника. В пределах исследованного участка системы граница области стеклообразования при температурах 1100 и 1250°C проходит почти параллельно с метафосфатной линией и в стороне обогащенной окислами кальция и алюминия, не удаляясь от этой линии более чем на 5 мол. %.



Р и с. I. Область исследованных образцов в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$.

I - стекло; 2 - стекло с кристаллическими включениями.

(Результаты рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия исходных материалов и кристаллических фаз в стеклах представлены в таблицах 2-4.)

Имеются данные о получении кристаллических метафосфатов кальция и стекла путем нагревания однозамещенного ортофосфата кальция [5]. Сопоставление этих данных с результатами настоящей работы (см. табл. 2) показывает, что замена однокомпонентного исходного материала смесью двух вызывает повышение температуры образования кристаллических метафосфатов кальция, но на температуре стеклообразования не отражается.

Сопоставление данных на рис. I и в таблицах 2-4 подтверждает обоснованность разделения области стеклообразования исследуемых образцов в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ на две части метафосфатной линией. Во всех образцах, составы которых располагаются на этой линии или в обогащенной P_2O_5 стороне от нее (табл. 2, обр. I, 2; табл. 3, обр. 5, 6; табл. 4, обр. 9), кристаллические фазы при всех температурах представлены метафосфатами.

Образцы, которые содержат больше CaO и Al_2O_3 , чем метафосфаты (табл. 2, обр. 3, 4; табл. 3, обр. 7, 8; обр. 4, обр. 10, 11, 12), характерны тем, что кристаллические метафосфаты кальция или алюминия (или одни и другие) в них наблюдаются в температурном интервале $600-800^\circ\text{C}$. Кроме того, в прогретых до 600°C образцах, которые содержат избыток $\text{CaCO}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$ не менее 0,20 долей моля, присутствует непрореагировавший CaCO_3 . При повышении температуры до 800°C последний из смеси исчезает и появляются AlPO_4 и $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Этот факт дает основание полагать, что при нагревании смеси исходных материалов взаимодействие между ними в исследованных образцах происходит в несколько этапов. Первоначально в результате неполной нейтрализации ортофосфорной кислоты карбонатом кальция и гидратом окиси алюминия образуются кислые ортофосфаты (вероятно одно- и двухзамещенные, которые далее по мере удаления воды во время нагревания до 600°C переходят в кристаллические метафосфаты. Только дальнейшее повышение температуры почти до температуры термической диссоциации карбоната кальция обуславливает реакцию между метафосфатами и избытком CaCO_3 .

Кроме того, образцы, содержащие избыток CaCO_3 после на-

Т а б л и ц а 2

Кристаллические продукты взаимодействия
исходных материалов и фазы, наблюдаемые
в стеклах (образцы без Al_2O_3)

Температура, °C	Отклонение от метафосфатного состава, доли молей P_2O_5			
	+ 0,10	0	- 0,10	- 0,20
	I	2	3	4
300	Рентгено-аморфные продукты	Рентгено-аморфные продукты	Рентгено-аморфные продукты	$CaCO_3$
400	То же	То же	То же	То же
600	$\beta-Ca(PO_3)_{1/2}$	$\beta-Ca(PO_3)_{1/2}$	$\beta-Ca(PO_3)_{1/2}$	$\beta-Ca(PO_3)_{1/2}$ $CaCO_3$
800	То же	То же	$\beta-Ca(PO_3)_{1/2}$ $\beta-Ca_2P_2O_7$	$\beta-Ca(PO_3)_{1/2}$ $\beta-Ca_2P_2O_7$
1000	Стекло	Стекло	Стекло	$\beta-Ca_2P_2O_7$
1100	То же	То же	То же	То же
1250	То же	То же	То же	То же

X Соединение имеет структуру, представляющую собой переходную форму между $\beta-Ca(PO_3)_{1/2}$ и $\beta-(CaP_2O_6)_x$.

Кристаллические продукты взаимодействия исходных материалов и фазы, наблюдаемые в стеклах (образцы с 5 мол.% Al_2O_3)

Температура, °C	Отклонение от метафосфатного состава, доли молей P_2O_5			
	+ 0,15	0	- 0,20	- 0,25
	5	6	7	8
300	Рентгено-аморфные продукты	Рентгено-аморфные продукты	$CaCO_3$	$CaCO_3$
400	То же	То же	То же	То же
600	$\beta-Ca(PO_3)_2$ $Al(PO_3)_3-II$ $Al(PO_3)_3-B$	$\delta-Ca(PO_3)_2$ $Al(PO_3)_3-II$ $Al(PO_3)_3-B$	$\delta-Ca(PO_3)_2$ $CaCO_3$	$\delta-Ca(PO_3)_2$ $CaCO_3$
800	$Al(PO_3)_3-II$	$\beta-Ca(PO_3)_2$ $Al(PO_3)_3-II$	$\beta-Ca(PO_3)_2$ $AlPO_4$ $\beta-Ca_2P_2O_7$	$\beta-Ca(PO_3)_2$ $AlPO_4$ $\beta-Ca_2P_2O_7$
1000	Стекло	Стекло	$\beta-Ca_2P_2O_7$	$\beta-Ca_2P_2O_7$
1100	То же	То же	То же	То же
1250	То же	То же	То же	То же

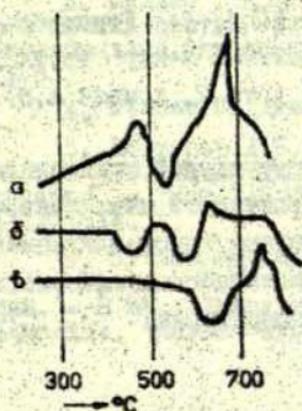
^x Соединение имеет структуру, представляющую собой переходную форму между $\beta-Ca(PO_3)_2$ и $\beta-(CaP_2O_6)_x$.

Кристаллические продукты взаимодействия исходных материалов и фазы, наблюдаемые в стеклах (образцы с 10 мол.% Al_2O_3)

Температура, °С	Отклонение от метафосфатного состава, доли молей P_2O_5			
	+ 0,10	- 0,10	- 0,20	- 0,25
	9	10	11	12
300	Рентгено-аморфные продукты	Рентгено-аморфные продукты	Рентгено-аморфные продукты	$CaCO_3$
400	То же	То же	То же	То же
600	$Al(PO_3)_3$ - II $Al(PO_3)_3$ - B $\beta-Ca(PO_3)_2^*$	$\delta-Ca(PO_3)_2$ $Al(PO_3)_3$ - I	$\delta-Ca(PO_3)_2$ $Al(PO_3)_3$ - II	$\delta-Ca(PO_3)_2$ $CaCO_3$
800	$Al(PO_3)_3$ - II $Al(PO_3)_3$ - B	$\beta-Ca(PO_3)_2^*$ $Al(PO_3)_3$ - II $AlPO_4$	$\beta-Ca(PO_3)_2^*$ $Al(PO_3)_3$ - II $AlPO_4$	$\beta-Ca(PO_3)_2^*$ $\beta-Ca_2P_2O_7$ $Al(PO_3)_3$ - II $AlPO_4$
1000	$Al(PO_3)_3$ - II	Стекло	$AlPO_4$	$AlPO_4$ $\beta-Ca_2P_2O_7$
1100	Стекло	То же	То же	То же
1250	То же	То же	То же	То же

* Соединение имеет структуру, представляющую собой переходную форму между $\beta-Ca(PO_3)_2$ и $\beta-(CaP_2O_6)_x$.

гревания до 600°C , отличаются от образцов, которые такого избытка не содержат. Отличие состоит в том, что в первых из них не наблюдается присутствие кристаллических фосфатов алюминия (табл. 3, обр. 7, 8; табл. 4, обр. 12). Следовательно, при 600°C образование кристаллического метафосфата алюминия происходит только при некотором избытке P_2O_5 . Однако образование AlPO_4 , не требующего избытка кислоты, происходит при более высоких температурах (табл. 3, 4).



Р и с. 2. Кривые ДТА образцов стекла с составом (мол. %):

а - P_2O_5 - 50; CaO - 50; б - P_2O_5 - 55; CaO - 40; Al_2O_3 - 5; в - P_2O_5 - 50; CaO - 40; Al_2O_3 - 10.

лизация. Ввод 5 мол. % Al_2O_3 уменьшает интенсивность кристаллизации в обоих интервалах и несколько повышает температуру соответствующих экзотермических эффектов (кривая б), по всей вероятности это происходит в результате повышения температуры размягчения и вязкости стекла. При вводе 10 мол. % Al_2O_3 остается только один интервал кристаллизации, кото-

последним до получения стекла кристаллическими фазами, идентифицированными рентгенофазовым анализом, в образцах с избытком Al_2O_3 и CaO являются AlPO_4 и (или) $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (см. табл. 2-4). Как и следовало ожидать, температура исчезновения последней кристаллической фазы тем выше, чем больше избыток тугоплавких компонентов.

По кривым ДТА (рис. 2) можно судить о кристаллизации стекловидного метафосфата кальция, матрицы и образца с 10 мол. % Al_2O_3 (см. табл. I, образцы 2, 6, II). На кривой ДТА стекловидного метафосфата кальция (кривая а) два экзотермических эффекта свидетельствуют о том, что имеются два интервала температуры, в которых происходит кристал-

рый расположен почти на 100°C выше, чем соответствующий интервал у стекловидного метафосфата кальция (кривая в). Таким образом видно, что ввод алюминия замедляет кристаллизацию стекловидного метафосфата кальция и повышает ее температуру.

Термообработка всех ДТА подвергнутых образцов при температурах, соответствующих экзотермическим эффектам, вызывает их кристаллизацию с поверхности. При этом выделяется исключительно метафосфат кальция, представляющий собой разные переходные стадии между $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ и $\beta\text{-(Ca}^{1/2}\text{O}_6)_x$. Термообработка в температурном интервале, расположенном между двумя экзотермическими эффектами на кривых ДТА (рис. 2, кривая а, б), кристаллизацию образца не вызывает.

Это легко объясняется ликвационной структурой стекловидного метафосфата кальция [6]. По всей вероятности два экзотермических эффекта на кривых ДТА обусловлены кристаллизацией каждой из двух фаз, которые вследствие различного химического состава кристаллизуются при различных температурах.

В ы в о д ы

Рентгенофазовый анализ смесей H_3PO_4 , CaCO_3 и $\text{Al}(\text{OH})_3$, по составу близких к $\text{P}_2\text{O}_5 - 55$; $\text{CaO} - 40$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5$ мол.%, показал, что при их нагревании образуются кристаллические метафосфаты кальция и алюминия, если содержание P_2O_5 в них не ниже, чем в соответствующих метафосфатах.

Если смеси содержат P_2O_5 в меньшем количестве, то при температурах до 600°C в них наблюдаются кристаллические метафосфаты кальция, а при 800°C - ортофосфат алюминия и пирофосфат кальция, которые являются последними кристаллическими фазами при получении стекла.

При кристаллизации стекол, полученных из указанных смесей, во всех случаях выделяются метафосфаты кальция.

Поэтому можно сделать заключение, что при избытке P_2O_5 в соответствующих стеклах присутствуют метафосфатные, а при отсутствии избытка P_2O_5 - мета-, пиро- и ортофосфатные структурные фрагменты.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Лусис А.Р., Плинис Я.Я., Клявинь Я.К., Замоздик Т.В. Электрофизические свойства тонких слоев меднофосфатных стекол. - Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки, т. 182. Физика и химия стеклообразующих систем, вып. I. Рига, 1973, с. 155-175.

2. Лусис А.Р., Клявинь Я.К. Электрические свойства меднофосфатных свойств стекол. - В кн.: Тезисы докладов к III Всесоюзному симпозиуму по электрическим свойствам и строению стекла. Ереван, 1972, с. 65-66.

3. Миллер Т.Н., Берань Р.Я., Вайвад А.Я. Исследование силикатных систем при помощи ДТА. - В сб.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, "Зинатне", 1969, с. 75-83.

4. Powder Diffraction File, 1969, ASTM.

5. Бектуров А.Б., Кушников Ю.А., Серазетдинов Д.З., Полетаев Е.В. Модификации метафосфата кальция и их инфракрасные спектры. - "Изв. АН СССР. Неорг. материалы", 1969, 5(10), с. 1812-1814.

6. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Щегров Л.Н., Ржевский М.Б., Шульман А.С. О структуре стекловидных метафосфатов кальция. - В кн.: Химия и технология конденсированных фосфатов. Алма-Ата, "Наука" Казахской ССР, 1970, с. 57-63.

СТРОЕНИЕ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $P_2O_5-WO_3-CaO$

В целях определения структурной роли вольфрама в кальциевовольфрамфосфатных стеклах рентгенофазовому анализу подвергались продукты взаимодействия исходных материалов при нагревании и образцы стекла, закристаллизованные во время соответствующей термообработки. Установлено, что на тройной диаграмме системы $P_2O_5-WO_3-CaO$ можно выделить 4 области в виде элементарных треугольников, важные с точки зрения стеклообразования, ограничиваемые следующими соединениями: I - $Ca(PO_3)_2-P_2O_5-W_2O_3(PO_4)_2$; II - $Ca(PO_3)_2-W_2O_3(PO_4)_2-WO_3$; III - $Ca(PO_3)_2-WO_3-Ca_2P_2O_7$; IV - $Ca_2P_2O_7-WO_3-CaWO_4$. В пределах первых трех областей система в кристаллическом состоянии содержит вольфрам в виде октаэдров $[WO_6]$. Здесь расположена главная часть области стеклообразования. В четвертой области появляется вольфрам, образующий тетраэдры $[WO_4]$; внутри этого треугольника находится только ничтожный участок области стеклообразования, включающий в себя 15-20 мол. % P_2O_5 , 35-54 мол. % WO_3 , 31-43 мол. % CaO . На основании изученных первичных кристаллических фаз, получаемых из стекол, и кристаллических соединений, которые в последнем состоянии переходят в стекло, можно сделать заключение о том, что в стекле в первых трех областях вольфрам существует в виде октаэдров $[WO_6]$, образующих единую сетку с тетраэдрами $[PO_4]$, и лишь в четвертой области он появляется в виде тетраэдров $[WO_4]$.

Электрические, оптические и другие свойства вольфрамфосфатных стекол определяются, во-первых, содержанием в них частично восстановленных форм вольфрама [1], которые в присутствии P_2O_5 образуются в процессе термической диссоциации [2] и стабилизируются в расплаве [3], и, во-вторых, строением этих стекол, включая координацию катионов, взаимное расположение различных структурных групп и взаимодействие между ними.

Строение кальциевовольфрамфосфатных стекол определяется главным образом структурной ролью вольфрама в них, поскольку поведение остальных компонентов - типичного стеклообразователя P_2O_5 и типичного модификатора CaO при образовании структуры стекла достаточно однозначно. Под структурной ролью вольфрама в настоящей работе подразумевается характер ближайшего окружения ионов вольфрама (координация)

и взаимодействие образовавшихся полиэдров с остальными структурными группами. *

Авторами работ [4,5,6] координация ионов вольфрама в кальциевовольфрамфосфатных стеклах исследована при помощи инфракрасных спектров поглощения. Другой подход к решению этого вопроса намечен в работах [7 и 8], в которых показаны кристаллические фазы, образовавшиеся в системе $P_2O_5 - WO_3 - CaO$ в условиях закалки. Это дает представление о характере взаимодействия между компонентами системы и образованием наиболее быстро кристаллизующихся соединений. В настоящей работе дополнительно к [7,8] сообщаются результаты исследования кристаллических фаз, появляющихся при медленном охлаждении стеклообразующих расплавов, продуктов принудительной кристаллизации стекол, а также анализируется образование и растворение кристаллических фаз в процессе взаимодействия исходных материалов при получении стекла.

Вопрос о том, в какой степени при переходе из кристаллического состояния в расплавленное (или наоборот) меняется строение соответствующих структурных групп и затрагивают ли эти изменения координацию определенных ионов, т.е. меняется ли характер химической связи, по всей вероятности надо решать конкретно для каждого отдельного случая.

Трехокись вольфрама имеет низкую температуру сублимации и короткий температурный интервал существования жидкой фазы [9, с.396]. Из этого следует, что данное соединение в жидком состоянии нестабильно и не склонно к образованию некристаллизующихся комплексов; трехокись вольфрама, наоборот, образует "квазикристаллический" расплав [10]. Поэтому в той области составов, где WO_3 кристаллизуется в виде первой фазы, ближайшее окружение ионов вольфрама в кристалле и в расплаве (в стекле) может отличаться не больше, чем степенью деформации октаэдров $[WO_6]$. Октаэдрическая координация вольфрама сохраняется также при плавлении и кристаллизации соединений $W_2O_3(PO_4)_2$ и WOP_2O_7 [11], т.е. в той области составов, где

* Структурная группа - образование, состоящее из центрального катиона и характерного ему кислородного окружения - определенного, как в случае тетраэдров $[PO_4]$, или неопределенного, как, например, $[CaO_x]$.

октаэдры $[WO_6]$ прочно связаны с тетраэдрами $[PO_4]$, и трехокись вольфрама не кристаллизуется в виде отдельной фазы. Следовательно, если из стекла или расплава кристаллизуется C_0WO_4 , это означает, что тетраэдры $[WO_4]$ имеются также и в стекле (в расплаве).

Таким образом приходим к выводу, что расплав (стекло) исследуемой системы содержит вольфрамодислородные полиэдры именно таких кристаллических соединений вольфрама, которые согласуются с расположением состава данного образца на диаграмме сосуществующих фаз.

При определении взаимодействия вольфрамодислородных полиэдров с остальными структурными группами воспользуемся понятием "изоструктурная" область, понимая под этим, как и авторы работы [12], интервал концентрации компонентов, в котором первичная кристаллическая фаза одна и та же. В этой области свойства стекол изменяются монотонно, а их структурный мотив однотипный и характеризуется комплексами первичной кристаллической фазы.

М е т о д и к а

Для синтеза исследуемых образцов были использованы порошкообразные трехокись вольфрама и карбонат кальция и 85%-ная ортофосфорная кислота марки г.д.а.

Стекла изготовляли сплавлением исходных материалов в глазурованных фарфоровых тиглях (наиболее агрессивные составы в корундовых тиглях) в электрической муфельной печи. Режим плавления: повышение температуры до 1100°C в течение 3 часов, выдержка при этой температуре 1 час, закалка образцов на металлической пластинке при комнатной температуре. Для получения стекол с наиболее тугоплавкими составами ряд образцов расплавляли при температуре 1250°C ; режим охлаждения прежний.

Образцы, предназначенные для исследования кристаллических фаз, охлаждали вместе с печью от температуры 1100°C до комнатной в течение 12 часов.

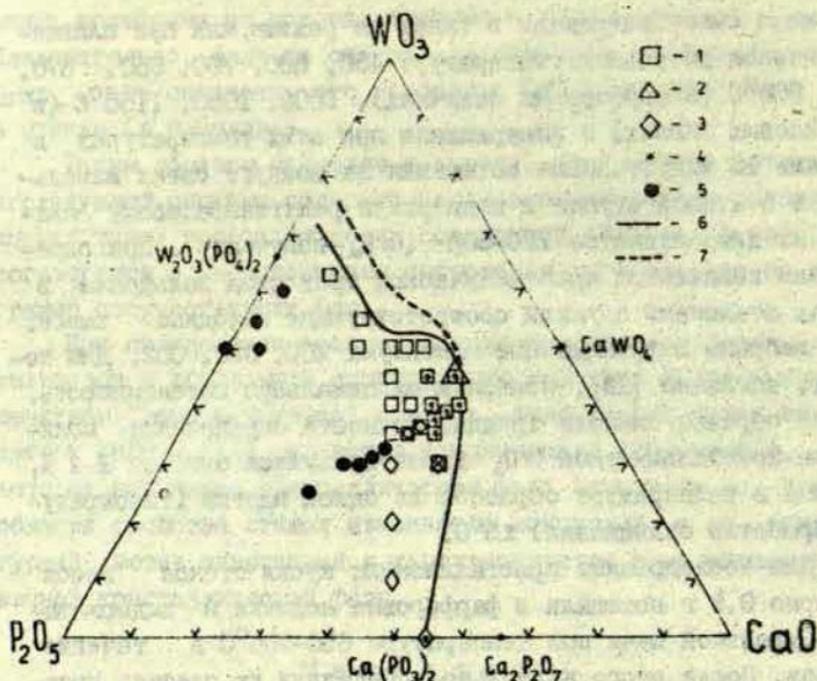
Для исследования процесса стеклообразования соответ-

ствующие смеси нагревали в таком же режиме, как при плавлении стекол до разных температур: 450, 600, 700, 850, 870, 900, 950°C (в фарфоровых лодочках), 1000, 1050, 1100°C (в корундовых тиглях) и выдерживали при этих температурах в течение 15 мин. г. После остывания на воздухе спеки измельчали в аэровой ступке и подвергали рентгенофазовому анализу на дифрактометре УРС-50И ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение). При определении количества кристаллической трехокиси вольфрама в спеках эталонами служили соответствующие исходные смеси. Были выбраны дифракционные максимумы 200, 020, 002, для которых, согласно [13], измеряли максимальную интенсивность. Каждый образец снимали трижды. Точность определения количества кристаллической W_2O_5 характеризуется ошибкой 1-2%. Разница в температуре образцов из одной партии (температура обработки одинаковая) $\pm 5^\circ\text{C}$.

Для исследования кристаллизации куски стекла весом примерно 0,8 г помещали в фарфоровые лодочки и выдерживали в муфельной печи при температуре 650-700°C в течение 5 часов. После этого визуально определяли их степень кристаллизации. Затем образцы растирали в порошок и выдерживали при такой же температуре до появления кристаллических фаз в необходимых для рентгенофазового анализа количествах. Стекла составов 1, 2, 3 и 4 (см. рис. 2) в порошкообразном состоянии выдерживали при температуре 650-700°C 1 час, потом рентгенографически устанавливали количественное содержание в них кристаллической трехокиси вольфрама.

Результаты и их обсуждение

При медленном охлаждении большинство расплавов, составы которых показаны на рис. 1, частично кристаллизуются. В зависимости от расположения состава образца на фазовой диаграмме кристаллизуются соединения: W_2O_5 , CaW_2O_7 , $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ или соответствующие их комбинации. О наличии в исследуемой системе тройных соединений в литературе никаких сведений нет. Такие соединения не обнаружены и авторами



Р и с. I. Кристаллические фазы, образующиеся при охлаждении расплавов со скоростью 100 град/час.

1 - WO_3 ; 2 - $CaWO_4$; 3 - $\beta-Ca(PO_3)_2$; 4 - $\beta-Ca_2P_2O_7$; 5 - стекло, 6 - граница области стеклообразования при $1100^\circ C$; 7 - граница области стеклообразования при $1250^\circ C$.

настоящей работы. Получить соединения состава $WO_3 \cdot P_2O_5$ в кристаллическом состоянии не удалось (см. также работы [11, 14]). Из смеси этого состава в процессе синтеза образуется расплав, содержащий большее количество P_2O_5 , чем исходная смесь в среднем, и кристаллическая фаза $W_2O_3(PO_4)_2$, которая по мере повышения температуры растворяется. Смесь состава $2WO_3 \cdot P_2O_5$ уже при температуре ниже $450^\circ C$ образует кристаллическое соединение, которое до температуры $1100^\circ C$ в расплав не переходит. В связи с этим граница области стеклообразования, определяемая при $1100^\circ C$ [7, 8], не обусловлена пределом стабильности стеклообразующей решетки, а степенью плавления и растворения фаз при данной температуре (см. рис. I).

На основе полученных нами данных (см. рис. I), используя также результаты работ [7,8], на тройной диаграмме системы можно выделить четыре области, представляющие интерес с точки зрения стеклообразования (рис. 2):

- I. $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$;
- II. $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - \text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{WO}_3$;
- III. $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - \text{WO}_3 - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
- IV. $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{WO}_3 - \text{CaWO}_4$.

