

**ФИЗИКА И ХИМИЯ
СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ
СИСТЕМ**

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Научно-исследовательский институт физики твердого тела

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Межвузовский сборник научных трудов



Latvijas
Universitātes
BIBLIOTEKA



Латвийский государственный университет им. П. Стучки

Рига 1980

ФИЗИКА И ХИМИЯ стеклообразующих систем: Межвуз. сб. научн. трудов. - Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1980. - 184 с.

В седьмом выпуске сборника публикуются работы сотрудников НИИ физики твердого тела Латвийского государственного университета им.П.Стучки, кафедры технологии силикатов Рижского политехнического института по исследованию оксидных стеклообразующих материалов (силикатов, фосфатов, вольфраматов и др.).

Представлены результаты изучения общих свойств и структуры дефектов в стеклах, простейших дефектов в двуокиси кремния, неупорядоченности структуры стекол по свойствам парамагнитных центров, стеклообразованию в трехкомпонентных системах на основе силикатов, боратов и фосфатов, электрических свойств пленок SiO_2 на кремнии и эпитаксиальному росту пленок WO_3 .

Сборник предназначен для научных работников, аспирантов, студентов старших курсов и инженеров, интересующихся вопросами физики и химии некристаллических твердых тел.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им.П.Стучки от 29 февраля 1980 года

ПРОСТЕЙШИЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ ДЕФЕКТЫ В СТЕКЛАХ

Ю.Р. Закис

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

На основе уравнения структур кристаллов и стекол рассматриваются возможности использования понятия дефекта в изучении стекол. Показано, что простейшими дефектами структуры стекла являются отдельные ненасыщенные связи. Дефекты "кристаллического типа" - вакансии и междоузлия в стеклах являются комбинациями простейших дефектов. При температурах ниже температуры стеклования в стеклах термические дефекты замораживаются.

В в е д е н и е

Интерес ученых к стеклообразному состоянию веществ в течение последних десятилетий необычайно возрос. Однако по степени изученности это состояние все еще существенно уступает кристаллическому, что нередко связывают с отсутствием теории стеклообразного состояния, к которой выдвигаются слишком высокие требования (см., напр., [1]).

Нуждается ли стеклообразное состояние веществ в специальной теории? Ведь это состояние является лишь частным случаем твердого состояния, общее научное определение которого гласит, что оно "характеризуется, во-первых, стабильностью формы (в нормальных условиях), во-вторых, тем, что атомы в нем совершают малые колебания вокруг некоторых фиксированных положений равновесия" [2].

Наиболее изученным классом твердых тел, несомненно, являются кристаллы. Имеют ли они свою теорию и можно ли теорию кристаллов применить для всех без исключения твердых тел? Для ответа на эти вопросы необходимо уточнить границы применимости теорий и представлений, первоначально

развитых для кристаллов, с учетом общих черт всех твердых тел и принципиальных отличий кристаллических и некристаллических твердых тел.

В свое время широко распространилось представление о том, что стекла более похожи на жидкости, чем на кристаллы, и поэтому для них должны быть разработаны свои модели и теории, отличные от тех, которые используются для описания кристаллов. Однако в течение последних десятилетий ситуация существенно изменилась. Так, например, даже такие понятия, как энергетические зоны, квазичастицы и т.п., которые, строго говоря, требуют идеально периодического поля, успешно применяются для описания явлений в стеклах (см., напр., [3]).

Особое место в физике твердого тела занимает понятие дефекта. В связи с тем, что большинство теорий твердого тела разработано для случая идеально периодических структур, все, что нарушало эту структуру, было выделено из нее и названо дефектом.

Общая характеристика дефектов в твердых телах

Разделение всей структуры твердого тела на бездефектную (идеальную) и дефекты с точки зрения теории имеет принципиальное значение. В случае кристаллов бездефектная часть структуры обладает трансляционной симметрией, что позволяет для описания различных процессов пользоваться мощным и весьма удобным методом квазичастиц [4].

При низких температурах и малых плотностях внешних возбуждений, когда концентрации квазичастиц становятся соизмеримыми с концентрациями дефектов или даже меньше их, последние начинают играть существенную роль в определении свойств твердых тел. В этих условиях оптические, электрические, магнитные и другие свойства твердых тел могут быть связаны в основном только с наличием в них дефектов. Дефекты выступают только как неподвижные локальные нарушения

структуры, представляющие собой относительно квазичастиц центры рекомбинации, центры захвата (ловушки) и центры рассеяния, а также центры окраски, центры люминесценции, парамагнитные центры и т.п. В настоящее время эти центры почти одинаково хорошо используются для описания свойств как кристаллов, так и стекол (см., напр., [5-9]).

В области более высоких температур и уровней внешних возбуждений дефекты могут стать подвижными и привести к ряду новых явлений. С миграцией дефектов, а также с их взаимодействием, возникающим при миграции (ассоциация и диссоциация, генерация, рекомбинация, рассеяние, захват), связаны такие процессы в кристаллах, как диффузия, ионная электропроводность, пластическая деформация, выделение и растворение фаз, изменения свойств при закалке, отжиге и облучении и т.п. При описании аналогичных процессов в стеклах (см., напр., [10-12]) понятие дефектов используется гораздо реже, а чаще всего вообще не используется. Это связано с тем, что возможности и границы применимости понятия дефекта при описании различных явлений в твердых телах пока еще недостаточно выяснены. Однако при решении задачи не следует забывать о том, что конечной целью является выяснение возможности и целесообразности дальнейшего использования тех особенностей, которые мы назвали дефектами, а не название тех или иных структурных особенностей дефектами. Так, например, название дефектами атомов основного вещества, отличающихся от остальных только массой (изотопическая примесь), не обосновано для большинства явлений. В то же время в экспериментах по обнаружению второго звука в кристаллах эти атомы уже выступают в роли дефектов, т.е. центров рассеяния фононов, существенно влияющих на результат эксперимента.

В общем случае дефектами твердого тела следует называть имеющиеся в нем в относительно небольшом количестве пространственно локализованные части структуры со свойствами, достаточно сильно отличающимися от свойств остальной части структуры, которая по определению является бездефект-

ной. Пространственная локализованность и малая концентрация дефектных областей (дефектов) обеспечивает возможность использования аддитивности свойств твердого тела, обусловленных дефектами, что широко используется в физике твердого тела. Возможность пренебрежения взаимодействием между дефектами позволяет оптические, электрические и другие параметры твердого тела, обусловленные наличием в нем дефектов, считать пропорциональными концентрации определенных типов дефектов. Так, например, спектр поглощения твердого тела, обусловленный наличием в нем дефектов, может быть представлен в виде *

$$\alpha(h\nu) = \sum_{i=1}^N n_i \alpha_i(h\nu), \quad (I)$$

где N - количество различных типов дефектов, n_i - количество дефектов i -го типа, $\alpha_i(h\nu)$ - поглощение, обусловленное одним дефектом i -го типа при энергии фотонов $h\nu$.

Из-за отсутствия прямого взаимодействия между дефектами их можно рассматривать как независимые партнеры в различных реакциях. Следовательно, концентрации дефектов в твердых телах играют роль концентраций частиц, участвующих в химических реакциях. Это представление лежит в основе направления, известного под названием химии дефектов твердых тел (см., напр., [13, 14]).

При увеличении концентрации ввиду начала взаимодействия дефектов указанная пропорциональность нарушается. Предельные концентрации, при которых следует учитывать это взаимодействие, зависят от эффективного радиуса взаимодействия дефектов (т.е. расстояния, на котором рассматриваемая характеристика дефекта уже дает экспериментально наблюдаемое изменение) и статистики распределения дефектов в матрице. Поэтому оценка этой концентрации возможна только для конкретного материала, конкретного типа дефектов, данной характеристики дефекта и для вполне определенных внешних условий (включая также вопрос об истории образца).

* Это известный в оптике закон Бера, который описывает поглощение света частицами в разбавленных растворах.

Для большинства оптических характеристик известных центров окраски в оксидных стеклах эта концентрация примерно равна 10^{19} см^{-3} . При обычной плотности материала около 10^{23} ат./см^3 это означает, что концентрация дефектов не должна быть выше порядка 0,01 ат. %.

Изложенное, конечно, не означает, что любое взаимодействие между дефектами является границей применимости понятия дефекта. Так, например, тесное взаимодействие между двумя дефектами типа вакансий означает, что вместо дефекта-вакансии мы имеем дефект-дивакансию. Из одного типа дефектов можно строить димерные, тримерные и более сложные дефекты, но только до тех пор, пока ассоциат не станет новой фазой. Одним из признаков новой фазы является наличие гетерогенного равновесия между ассоциатом и изолированными дефектами типа мономеров, димеров, тримеров и других простейших дефектов, входящих в состав ассоциата.

Достаточно сильное отличие свойств дефектов от бездефектной части структуры означает как возможность, так и целесообразность выявления дефектов на бездефектном фоне. В случае кристаллов бездефектный фон считается пространственно однородным. Единственной причиной нарушения (разупорядоченности) этой однородности являются тепловые колебания (фононы). В случае стекла, кроме этой динамической разупорядоченности, имеется также статическая, обусловленная некоторым разупорядочением равновесных позиций атомов *.

Поэтому дефекты в стекле должны выявляться на этом фоне.

Поскольку структура бездефектного стекла отличается от структуры бездефектного кристалла, структура и свойства дефектов в стекле и кристалле также могут отличаться. Для выяснения этих отличий удобно разделить дефекты твердого тела по причинам их возникновения на примесные, наведенные и термические.

Принцип выделения примесных дефектов базируется на понятии химического состава основного вещества. Определяя химический состав основного вещества, примесные дефекты

* Иногда статическую разупорядоченность структуры стекла неудачно называют "замороженными фононами" (см., напр., [3]).

могут быть выделены в нем одинаково успешно во всех твердых телах независимо от их структуры (кристаллической или стеклообразной).

К наведенным дефектам относятся структурные искажения, возникающие при различных внешних воздействиях (радиация, свет, электрическое поле и т.п.). Структура этих дефектов зависит как от вида и интенсивности внешнего воздействия, так и от исходной структуры твердого тела.

Термическими дефектами являются те структурные нарушения, которые возникают в силу термического движения частиц. Концентрация и структура этих дефектов определяются как температурой, при которой находится твердое тело, так и видом предварительной термической обработки. Известно, что эти же факторы определяют общие условия стеклообразования. Поэтому изучение термических дефектов и их роли в определении свойств стекол имеет наиболее фундаментальное значение.

Равновесная и неравновесная структуры

Структура вещества в состоянии равновесия однозначно определяется внешними факторами - температурой, объемом, давлением и др. Следовательно, при прочих равных условиях знание температуры достаточно для предсказания равновесной структуры.

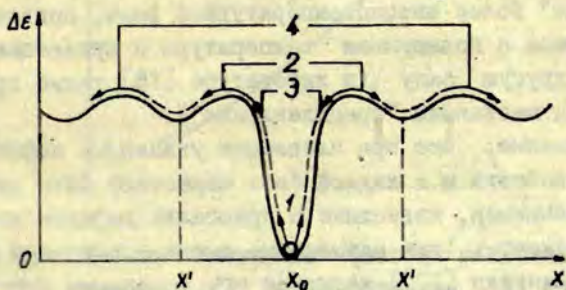
Структура (состояние) вещества зависит от характера теплового движения частиц. В равновесном состоянии энергия теплового движения частиц равномерно распределена по всем степеням свободы системы, т.е. в этом движении участвуют все виды теплового движения. Однако это выполняется только в области высоких температур, когда система переходит в газообразное или плазменное состояние. Для простых веществ это условие, по-видимому, выполняется также в жидком состоянии до температуры плавления.

Твердое состояние, как уже указывалось, характеризуется тем, что частицы совершают малые колебания вокруг фиксированных положений равновесия. Последние образуют

структуру твердого тела, которая, как видно из этого определения, является фиксированной. Температура определяет только колебательное состояние твердого тела. Поэтому в случае твердого тела колебательное состояние (однозначно характеризуемое параметром, который называется температурой твердого тела) и структура в общем случае являются двумя самостоятельными характеристиками.

Неоднозначная связь между температурой и структурой показывает, что вещество не находится в состоянии равновесия. Означает ли это, что твердое тело в принципе не может находиться в состоянии равновесия?

Для получения равновесной структуры необходимо, чтобы в системе проходили процессы (хотя и медленные), приводящие структуру в равновесное состояние, соответствующее данной температуре. Какие это могут быть процессы? Если бы в них в одинаковой степени участвовали все частицы системы, то вещество не могло быть твердым. Следовательно, твердое тело в равновесное состояние могут перевести только процессы, в которых участвует лишь небольшая часть частиц, а остальная часть совершает малые колебания вокруг фиксированных положений равновесия (рис. I).



Р и с. I. Схема теплового движения частицы в твердом теле ($\Delta \epsilon$ - изменение энергии частицы, x - пространственная координата):

1 - колебания частицы в нормальном состоянии (в узле при x_0); 2 - образование дефектов (вакансий при x_0 и междоузлии при x'); 3 - залечивание дефектов; 4 - миграция дефектов.

Подвижные частицы должны находиться в состояниях, отличающихся от состояний других частиц. Подвижные частицы образуют дефекты. Таким образом, термодинамически равновесное состояние твердого тела возможно только при наличии в нем дефектов, находящихся в динамическом равновесии с остальной структурой. Концентрация равновесных дефектов твердого тела может быть определена по условию минимума свободной энергии системы. Для кристаллической структуры эта задача может быть решена аналитически и определена зависимость концентрации равновесных дефектов от температуры [15]. Так как ниже температуры плавления равновесной является кристаллическая структура, то при этой температуре в термодинамическом равновесии может находиться только кристалл с дефектами.

Термин "дефект" здесь кажется весьма условным. Как можно называть дефектом то, что характерно для нормального состояния? Однако "дефект" в рассматриваемом случае имеет также другой смысл. Динамическое равновесие означает наличие процессов переноса частиц в кристалле между различными положениями равновесия, что, по определению, не характерно для твердого тела. Поэтому дефекты представляют собой как бы "частицы" более высокотемпературной фазы, появляющиеся в твердой фазе с повышением температуры и предвещающие ее переход в другую фазу (в литературе [16] такие процессы известны под названием "предплавление").

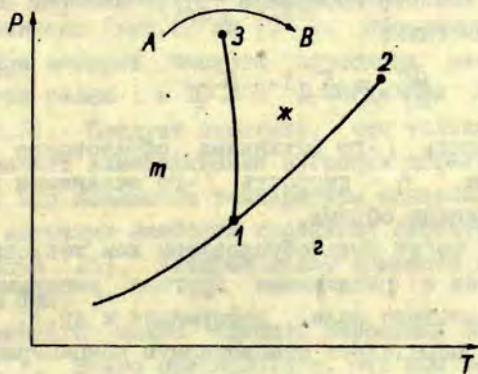
Несомненно, что при плавлении указанные дефекты теряют свои свойства и в жидкой фазе перестают быть дефектами. Так, например, известные в кристалле дефекты типа вакансий в жидкости (так называемые дырки в дырочной теории жидкостей Френкеля [17]) являются его основными структурными элементами.

Если в принципе возможно непрерывное изменение степени дефектности кристалла, то при определенных условиях должен быть и возможным плавный переход между твердой и жидкой фазами. Следовательно, на кривой равновесия твердое тело - жидкость также, как на кривой равновесия жидкость - газ, должна существовать критическая точка (рис.2). Пред-

положение об отсутствии такой точки (см., напр., [18]) основано на представлении о скачкообразном характере изменения симметрии кристалла при плавлении без учета роли дефектов в этом процессе.

При переходе жидкость - твердое тело (рис.2) структура жидкости, достигнув предела выше критической точки, по-видимому, плавно упорядочивается, постепенно переходя в структуру кристалла с дефектами. В этом переходе нельзя установить ни момента перехода жидкости в кристалл, ни момента распада структуры на бездефектную и дефекты.

Рассмотрим теперь неравновесное состояние, образующееся при охлаждении системы благодаря большей скорости релаксации колебательной системы по сравнению со скоростью релаксации структуры. Последняя включает как релаксацию дефектности, так и релаксацию всей (бездефектной) структуры.



Р и с. 2. Схема диаграммы фазовых равновесий между твердым (m), жидким ($ж$) и газообразным ($г$) состояниями (P - давление, T - температура):

1 - тройная точка; 2 - критическая точка на кривой равновесия между жидкостью и газом; 3 - то же между жидкостью и твердым телом, AB - плавный переход от твердого состояния к жидкому путем непрерывного увеличения дефектности твердого тела.

Разделение понятий температура и структура позволяет формально представить кинетику изменения концентрации дефектов n с температурой следующим образом:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{\frac{dn}{dt}}{\frac{dT}{dt}} \quad (2)$$

Для простоты допустим, что $\frac{dT}{dt} = \beta = const$. Это соответствует часто используемому в эксперименте режиму термообработки образцов. Тогда концентрация дефектов определяется:

$$n(T) = n_0 + \beta^{-1} \int_{T_0}^T \frac{dn}{dt} dT, \quad (3)$$

где T_0 - температура, при которой концентрация дефектов имела значение n_0 .

Видно, что $n(T)$ зависит от исходного состояния системы (n_0 при T_0), скорости изменения температуры (β) и характеристики свойств материала ($\frac{dn}{dt}$), которая определяется уравнением кинетики:

$$\frac{dn}{dt} = \sum_i g_i - \sum_j r_j, \quad (4)$$

где g_i - скорость i -го механизма образования дефектов в единице объема, r_j - скорость j -го механизма заживления дефектов в единице объема.

g_i и r_j могут быть обусловлены как тепловым движением частиц, так и различными другими внешними факторами (облучение, внешние поля, деформация и др.). При $\frac{dn}{dt} = 0$ уравнение (4) определяет стационарную концентрацию дефектов. Если при этом g_i и r_j обусловлены только тепловыми движениями частиц в условиях термодинамического равновесия ($T = const$), эта концентрация будет равновесной.

Следует отметить, что g_i может быть связана как с образованием дефекта в ранее бездефектной области, так и с образованием данного дефекта за счет других типов дефектов. Аналогично r_j могут быть связаны как с полным заживлением (переводом дефектной области в бездефектную), так и с исчезновением данного типа дефекта при его превращении в дру-

В ходе понижения температуры $\frac{dn}{dt} < 0$, т.е. $\sum g_i < \sum r_j$. Зависимости величин g_i и r_j от температуры могут быть приближенно представлены в следующем виде:

$$g_i \sim e^{-\epsilon_{gi}/kT}, \quad r_j \sim e^{-\epsilon_{mj}/kT}, \quad (5)$$

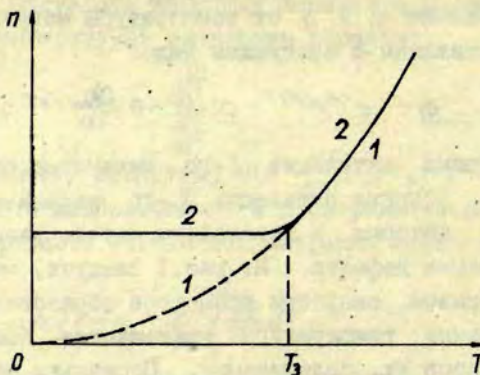
где ϵ_{gi} - энергия активации i -го механизма образования дефекта, ϵ_{mj} - энергия активации j -го механизма заживления дефекта, которая в простейшем случае равна энергии активации миграции дефекта. Из рис.1 следует, что $\epsilon_{gi} > \epsilon_{mj}$.

Таким образом, скорости процессов образования дефектов при понижении температуры уменьшаются быстрее, чем скорости процессов их заживления. Поскольку заживление связано с миграцией дефектов, то будем считать процесс изменения концентрации дефектов полностью замороженным, т.е.

$\frac{dn}{dt} = 0$, если скорость миграции дефектов будет соответствовать менее чем одному перескоку между двумя соседними положениями равновесия (рис.1) за 10^3 с. Обозначим через T_3 температуру, при которой частота перескока наиболее подвижных дефектов равна $\nu = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Тогда при $T < T_3$ будет $n = \text{const}$ (рис.3). Следует отметить, что только в редких случаях T_3 означает замораживание миграции дефектов. В реальных случаях при понижении температуры основным фактором замораживания миграции наиболее подвижных дефектов является их ассоциация [15], которая может привести к явлениям типа выделения фаз.

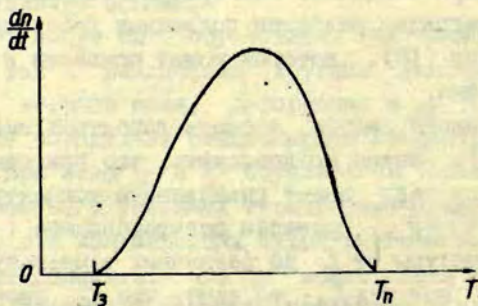
Из изложенного можно оценить вероятный вид зависимости $\frac{dn}{dt} = f(T)$. Можно предположить, что при температуре плавления T_n кристалл имеет равновесную концентрацию дефектов, т.е. $\frac{dn}{dt} = 0$. Проведем скачкообразное ($\frac{dT}{dt} \gg \frac{dn}{dt}$) изменение температуры от T_n до различных температур $T < T_n$. Поскольку $\frac{dn}{dt} = 0$ при $T \leq T_3$, то ясно, что $\frac{dn}{dt}$ имеет максимум при $T_3 < T_{\text{макс}} < T_n$ (рис.4).

Характерным примером замораживания изменения общей структуры является переход жидкость - твердое тело без кристаллизации, т.е. стеклообразование. При этом общая



Р и с. 3. Зависимость концентрации дефектов (n) от температуры (T):

1 - при равновесии; 2 - при замораживании процессов установления равновесия в районе $T \leq T_3$.



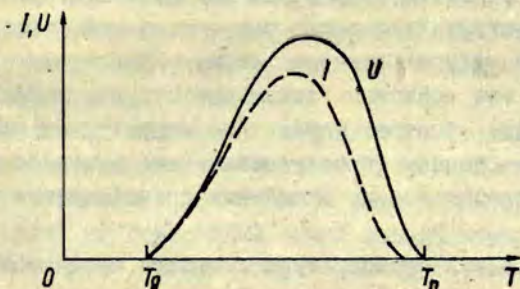
Р и с. 4. Схема зависимости скорости изменения концентрации дефектов в кристалле от температуры.

структура становится неравновесной уже при $T < T_n$. В диапазоне $T_g < T < T_n$ эта структура, хотя и медленно, но изменяется, приближаясь к равновесной. При $T < T_g$ происходит полное замораживание этих процессов.

Согласно теории кинетики кристаллизации [20] зависимость скорости изменения общей структуры от температуры определяется скоростями образования и роста зародышей (рис.5), которые при $T < T_g$ практически становятся бесконечно малыми. Из рис.4 и 5 видно, что температурный ход изменения дефектности кристаллов и релаксация структуры переохлажденной жидкости практически одинаковые. На это указывает также сходство между T_3 для кристаллов и T_g для стекол. Известно, что при T_g вязкость стекла составляет $\eta = 10^{14}$ пуаз. Согласно [17], вязкость может быть выражена через частоту перескока атомов :

$$\eta = \frac{2kT}{a^2\nu}, \quad (6)$$

где a - расстояние перескока. При $\eta = 10^{14}$ пуаз эта формула дает $\nu \approx 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Полученная величина равна выбранной нами ранее частоте перескока дефектов в кристаллах при T_3 .



Р и с. 5. Схема зависимостей скоростей образования (I) и роста (U) кристаллических зародышей от температуры.

Отсюда можно сделать предположение, что для материалов одинакового химического состава $T_3 \approx T_g$. Если это так, то отношение T_3/T_n , как и отношение T_g/T_n , может быть использовано для оценки способности вещества к стеклообразованию или кристаллизации. Так, например, для кристаллов щелочных галогенидов $T_3/T_n \leq 0,2$ [21,22], что гораздо меньше величины $T_g/T_n \approx 0,67$ для стеклообразующих веществ. Это подтверждается невозможностью перевода щелочных галогенидов в стеклообразное состояние.

Могут ли в стекле быть равновесные дефекты? Как уже отмечалось, равновесие относительно дефектов может быть только в том случае, если процессы установления этого равновесия не заморожены. Из изложенного о связи между T_3 и T_g следует, что при $T < T_g$ дефекты должны быть полностью замороженными. Замораживание начинается уже при $T < T_n$. Это вытекает из сходства микропроцессов, приводящих к установлению равновесной концентрации дефектов и равновесной общей структуры, т.е. кристаллизации. Если заморожена кристаллизация, замороженными должны быть также и дефекты.

Не означает ли это, что термические дефекты вообще не выявляются на фоне общей структуры стекла? Рассмотрим подробнее процесс формирования стеклообразной структуры при охлаждении жидкости. Структура жидкости при достаточно высокой температуре является очень динамичной, ввиду чего за короткий промежуток времени любая группировка атомов проходит через все возможные локальные структуры. Таким образом происходит быстрое усреднение структурных характеристик по всем точкам пространства и в целом структура становится однородной, т.е. в ней нет специфических точек-дефектов.

При понижении температуры скорости процессов преобразования структур уменьшаются. За время наблюдения не происходит полного усреднения и различные области начинают выявлять различную структуру. Структура всего материала становится неоднородной.

В случае стеклообразования неоднородность имеет следующую специфику: максимально возможное количество частиц устанавливает одинаковый (наиболее выгодный для данного сорта частиц) ближний порядок, оставляя минимальное количество частиц с отличающимся (невыгодным) ближним порядком. Последние и представляют собой дефекты.

Таким образом, процесс распада однородной структуры жидкости на стеклообразную структуру с дефектами происходит плавно при понижении температуры ниже T_n и прекращается при T_g с полным замораживанием всех структурных изменений. Этот процесс похож на рассмотренный ранее переход жидкости в кристалл с дефектами выше критической точки с той лишь разницей, что в данном случае вместо кристаллической структуры образуется стеклообразная.

Бездефектная структура и дефекты

Дефектом в кристалле можно назвать любое нарушение структуры идеального кристалла. Проводя аналогию между кристаллом и стеклом, необходимо было бы определить, что такое идеальное стекло. Учитывая то, что в стеклах нет дальнего порядка, но есть ближний порядок, можно определить, что идеальным стеклом является такое, в котором нет нарушений ближнего порядка. Нарушения ближнего порядка будут считаться дефектами, а отсутствие дальнего порядка дефектом считаться не будет.