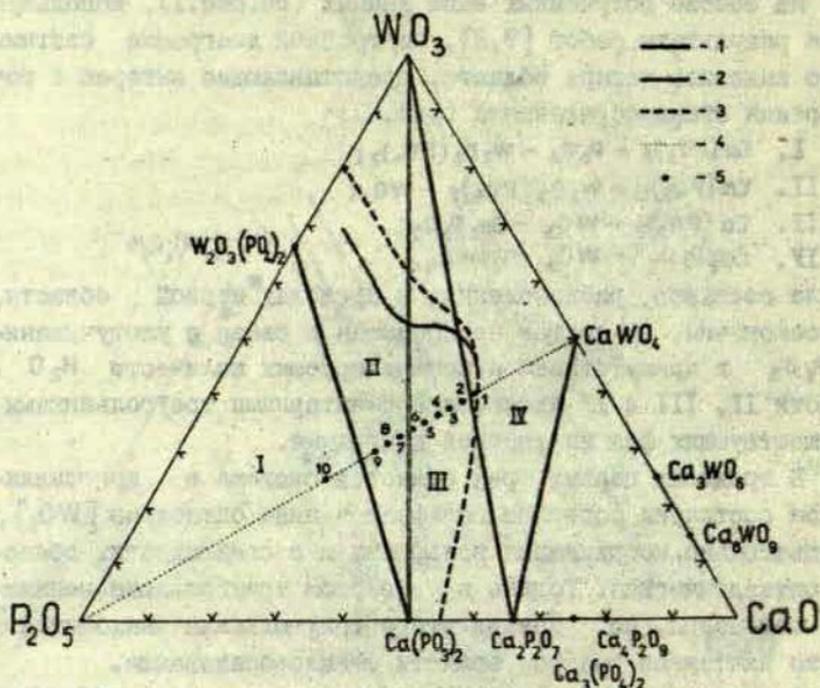
Стекла составов, расположенных в пределах первой области, гигроскопичны, их состав неопределен в связи с улетучиванием P_2O_5 и присутствием неконтролируемых количеств H_2O . Области II, III и IV являются элементарными треугольниками сосуществующих фаз на тройной диаграмме.

В пределах первых трех областей система в кристаллическом состоянии содержит вольфрам в виде октаэдров $[\text{WO}_6]$, следовательно, координация вольфрама и в стеклах этих областей октаэдрическая. Только в четвертом треугольнике появляются тетраэдры, но внутри этого треугольника находится только ничтожный участок области стеклообразования.

Образцы, составы которых находятся в пределах I области, в условиях данного эксперимента не кристаллизуются. Во II треугольнике кристаллизуются две первичные фазы: WO_3 и $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ в районах, примыкающих к соответствующим вершинам. Составы, расположенные в III треугольнике, имеют большую кристаллизационную способность по сравнению с составами I и II треугольников, и здесь, кроме первичных, наблюдаются также и вторичные кристаллические фазы. В IV треугольнике кристаллизационная способность составов еще больше, так как все три соединения - WO_3 , CaWO_4 и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ не склонны к стеклообразованию.

Образцы с составами $\text{CaO}:\text{WO}_3 = 1:1$ и содержанием 20-50 мол. % P_2O_5 (расположенные на разрезе, обозначенном пунктирной прямой на рис. 2) использованы для исследования процесса взаимодействия исходных материалов. Как видно из рис. 2, выбранные составы находятся в различных элементарных треугольниках системы.

Преобладающей кристаллической фазой во всех составах рассматриваемого разреза и единственным кристаллическим соединением вольфрама также во всех составах, за исключени-



Р и с. 2. Треугольники сосуществующих фаз системы $P_2O_5 - WO_3 - CaO$.

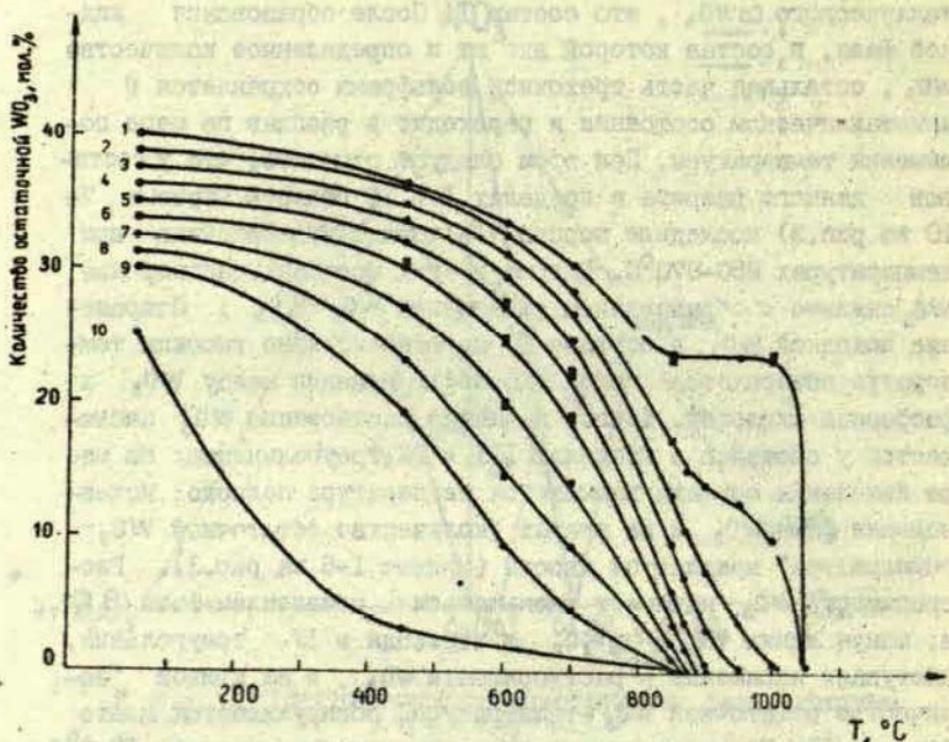
1 - граница элементарного треугольника; 2 - граница области стеклообразования при $1100^\circ C$; 3 - граница области стеклообразования при $1250^\circ C$; 4 - линия $CaO:WO_3 = 1:1$; 5 - составы для исследования процесса взаимодействия исходных материалов (рис.3) и кристаллизации стекол (рис.5).

ем состава I (см.рис.2), в котором образуется небольшое количество кристаллического вольфрамата кальция, является исходная трехокись вольфрама. Она сохраняется в образцах до полного перехода смеси в расплавленное состояние. Поэтому именно температурная зависимость количества остаточной WO_3 выбрана для характеристики процесса стеклообразования исследуемой серии образцов.

На основе полученных кривых (рис.3) процесс взаимодействия исходных материалов, т.е. поведение WO_3 в этом процессе, можно представить следующим образом. На начальном этапе нагревания, когда первичная жидкая фаза еще не образовалась, уменьшение количества кристаллической WO_3 происходит за счет взаимодействия последней с H_3PO_4 , в результате которого образуются аморфные продукты. Единственный состав, в котором

наблюдается также присутствие и небольшого количества кристаллического CaWO_4 , это состав I. После образования жидкой фазы, в состав которой входит и определенное количество WO_3 , остальная часть трехоксида вольфрама сохраняется в кристаллическом состоянии и переходит в расплав по мере повышения температуры. При этом следует отметить, что у составов данного разреза в пределах I и II области (кривые 7-10 на рис.3) последние порции WO_3 переходят в расплав при температурах 850-870°C. Видно, в этих составах растворение WO_3 связано с образованием соединений $\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$. Сохранение исходной WO_3 в составе IO до относительно высоких температур объясняется малой скоростью реакции между WO_3 и фосфорной кислотой. Другой характер растворения WO_3 наблюдается у составов в пределах III и IV треугольников: по мере изменения состава повышается температура полного исчезновения фазы WO_3 и на кривых "количество остаточной WO_3 -температура" появляются хвосты (кривые I-6 на рис.3). Растворимость WO_3 начинает уменьшаться с появлением фазы $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, а, минуя линию $\text{WO}_3-\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и переходя в IV треугольник, наступает насыщение в растворимости WO_3 , и на кривой "количество остаточной WO_3 -температура" обнаруживается плато (кривая I). Только тогда, когда при температуре около 1000°C образуется вторая жидкая фаза, WO_3 растворяется полностью. Стеклообразование этого состава двухступенчатое.

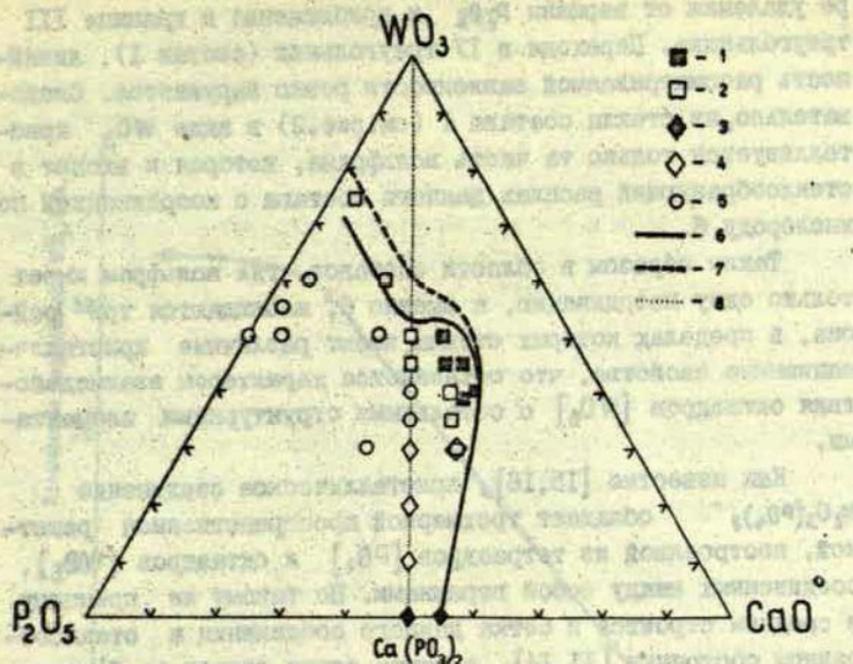
Таким образом результаты исследования процесса взаимодействия исходных материалов подтверждают ранее предложенное разделение системы $\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{CaO}$ на элементарные треугольники, а также указывают на ожидаемые различия в строении стекол, составы которых принадлежат к разным областям системы. Для установления этих различий в строении указанных стекол оценена степень кристаллизации образцов при определенных условиях термической обработки и состав первичных кристаллических фаз (рис.4). Анализ результатов начнем с рассмотрения свойств стекол на линии $\text{WO}_3-\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. Стекло состава метафосфата кальция обладает сравнительно большой кристаллизационной способностью, так как закристаллизовывается во всем объеме. По мере добавления к составу третьей компоненты, т.е. WO_3 , интенсивность кристаллизации стекол



Р и с. 3. Температурная зависимость остаточной WO_3 в процессе взаимодействия исходных материалов при получении стекол.

(Расположение составов образцов I-10 на фазовой диаграмме системы показано на рис.2.)

уменьшается и наблюдается только поверхностная кристаллизация. При достижении концентрации WO_3 35-40 мол.% стекла в условиях эксперимента не кристаллизуются. Однако при концентрации WO_3 45 и больше мол.% кристаллизационная способность стекол снова увеличивается, на этот раз первичной кристаллической фазой является WO_3 . Если соотношение CaO и P_2O_5 становится меньше I (область составов, расположенных налево от линии $WO_3-Ca(PO_3)_2$), район стабильных стекол увеличивается. Во-первых, требуется все меньшее количество WO_3 , чтобы предотвратить кристаллизацию фосфатов



Р и с. 4. Первичные кристаллические фазы и степень кристаллизации кальциевовольфрамофосфатных стекол при выдержке 5 часов при 650–700°C.

1 – объемная кристаллизация WO_3 ; 2 – поверхностная кристаллизация WO_3 ; 3 – объемная кристаллизация фосфатов кальция; 4 – поверхностная кристаллизация фосфатов кальция; 5 – некристаллизовавшееся стекло; 6 – граница области стеклообразования при 1100°C; 7 – граница области стеклообразования при 1250°C; 8 – линии $CaO:P_2O_5 = 1:1$.

кальция и, во-вторых, все большее количество WO_3 может беспрепятственно растворяться в соответствующем расплаве. Направо от линии $WO_3 - Ca(PO_3)_2$, где соотношение CaO и P_2O_5 больше 1, район стабильных стекол практически отсутствует. Предотвращение кристаллизации фосфатов кальция достигается только при таких концентрациях WO_3 , растворение которых в расплавах данных составов уже затруднено.