Проблема выделения дефектов в стеклах, очевидно, связана с необходимостью четкого разграничения ближнего и дальнего порядков. Несмотря на широкую распространенность этих понятий их конкретный смысл весьма неопределенный.

Рассмотрим ближний порядок вокруг некоего, произвольно выбранного атома. Для этого соединим всех его соседей линиями и допустим, что эти линии представляют ребра, а сами соседи - вершины неких многогранников, внутри которых находится рассматриваемый атом. Минимальный из всех многогранников является координационным многогранником. Количество вершин этого многогранника дает координационное число (K).



Параметрами ближнего порядка являются все геометрические параметры этого многогранника, координаты рассматриваемого атома в многограннике и типы атомов, занимающих вершины. Структура твердого тела имеет ближний порядок в том случае, если эквивалентные атомы имеют одинаковые параметры ближнего порядка. Следует отметить, что количество эквивалентных атомов может быть больше количества различных атомов в формуле химического состава вещества. Это связано с несколькими возможными неэквивалентными позициями атомов одного типа в структуре твердого тела.

Для большинства твердых тел координационный многогранник является высокосимметричной фигурой (кубооктаэдр для $K = 12$, куб для $K = 6$, октаэдр для $K = 8$, тетраэдр для $K = 4$), а рассматриваемый атом расположен точно в его центре. Только в этих случаях представляет собой число ближайших равноотстоящих соседей данного атома.

Рассмотренная процедура построения координационного многогранника и определения K не может дать значения $K \leq 3$. В то же время во многих структурах равноотстоящими ближайшими соседями могут быть три, два или даже только один атом. В этих случаях определение K невозможно без анализа характера сил взаимодействия между атомами. Несомненно, что ближайшими соседями данного атома являются те, с которыми он образует наиболее прочные химические связи. С более отдаленными атомами (из второй и последующих координационных сфер) рассматриваемый атом либо имеет более слабые связи, либо не имеет их вообще.

Таким образом, структура ближнего порядка определяется типом химических связей между соседними атомами, т.е. характером сил взаимодействия. По влиянию на структуру ближнего порядка силы взаимодействия между частицами можно разделить на два основных типа: сферически симметричные или ненаправленные взаимодействия и направленные взаимодействия с симметрией ниже сферической. К первому типу относятся металлическая связь, связь Вандер-Ваальса и ионная связь. (Следует однако отметить, что в данном случае имеется в виду связь только между сферическими частицами, так

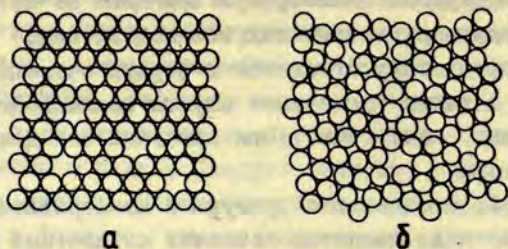
как частицы другой симметрии в принципе не могут обеспечить сферическую симметрию сил взаимодействия.)

Ко второму типу относятся в первую очередь ковалентная связь, а также указанные случаи взаимодействия между несферическими частицами. Эти два типа сил дают отличающиеся структуры.

Простейшей моделью структуры с ненаправленными силами взаимодействия является система из жестких шариков. В ней минимуму внутренней энергии соответствует так называемая плотнейшая упаковка, т.е. структура с максимальным значением координационного числа.

Координационным числом в этих структурах следует называть число соседей (шариков), образующих непосредственный геометрический контакт с рассматриваемым атомом (шариком) [23]. Система из одинаковых шариков может быть стабильна только при $K \geq 4$ [23]. Максимальным значением K в этой системе является 12. В системах из разных шариков шарики меньших размеров могут иметь также $K < 4$.

Разупорядочение шариковых систем (напр., перевод кристалла в стекло) с плотнейшей упаковкой возможно только с уменьшением координационного числа. При этом уменьшается плотность материала и в нем образуется так называемый свободный объем (V_c). В случае равномерного распределения V_c по всему образцу система представляет собой идеальное некристаллическое вещество. В случае же распределения V_c только в виде отдельных объемов с размерами порядка (или больше) размеров шариков (v) структура представляет собой кристалл с дефектами. На рис. 6 показаны модели этих структур, соответствующие одинаковой атомной плотности на плоскости. Несомненно, что структура, изображенная на рис. 6, б, является весьма нестабильной относительно перехода в структуру, изображенную на рис. 6, а. Промежуточным этапом такого перехода может быть выделение отдельных объемов с размерами v на фоне с пока еще не полностью образовавшимся дальним порядком. Эта структура является моделью стекла с дефектами.



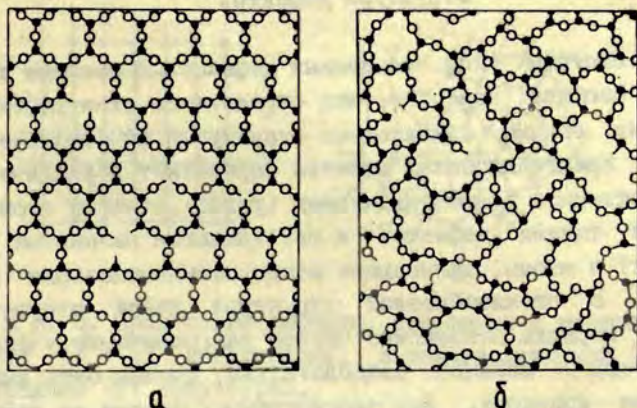
Р и с. 6. Виды разупорядоченностей в структуре из идеальных шариков при заданной макроскопической плотности: а - кристаллическая структура с дефектами; б - аморфная структура без локализованных нарушений типа дефектов.

В ковалентно-связанных структурах K определяется валентностью атомов и обычно имеет значения от I до 4. Совпадение значения валентности атома с максимальным значением K существенно облегчает рассмотрение этих структур. Предполагая, что валентность имеет целочисленные значения K_v , разность $K_v - K$ дает количество ненасыщенных связей, представляющих собой дефекты.

В идеальной (бездефектной) ковалентно-связанной структуре для всех атомов $K_v - K = 0$. Дефекты будут там, где $K_v - K \neq 0$ (интерпретация случая $K_v - K < 0$ будет рассмотрена ниже).

В случае ковалентных связей структуру обычно характеризуют не координационными многогранниками, а указанием ковалентных связей в виде линий между соответствующими парами атомов. Дефекты в этой структуре могут быть изображены в виде оборванных линий. На модели, приведенной на рис. 7, видно, что дефекты могут быть одинаково успешно выявлены как при наличии дальнего порядка (рис. 7, а), так и при его отсутствии (рис. 7, б).

Рассмотренные особенности структур из частиц с ненаправленными и направленными связями указывают на существенно различную интерпретацию дефектов в этих структурах. В



Р и с. 7. Простейшие дефекты типа разорванных (вакантных) связей в кристаллической (а) и стеклообразной (б) структурах соединения A_2B_3 .

первом случае дефекты представляют собой стабильные флуктуации свободного объема, а во втором - ненасыщенные ковалентные связи.

Следует, однако, отметить, что приведенный анализ относится только к гомодесмическим структурам. Большинство многокомпонентных стекол является гетеродесмическими структурами, анализировать которые необходимо с учетом особенностей различных типов связей. Трудности такого анализа приводят ко многим ошибочным выводам. Так, например, связь однозарядного иона щелочного металла с одним немостиковым кислородом в щелочно-силикатных стеклах привела к неправильной интерпретации этого иона как одновалентного. Как уже указывалось, валентность является характеристикой числа возможных ковалентных связей и к ионам щелочных металлов не применима. Заряд на ионе является самостоятельной характеристикой, не связанной непосредственно с его координацией и валентностью.

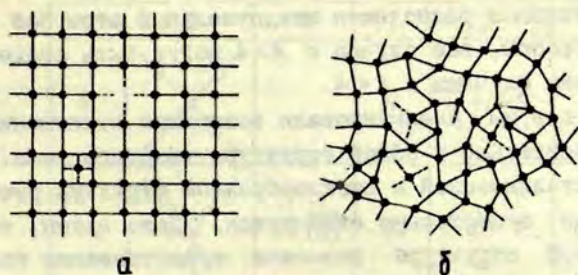
Структуры дефектов

Рассмотрим типы возможных дефектов в твердых телах простого состава. Известно, что определение типа дефекта в кристаллах обычно связано со структурой кристаллической решетки. Кристаллическая решетка определяет периодическое пространственное размещение точек (узлов), занятых атомами. Основными типами дефектов в ней являются незанятые узлы (вакансии) и атомы, занимающие междоузельные позиции (междоузлия). В стеклообразной структуре из-за отсутствия дальнего порядка невозможно четкое разграничение узельных и междоузельных позиций. Следовательно, должны быть выбраны другие критерии. Для рассмотренных систем из жестких шаров, как уже указывалось выше, дефект представляет собой достаточно резкое локальное отклонение плотности от средней. В случае абсолютно жестких шариков и матрицы типа плотнейшей упаковки возможны только дефекты типа вакансий. Однако вакансиями они могут быть названы только при условии, что их объем достаточен для размещения в нем целого атома.

Реальные шариковые структуры обычно не имеют максимальной плотности и шарики (атомы) не являются абсолютно жесткими. Поэтому в них могут быть локальные отклонения плотности типа междоузлий (увеличенная плотность). Однако выявление междоузлий еще труднее, чем выявление вакансий.

Проще выявить дефекты в ковалентно-связанных структурах, так как в них дефекты связаны с тем, что $K_V - K \neq 0$. Для конкретности рассмотрим структуру из атомов с $K_V = 4$ (напр., германий). Введем в нее дефекты с $K = 3, 2, 1, 0$. В случаях кристаллов локальное уменьшение координационного числа связано с появлением в первой координационной сфере рассматриваемого атома вакансии (рис. 8, а).

Следует обратить особое внимание на крайнее значение $K = 0$. Это означает как бы наличие вакансий со всех сторон данного атома и является явно нестабильным. Из вышеизложенного о связи между K и химическими связями следует, что



Р и с. 8. Простейшие дефекты, связанные с нарушением правильной ($K = 4$) координации, в кристаллической (а) и стеклообразной (б) структурах.

значение $K = 0$ означает отсутствие ковалентных связей этого атома со всеми его соседями. Сам же атом может находиться в любом месте. При этом необходимо, чтобы все его соседи имели насыщенные ковалентные связи и не могли образовывать связей с ним. Такое положение в случае кристаллов называется междоузельным положением данного атома (рис. 8, а). Следовательно, $K = 0$ соответствует не наличию дефекта типа вакансии, а наличию дефекта типа междоузельного атома. $K = 1$ также более похоже на междоузлие. $K = 2$ похоже как на то, так и на другое. $K = 3$ более похоже на вакансию. Таким образом, переход от $K = 3$ к $K = 0$ означает плавное изменение типа дефекта от вакансионного до междоузельного (рис. 8, б). $K = 4$ соответствует бездефектной структуре.

Может ли быть $K > 4$, т.е. $K_v - K < 0$? Поскольку рассматриваемая структура не является плотнейшей упаковкой, то из геометрических соображений несомненно может, но так как валентность атомов в структуре равна 4, то данный атом с пятым соседом не может иметь ковалентной связи*. Эта ситуа-

* Для простоты в данной работе мы не учитываем эффекты, связанные с изменением валентности (см., напр., [24]).

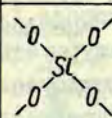
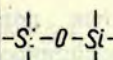
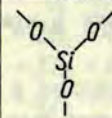
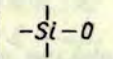
ция похожа на рассмотренную выше, в которой рядом с атомом с четырьмя связями расположен междуузельный атом без связей. Таким образом, все случаи с $K > 4$ могут быть сведены к соответствующим случаям с $K < 4$.

До сих пор мы анализировали возможные отклонения от $K = 4$ безотносительно к общей структуре твердого тела. Однако для кристаллической и стеклообразной структур рассмотренные случаи существенно отличаются. Дело в том, что в кристаллической структуре возможно существование только одновременно четырех атомов с $K = 3$, а не одного. Этот дефект представляет собой нормальную вакансию. Аналогично можно заключить, что $K = 5$ возможно только одновременно у всех атомов, окружающих один междуузельный атом. В связи с этим в кристаллах дефекты типа вакансий и междуузлий резко разграничены и между ними нет плавного перехода.

Рис. 7 и 8 наглядно иллюстрируют невозможность существования изолированных разорванных связей в кристаллической структуре и возможность их существования в стеклообразной.

Из изложенного следует, что для стекол должна быть введена другая классификация дефектов, связанных с нарушениями координационного числа. Простейшим дефектом в этой классификации явится такой, в котором только один атом имеет координацию на одну единицу, отличающуюся от нормальной. Дефекты типа вакансий и междуузлий (как в кристаллах) соответствуют определенным типам наборов из этих элементарных дефектов и, следовательно, уже не являются элементарными.