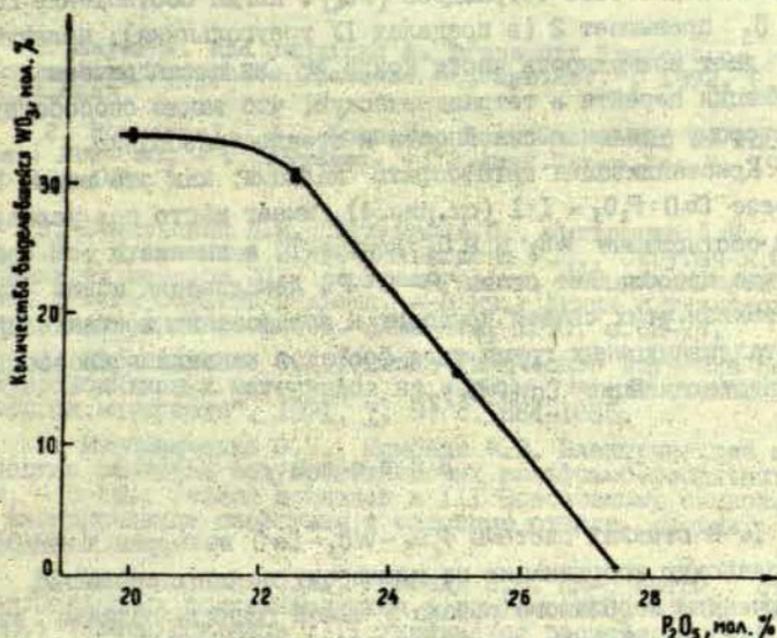
Кристаллизационная способность стекол, составы которых расположены на разрезе $CaO:WO_3 = 1:1$, как это видно по количеству WO_3 , выделившегося за определенный промежуток времени (рис.5), начинает заметно отличаться от нуля при концентрации P_2O_5 , равной 28 мол.%, и линейно увеличивается по ме-

ре удаления от вершины P_2O_5 и приближения к границе III треугольника. Переходя в IV треугольник (состав I), линейность рассматриваемой зависимости резко нарушается. Следовательно, из стекла состава I (см. рис. 2) в виде WO_3 кристаллизуется только та часть вольфрама, которая и входит в стеклообразующий расплав данного состава с координацией по кислороду 6.

Таким образом в области составов, где вольфрам имеет только одну координацию, а именно 6, наблюдаются три района, в пределах которых стекла имеют различные кристаллизационные свойства, что объясняется характером взаимодействия октаэдров $[WO_6]$ с остальными структурными элементами.

Как известно [15, 16], кристаллическое соединение $W_2O_3(PO_4)_2$ обладает трехмерной пространственной решеткой, построенной из тетраэдров $[PO_4]$ и октаэдров $[WO_6]$, соединенных между собой вершинами. По такому же принципу в среднем строится и сетка данного соединения в стеклообразном состоянии [11, 14], а также сетки стекол с большим и с меньшим соотношениями WO_3 и P_2O_5 [11]. Соотношение WO_3 и P_2O_5 определяет только количество непосредственных контактов между однотипными группировками.

В двухкомпонентной системе $WO_3 - P_2O_5$ октаэдры $[WO_6]$ настолько прочно связаны в единой сетке с тетраэдрами $[PO_4]$, что кристаллизация WO_3 в условиях данного эксперимента наблюдается только в стеклах, составы которых расположены у самой границы области стеклообразования, определяемой при $1250^\circ C$. Соотношение WO_3 и P_2O_5 в этой точке 4:1. По мере добавления третьей компоненты — CaO , т.е. при увеличении соотношения CaO и P_2O_5 кристаллизация WO_3 начинается при все меньшем значении соотношения WO_3 и P_2O_5 (см. рис. 4) и при содержании CaO 40 мол. % (т.е. при соотношении $CaO : P_2O_5 = 1,5$) WO_3 кристаллизуется из стекла уже при соотношении в составе $WO_3 : P_2O_5 = 1:1$. Объясняется это тем, что в присутствии структурных групп $[CaO_4]$ разрываются кислородные мостики $-O-$ между октаэдрами $[WO_6]$ и тетраэдрами $[PO_4]$ и связи $P-O-W$, $W-O-W$ заменяются связями $P-O \cdots Ca \cdots O-W$ и $W-O \cdots CaO \cdots O-W$.



Р и с. 5. Зависимость количества WO_3 , выделявшегося за I час при $650-700^\circ C$, от содержания P_2O_5 (разрез $CaO:WO_3 = 1:1$).

В результате этого октаэдры $[WO_6]$ становятся более подвижными и увеличивается вероятность образования кристаллических зародышей трехокси вольфрама.

Граница области стеклообразования в пределах II треугольника проходит по линии примерно 20 мол. % P_2O_5 (см. рис. 2). В III и IV треугольниках стекла образуются до минимальной концентрации P_2O_5 , равной 15 мол. %. Мы предполагаем, что это связано со следующим. Во II треугольнике, где соотношение CaO и P_2O_5 меньше 1, все ионы Ca могут локализоваться только вблизи структурных элементов $P-O-W$. В III треугольнике, где соотношение CaO и P_2O_5 больше 1, часть ионов Ca вынуждена располагаться также и вблизи структурных элементов $W-O-W$, изо-

лирую октаэдры $[WO_6]$ друг от друга, уменьшая кристаллизационную способность WO_3 и способствуя стеклообразованию при меньшем количестве тетраэдров $[PO_4]$. Когда соотношение CaO и P_2O_5 превышает 2 (в пределах IV треугольника), присутствие CaO дает возможность части ионов W из октаэдрической координации перейти в тетраэдрическую, что также способствует некоторому усилению склонности к стеклообразованию.

Кристаллизация метафосфата кальция, как это видно на разрезе $CaO:P_2O_5 = 1:1$ (см. рис. 4), имеет место при условии, если соотношение WO_3 и P_2O_5 меньше 1, а именно в том районе, где преобладают связи $P-O-P$. Локализация ионов кальция вблизи этих связей приводит к образованию в стекле предкристаллизационных групп типа фосфатов кальция и способствует кристаллизации $Ca(PO_3)_2$.

В ы в о д ы

1. В стеклах системы $P_2O_5-WO_3-CaO$ вольфрам имеет октаэдрическую координацию по кислороду во всех составах, за исключением небольшого района у самой границы области стеклообразования (P_2O_5 от 15 до 22 мол.%, CaO от 31 до 43 мол.%, WO_3 от 35 до 54 мол.%), где имеется также и тетраэдрическая координация.

2. В стеклах всех составов, где вольфрам имеет октаэдрическую координацию, октаэдры $[WO_6]$ образуют единую сетку с тетраэдрами $[PO_4]$.

3. В зависимости от состава стекла мечаются: во-первых, взаимное соотношение количества связей $P-O-P$, $P-O-W$ и $W-O-W$, во-вторых, число ионов кальция, локализованных у каждого из упомянутых типов связей. В результате образовывается (в зависимости от соотношения компонентов) несколько "изоструктурных" областей, в пределах которых кристаллизуются разные первичные фазы. Таким образом становится ясным, какие кристаллизующие структурные комплексы существуют в стекле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sayer A. and Mansingh A. Transport Properties of Semiconducting Phosphate Glasses. - "Phys.Rev.", 1972, 6, 12, p.4629-4643.
2. Rothermel J.J., Kuan-Han Sun, Silverman A. Phosphate Glass: $PbO - WO_3 - P_2O_5$ System. - "J.Amer.Ceram.Soc.", 1949, 32, 5, p.153-162.
3. Печковский В.В., Шульман А.С., Дмитриева Л.П., Щегров Л.Н., Кузьменков М.И., Мельникова Р.Я., Стругач Л.С. Применение методов ЭПР, рентгенографии, ИКС для исследования поли- и метафосфатов кальция. - В кн.: Химия и технология конденсированных фосфатов. Алма-Ата, 1970, с.69-74.
4. Мирошниченко О.Я. Физико-химическое изучение новых полупроводниковых материалов на основе W-P стекол. - "Неорган.материалы", 1971, 7, 9, с.1664-1665.
5. Мирошниченко О.Я., Момбели В.В. Электрические и оптические свойства полупроводниковых вольфрам-фосфатных стекол. - В сб.: Тезисы докладов VIII Всесоюзному симпозиуму по электрическим свойствам и строению стекла. Врбан, 1972, с.66-67.
6. Мирошниченко О.Я., Момбели В.В. ИК-спектры: строение стеклообразных полупроводников в системе $WO_3 - P_2O_5 - CaO$. - В сб.: Тезисы докладов VIII Украинской республиканской конференции по неорганической химии. Днепропетровск, 1974, с.8.
7. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование в системе $CaO - P_2O_5 - WO_3$. - В кн.: Новые легкоплавкие глазури, эмали и фторсодержащие стекла. Рига, 1973, с.150.
8. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $CaO - P_2O_5 - WO_3$. - В сб.: Химическая технология и химия, вып.2. Рига, 1974, с.56-63.
9. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем, т.2. М., Изд-во физ.мат.лит., 1962, с.982.
10. Уббелде А. Плавление и кристаллическая структура. М., "Мир", 1969, с.420.
11. Kierkegaard P. Studies on some oxide compounds of phosphorus and molybdenum or wolfram. - "Archiv für Kemi", 1962, Band 19, Heft 1, Nr.4, 351-74.
12. Маринов М.Р., Раденкова-Янева М. Электронно-микроскопические исследования литиевоалюмосиликатных стекол. - В сб.: Стеклообразное состояние. Л., "Наука", 1971, с.166-170.
13. Китайгородский И.И., Павлушин Н.М., Ходаковская Р.Я. Исследование возможности применения метода количественного рентгенофазового анализа к стеклокерамическим материалам. - "Неорган.материалы", 1966, 2, 4, с.726-737.

14. Kierkegaard P., Eistrat K., Rosen-Rosenhall A. Studies on Molybdenum and Wolfram Oxide Phosphate Glasses. - "Acta Chem.Scand.", 1964, 18, 10, p.2237-2247.

15. Kierkegaard P. On the Crystal Structure of $W_2O_3(PO_4)_2$. - "Acta Chem Scand.", 1960, 14, 3, p.657-676.

16. Kierkegaard P. and Asbrink S. The Crystal Structure of $W_2O_3(PO_4)_2$. - "Acta Chem.Scand.", 1964, 18, 10, p.2329-2338.

Я.А.Вайвад, Г.Л.Корте, С.Е.Лагздиня, Д.К.Петерсоне

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СИСТЕМЫ $BaCO_3-SiO_2-H_3PO_4$

Проведен анализ термодинамики реакций образования соединений в многофазной части системы $BaCO_3-SiO_2-H_3PO_4$, на основании которого установлено, что наиболее вероятно образование метафосфата бария совместно с пирофосфатом кремния.

Температура термодинамического равновесия реакции образования этих соединений при определенном содержании SiO_2 имеет минимум, которому соответствуют также изломы на кривых физико-химических свойств стекол соответствующих составов. Высказано мнение о влиянии SiO_2 на свойства фосфатного стекла.

Условия и закономерности образования фосфатов бария в двухкомпонентной системе $BaCO_3-H_3PO_4$ при орто-, пи-ро-, мета- и ультрафосфатных отношениях исходных компонентов уже выяснены (см. [1]).

В настоящей работе анализируется термодинамическая возможность образования соединений в разрезах трехкомпонентной системы $BaCO_3-SiO_2-H_3PO_4$, соответствующих области стеклообразования в системе $BaO-SiO_2-P_2O_5$, и физико-химические свойства полученных стекол.

Термодинамически и экспериментально изученные составы указаны на рис.1, а соотношения компонентов приведены в табл.1.

Для каждого исходного состава проведен термодинамический анализ [13] реакций, учитывающих образование шести фосфатов бария, пирофосфата кремния, а также одновременное образование фосфатов бария и пирофосфата кремния (табл.2).

Исходные термодинамические константы и метод расчета изобарно-изотермического потенциала приведены в работах [1,2].

В таблице 3 представлены результаты термодинамических расчетов.

Т а б л и ц а I

Молярные соотношения компонентов
изученных составов

Обозн. состава	BaO	P ₂ O ₅	SiO ₂
I	I	I	0
2	10	10	I
3	4	4	I
3'	5	5	I
4	I	2	0
5	5	10	I
6	2	4	I
7	I	2	I
8	I	2	2
9	I	2	4
10	I	3	0
II	10	30	3
12	4	12	3
13	2	6	3
14	I	3	3
15	I	3	6

Анализ температур равновесий показывает, что при определенном содержании SiO₂ на кривых температур равновесия наблюдаются минимумы. Так, в составах разреза BaO:P₂O₅=1:2 (составах 5-8) предпочтительной является реакция 7 - образование метафосфата бария совместно с пирофосфатом кремния, причем наименее низкую температуру равновесия имеет состав 7. Минимум равновесной температуры состава 7 можно объяснить полным связыванием стеклообразующего окисла P₂O₅ и соединения.

Т а б л и ц а 2

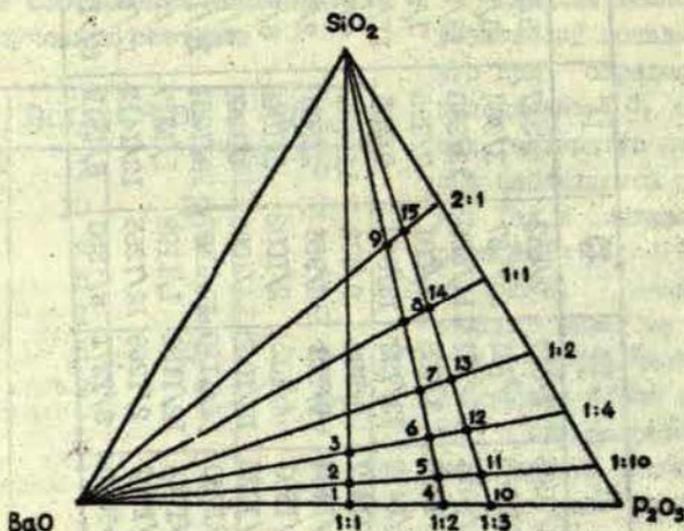
Обозначения реакций образования фосфатов

Фосфаты	Номер реакции	Номер реакции с образованием соответствующего фосфата бария и SiP ₂ O ₇
3BaO·P ₂ O ₅	I	3
2BaO·P ₂ O ₅	4	5
BaO·P ₂ O ₅	6	7
4BaO·P ₂ O ₅	8	9
3BaO·2P ₂ O ₅	10	II
10BaO·3P ₂ O ₅	12	13
SiP ₂ O ₇	2	-

Таблица 3

Последовательность реакций и их температуры равновесия, К

№ п.п.	Обозначение состава									
	2	5	6	7	8	II	I2	I3	I4	I5
I	6/300	7/563	7/471	7/320	7/392	7/I363	7/6I7	7/452	5/347	5/506
2	7/3I7	6/640	5/590	5/438	5/5I2	5/I383	5/70I	5/537	3/364	3/525
3	5/4II	5/680	II/6I5	II/46I	II/537	II/I39I	II/72I	II/555	I3/380	I3/543
4	II/449	II/707	6/663	I3/563	3/602	3/I403	3/765	3/60I	7/395	7/560
5	4/473	4/755	3/678	9/623	I3/639	I3/I4I2	I3/792	I3/628	9/405	II/57I
6	IO/5II	3/767	I3/7I6	6/70I	2/654	9/I427	6/890	9/672	II/406	9/572
7	3/555	IO/782	4/777	4/875	9/70I	2/I494	9/92I	6/956	2/580	2/755
8	I3/6I5	I3/823	9/778	IO/92I	6/778	6/I692	4/I024	2/I002	6/I068	6/I345
9	I/6I7	I/936	IO/8I6	I/I022	4/99I	I/I726	IO/I050	4/I080	4/I209	4/I502
IO	I2/677	9/970	I/969	2/I048	IO/I024	4/I730	I/II30	IO/II07	IO/I25I	IO/I574
II	9/7I6	I2/994	I2/I025	3/I048	I/II23	IO/I744	I2/II82	I/II99	I/I347	I/I627
I2	8/780	8/I08I	8/III4	I2/I074	I2/II90	I2/I78I	2/I269	I2/I255	I2/I4I2	I2/I769
I3	2/I468	2/I476	2/I292	8/II77	8/I307	8/>I800	8/I27I	8/I350	8/I5I9	8/>I800



Р и с. I. Изученные разрезы и составы системы $BaO-SiO_2-P_2O_5$.

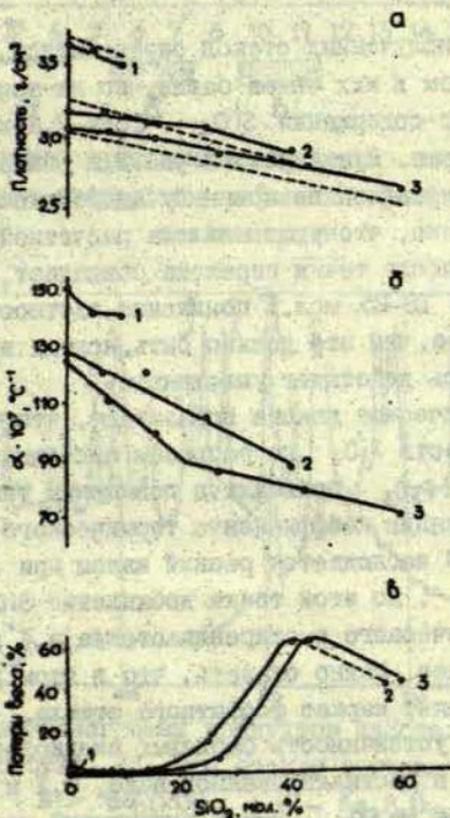
В составах разреза $BaO:P_2O_5=1:3$ (составы II–I5) предпочтительной также является реакция 7 (до состава I3) и 5 (I3–I5 состав). По пятой реакции образуется пирофосфат бария и пирофосфат кремния. Образование пирофосфата бария вместо метафосфата в этих составах можно объяснить дефицитом P_2O_5 . Наименее низкая температура равновесия так же, как и в предыдущем разрезе, соответствует составам с наиболее полным связыванием стеклообразующих окислов – P_2O_5 и SiO_2 .

В составе разреза $BaO:P_2O_5=1:1$ (состав 2), как и в двухкомпонентных составах I, 4 и IO [I] предпочтительной является реакция образования метафосфата бария.

Для проведения экспериментальных исследований варка стекол производилась в корундовых тиглях в количестве 200 г в печи с карборундовыми нагревателями при $1200^{\circ}C$ с выдержкой один час. Шихта, составленная из $BaCO_3$, H_3PO_4 и SiO_2 марки ч. или ч.д.а., предварительно прогревалась при постепенном подъеме температуры до $600^{\circ}C$ в течение 10 часов.

Стекла отливали на холодную металлическую плиту, а затем подвергали инерционному отжигу в муфельной печи при 400–500°C. Вместо стекла 3, кристаллизующегося при отливке, было сварено стекло метафосфатного разреза 3', в котором содержание SiO_2 было снижено до 9,1 мол. %.

По данным химического анализа установлено, что стекла в связи с растворением материала тигля содержат 0,5–1,2% Al_2O_3 . Улетучивание P_2O_5 составляет 0,4–6,0%.



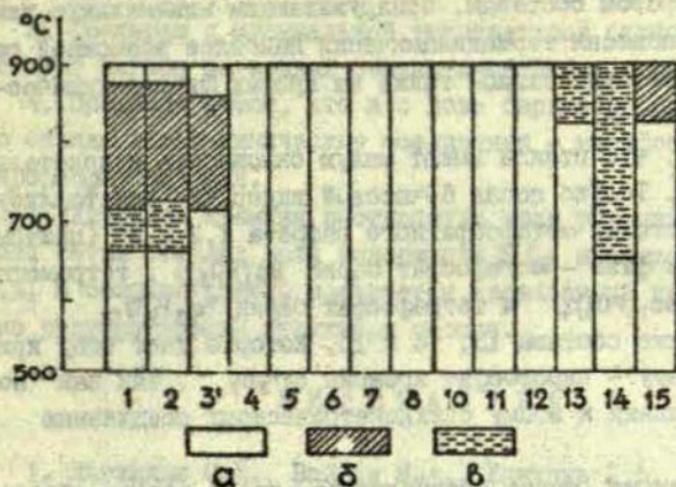
Р и с. 2. Свойства стекол в зависимости от содержания SiO_2 .
 а - плотность; б - коэффициент термического расширения;
 в - химическая устойчивость в дистиллированной воде. Цифра I
 обозначает стекла разреза ВаО: $\text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$; 2 - 1:2; 3 - 1:3.

Были определены такие физико-химические свойства стекол как плотность (методом гидростатического взвешивания), коэффициент линейного термического расширения и температура размягчения (методом вертикального кварцевого dilatометра), химическая устойчивость (путем определения весовых потерь порошка стекла, прошедшего через сито 0,5 и оставшегося на сите 0,3 после кипячения в соответствующей среде в течение одного часа), кристаллизационная способность (градиентным (политермическим) методом с выдержкой в течение 6 часов, а также методом ДТА); проведен также фазовый анализ продуктов кристаллизации.

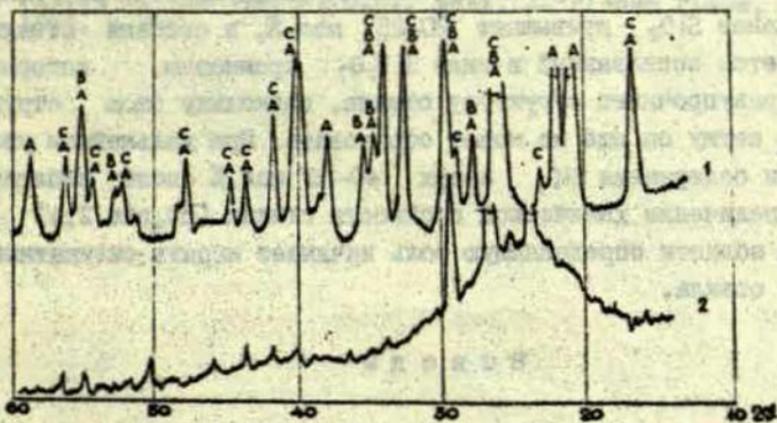
Плотность полученных стекол определяется, в первую очередь, содержанием в них окиси бария, но на кривых плотности в зависимости от содержания SiO_2 (рис.2,а кривые 2 и 3) наблюдались переломы. Пунктиром на рис.2,а показано изменение плотности, рассчитанной по принципу аддитивности из плотностей окислов. Видно, что угол наклона расчетной и экспериментальной прямой после точки перелома совпадает, но при содержании SiO_2 до 18-25 мол.% понижение плотности стекол происходит медленнее, чем это должно быть, исходя из аддитивности, т.е. SiO_2 здесь действует уплотняюще.

Dilatометрические данные показывают, что введение возрастающих количеств SiO_2 по разрезам системы с постоянным отношением $\text{BaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ приводит к повышению температуры размягчения и понижению коэффициента термического расширения. На кривой 3 рис.2,б наблюдается резкий излом при содержании 21,5 мол.% SiO_2 . До этой точки добавление SiO_2 снижает коэффициент термического расширения стекла в 4 раза эффективнее, чем после нее. Можно сказать, что в этом районе составов SiO_2 упрочняет каркас фосфатного стекла.

Химическая устойчивость бариевых силикофосфатных стекол в трех средах - в дистиллированной воде, 0,1 н растворе HCl и 0,1 н растворе Na_2CO_3 , имеет одинаковый характер изменения, хотя наибольшие потери веса обнаруживаются в кислой среде. Добавление SiO_2 к составу бинарного фосфатного стекла вызывает небольшое возрастание его химической устойчивости, а после достижения 20-25 мол.% SiO_2 - резкое ее понижение (рис.2,в).



Р и с. 3. Кристаллизационные свойства стекол:
 а - прозрачное стекло; б - объемная кристаллизация; в - опалесценция.



Р и с. 4. Рентгенограммы продуктов кристаллизации стекол.
 1 - стекло состава 3', 2 - стекло состава I4. А - $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$;
 В - $\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_4$; С - $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$.

Таким образом составам, обнаруживающим минимальную температуру равновесия термодинамически наиболее возможной реакции, соответствуют изгибы также на кривых физико-химических свойств стекол.

Выявлено, что стекла имеют малую склонность к кристаллизации (рис.3). Только после 6-часовой выдержки кристаллизуются составы стекол метафосфатного разреза I, 2 и 3' (причем образуются три фазы - метафосфат бария $Ba(PO_3)_2$, тетраметафосфат бария $Ba_2(PO_3)_4$ и тетрафосфат бария $Ba_3P_4O_{13}$ (рис.4), а также составы I3, I4 и I5, которые дают одну кристаллическую фазу - пирофосфат кремния SiP_2O_7 , так как по составу они близки к этому стехиометрическому соединению (см.рис.1).