На рис. 9 приведены модели различных типов дефектов в структуре SiO_2 . Двум сортам атомов основного вещества соответствуют две группы дефектов. R означает структуру бездефектного узла, A_1 и B_1 — элементарные дефекты, $A_{2,3,4}$ и B_2 — различные неэлементарные дефекты. Отдельно указаны аналоги этих дефектов в кристаллической структуре. Видно, что элементарными дефектами в кристаллах кварца являются дефекты типа A_4 (междуузельный атом кремния) и B_2 (междуузельный атом кислорода). Дефекты типа вакансий являются

1	2	3	1	2	3
R			R		
A ₁		1/2 [O]	B ₁		1/4 [Si]
A ₂	-O-Si-O-	2/2 [O]			
A ₃	-O-Si	3/2 [O]			
A ₄	Si	Si _i	B ₂	O	O _i

Р и с. 9. Модели простейших дефектов в структуре двуокиси кремния:

1 - обозначения (*R* - бездефектный узел); 2 - структурная модель в стеклообразной матрице; 3 - ближайший аналог в структуре кристалла (квадрат-вакансия, *i* - междоузельный атом).

определенными комбинациями дефектов типа *A₁* (два *A₁* в ближайших соседних позициях - вакансия кислорода) и *B₁* (четыре *B₁* в ближайших соседних позициях - вакансия кремния).

Следует, однако, отметить, что в стеклообразной матрице вакансия кислорода может "захлопываться" с образованием связи Si-Si. Аналогично два дефекта типа *B₁* могут образовать связь O-O, а два дефекта типа *B₂* - междоузельную молекулу O₂.

Рассмотрим теперь гетеродесмическую систему (такую, в которой, кроме ковалентных связей, имеются также ионные). В оксидных стеклах чистую ионную связь с матрицей могут иметь только катионы, которые в данном случае называются модификаторами. В качестве примера возьмем стекло SiO₂ с примесью модификатора - натрия. Допустим, что ионов натрия мало и они распределены в структуре равномерно. В этом случае

они образуют примесные дефекты. При малой концентрации (отсутствия взаимодействия) каждый дефект представляет собой комбинацию из немостикового кислорода (A_1) и иона Na^+ . Известно, что при повышении температуры этот комплексный дефект может диссоциировать на A_1 и междоузельный Na_i^+ [11]. Последний представляет собой дефект "кристаллического" типа, т.е. имеет одинаковую структуру как в кристалле, так и в стекле.

Из приведенного сравнения кристаллов и стекол видно, что все дефекты по их структуре могут быть разделены на такие, которые наблюдаются:

- а) только в кристаллах (дефекты, связанные только с нарушением дальнего порядка);
- б) как в кристаллах, так и в стеклах (междоузлия, вакансии);
- в) только в стеклах (отдельные ненасыщенные связи).

О возможностях использования понятия дефектов

Как уже указывалось, понятие дефектов имеет смысл вводить только в том случае, если структурные образования, названные дефектами, представляют собой практически не взаимодействующие между собой локализованные области на фоне бездефектной структуры. При этом определенный вид дефекта представляет собой образования, имеющие одинаковый состав и структуру. Области, являющиеся включениями другой фазы, не следует относить к дефектам.

Поскольку дефекты могут быть как элементарными, так и сложными, то следует указать предел "сложности" дефектов. Дефектами следует называть те образования, которые в определенных условиях могут находиться в гетерогенном равновесии с какой-нибудь фазой. В простейшем случае однофазной системы термические дефекты должны быть способны при достаточно высоких температурах находиться в равновесии с бездефектной матрицей.

Образование и залечивание	Преобразование
1. $A_1 + B_1 = R$	6. $A_2 + R = 2A_1$
2. $2A_1 + B_2 = R$	7. $A_3 + R = A_1 + A_2$
(\square) + $O_i = R$	8. $A_3 + R = 3A_1$
3. $A_2 + 2B_1 = R$	9. $A_4 + R = 2A_2$
4. $A_3 + 3B_1 = R$	10. $A_4 + R = 4A_1$
5. $A_4 + 4B_1 = R$	11. $A_1 + A_4 = A_2 + A_3$
($Si_i + \square_{Si} = R$)	12. $A_2 + A_4 = 2A_3$
	13. $B_2 + R = 2B_1$

Р и с. 10. Реакция образования - залечивания и преобразования дефектов в структуре двуокиси кремния (обозначения моделей дефектов см. на рис. 9).

Возможные реакции, связанные с установлением равновесной концентрации рассмотренных дефектов в двуокиси кремния, приведены на рис. 10. Эти реакции в принципе определяют равновесные концентрации дефектов по уравнениям типа (4).

При оценке скоростей этих реакций необходимо учесть следующее. Взаимодействие между дефектами типа отдельных ненасыщенных связей сильно зависит от их взаимной ориентации. Так, например, реакция залечивания типа (1) возможна только при ориентации связей A_1 и B_1 навстречу друг другу. Однако такая ориентация требует определенной структуры матрицы в районе встречи этих связей. Поэтому взаимодействие между A_1 и B_1 приведет к их залечиванию либо в случае благоприятного выбора места встречи, либо в случае перестройки структуры с созданием благоприятной ориентации связей. Оба эти варианта имеют малую вероятность.

Аналогичные затруднения возникают также при миграции дефектов типа A_1 и B_1 . На необходимость перестройки целых групп атомов при переключении связей уже ранее указывалось в работах Филиповича и Калининой [25] и Немилова [26]. Не-

миловым была оценена величина этих групп, которая оказалась содержащей около 100 атомов [26].

Указанные затруднения не возникают при миграции и взаимодействии дефектов типа нормальных вакансий и междоузлий (см. "кристаллические" аналоги реакций (2) и (5) на рис.10, а также рассмотренный случай примеси натрия). Таким образом, следует, что расчет концентраций дефектов по уравнениям типа (4) является весьма затруднительным. Поэтому ограничимся общими оценками соотношений концентраций различных элементарных дефектов.

Допустим, что состав матрицы не имеет отклонений от стехиометрии. В этом случае должно выполняться равенство:

$$[A_1] + 2[A_2] + 3[A_3] + 4[A_4] = [B_1] + 2[B_2] . \quad (7)$$

Поскольку из энергетических соображений:

$$[A_1] > [A_2] > [A_3] > [A_4] , \quad (8)$$

$$[B_1] > [B_2] , \quad (9)$$

то приближенно можно полагать, что

$$[A_1] \approx [B_1] . \quad (10)$$

В случае отклонения от стехиометрии один из видов дефектов будет преобладать (если только избыточный элемент не образует другой фазы).

В рассмотренном примере двуокиси кремния с небольшой примесью ионов натрия с учетом (8) и (9) должно вместо (10) выполняться следующее равенство:

$$[A_1] \approx [Na_i^+] + [B_1] . \quad (11)$$

Из соотношений сил связей Si-O и O-Na следует, что при достаточно низких температурах:

$$[A_1] \gg [B_1] , [A_1] \approx [Na_i^+] . \quad (12)$$

Используем теперь рассмотренные модели для объяснения результатов некоторых экспериментов. Начнем с процесса образования твердого тела при охлаждении жидкости.

Так как структура жидкости при достаточно высокой температуре является очень динамической, то методы структурного анализа дадут для жидкости параметры, которые являются результатом усреднения как по ансамблю, так и по времени. Например, дробные координационные числа для атомов в жидкостях [16,27] могут быть представлены как результат такого усреднения.

Что происходит при охлаждении жидкости в однородных и изотропных внешних условиях? Каждая частица старается образовать ближайшее окружение согласно требованиям химических связей. Поскольку эти процессы на больших расстояниях не согласуются, структура в целом не может стать вполне упорядоченной.

В кристаллизующихся веществах в таких условиях в зависимости от скорости охлаждения образуется более или менее дисперсный поликристалл, но никогда не монокристалл. В связи с этим переход жидкости в кристалл в однородных и изотропных условиях не приводит к скачкообразному изменению симметрии, так как поликристалл на макроуровне имеет ту же симметрию, что и жидкость. В термодинамике поликристалл представляет собой неравновесную систему с замороженными дефектами типа границ между кристаллитами.

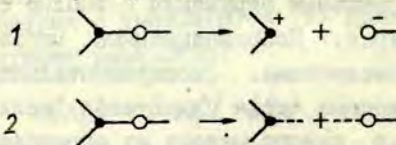
В стеклообразующих веществах при охлаждении жидкости происходит образование ближнего порядка. Это означает, что атомы образуют локальные окружения с вполне определенной дискретной структурой. Координационные числа из дробных должны стать целочисленными. Экспериментально наблюдаемые дробные координационные числа для стекол (если они не связаны с погрешностью самого метода их определения) следует интерпретировать как результат усреднения по ансамблю, содержащему различные целые значения K , т.е. бездефектные области и дефекты.

Таким образом, в ходе охлаждения вещества структура от однородной при высоких температурах переходит в неоднородную, т.е. распадается на общую структуру и дефекты. В случае кристаллизации это происходит скачкообразно при температуре кристаллизации, а в случае стеклообразования - плавно. Поэтому трудно заранее определить температуру, начиная с которой в стеклообразующем веществе можно выделить дефекты. Относительно определенных типов локальных нарушений это может начинаться даже при $T > T_n$ (напр., при образовании жидких кристаллов), а для других - не начнется даже при $T = T_g$. К последним относятся все нарушения дальнейшего порядка.

Выделение дефектов в структуре стекла в ходе стеклообразования является важной составляющей процесса стабилизации стекла [28].

Как уже указывалось, при $T > T_g$ или $T > T_s$ дефекты могут быть подвижными. Миграцией дефектов в кристаллах объясняются явления ионной электропроводности, диффузии и пластической деформации. Объясним аналогичные явления в стеклах с использованием модели мигрирующих дефектов.

Начнем с явления ионной проводимости. Известно, что это явление имеет место только в системах с достаточно выраженной ионной связью. При этом достаточно ионной связью можно считать в том случае, если разрыв связи между атомами A и B сопровождается разделением зарядов так, как показано на рис. II, 1. Вариант разрыва, показанный на рис. II, 2, не дает вклада в ионную проводимость.



• A O B

Р и с. II. Разрыв ковалентной связи между атомами A и B :

1 - с перераспределением электронов; 2 - без перераспределения электронов (штриховые линии у атомов после разрыва связи - ненасыщенные связи).

Допустим, что в рассмотренном выше примере двуокиси кремния разрыв связи $Si-O$ идет по схеме, изображенной на рис. II, I. Тогда при условии выполнения равенства (I0) в случае равновесия ионная проводимость приближенно должна определяться следующей формулой:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\varepsilon_g/KT}, \quad (I3)$$

где σ_0 - некоторая постоянная, ε_g - энергия активации образования дефекта *.

При понижении температуры первым замораживается процесс генерации дефектов, а только потом - процесс миграции дефектов (следует из $\varepsilon_g > \varepsilon_m$). В этом случае формулу (I3) можно записать в виде:

$$\sigma_1 = \sigma_{01} e^{-\varepsilon_m/KT}, \quad (I4)$$

где постоянная $\sigma_{01} < \sigma_0$, ε_m - энергия активации миграции дефекта.

Поскольку из-за неупорядоченности структуры в стеклах вместо дискретных значений ε_g и ε_m имеется некоторый их разброс от узла к узлу, то переход от (I3) к (I4) будет довольно плавным. В результате зависимость ионной проводимости от температуры будет иметь вид, изображенный на рис. I2.

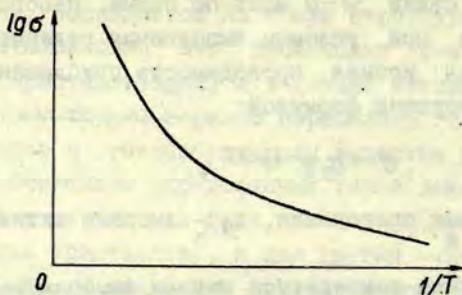
При наличии ионных примесей (Na^+ в SiO_2) к зависимостям (I3) и (I4) добавится следующая:

$$\sigma_u = \sigma_{0u} e^{-\varepsilon_d/KT}, \quad (I5)$$

где σ_{0u} - постоянная, зависящая от концентрации примесей, ε_d - энергия активации диссоциации комплексного дефекта (типа A_1 с Na^+).

Для SiO_2 с примесью Na , по-видимому, $\varepsilon_d < \varepsilon_m$, и поэтому ионы Na^+ дают основной вклад в ионную проводимость.

* Во всей статье (см. формулы (5), (I3) и (I5) для простоты предполагается, что энергия активации образования дефекта равна сумме энергии миграции дефектов и приросту внутренней энергии системы при образовании дефекта.



Р и с. 12. Схематическая температурная зависимость ионной проводимости стекла, обусловленной миграцией неравновесных дефектов при низких температурах и образованием и миграцией равновесных дефектов при высоких температурах.

Процесс диффузии имеет аналогичный механизм. В отличие от ионной проводимости в нем участвуют как заряженные, так и незаряженные дефекты, т.е. оба варианта, изображенных на рис. II. Поэтому качественно температурная зависимость этого процесса будет аналогична рассмотренной зависимости $\sigma(T)$.

Процесс вязкого течения на микроуровне аналогичен пластической деформации кристаллов. В нем также участвуют мигрирующие дефекты. Однако в отличие от ионной проводимости и диффузии вязкое течение может быть обусловлено также простым переключением связей без явного участия рассмотренных дефектов [29]. (Следует отметить, что в кристалле такой механизм невозможен, так как любое переключение приводит к появлению дефекта.)

З а к л ю ч е н и е

В настоящей статье качественно рассмотрены только простейшие случаи использования понятия дефектов для описания свойств стекол. Приведенные примеры указывают, что понятие дефекта в случае стекла может быть использовано не только для описания радиационных, оптических и электрических явлений, как это уже давно делается, но и для описания явлений стеклообразования, ионной проводимости, диффузии и вязкого течения. Так, например, для описания вязкого течения диффузии и стеклообразования предложены оригинальные теории - валентно-конфигурационная [26,29], вакансионно-диффузионная [30,31], свободного объема [32-34]. Используемые в этих теориях микромоделли мало отличаются от моделей дефектов в кристаллах. В то же время терминология, используемая в этих теориях, отличается. Так, например, только одна ненасыщенная связь называется вакансией, общий объем всех вакансий - свободным объемом и т.п.

Основным оправданием такой "оригинальности" является рассмотренные в этой статье затруднения в разделении структуры стекла на общую структуру и дефекты. Как уже было показано, легче всего это сделать для ковалентно-связанных структур. Именно на это указывает удачное название Немиловым своей теории "валентно-конфигурационной", что означает ее применимость для случая ковалентных связей и рассмотрение всей конфигурации в целом.

Невозможность четкого выделения понятия вакансии в структурах из жестких шариков удачно выявлена в названии теории свободного объема (общий свободный объем независимо от его микроструктуры).

Таким образом, теория свободного объема и валентно-конфигурационная теория являются как бы двумя экстремумами. Эти теории применимы тем лучше, чем экстремальнее характеристики данного вещества (ненаправленные связи для т.с.о. и направленные для в.к.т.). Спор о применимости той или

иной теории к конкретной структуре следует решать на основе знания характера связей в данной структуре. Особенно трудно разрешить этот спор для гетеродесмических структур (см. пример SiO_2 с Na).

В заключение следует отметить, что сегодня не столь актуальной является задача разработки еще ряда новых теорий для описания свойства стекла, сколь подведение общего фундамента под все теории твердого тела и их согласование. Нам больше нужна общая теория твердого тела, чем теория стекла. От этой общей теории выиграет изучение не только стекла, но и кристалла, в исследованиях которого до сих пор также наблюдается относительная односторонность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А. О принципах разработки общей теории стеклообразного состояния. - Физ. и хим. стекла, 1977, т.3, № 4, с.408-412.
2. Твердое тело. Физический энциклопедический словарь. М., 1966, т.5, с.115-123.
3. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1974. 472 с.
4. Каганов М.И., Лифшиц И.М. Квазичастицы. М., 1976. 80 с.
5. Троицкой О.А. Дефекты в стеклах. - Изв.АН СССР, Неорганические материалы, 1966, т.2, с.1269-1276.
6. Griscom D.L. Defects in Non-Crystalline Oxides. - In: Defects and Their Structure in Nonmetallic Solids. New York; London, 1976, p.323-353.
7. Ovshinsky S.R., Adler D. Local Structure, Bonding and Electronic Properties of Covalent Amorphous Semiconductors. - Contemp.Phys., 1978, vol.19, N.2, p.109-126.
8. Street R.A. Luminescence in Amorphous Semiconductors. - Advances in Physics, 1976, vol.25, N.4, p.397-454.

9. Greaves G.N. Colour Centres in Vitreous Silica. - Philos.Mag.B, 1978, vol.37, N.4, p.447-466.

10. Евстропьев К.К. Диффузионные процессы в стекле. Л., 1970. 168 с.

11. Мюллер Р.Л. Электропроводность стеклообразных веществ. Л., 1968. 252 с.

12. Порай-Кошиц Е.А. Строение стекла и начальные стадии стеклообразования. - В кн.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.; Л., 1965, с.5-14.

13. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969, с.654.

14. Риз А.Л. Химия кристаллов с дефектами. М., 1956. 248 с.

15. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М., 1972. 480 с.

16. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М., 1969. 420 с.

17. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. М., 1958. 368 с.

18. Стишов С.М. Плавление при высоких давлениях. - Успехи физ.наук, 1968, т.96, вып.3, с.467-496.

19. Заис Д.Р., Зейкато В.П. О миграции и захвате анионных вакансий в кристаллах KCl и KBr . - Учен.зап.Латв. ун-та, т.193, с.187-196.

20. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М., 1970. 312 с.

21. Boswarva I.M., Simpson J.H. Schoftky Energy Calculations for the Alkali Halides; Details and Results of Successive Approximations. - Canad.J.Phys., 1973, vol.51, p.1923-1934.

22. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. акад. И.К.Киклина. М., 1976. 1006 с.

23. Weaire D. Some Theorems Relating to the Structure of Amorphous Solids.- In: Phys.Struct.Disord.Solids. New York, London. 1976, p.93-100.

24. Kastner M., Adler D., Fritzsche H. Valence-Alternation Model for Localized Gap States in Lone-Pair Semiconductors. - Phys.Rev.Lett., 1976, vol.37, N.22, p.1504-1507.
25. Филипович В.Н., Калинина А.М. О природе и взаимосвязи изменений свойств стекол при стекловании. - В кн.: Стеклообразное состояние. Тр. III Всесоюзн. совещ. Л., 1971, с.28-34.
26. Немилев С.В. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование. - Физ.и хим.стекла, 1978, т.4, № 2, с.129-148.
27. Полтавцев В.Г. Структура полупроводников в некристаллических состояниях. - Успехи физ.наук, 1976, т.120, вып.4, с.581-612.
28. Мазурин О.В. Стеклование и стабилизация неорганических стекол. Л., 1978. 64 с.
29. Немилев С.В. Природа вязкого течения стекол с замороженной структурой и некоторые следствия валентно-конфигурационной теории текучести. - Физ.и хим.стекла, 1978, т.4, № 6, с.362-674.
30. Филипович В.Н. Вакансионно-диффузионная теория вязкости стекол и ее применение к кварцевому стеклу. - Физ.и хим.стекла, 1975, т.1, № 3, с.256-264.
31. Филипович В.Н. Вакансионно-диффузионная теория вязкости стекол SiO_2 , GeO_2 с малым содержанием K_2O . - Физ.и хим.стекла, 1975, т.1, № 5, с.426-431.
32. Kumar S. Viscosity and Free Volume of Fused Borates and Silicates. - Phys.Chem.Glasses, 1963, vol.4, N.3, p.106-111.
33. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Применение теории свободного объема к стеклообразующим расплавам и стеклам. - Физ.и хим.стекла, 1975, т.1, № 5, с.414-420.
34. Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б. Вязкость и свободный объем неорганических стекол. - Физ.и хим.стекла, 1978, т.4, № 1, с.75-83.

Статья поступила 26 апреля 1979 года.

НЕУПОРЯДОЧЕННОСТЬ СТРУКТУРЫ СТЕКЛА: ИССЛЕДОВАНИЯ ЭПР Mn^{2+} В СТЕКЛАХ

Я.Г.Клява, Ю.Я.Пуранс
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Для исследования неупорядоченности структуры стекол предлагается использовать ЭПР Mn^{2+} . Спектры ЭПР Mn^{2+} исследованы в фосфатных, силикатных и боратных стеклах. Сопоставление измеренных и рассчитанных с учетом разброса параметров тонкой структуры спектров позволило определить значения параметров спин-гамильтониана и их разброса с достаточной высокой точностью.

Установлено, что ионы Mn^{2+} с $g \approx 2,0$ в стеклах представляют собой вполне определенный тип центров, для которых распределение расстояний $Mn-O$ сравнительно невелико ($\sim 1\%$).

В в е д е н и е

Одной из основных тенденций в физике твердого тела в наше время является переход от изучения "почти идеальных" кристаллов ко все более и более неупорядоченным системам. Важнейшим представителем этого класса систем являются стекла. Различные свойства стекол - электрические, оптические, механические - уже давно используются в современной технологии. Однако целенаправленное изменение этих свойств, создание стеклообразных материалов с заранее заданными свойствами невозможно без глубокого изучения физики стеклообразного состояния. В основе же физических свойств вещества лежит его структура, что и определяет важность исследований структуры стекла.

Главные методы исследования структуры стекла - дифракция рентгеновских лучей, электронов или нейтронов. По этим методам имеется ряд исчерпывающих обзоров [1,2], по-

этому мы не будем детально останавливаться на них. Отметим только, что результаты исследований стекол этими методами со всей определенностью указывают на отсутствие дальнего порядка и сохранение ближнего. Характерные пики в кривых радиального распределения (КРР) наблюдаются в аморфных твердых телах, в том числе в стеклах, вплоть до расстояний порядка 7 \AA (полученные в [3] пики в области $7-14 \text{ \AA}$ обусловлены, по-видимому, некорректной интерпретацией экспериментальных результатов [2]).

Однако следует подчеркнуть, что из результатов дифракционных экспериментов невозможно установить количественные характеристики сохранения ближнего порядка в стеклах. Для исследования нюансов расположения атомов дифракционные методы оказываются чересчур грубыми. В самом деле, на первый взгляд представляется, что ширина пиков в КРР дает информацию о распределении межатомных расстояний. В действительности же следует учитывать ряд усложняющих факторов.

1. Пики КРР сильно уширены тепловыми колебаниями атомов.

2. Фурье-анализ экспериментальных результатов включает введение "обостряющих" и "сглаживающих" факторов [2], произвольным образом искажающих формы пиков КРР.

3. В случае низкой симметрии расстояния от определенного атома до ближайших соседей оказываются несколько различными. Это приводит к неразрешенному уширению пиков КРР, которое невозможно практически отличить от непрерывного распределения межатомных расстояний.

4. Для многокомпонентных стекол наложение пиков в КРР оказывается столь значительным, что они практически не поддаются интерпретации.

В результате, надежное определение степени нарушений ближнего порядка в стеклах по данным дифракционных методов, по-видимому, невозможно (хотя и известны попытки таких оценок: так в [2] получено распределение расстояний $Ge-Ge$ в аморфном GeO_2 $0,09 \pm 0,02 \text{ \AA}$).

Значительно более перспективным в этом отношении представляется метод EXAFS (тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей) [4,5]. Этим методом удалось оценить разброс расстояний в GeO_2 , где $Ge-O$ $0,00 \pm 0,018 \text{ \AA}$ и $Ge-Ge$ $0,077 \pm 0,014 \text{ \AA}$ [4]. Однако и здесь возможное отличие меж-атомных расстояний в ближайшем окружении, возникающее из-за низкой симметрии, во внимание не принималось.

В связи с вышеизложенным кажется весьма интересным применить метод ЭПР к структурным исследованиям стекол.

ЭПР - метод исследования структуры стекла

В методе ЭПР экспериментатор определяет из спектров параметры спин-гамильтониана, которые связаны со структурой окружения парамагнитного центра и поэтому несут полезную информацию о последней. Метод ЭПР неизбежно связан с введением в исследуемое вещество парамагнитного зонда (примеси или дефекта), присутствие которого, вообще говоря, несколько искажает исследуемую структуру. Следует отметить, однако, что этот недостаток не специфичен только лишь для ЭПР. Известно, например, что при исследовании дифракционными методами многокомпонентных стекол широко используют замещение легких щелочных атомов и кремния на Ag или Ge , соответственно [2]. Для кристаллов ЭПР является одним из признанных методов исследования структуры, причем спектры ЭПР "позволяют в ряде случаев определить или уточнить те структурные параметры идеальных кристаллов, которые трудно установить обычными, например, рентгеновскими, методами" [6].

Ситуация становится более сложной в случае структурно-неупорядоченных систем, в частности, стекол. Каждый парамагнитный ион в стекле находится в несколько отличном окружении. Ввиду этого даже "идентичные" ионы, т.е. обладающие одинаковыми электронными и ядерными квантовыми числами M и m и одинаковой ориентацией, дадут несколько отли-

чающиеся индивидуальные линии ЭПР. Это неизбежно должно привести к тому, что определяемые из экспериментальных спектров ЭПР параметры спин-гамильтониана будут иметь не какие-то вполне определенные значения χ , а будут характеризоваться некоторым распределением (разбросом) со средним значением χ_0 и шириной $\Delta\chi$. χ_0 несет информацию о "средней" симметрии окружения и характере связи иона с окружающими атомами, $\Delta\chi$ - о разбросе этих характеристик, т.е. о степени структурной неупорядоченности стекла.

Впервые вопрос о расчете спектров ЭПР парамагнитных центров в системах со структурной неупорядоченностью был поставлен Лебедевым [7]. Им была рассчитана форма линии ЭПР при разбросе значений g -фактора для малой анизотропии g . Случай произвольной анизотропии был проанализирован Альтшулер [8]. В ряде работ, посвященных исследованиям радиационных парамагнитных центров в различных стеклах было показано, что учет разброса значений компонент g -тензора (или A) позволяет рассчитать с помощью ЭВМ спектры, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными. Исчерпывающий обзор работ дан Грискомом [9, 10]. Не останавливаясь на них подробно, отметим только, что радиационные дефекты не являются, по-видимому, оптимальным зондом для исследования структуры стекол. Во-первых, электронная структура в них сильно нарушена по сравнению со структурой в бездефектных стеклах. Во-вторых, сами модели этих дефектов, как правило, дискуссионны.