Следовательно, можно предположить, что в основе бариевого силикофосфатного стекла лежат химические соединения - метафосфат бария и пирофосфат кремния, причем так же, как и в случае стекол системы $Na_2O - SiO_2 - P_2O_5$ [3], двуокись кремния выступает в роли упрочнителя фосфатной сетки. Если содержание SiO_2 превышает 20-25 мол.%, в составе стекла появляется несвязанный в виде SiP_2O_7 кремнезем, который резко разупрочняет структуру стекла, поскольку свою структурную сетку он еще не может образовать. При дальнейшем увеличении содержания SiO_2 сверх 40-50 мол.% снова наблюдается увеличение химической стойкости стекла (см.рис.2,в) - в этой области определяющую роль начинает играть силикатный каркас стекла.

В ы в о д ы

1. На основе анализа термодинамики химических реакций в многофосфатной части системы $BaCO_3 - SiO_2 - H_3PO_4$ установлена преимущественность образования метафосфата бария совместно с пирофосфатом кремния.

2. Температура термодинамического равновесия реакции образования метафосфата бария и пирофосфата кремния при увеличении содержания SiO_2 проходит через минимум, которому соответствует наиболее полное связывание стеклообразующих окислов P_2O_5 и SiO_2 в соединения.

3. Составам с минимальной температурой равновесия соответствует изгибы на кривых физико-химических свойств стекол.

4. Предполагается, что в с нове бариевого силикофосфатного стекла лежат химические соединения - метафосфат бария и пирофосфат кремния.

5. Двоокись кремния выступает в роли упрочнителя фосфатной сетки стекла; если содержание SiO_2 превышает 20-25 мол.%, в составе стекла появляется несвязанный кремнезем, резко разупрочняющий структуру стекла.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Лагадия С.Е., Вайвад Я.А., Линдонь Л.Ф., Вилцане И.П. - В кн.: "Неорганические стекла, покрытия и материалы", вып. I, Рига, Рижский политехн.ин-т, 1974, с.42-53.

2. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М., Стройиздат, 1965. 351 с.

3. Takahashi K. Advances in Glass Tehnology. - In. Technical Papers of the VI-th I.C.G., part. I. Plenum Press, New York, 1962, p.366.

О СТРУКТУРЕ СИЛИКОФОСФАТНЫХ И БОРОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

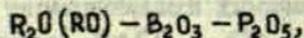
На основе результатов исследования физико-химических свойств силикофосфатных стекол с учетом результатов изучения диаграмм равновесного состояния и кристаллохимических закономерностей сочетания SiO_2 и P_2O_5 в природных соединениях объясняется структура силикофосфатных стекол. Указывается на особую структурную роль Al^{3+} в данных стеклах. Приводятся соображения о структуре сложных борофосфатных стекол на основе систем типа $\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{RO}-\text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}$) и $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{R}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$).

На современном этапе развития науки и техники все возрастающее значение приобретают различные фосфорсодержащие стекла — фосфатные, борофосфатные, алюмофосфатные, силикофосфатные, алгмосиликофосфатные, фторофосфатные и другие. Фосфорсодержащие стекла, например, находят применение в качестве специальных оптических стекол, полупроводниковых материалов, активных сред для оптических квантовых генераторов. Кроме того, на основе фосфорсодержащих стекол, в частности борофосфатных стекол, разработаны специальные покрытия по металлу и керамике, применяемые при изготовлении деталей для микроэлектронной техники.

Особое место среди фосфорсодержащих стекол занимает силикофосфатные стекла типа $\text{R}_2\text{O} (\text{RO}, \text{R}_2\text{O}_3) - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ или $\text{RPO}_3 [\text{R}(\text{PO}_3)_2, \text{R}(\text{PO}_3)_3] - \text{SiO}_2$, где $\text{R}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$;

$\text{RO} - \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}, \text{ZnO}, \text{CdO}$;

$\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и некоторые окислы элементов лантанидной группы, и борофосфатные стекла типа

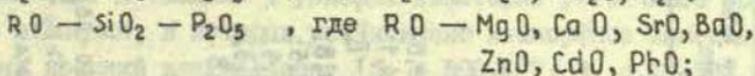
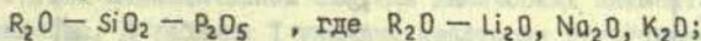


где $\text{R}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$;

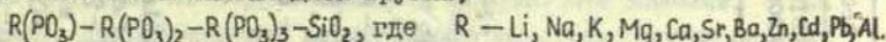
$\text{RO} - \text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}$.

С целью установления структуры и определения физико-хи-

мических свойств силикофосфатных стекол авторами настоящей статьи проведены систематические исследования стеклообразного состояния следующих систем:



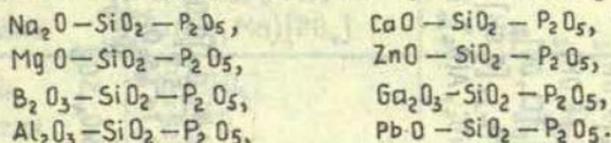
$R_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$, где $R_2O_3 - Al_2O_3$ и некоторые окислы элементов лантанидной группы;



Исследования в области стеклообразного состояния силикофосфатных систем (выбор составов, прогнозирование свойств, экспериментальное определение и обоснование их) основаны на:

- 1) имеющихся результатах изучения диаграмм равновесного состояния соответствующих систем;
- 2) закономерности сочетания SiO_2 и P_2O_5 в природных соединениях - минералах;
- 3) кристаллохимию природных и синтетических кремний-фосфорсодержащих соединений.

Диаграммы равновесного состояния известны только для некоторых систем. К настоящему времени с той или иной достоверностью исследованы системы [1, с.298-315]:



На основании результатов изучения диаграмм равновесного состояния этих систем можно сделать следующие выводы:

- 1) составы, примыкающие к стороне $SiO_2 - P_2O_5$, должны образовывать несмешивающиеся жидкости;
- 2) силикаты и фосфаты образуют твердые растворы с ограниченной растворимостью;
- 3) тройные соединения для силикофосфатных систем нехарактерны.

В природе не установлены соединения типа $Si_m P_n O_p$, но обнаружены соединения, в кристаллических структурах которых наблюдается изоморфное замещение фосфора на кремний или наоборот. Следовательно, соединения типа $Si_m P_n O_p$ неустойчивы.

Соединения, в кристаллических структурах которых установлено изоморфное замещение фосфора на кремний

Минерал	Формула	Химический состав, вес. %		
		P ₂ O ₅	SiO ₂	Остальные компоненты - изоморфные примеси
Фторапатит	Ca ₁₀ [PO ₄] ₆ F ₂	41,3	-	
Вилкеит	Ca ₁₀ [PO ₄ , SiO ₄ , SO ₄] ₆ [F, OH] ₂	32,2	2,9	
Вилкеит	Ca ₁₀ [PO ₄ , SiO ₄ , SO ₄] ₆ [F, OH] ₂	14,4	11,2	
Элестадит	Ca ₁₀ [SiO ₄ , PO ₄ , SO ₄] ₆ [Cl, OH] ₂	3,1	17,3	SO ₃ - 20,7
Бритацит	(Ce, Ca, Na) ₅ [SiO ₄ , PO ₄] ₃ [F, OH]			
Абукумалит	(I, Ca, Th) ₁₀ [PO ₄ , SiO ₄ , AlO ₄] ₆ F ₂ O			
Ломоносовит	Na ₂ Ti[(Si, P)O ₆]O Si : P = 2,2 : 1	0,6-12,8	24,0-32,1	TiO ₂ - 24,4 - 29,8; Na ₂ O - 7,4 - 26,1; Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅ - 8,2 - 1,7; CaO - 3,2 - 0,8; ZrO ₂ - 0,9 - 2,5; Fe ₂ O ₃ - 2,8 - 2,9; MnO - 1,0 - 3,8; K ₂ O - 0 - 0,8.
Нагатеяит	(Ca, Ce) ₂ (Al, Fe) ₃ (Si, P) ₃ O ₁₂ [O, OH]			
Стенstrupки	(Ca, Na) ₆ Mn ²⁺ (Ce, La, Al, Fe) ₆ Si ₆ O ₂₇ P _{1,7} Al _{0,3}	до 4-8		
Монацит	(Ce, La, Th, Ca)[PO ₄ , SiO ₄ , SO ₃]	22-31,5	до 6	Ce ₂ O ₃ + La ₂ O ₃ - 50-68; Y ₂ O ₃ - до 5; ThO ₂ - 5-10; ZrO ₂ - 7; иногда CaO и SO ₃
Ксенотим	YPO ₄	38,7	до 9	Er ₂ O ₃ + Ce ₂ O ₃ , ThO ₂ , ClO ₂ - до 5; ZrO ₂ - до 3; SnO ₂ - до 9; SO ₃ - до 6.

Сочетание кремния и фосфора установлено в тех кристаллических соединениях (структурах), в которых присутствуют типичные катионы элементов четвертой или пятой, первой, второй, третьей группы Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. В таблице I указаны некоторые устойчивые природные соединения, в которых установлено изоморфное замещение фосфора на кремний или наоборот [2, с.590-647; 3, с.48-50]. Видно, что в природных соединениях кремний в количестве 5-10 вес.% способен изоморфно замещать фосфор. Это явление, как правило, сопровождается входением в кристаллическую решетку типичных катионов.

Таблица 2

Изоструктурные силикаты и фосфаты

Минерал	Формула	Группа симметрии
Кварц Берлинит	$\text{Si}[\text{SiO}_4]$ $\text{Al}[\text{PO}_4]$	$P3_2 21$
Оливин Трифиллин	$(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$ $\text{Li}(\text{Fe, Mn})[\text{PO}_4]$	$Pm\bar{c}n$
Циркон Ксенотим	$\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ $\text{Y}[\text{PO}_4]$	$I4_1/amd$
Хаттонит Монацит	$\text{Th}[\text{SiO}_4]$ $\text{Ce}[\text{PO}_4]$	$P2_1/n$
Дсеноурит Херлбатит	$\text{Ca Be}_2[\text{SiO}_4]_2$ $\text{Ca Be}_2[\text{PO}_4]_2$	$Pbnm$
Тримерит Бериллонит	$\text{Ca Mn}_2 \text{Be}_3[\text{SiO}_4]_3$ $\text{Na Be}[\text{PO}_4]$	$P2_1/c$
Датолит Гердерит	$\text{Ca B}[\text{OH}][\text{SiO}_4]$ $\text{Ca Be}[\text{F, OH}]/\text{SiO}_4]$	$P2_1/c$

Аналогичное строение и сходное кристаллохимическое поведение тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{PO}_4]^{3-}$ делают возможным существование целого ряда изоструктурных силикатов и фосфатов (табл. 2 [3, с. 48-51]). Аналогия кристаллических фосфатов и силикатов состоит не только в том, что эти соединения являются изоструктурными, но и в том, что фосфор и кремний (ионный радиус $\text{P}^{5+} - 0,35 \text{ \AA}$, $\text{Si}^{4+} - 0,42 \text{ \AA}$) могут изоморфно замещать друг друга. Этим объясняется присутствие фосфора в некоторых силикатах, а кремния - в некоторых фосфатах. Например, детальным исследованием системы $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ установлено, что для всех четырех фаз этой системы - $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ характерна ограниченная взаимная растворимость [4, с. 545-550] связанная с близостью ионных радиусов кремния и фосфора. Изоструктурное отношение этих фаз и их возможная взаимная растворимость наглядно представится при изображении формул в следующем виде:

двухкальциевый силикат	$\text{Ca}_{24} \text{Si}_{12} \text{O}_{48}$
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	
нагельшмидтит	$\text{Ca}_{21} \text{Si}_6 \text{P}_6 \text{O}_{48}$
$7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$	
силико-карнотит	$\text{Ca}_{20} \text{Si}_4 \text{P}_8 \text{O}_{48}$
$5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	
трехкальциевый фосфат	$\text{Ca}_{18} \text{P}_{12} \text{O}_{48}$
$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	

Результаты синтеза и исследования физико-химических свойств силикофосфатных стекол в системах типа $\text{R}_2\text{O} (\text{RO}, \text{R}_2\text{O}_3) - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ свидетельствует о том, что однородные стекла (без ликвации) могут быть получены в весьма большой области, которая включает, например, стекла в трехкомпонентной системе на линии метасиликат-метафосфат и метафосфат-пирофосфат кремния и также стекла с более высоким содержанием P_2O_5 , чем в пирофосфате кремния. Эти стекла, как показывают результаты химического анализа, сохраняют практически расчетный химический состав; улетучивание P_2O_5 из составов при варке стекол незначительно, однако в стекло растворяется Al_2O_3 , так как синтез стекол происходит в корундизовых тиглях (табл. 3 [5, с. 12-13]).