Несколько более общий подход к анализу спектров ЭПР в стеклах в последние годы развивают Петерсон с соавторами [11-13].

Ими в основу положен статистический подход, основанный на введении функции плотности распределения параметра g . При этом линия ЭПР рассматривается как функция плотности вероятности от переменной H (магнитное поле). Такой подход является весьма последовательным и позволяет учесть такие эффекты, как, например, корреляция между значениями компонент g -тензора и др. Однако, по нашему мнению, этот

подход страдает одним существенным недостатком. Если он полностью адекватен для ионов и парамагнитных центров с $S = 1/2$, $I = 0$, для которых отсутствует тонкая и сверхтонкая структуры, то он явно недостаточен в более сложных случаях $S > 1/2$, $I \neq 0$. При этом структурная информация содержится в большом числе параметров спин-гамильтониана - компонент тензоров \tilde{g} , \tilde{A} и \tilde{D} . Хотя, разумеется, всегда можно подобрать такое распределение значений эффективного g -фактора, которое полностью описывает любые экспериментальные спектры ЭПР, но это не решает задачи извлечения из них структурной информации.

По нашему мнению, наиболее адекватным методом анализа спектров ЭПР стекол является метод спин-гамильтониана, учитывающий возможность разброса всех его параметров. (Только физические соображения в ряде случаев, как будет показано ниже, позволяют несколько упростить эту задачу.)

Mn^{2+} - парамагнитный зонд для исследования структуры стекол

В данном исследовании в качестве парамагнитного зонда мы применили ион Mn^{2+} . Он обладает следующими преимуществами.

1. Из всех парамагнитных ионов в кристаллах Mn^{2+} изучен в наибольшей степени и широко используется как зонд для структурных исследований.

2. Для Mn^{2+} $S = 5/2$ и $I = 5/2$, поэтому его спектры ЭПР состоят из большого числа линий (в стекле - сложной формы). Казалось бы, что это - недостаток, поскольку моделирование таких спектров - сложная и трудоемкая задача. Фактически же, на деле, с одной стороны, растет информативность спектров ЭПР, с другой - обеспечивается однозначность определения параметров спин-гамильтониана, поскольку форма рассчитанных спектров весьма критична к выбору параметров.

Mn^{2+} в стеклах давно исследовался методом ЭПР, делались и многочисленные попытки моделирования его спектров на ЭВМ [14,15]. С другой стороны, ряд авторов обсуждали возможность разброса параметров спин-гамильтониана Mn^{2+} в стекле [16,18]. Однако, эти обсуждения носили чисто качественный характер и зачастую оказывались неверными.

В результате до настоящего времени никому не удалось определить значения параметров тонкой структуры Mn^{2+} в стекле, не говоря уже о их разбросе.

Целью настоящей работы был детальный анализ спектров ЭПР Mn^{2+} в стеклах с учетом разброса параметров спин-гамильтониана.

Корректный подход к расчету спектров ЭПР Mn^{2+} в поликристаллах и стеклах требует использования спин-гамильтониана по возможности более общего вида. Однако совокупность имеющихся в настоящее время результатов измерений ЭПР Mn^{2+} в монокристаллах [19] позволяет констатировать, что члены тонкой структуры (ТС) четвертого порядка по спину и член квадрупольного взаимодействия всегда малы по сравнению с членом сверхтонкой структуры (СТС), а g -фактор и константа СТС почти изотропны. Это дает возможность в случае поликристаллов и стекол ограничиться рассмотрением следующего спин-гамильтониана:

$$\mathcal{H} = g\beta\hbar\vec{S} + D[S_z^2 - \frac{S}{3}(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2) + A\vec{S}\vec{I} \quad (I)$$

где $S = 5/2$, $I = 5/2$.

Расчет спектров проводился для случая $|D|, |E|, |A| \ll g\beta\hbar$. Поскольку линии ЭПР нецентральных переходов тонкой структуры $M = \pm \frac{5}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2}$ и $M = \pm \frac{3}{2} \leftrightarrow \pm \frac{1}{2}$ (M - проекция спина) в стеклах размываются из-за сильной угловой зависимости их положения и разброса параметров тонкой структуры * и не наблюдаются в экспериментальных спектрах,

* Условия резонанса, вычисленные по теории возмущений, для центрального перехода содержат линейные по D и E члены, а для нецентральных - лишь квадратичные и более высоких порядков.

мы ограничились расчетом центрального перехода $M = \frac{+I}{2} - \frac{+I}{2}$.

Выражение для резонансного поля $H_0 = H_{m,m+i}(g, A, D, E, \vartheta, \varphi)$, полученное нами, приведено в работе [20]. H_0 зависит от четырех параметров спин-гамильтониана: g, A, D, E . Более того, следует принять во внимание возможный разброс этих параметров, характеризующийся средними значениями, g_0, A_0, D_0 и E_0 и соответствующими ширинами $\Delta g, \Delta A, \Delta D$ и ΔE . Вместе с шириной индивидуальной линии ΔH_{pp} это дает девять параметров, подлежащих определению из экспериментальных спектров ЭПР.

В ходе моделирования значение g можно принять равным 2,0. Для иона Mn^{2+} с основным состоянием 6S отклонения g -фактора от чисто спинового значения незначительны [19]. Кроме того, возможное отклонение приведет практически лишь к смещению всего спектра, что легко может быть учтено после подгонки прочих параметров.

Основным вопросом, который следует разрешить до того, как мы приступим к моделированию спектров, является следующий: разброс каких из параметров спин-гамильтониана в стеклах является наиболее существенным. Поскольку этот разброс обусловлен случайными флуктуациями локальных электрических полей и/или механическими напряжениями в сетке стекла, определенную информацию о нем можно получить из литературных данных по влиянию электрических полей и деформаций на спектры ЭПР Mn^{2+} в кристаллах. Было показано, что при одноосном сжатии [21] или при приложении электрических полей [22] происходит заметный сдвиг параметров тонкой структуры, но значения g и A практически не меняются. Отсюда можно сделать разумное предположение о том, что значения g и A гораздо менее чувствительны к изменениям локального окружения Mn^{2+} , чем параметры тонкой структуры. В связи с этим разброс g и A приводит лишь к некоторому уширению всех линий ЭПР [23], и он может быть включен в ΔH_{pp} (ширину линий). Помимо этого, вклад в ΔH_{pp} дают также спин-спиновые взаимодействия и не учтенные в спин-гамильтониане (I) члены. Поскольку параметры D и E могут быть весьма чувст-

вительны к изменениям локального окружения Mn^{2+} , можно ожидать, что в стеклах их разброс весьма значителен. В этом случае разброс параметров D и E не может быть сведен просто к увеличению ΔH_{pp} и его следует учитывать более строго с помощью статистических методов [II]. С этой целью мы задавали плотности вероятности различных значений D и E совместной функцией распределения:

$$P(D, E) = \frac{1}{\pi \Delta D \Delta E (1-r^2)^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{1-r^2} \left[\left(\frac{D-D_0}{\Delta D} \right)^2 - 2r \frac{(D-D_0)(E-E_0)}{\Delta D \Delta E} + \left(\frac{E-E_0}{\Delta E} \right)^2 \right] \right\} \quad (2)$$

При этом распределения параметров D и E представляют собой гауссианы соответственно со средними значениями D_0 и E_0 и дисперсиями $\Delta D^2/2$ и $\Delta E^2/2$. r - коэффициент корреляции, $-1 \leq r \leq 1$. При $r = 0$ D и E некоррелированы и $P(D, E)$ переходит в произведение двух независимых одномерных гауссовых распределений вида

$$P(X) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta X} \exp \left[-\left(\frac{X-X_0}{\Delta X} \right)^2 \right] \quad (3)$$

где X заменяет D или E .

При $r = \pm 1$ мы получаем полную корреляцию между D и E . В этом случае нетрудно видеть, что из формулы (2) следует, что $P(D, E) \neq 0$ только лишь для значений E и D , удовлетворяющих условию:

$$E - E_0 = \pm (D - D_0) \Delta E / \Delta D \quad (4)$$

Тогда для D (или E) снова получаем одномерное распределение (3).

Рассмотрим процедуру синтеза теоретического спектра. Пусть $F(x)$, где $x = [H - H_{т;т;и}(D, E, \varphi)] / \Delta H_{pp}$, функция формы линии ЭПР, выбиравшаяся в виде производной от гауссовой или лоренцовой формы (Значения g и A фиксированы.) Плотность вероятности найти парамагнитный ион со значениями параметров D и E и направлением внешнего магнитного поля относи-

тельно осей координат спин-гамильтониана, задаваемых углами ϑ и φ , есть $P(D) \cdot P(E) \cdot \sin \vartheta$. Тогда, очевидно, вклад в суммарный спектр ЭПР от таких ионов дается произведением $P(D) \cdot P(E) \cdot F(x) \cdot \sin \vartheta$. Далее учтем, что величина этого вклада пропорциональна вероятности перехода при данных значениях параметров D и E и углов ϑ и φ $W_{m,m+i}(D, E, \vartheta, \varphi)$. Значения W рассчитывались по методу, предложенному Биром [23] (подробнее процедура расчета описана в [24]). Итак, спектр ЭПР в стекле задавался следующей формулой:

$$\begin{aligned} \varphi(H) = & \sum_{i=-2}^2 \sum_{m=-5/2}^{5/2} \int_{D_{min}}^{D_{max}} dD \int_{E_{min}}^{E_{max}} dE \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \times \\ & \times \int_0^{2\pi} d\varphi P(D, E) W_{m,m+i}(D, E, \vartheta, \varphi) F(x) . \end{aligned} \quad (5)$$

Пределы интегрирования выбирались равными: $D_{min} = D_0 - 2\Delta D$, $D_{max} = D_0 + 2\Delta D$, $E_{min} = E_0 - 2\Delta E$, $E_{max} = E_0 + 2\Delta E$. Суммирование производилось по шести переходам $i = 0$; десяти $i = \pm 1$ и восьми $i = \pm 2$. Вероятность перехода в (5) представляет собой усредненную по различным направлениям вектора высокочастотного магнитного поля величину. Значения $W_{m,m+i}(D, E, \vartheta, \varphi)$ вычислялись с использованием метода Бира, который дает, как известно, гораздо лучшее приближение по сравнению с обычным подходом теории возмущений. Применение метода Бира для расчета спектров Mn^{2+} в поликристаллах подробно описано в [24].

Рассчитанные спектры сопоставлялись на дисплее с экспериментальными и параметры расчета ($D_0, E_0, \Delta D, \Delta E, A, H_{pp}$) варьировались до получения наилучшего согласия. Количество рассчитанных спектров для каждого экспериментального составляло несколько сотен.

Результаты моделирования спектров ЭПР Mn^{2+}
в стеклах

Нами исследован ЭПР Mn^{2+} в стеклах следующих систем: фосфатных, боратных и силикатных. Состав исследованных стекол приведен в таблице *. Методика регистрации спектров описана ранее [25].

Т а б л и ц а

Состав исследованных стекол и параметры спин-гамильтониана (Mn^{2+I})

Стекло 2)	A , Гс	D_0 , Гс	E_0 , Гс	ΔH_{pp} , Гс
$MgO \cdot P_2O_5$	-93 ± 1	220 ± 20	70 ± 15	6 ± 2
$CaO \cdot P_2O_5$	-93 ± 1	220 ± 20	70 ± 15	6 ± 2
$ZnO \cdot P_2O_5$	-93 ± 1	220 ± 20	70 ± 15	6 ± 2
$K_2O \cdot 4SiO_2$	-87 ± 1	220 ± 20	70 ± 15	7 ± 2
$Li_2O \cdot 4B_2O_3$	$-94,5 \pm 0,5$	220 ± 20	70 ± 10	6 ± 2
$Na_2O \cdot 4B_2O_3$	$-93,0 \pm 0,5$	220 ± 20	70 ± 10	7 ± 2
$K_2O \cdot 4B_2O_3$	$-87,0 \pm 0,5$	240 ± 20	80 ± 10	8 ± 2

1) $g = 2,000 \pm 0,002$, $\Delta D = (80 \pm 20)$ Гс, $\Delta E = (30 \pm 10)$ Гс для всех стекол.

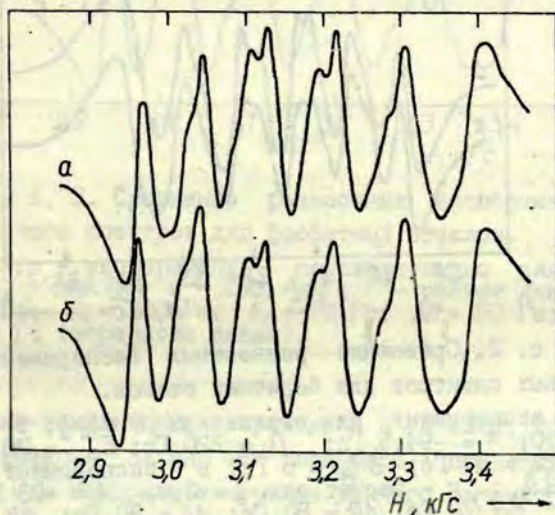
2) Соединение Mn_2O_3 около 0,1 мол.% во всех стеклах.

Для сравнения теоретических спектров с экспериментальными из последних удобно вычесть линию, лежащую под пиками центрального перехода ТС. Эта линия аппроксимировалась суперпозицией шести производных от лоренцевой формы. Параметры секстета (расщепление, амплитуда и ширина линий) подбирались таким образом; чтобы добиться минимального

* Мы благодарны И.В.Миллере, А.В.Жендрику и А.И.Ди-манте за любезное предоставление образцов.

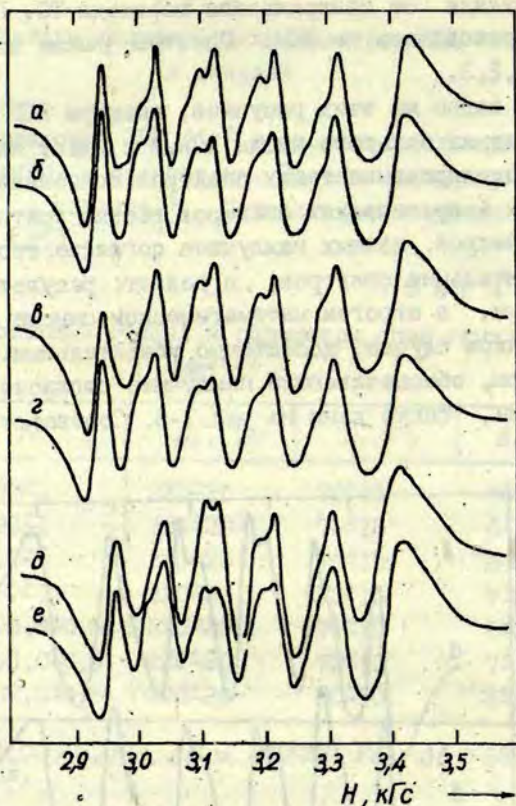
расхождения разностных спектров с теоретическими в области, где нет вклада от центрального перехода ТС. Процедура вычитания проводилась на ЭВМ. Спектры после вычитания даны на рис. 1,2,3.

Как видно из этих рисунков, спектры ЭПР Mn^{2+} в стеклах состоят из большого числа линий и имеют весьма сложную форму. Моделирование таких спектров показывает, что форма получаемых теоретических спектров весьма критична к значениям параметров, дающих наилучшее согласие теоретических и экспериментальных спектров, и делает результат если и не однозначным, в строгом математическом смысле этого слова, то, во всяком случае, достаточно убедительным. Теоретические спектры, обеспечивающие наилучшее согласие с экспериментальными, также даны на рис.1-3. Соответствующие пара-



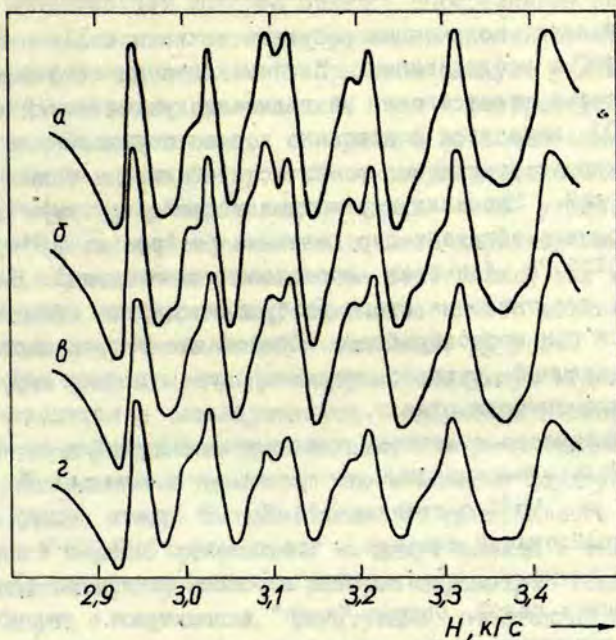
Р и с. 1. Сравнение разностного экспериментального и рассчитанного спектров для стекла $K_2O \cdot 4SiO_2$.

а - эксперимент; б - расчет для $g = 2,0$; $A = -87$ Гс; $D_0 = 220$ Гс; $E_0 = 70$ Гс; $\Delta D = 80$ Гс; $\Delta E = 30$ Гс; $\Delta H_{pp} = 7$ Гс (лоренцова линия).



Р и с. 2. Сравнение разностных экспериментальных и рассчитанных спектров для боратных стекол.

а - эксперимент для стекла $Li_2O \cdot 0.4B_2O_3$; б - расчет для $g = 2,0$; $A = -94,5$ Гс; $D_0 = 220$ Гс; $E_0 = 70$ Гс; $\Delta D = 80$ Гс; $\Delta E = 30$ Гс; $\Delta H_{pp} = 6$ Гс; в - эксперимент для стекла $Na_2O \cdot 0.4B_2O_3$; г - расчет для $g = 2,0$; $A = -93$ Гс; $D_0 = 220$ Гс; $E_0 = 70$ Гс; $\Delta D = 80$ Гс; $\Delta E = 30$ Гс; $\Delta H_{pp} = 7$ Гс; д - эксперимент для стекла $K_2O \cdot 0.4B_2O_3$; е - расчет для $g = 2,0$; $A = -87$ Гс; $D_0 = 240$ Гс; $E_0 = 80$ Гс; $\Delta D = 80$ Гс; $\Delta E = 30$ Гс; $\Delta H_{pp} = 8$ Гс. Форма линий в рассчитанных спектрах лоренцова.



Р и с. 3. Сравнение разностных экспериментальных и рассчитанного спектров для фосфатных стекол.

а, б, в - эксперимент, соответственно для стекло $MgO \cdot P_2O_5$, $CaO \cdot P_2O_5$ и $ZnO \cdot P_2O_5$; г - расчет для $g = 2,0$; $A = -93$ Гс; $D_0 = 220$ Гс; $E_0 = 70$ Гс; $\Delta D = 80$ Гс; $\Delta E = 30$ Гс; $\Delta H_{pp} = 6$ Гс (лоренцова линия).

метры спин-гамильтониана приведены в таблице. Пределы ошибок, в которых заданы эти параметры, представляют собой границы, за которыми изменение данного параметра ухудшает согласие с экспериментом, причем никаким подбором остальных параметров это согласие не может быть улучшено.

Кроме того, для ряда стекол было проверено, что при увеличении содержания Mn_2O_3 значения ΔH_{pp} возрастали прямо пропорционально концентрации марганца. Это указывает на незначительность вклада Δg и ΔA в ширину линии. Оценки этих параметров сверху (по методу, описанному в [26]) дают для стекол $\Delta g < 0,003$, $\Delta A < 1$ Гс.

Обсуждение результатов

Анализ полученных результатов показывает следующее. Ионы Mn^{2+} в исследованных системах стекол (точнее, те из них, которые ответственны за появление узких линий в районе $g = 2,0$) находятся в довольно хорошо определенном окружении, характеризующемся ромбической (или еще более низкой) симметрией. Значения параметров тонкой структуры для этих ионов, однако, обладают определенным разбросом: $\Delta D = 80 \pm 20$ Гс, $\Delta E = 30 \pm 10$ Гс (во всех исследованных стеклах). Было проверено, что значения этого разброса в данном стекле не изменяются при термообработке. Представляется, следовательно, что указанный разброс характеризует степень структурной неупорядоченности стекла.

Интересно отметить, что полученный результат является несколько неожиданным по сравнению с имеющимися в литературе о Mn^{2+} в стеклах [14-17]. В самом деле, авторы этих исследований считали, что спектры ЭПР Mn^{2+} в стеклах обязаны единому, чрезвычайно широкому распределению кристаллических полей. Острые "пики" в спектрах в таком случае могут возникать лишь из-за так называемых сингулярностей выражения для резонансного поля, стационарных относительно вариаций параметров спин-гамильтониана.

Однако тщательное моделирование формы спектров Mn^{2+} на ЭВМ исключает возможность такой интерпретации. В самом деле, нетрудно показать, что сингулярность спектра в области $g \approx 2,0$ должна соответствовать точке $D_0 = E_0 = 0$. Следовательно, если бы рассматриваемая интерпретация соответствовала действительности, то вместо приведенных в таблице значений D_0 и E_0 наилучшее согласие расчетных спектров с экспериментом достигалось бы при $D_0 = E_0 = 0$, что в действительности не имеет места.

Сравнительно небольшие значения разброса параметров D и E указывают на то, что ближний порядок в окружении иона Mn^{2+} сравнительно хорошо сохраняется. Таким образом, можно заключить, что центр Mn^{2+} с $g = 2,0$ представляет собой определенный тип центра в стеклах.

Представляет интерес связать определенные нами значения ΔD и ΔE в стеклах с разбросом положений атомов в ближайшем окружении иона Mn^{2+} . При этом следует учитывать как разброс межатомных расстояний, так и разброс углов между связями. На наш взгляд, совершенно необоснованными являются попытки ряда авторов свести неупорядоченность структуры стекла к распределению одних лишь углов [27,28]. Действительно, для ковалентных связей характерными являются как определенные межатомные расстояния, так и фиксированные углы между связями; изменение одного должно с неизбежностью повлечь за собой и изменение другого.

Для простоты мы рассмотрим следующую модель. Пусть Mn^{2+} находится в октаэдрическом окружении кислородных лигандов (с небольшим тетрагональным или ромбическим искажением). Тогда легко показать, что возможные флуктуации значений углов между направлениями от центрального атома на лиганды в первом приближении не дадут вклада в значения D и E . Тогда ответственными за разброс параметров тонкой структуры будут, в основном, флуктуации расстояний $Mn-O$. Для связи этих флуктуаций с ΔD и ΔE необходимо воспользоваться какой-либо теоретической моделью.

В настоящее время развиты две такие модели - модель точечных мультиполей [29] и суперпозиционная модель [30].

Воспользуясь суперпозиционной моделью для независимых флуктуаций шести расстояний $Mn-O$ (ΔR), нетрудно получить следующую формулу:

$$\Delta D(\Gamma_c) \approx \sqrt{3} t_2 |\bar{b}_2(R_0)| \cdot \Delta R / R, \quad (6)$$

где
$$\bar{b}_2(R) = \bar{b}_2(R_0) (R_0/R)^2 \quad (7)$$

является параметром модели. Поскольку R_0 - среднее расстояние $Mn-O$ в стекле неизвестно, выберем для оценки $R_0 = 2,24 \text{ \AA}$ (расстояние $Mn-O$ в MnO). Поскольку $R = 2,24$ есть среднее между расстояниями металл - кислород в MgO ($2,1 \text{ \AA}$) и CaO ($2,4 \text{ \AA}$), возьмем $|\bar{b}_2(R_0)| \approx 0,09 \text{ см}^{-1}$ - среднее между значениями, получаемыми при подстановке в (6) значений $\bar{b}_2(R_0)$

из [30] для MnO ($-0,158 \text{ см}^{-1}$) и CaO ($-0,050 \text{ см}^{-1}$). Выбирая $t_2 = 7$ [30], получим $\overline{\Delta R}/R_0 \approx 0,7\%$.

Модель точечных мультиполей позволяет вывести следующие формулы

$$\Delta D(\text{Гс}) \approx \frac{2,5 \cdot 10^5}{R_0^5} \frac{\overline{\Delta R}}{R_0}; \quad \Delta E(\text{Гс}) \approx \frac{1,4 \cdot 10^5}{R_0^5} \frac{\overline{\Delta R}}{R_0}, \quad (8)$$

где R_0 измерено в ангстремах. Отсюда получим для $R_0 = 2,24 \text{ \AA}$ $\overline{\Delta R}/R_0 \approx 1,5\%$. Итак, разброс межатомных расстояний в ближайшем окружении Mn^{2+} в стекле порядка 1%. Нетрудно убедиться, что данная оценка мало чувствительна к координации иона Mn^{2+} .

Заметим, что обе модели предсказывают очень сильную зависимость вклада в D и E от расстояния до лигандов (R_0^{-5} в модели точечных зарядов, R_0^{-7} - в суперпозиционной модели). Это оправдывает пренебрежение вкладом всех окружающих атомов, кроме ближайших соседей.

В ы в о д ы

1. Неупорядоченность структуры приводит к распределению параметров спин-гамильтониана парамагнитных центров в стеклах. В случае Mn^{2+} имеет место главным образом распределение параметров тонкой структуры D и E . Моделирование спектров ЭПР Mn^{2+} в стеклах с учетом этого обстоятельства позволяет получить хорошее согласие с экспериментом и, следовательно, определить значения параметров спин-гамильтониана (в том числе параметры, характеризующие разброс D и E) с весьма высокой точностью.