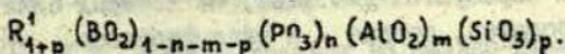
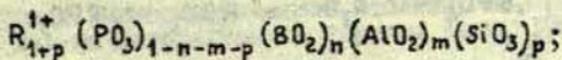
Результаты химического анализа силикофосфатных стекол

По расчету, вес.%				По анализу, вес.%					
MgO	BaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	BaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Сумма
I3	-	-	87	16,35	-	-	81,63	1,40	99,38
I2	-	4	84	16,40	-	3,75	79,66	0,69	100,50
II	-	8	80	14,29	-	6,24	75,90	1,22	99,65
IO	-	16	73	12,10	-	15,19	71,85	1,40	100,54
9	-	27	64	10,69	-	26,00	61,23	1,46	99,38
-	4I	-	58,10	-	42,54	-	53,14	3,72	99,40
-	39	4,40	56,56	-	39,07	4,36	55,92	0,64	99,90
-	37,80	2,10	60,10	-	38,99	1,92	56,82	2,84	100,37

3) стекла, в которых молярное соотношение $B_2O_3 : P_2O_5 = 1:1$.

Стекла первых двух групп являются гомогенными, и они по всей вероятности химически однофазны. В их основе лежит либо фосфорнокислородная решетка, либо борокислородная решетка.

Составы стекол этих двух групп могут быть выражены соответственно следующими формулами:



В случае стекол, находящихся в фосфорнокислородной области, борокислородные, алюмокислородные и кремнекислородные группы следует рассматривать как добавки, которые встраиваются в фосфорнокислородную решетку путем замещения фосфорнокислородных группировок.

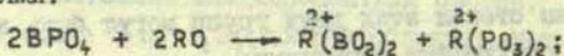
При этом, учитывая более кислотные свойства фосфорнокислородных группировок по сравнению с боро-, алюмо- и кремнекислородными группировками возможно образование следующих группировок - BPO_7 , $AlPO_7$ или в общем виде - $BAI(PO_7)$ и также кремнефосфорнокислородных группировок.

В результате такого частичного замещения образуется химически однофазное стекло, которое при нанесении на изделие сохраняется как одно целое. Помимо этого, указанные добавки в значительной мере улучшают химическую устойчивость стекол, снижают кристаллизационную способность, уменьшают или полностью устраняют улетучивание P_2O_5 .

Стеклообразующая решетка, в которой один радикал частично замещен другим, менее уравновешенная, чем трехмерная решетка (каркас), образованная одним стеклообразующим окислом. Поэтому стекла, в основе которых лежит первый тип решетки, являются относительно легкоплавкими. Аналогичные соображения могут быть высказаны о структуре стекол, в основе которых лежат борокислородные радикалы.

От первых двух групп весьма существенно отличаются стекла с молярным соотношением $B_2O_3 : P_2O_5 = 1:1$. Казалось бы, что именно эти стекла могут образовать единую кварцеподобную ре-

сетку типа $\text{BPO}_4 = 2\text{SiO}_2$. Однако, как показывают экспериментальные результаты в этой области образуются двухфазные стекла. Можно предположить, что в данной области происходит разложение ортофосфата бора, которое можно представить следующими реакциями:



При этом образуются две фазы, из которых одна представлена в виде боратов, другая — в виде фосфатов. Al_2O_3 и SiO_2 в таком случае встраиваются либо в боратную, либо в фосфатную решетку.

В заключение следует отметить, что структура стекол, в которых одновременно присутствуют SiO_2 и P_2O_5 и B_2O_3 и P_2O_5 , может быть изображена в виде решетки, в которой структурообразующие радикалы в различной степени связаны между собой. Такие стекла могут быть использованы для получения стеклообразных материалов, обладающих комплексом физико-химических свойств, практически несовместимых в классических стекломатериалах с одним типичным стеклообразующим компонентом. В настоящее время, например, перспективны стекла и стекломатериалы, которые одновременно обладают низкой температурой размягчения или оплавления и низким коэффициентом линейного термического расширения, или высоким электросопротивлением и низким тепловым сопротивлением.

В ы в о д н ы

1. Предполагается, что в силикофосфатных стеклах Si^{4+} и P^{5+} и в борофосфатных стеклах B^{3+} и P^{5+} способны частично изоморфно замещать друг друга.

2. Установлено, что Al^{3+} является структуроупрочняющим компонентом в силикофосфатных и в борофосфатных стеклах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник, вып.3. Л., "Наука", 1972. 447 с.
2. Зетехтин А.Г. Минералогия, М., Гос.изд-во геологической литературы, 1956 с.
3. Штрунц К. Минералогические таблицы. М., Гос.научно-техническое изд-во литературы по горному делу, 1962. 531 с.
4. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1962. 1055 с.
5. Витина И.А. Влияние добавок на физико-химические свойства стекол системы $LiPO_3 - Al(PO_3)_3$. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, Рига, РПИ, 1974. 21 с.
6. Седмале Г.П. Борофосфатные стекла и легкоплавкие тонкослойные покрытия на их основе. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Рига, РПИ, 1971. 21 с.

ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДОЕ ТЕЛО И СТРУКТУРА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Показано, что существенное значение в определении структуры твердого тела, образующегося при затвердевании жидкости, имеет толщина переходного слоя между жидкой и твердой фазами. Толщина этого слоя зависит от характера перестройки структуры жидкости и структуры кристалла. При большой толщине этого слоя в процессе охлаждения жидкости образуется стекло, ситалл или керамика. Только при малой толщине переходного слоя возможно образование кристаллической структуры.

Известно, что условия получения твердого тела имеют существенное значение в образовании его структуры. Варьируя эти условия, можно получить:

- 1) практически бездефектный ("идеальный") монокристалл;
- 2) монокристалл с большой концентрацией дефектов;
- 3) поликристалл;
- 4) керамику, ситалл;
- 5) стекло;
- 6) аморфное твердое тело.

Эти твердые тела отличаются степенью упорядоченности. Интересно отметить, что наиболее трудной задачей является получение твердых тел с экстремальной — максимальной ("идеальный" монокристалл) или минимальной (аморфное твердое тело) упорядоченностью. Большинство твердых тел имеет промежуточную упорядоченность (см. 2, 3, 4, 5).

Во всех структурах перечисленных образований, за исключением только последнего, имеется ближний порядок расположения атомов. Поскольку этот порядок существует также в жидком состоянии, аморфное твердое тело невозможно получить в переходе жидкость-твердое тело. Образование его возможно непосредственно из газовой фазы. Таким образом в переходе жидкость-твердое тело в принципе может быть получена любая из структур 1, 2, 3, 4 или 5.

С макроскопической точки зрения жидкость является изотропной средой, имеющей бесконечно большое количество элементов симметрии. При однородном охлаждении в жидкой фазе начинается спонтанное образование зародышей твердой фазы. При этом, хотя каждый из зародышей может иметь ограниченное число элементов симметрии, благодаря их хаотической взаимной ориентации система с макроскопической точки зрения по-прежнему будет изотропной. Следовательно, при однородном охлаждении жидкости невозможны структурообразования I и 2, которые являются анизотропными.

При однородном охлаждении жидкости может образоваться только поликристалл, керамика или стекло. Ясно, что определяющим фактором будет соотношение между скоростью охлаждения и скоростью релаксационных процессов перестройки структуры.

Кинетика процесса перестройки структуры рассматривается теорией кинетики кристаллизации (см., напр., [1]). В этой теории выделяются два основных этапа образования твердого тела: 1) образование зародышей; 2) рост зародышей. При этом предполагается, что стекло образуется в случаях малых скоростей образования зародышей и их роста [1].

Что же получается в случае больших скоростей образования зародышей и их роста? На этот вопрос теория кинетики кристаллизации не может однозначно ответить. Можно чисто спекулятивно предполагать, что в случае большой скорости образования зародышей и малой скорости их роста также может образоваться стекло. При этом необходимо, чтобы в момент срастания размер зародышей не превысил бы $10-20 \text{ \AA}$, так как стеклом называют материал с размерами упорядоченных областей не более $10-20 \text{ \AA}$ [2,3].

Основным недостатком существующей теории кинетики кристаллизации, по нашему мнению, является предположение о тонкости переходного слоя между жидкостью и твердым телом. Из этого предположения следует, что любая частица, сколь угодно бы близко к переходному слою она не находилась, может быть однозначно отнесена к жидкой или твердой фазе. При срастании двух зародышей между ними также образуется тонкий переходный слой, т.е. любая частица по всей ориентации может быть однозначно отнесена к тому или

другому зародышу. В пределах переходного слоя существует резкий скачок с симметрии расположения частиц, характерной для одного зародыша, к симметрии, характерной для другого. Таким образом материал в целом состоит из упорядоченных областей с различной взаимной ориентацией и тонким переходным слоем между ними. Такая структура называется поликристаллической.

Следует отметить, что размер областей упорядочения зависит от скорости охлаждения и будет тем больше, чем меньше эта скорость. При больших скоростях охлаждения эти размеры могут быть не более 10–20 Å и такая структура является рентгеноаморфной. Однако, благодаря наличию переходного слоя между областями упорядочения структура с малыми размерами этих областей нестабильна. В ней наблюдается вторичная кристаллизация, связанная с поглощением большими областями меньших и постепенным укрупнением областей упорядочения. Энергетический барьер переориентации частицы от одной области к другой тем меньше, чем меньше радиус кривизны поверхности меньшей области. Поэтому в случае областей с размерами порядка нескольких десятков ангстрем этот процесс может наблюдаться даже при относительно низких температурах.

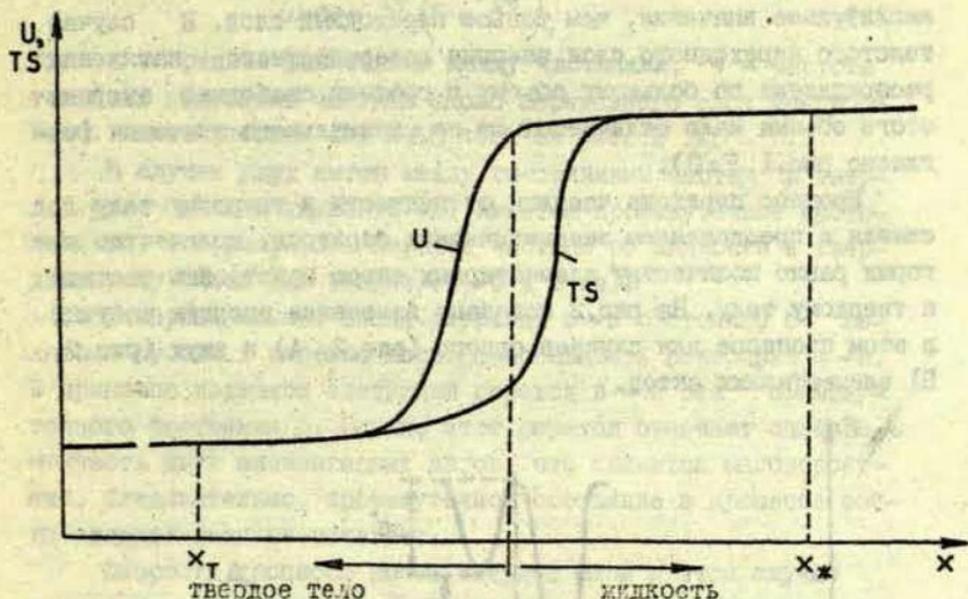
Из сказанного следует, что в случае материалов с тонким переходным слоем между жидкой и твердой фазами однородное охлаждение жидкости может привести к образованию поликристаллической структуры.

В общем случае не обязательно, чтобы переходный слой между жидкой и твердой фазами был тонким.

Роль переходного слоя конечной толщины на фазовые равновесия и поверхностные явления с точки зрения термодинамики подробно рассмотрена в монографии А.И. Русанова [4]. Однако микроструктура этого слоя и микромеханизмы процессов переноса через этот слой пока не выяснены.

Наличие толстого переходного слоя может быть следствием того, что перестройка структуры жидкости к структуре твердого тела осуществляется в результате серии последовательных актов. Одним элементарным актом может быть перескок одной химической связи или поворот молекулы. Если для пристройки атома или молекулы к твердому зародышу требуется несколько элементарных актов, в пределах толщины переходного слоя будут

находиться частицы, совершившие различное количество элементарных актов. Структура переходного слоя постепенно меняется от структуры жидкости до структуры твердого тела.



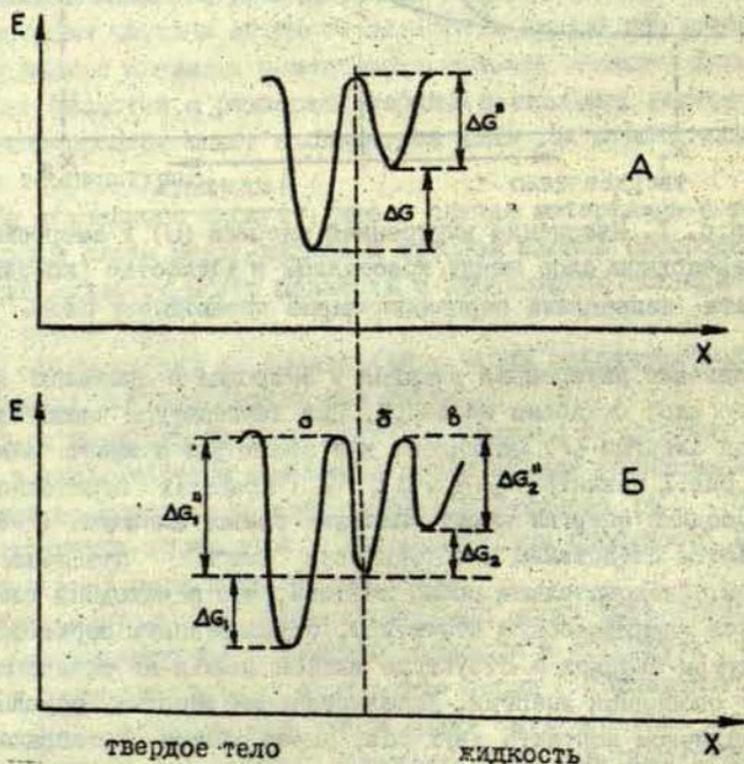
Р и с. I. Изменение внутренней энергии (U) и энтропии (S) в переходном слое между кристаллом и жидкостью (координата направлена перпендикулярно переходному слою).

Изменение внутренней энергии и энтропии в пределах переходного слоя показано на рис. I. При температуре плавления свободная энергия (F) одинакова для обеих фаз и имеет минимум (на рис. I принято $F_ж = F_T = 0$). В пределах переходного слоя свободная энергия имеет значение больше минимума ($F > 0$), что является следствием необходимости "сшить" различные структуры. Следовательно, можно считать, что переходный слой имеет свою специфическую структуру, обусловленную переходом от структуры твердой к структуре жидкой фазы и не отвечающую минимуму свободной энергии. Дополнительная энергия, обусловленная наличием контакта двух фаз, определяется интегралом [5]:

$$\sigma_0 = \int_{x_T}^{x_ж} (U - TS) dx, \quad (I)$$

где U — внутренняя энергия, S — энтропия. При этом предполагается, что плотности обеих фаз не отличаются, а точки x_1 и x_2 находятся на таком расстоянии от переходного слоя, где $U-TS=0$. Очевидно, что величина разности $U-TS$ достигает тем большее амплитудное значение, чем тоньше переходный слой. В случае толстого переходного слоя энергия поверхностного натяжения распределена по большому объему и средняя свободная энергия этого объема мало отличается от ее минимального значения (согласно рис. 1 $F=0$).

Процесс перехода частицы от жидкости к твердому телу связан с преодолением энергетических барьеров, количество которых равно количеству элементарных актов пристройки частицы к твердому телу. На рис. 2 показано изменение энергии частицы в этом процессе для случаев одного (рис. 2; А) и двух (рис. 2; Б) элементарных актов.



Р и с. 2. Изменение энергии частицы (E) в переходном слое между твердым телом и жидкостью.

Первый случай соответствует минимальной толщине переходного слоя. Согласно работе [1] скорость роста твердой фазы и в этом случае определяется уравнением

$$u = \nu e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta G}{kT}} \right), \quad (2)$$

где ν — среднее расстояние между частицами, ν — частота тепловых колебаний частицы около переходного слоя между фазами. Смысл энергий ΔG^* и ΔG ясен из рис. 2, А.

В случае двух актов между состояниями частиц в твердой фазе (а) и в жидкости (в) имеется промежуточное состояние (б) (см. рис. 2, Б). Переход частицы от жидкости к твердому телу имеет две стадии (в → б и б → а).

В первый момент после перехода б → а состояние б является пустым и имеется последовательность состояний а → в. В принципе возможен следующий переход в → а без промежуточного состояния б. Однако этот переход означает одновременность двух элементарных актов, что является маловероятным. Следовательно, промежуточное состояние в процессе роста твердой фазы не исчезает.

Скорость процесса роста твердой фазы в этом случае определяется скоростями указанных двух последовательных процессов. Скорость одного из этих процессов может быть определена по формуле, аналогичной (2), в которой энергии ΔG^* и ΔG характеризуют один элементарный акт. Из рис. 2 видно, что значение ΔG_i ($i=1, 2$) для одного элементарного акта в случае рассмотренного двухстадийного процесса должно быть меньше ΔG . Следовательно, замена в формуле (2) величины ΔG величиной ΔG_i приводит к уменьшению скорости роста. Однако при этом величина ΔG^* также должна быть заменена величиной ΔG_i^* , характеризующей один акт (рис. 2, Б). Нам кажется, что ΔG_i^* меньше ΔG^* , а эта замена приводит к увеличению скорости роста твердой фазы.

Таким образом из общих соображений невозможно оценить относительные скорости роста твердой фазы для случаев тонкого и толстого переходных слоев.

Особоважную роль толщина переходного слоя имеет в последних стадиях затвердевания жидкости, когда переходные области соседних зародышей начинают соприкасаться. С это-

го момента процесс роста зародышей постепенно затормозится. Между соседними зародышами при понижении температуры застынет область, в которой структура одного зародыша плавно переходит в структуру другого. Несомненно, что такая промежуточная структура будет менее упорядоченной по сравнению со структурой зародышей. В местах стыков трех, четырех и более зародышей упорядоченность будет соответственно еще ниже и станет приближаться к совершенно неупорядоченной.

Таким образом процесс однородной кристаллизации вещества с большой толщиной переходного слоя между кристаллом и жидкостью заканчивается с образованием структуры, аналогичной кристаллитной структуре стекла по А.А.Лебедеву в его последней интерпретации (обзор по развитию кристаллитной гипотезы А.А.Лебедева см. в [6]).

Из сказанного следует, что процесс кристаллизации вещества с большой толщиной переходного слоя между жидкой и твердой фазами не может завершиться образованием только кристаллической фазы. Между кристаллитами всегда будут области с менее упорядоченной структурой. Если размеры кристаллитов не превысят $10-20 \text{ \AA}$, окончательная структура будет стеклообразной. Если же размеры кристаллитов превысят указанный предел, структура будет неоднородной — упорядоченные области будут чередоваться с неупорядоченными. Такой материал является керамическим. При этом кристаллические области будут тем меньших размеров, чем больше толщина переходного слоя и чем больше скорость образования зародышей.

Из предложенной модели, учитывающей роль конечной толщины переходного слоя жидкость-кристалл, следует, что при однородном охлаждении жидкости образуется:

- а) поликристалл, если толщина переходного слоя предельно малая (порядка атомных размеров);
- б) керамика, если большая толщина переходного слоя и малая скорость образования зародышей по сравнению со скоростью их роста;
- в) стекло, если большая толщина переходного слоя и большая скорость образования зародышей по сравнению со скоростью их роста.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М., "Мир", 1970. 312 с.
2. Порай-Кошиц Е.А. Дифракционные методы исследования стеклообразных веществ. - В об.: Стеклообразное состояние. Труды III Всесоюзного совещания. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1960, с.14-24.
3. Mackenzie J.D. General Aspects of the Vitreous State.- In: Modern Aspects of the Vitreous State, vol.I. London, 1960, p.1-9.
4. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., "Химия", 1967. 358 с.
5. Weyl W.D., Jarboe E.Ch. The Constitution of Glasses, vol.I. N.-Y.- London, 1962, vol.I, p.70.
6. Безбородов М.А. Синтез и строение силикатных стекол. Минск, "Наука и техника", 1968. 450 с.

СОДЕРЖАНИЕ

1. СИЛИНЬ А.Р., ТИМУСК Т. Фононные крылья вибрационного спектра поглощения гидроксила в кварцевом стекле ...	3
2. ВАСИЛЬБЕВ Б.А., ШЕНДРИК А.В., КЛИН Д.М. Сверхтонкие взаимодействия в кварцевых стеклах, обработанных водородом и дейтерием	10
3. ИГНАТЬЕВ В.Г., ШЕНДРИК А.В., КЛИН Д.М. Фотоиндуцированные сигналы ЭИР в стеклообразном кварце	19
4. БАЛОДИС А.Ю., ВАЛЕИС А.Н., МЕНДИЗИНА А.С. Рекомбинационная люминесценция кристаллов кварца с примесью германия	26
5. ТРУХИН А.Н., СКУЯ Л.Н. Природа полосы люминесценции около 2,7 эВ в кристаллическом и стеклообразном кварце	36
6. ВИШНЯКОВ В.В., ПОПОВА М.Н. Запасание светосуммы в легированных медью кварцевых стеклах под действием мощного излучения рубинового лазера	44
7. ТРУХИН А.Н., ГОДМАНИС И.Т. Природа длинноволнового края оптического поглощения стеклообразного кварца ..	55
8. ЗАКИС Ю.Р., МОСКАЛЬОНОВ А.В. Определении энергии фононов, обуславливающих зависимость края фундаментального оптического поглощения от температуры	61
9. КЛЯВА Я.Г., ПУРАНС Ю.Я. Электронный парамагнитный резонанс вольфрама в стеклах состава $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$	69
10. КЛЯВА Я.Г., ПУРАНС Ю.Я. Парамагнитные центры в облученных фосфатных стеклах	86
11. КИШТЕРИС Я.Я., ЛАГЗДОНИС Ю.Л., ЛУСИС А.Р. Вольфрам в кислородных соединениях и электронные спектры поглощения вольфрамфосфатных стекол	94
12. ЛУСИС А.Р. Электрические свойства меднофосфатных стекол	III

13. БИЕЛИС И.Я., МИЛЛЕРЕ И.В. Стеклообразование в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ в области, прилегающей к метафосфату кальция 126
14. БИЕЛИС И.Я., МИЛЛЕРЕ И.Я. Строение стекол в системе $\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{CaO}$ 136
15. ВАЙБАД Я.А., КОРТЕ Г.Л., ЛАГЗДИНЯ С.Е., ПЕТЕРСОНЕ Д.К. Термодинамическое и экспериментальное исследование системы $\text{BaCO}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_3\text{PO}_4$ 151
16. СЕДЛАКИС У.Л., БОЛЫШИЙ Я.Я., СЕДЛАЛЕ Г.П., ЛАГЗДИНЯ С.Е., НИТИНЯ И.А. О структуре силикофосфатных и борофосфатных стекол 160
17. ЗАКИС Ю.Р. Переход жидкость-твердое тело и структура твердого тела 170

Ученые записки, том 231

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ
Выпуск III

Редактор А. Годкалн
Технический редактор З. Клейншмите
Корректор В. Полмане

Латвийский государственный университет
Рига 1975

Подписано к печати 03.06.1975. ЯТ 06223. Зак. № 2042
Ф/б 60x84/16. Бумага №1. Физ. п. л. II, 5. Уч.-и. л. 8,6
Тираж 600 экз. Цена 86 к.

Отпечатано на ротапринте в Рижской бланочной
типографии, ул. Горького № 6

LU bibliotēka



200024682

88 к.

VU $\frac{DF-45}{231}$