2. Спектр ЭПР Mn^{2+} с эффективным g -фактором 2,0 в стеклах принадлежит определенному типу центров со сравнительно хорошо выраженной структурой ближайшего окружения (разброс расстояний $Mn-O$ порядка 1%). Это опровергает существующую точку зрения (Гриском, Тейлор и Брей), согласно

которой в стеклах существует единое широкое распределение искажений ближнего порядка, а различные типы центров Mn^{2+} представляют якобы лишь сингулярность этого распределения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wright A.C., Leadbetter A.J. Diffraction Studies of Glass Structure. - Phys.Chem.Glasses, 1976, vol.17, p.122-145.
2. Porai-Koshits E.A. The Structure of Glass. - J. Non-Cryst.Solids, 1977, vol.25, p.87-118.
3. Konnert J.H., Karle J. The Computation of Radial Distribution Functions for Glassy Materials. - Acta crystallogr., 1973, vol.29A, p.702-710.
4. Sayers D.E., Stern E.A., Lytle F.W. New Method to Measure Structural Disorder: Application to GeO_2 Glass. - Phys.Rev.Lett., 1975, vol.35, p.584-587.
5. Hayes T.M. EXAFS Studies of Disordered Solids. - J.Non-Cryst.Solids, 1978, vol.31, p.57-79.
6. Мейльман М.Л., Самойлович М.И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М., 1977. 272 с.
7. Лебедев Я.С. Расчет спектров электронного парамагнитного резонанса на электронной вычислительной машине. II. Асимметричные линии. - Ж.структур.химии, 1963, т.4, с.22-27.
8. Альтшулер Т.С. О форме линий ЭПР редкоземельных ионов в неупорядоченных системах. - Ж.эксперим.и теор.физ., 1968, т.55, с.1821-1826.
9. Griscom D.L. E.S.R. Studies of Radiation Damage and Structure in Oxide Glasses Not Containing Transition Group Ions: A Contemporary Overview with Illustrations from the Alkali Borate System. - J.Non-Cryst.Solids, 1973/74, vol.13, p.251-285.
10. Griscom D.L. Defects in Amorphous Insulators. - J.Non-Cryst.Solids, 1978, vol.31, p.241-266.
11. Peterson G.E., Kurkjian C.R., Carnevale A. Random Structure Models and Spin Resonance in Glass. - Phys.Chem. Glasses, 1974, vol.15, p.52-58; 1976, vol.17, p.88-93.

12. Carnevale A., Peterson G.E., Kurkjian C.R. Some Examples of H to g Transformations as Applied to Fe^{3+} EPR in Glass. - J.Non-Cryst.Solids, 1976, vol.22, p.269-275.

13. Peterson G.E. Magnetic Resonance and Glass Structure. - Amorphous Magnetics. Proc. 2nd Intern.Symp., Troy, 1976, p.535-548.

14. Taylor P.C., Bray P.J. Electron Spin Resonance of Mn^{2+} in Strontium Borate Compounds and Glasses. - J. Phys.Chem.Solids, 1972, vol.33, p.43-58.

15. Taylor P.C., Baugher J.F., Kriz H.M. Magnetic Resonance Spectra in Polycrystalline Solids. - Chem.Rev., 1975, vol.75, p.203-240.

16. Griscom D.L., Griscom R.E. Paramagnetic Resonance of Mn^{2+} in Glasses and Compounds of the Lithium Borate System. - J.Chem.Phys., 1967, vol.47, p.2711-2722.

17. Taylor P.C., Bray P.J. Structural Properties of Glasses Inferred from Computer Simulations of Magnetic Resonance Spectra. - J.Amer.Ceram.Soc., 1972, vol.51, p.234-239.

18. Burlamacchi L., Romanelli M. Electron Spin Resonance of Manganous Ion in Methanol Glass. - Chem.Phys.Lett., 1973, vol.23, p.497-499.

19. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. ЭПР-соединений элементов промежуточных групп. М., 1972. 672 с.

20. Клява Я.Г., Пуранс Ю.Я. Исследование неупорядоченности фосфатных стекол по данным ЭПР. - Физ. и хим. стекла, 1979, т.5. с.653-670.

21. Feher E.R. Effect of Uniaxial Stresses on the Paramagnetic Spectra of Mn^{2+} and Fe^{3+} in MgO . - Phys.Rev., 1964, vol.136A, p.A145-A157.

22. Krebs J.J. Effect of Applied Electric Fields on the Ground State of $3d^3$, $3d^5$ and $3d^8$ Ions in $\alpha-Al_2O_3$. - Phys.Rev., 1966, vol.155, p.246-258.

23. Бир Г.Л. Интенсивность разрешенных и запрещенных линий электронного парамагнитного резонанса. - Физ.твердого тела, 1963, т.5, № 8, с.2236-2247.

24. Kliava J.G., Purans J.J. Analysis of Mn^{2+} EPR Spectra in Polycrystals Using Bir's Method to Account for the Transition Probability. - Phys.status solidi, a, 1978, vol.49, p.K43-K47.

25. Пуранс Ю.Я., Берун Г.Г., Кузьмин К.Я., Аманис И.К. Автоматизация спектрометров РЭ-1301 и SPECORD-72IR. - В кн.: Кибернетизация научного эксперимента. Рига, 1978, с.71-80.

26. Rockenbauer A., Simon P. Linewidth Variations of ESR Spectra in Solid State. - J.Magn.Res., 1975, vol.18, p.320-327.

27. Bell R.J., Dean P. The Structure of Vitreous Silica: Validity of the Random Network Theory. - Philos.Mag., 1972, vol.25, p.1381-1398.

28. Taylor P.C., Friebele E.J. On the Nature of Unique Boron Sites in Borate Glasses. - J.Non-Cryst.Solids, 1974, vol.16, p.375-386.

29. Sharma R.R., Das T.P., Orbach R. Zero-field Splitting of S-State Ions. I. Point-Multipole Model. - Phys.Rev., 1966, vol.149, p.257-269.

30. Newman D.J., Siegel E. Superposition Model Analysis of Fe^{3+} and Mn^{2+} Spin-Hamiltonian Parameters. - J.Phys. C.: Solid State Phys., 1976, vol.9, p.4285-4292.

Статья поступила 27 апреля 1979 года.

ПРОСТЕЙШИЕ СОБСТВЕННЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ
В СТЕКЛООБРАЗНОМ КРЕМНЕЗЕМЕА.Р.Силинь, Л.Н.Скуя
НИИ физики твердого тела им.Петра Стучки

Рассмотрена возможность стабилизации простейших собственных радиационных дефектов в стеклообразном кремнеземе - трехкоординированного атома кремния и немостикового атома кислорода. Приведены спектроскопические характеристики этих дефектов. Проведено сравнение участия трехкоординированных атомов кремния и немостиковых атомов кислорода в электронно-дырочных процессах. Приведены данные, указывающие на возможность существования диамагнитных заряженных атомов немостикового кислорода в необлученном стекле.

В в е д е н и е

Стеклообразный кремнезем является одним из простейших по составу и наиболее подробно изученных оптических стекол. Химическая, термическая и радиационная стойкость, а также широкая область оптической прозрачности открывают путь для широкого практического применения этого материала в оптической промышленности.

В последнее время достигнуты значительные успехи в технологии изготовления чистого кремнезема, в котором общая концентрация металлических примесей не превышает 10^{-4} мас. % [1]. В таком материале существенные изменения оптического пропускания в спектральной области прозрачности могут быть вызваны главным образом только собственными дефектами.

В настоящей работе рассмотрены характеристики основных наблюдаемых собственных дефектов стеклообразного кремнезема и способы их генерации.

Определяющая роль дефектов типа "оборванных связей" в стеклообразном кремнеземе

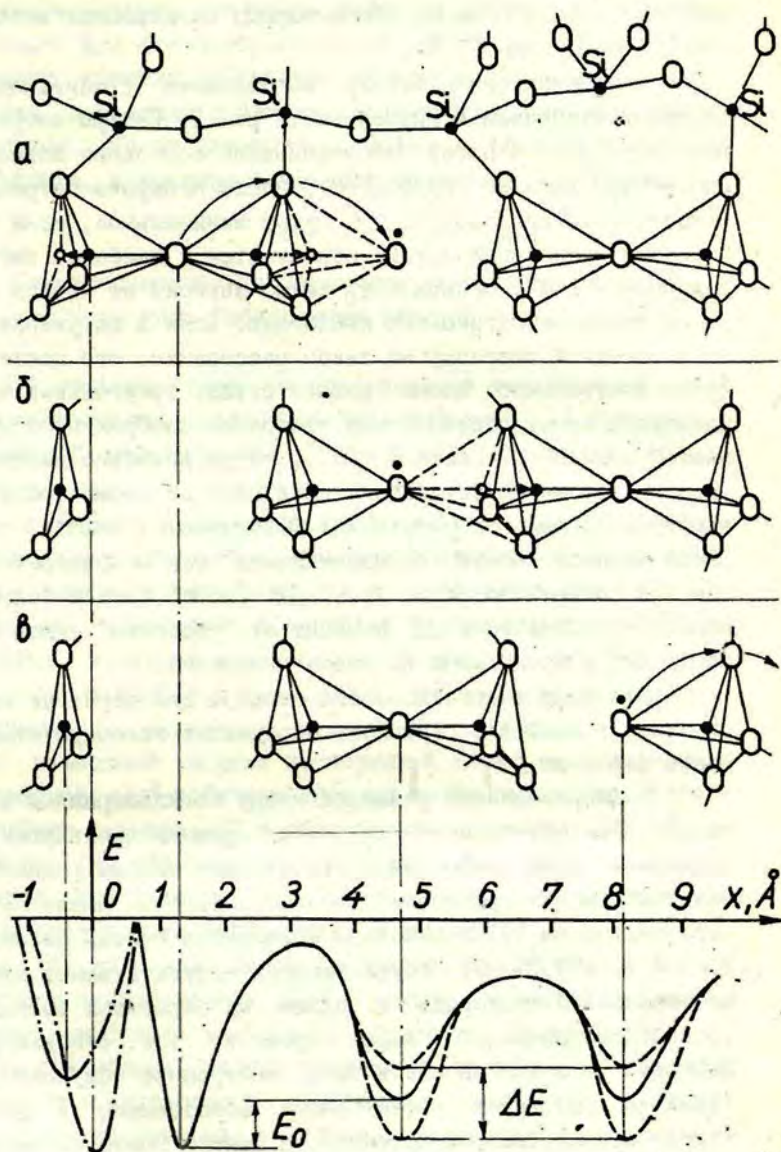
Стеклообразный кремнезем построен из связанных между собой вершинами кремнекислородных тетраэдров, в расположении которых отсутствует дальний порядок. Химическая связь между атомами в кремнеземе частично ковалентная, частично ионная (заряд на кислороде порядка $-e$ [2]). По данным работы [3], энергия, необходимая для смещения атомов с их мест в сетке составляет для кремния 33 эВ, а для кислорода - 16,5 эВ. Таким образом, для образования собственных дефектов в стекле ударным механизмом необходимы быстрые электроны с энергией больше 200 кэВ или тяжелые частицы (нейтроны, протоны и т.д.). Известно, что энергия разрыва одной связи Si-O порядка 8,25 эВ. Такая величина меньше энергии элементарных возбуждений, и поэтому возможен ионизационный механизм образования "оборванных связей". Для образования "оборванных связей" необходима достаточно продолжительная локализация (более периода атомных колебаний, т.е. 10^{-12} с) элементарного возбуждения на одну связь Si-O. Это экспериментально наблюдается при автолокализации экситона [4], способствующего появлению короткоживущих E'-центров - трехкоординированных атомов кремния [5]. После распада автолокализованного экситона связь Si-O восстанавливается. Такой процесс происходит как в кристаллическом, так и в стеклообразном кремнеземе. Отличия возникают при рассмотрении возможностей стабилизации "оборванных связей". Для стабилизации необходима перестройка окружающих атомов, создающая новое метастабильное их расположение, представляющее собой дефект. В α -кварце из-за требования регулярного расположения атомов не существует метастабильного расположения атомов, стабилизирующего разорванную связь Si-O. Здесь возможно только образование дефектов типа дефектов Френкеля, т.е. вакансий атомов с комплементарными междоузельными атомами. Энергия смещения атома кремния (4 связи) вдвое больше, чем кислорода (2 связи) [3]. Вакансию атома кислорода можно рассматривать как два трехкоординированных атома кремния [6].

В стеклообразном кремнеземе может существовать метастабильное состояние атомов, окружающих разорванную связь $Si-O$, переход в которое ведет к достаточному удалению атома трехкоординированного кремния от атома немостикового кислорода, т.е. к созданию стабильных дефектов типа "оборванных связей". На рис. I изображена схема процесса перестройки окружения разорванной связи $Si-O$ путем поворота тетраэдра с короткоживущим атомом немостикового кислорода на $\approx 70^\circ$ вокруг двух неподвижных атомов кислорода, приводящей к ситуации, изображенной прерывистой линией в части а рис. I. В процессе поворота происходит "переключение" связей, в результате чего короткоживущий атом немостикового кислорода занимает место соседнего атома кислорода и тот становится немостиковым атомом кислорода, но уже удаленным от трехкоординированного атома кремния на расстояние порядка 5 \AA .

Процесс образования стабильной пары атомов немостикового кислорода, дающего красную люминесценцию [8], и трехкоординированного кремния можно разбить на две стадии: 1) образование короткоживущей пары трехкоординированного кремния и немостикового кислорода путем разрыва связи $Si-O$ 2) стабилизация пары дефектов за счет их пространственного разделения в результате описанного поворота тетраэдра с немостиковым кислородом. Для поворота требуется преодолеть энергетический барьер, который, вероятно, меньше энергии одной связи $Si-O$, так как в момент переключения связей $Si-O$ атом кремния одновременно взаимодействует с обоими атомами кислорода.

Таким образом, энергия, необходимая для создания одной стабильной пары трехкоординированный кремний - немостиковый кислород меньше энергии разрыва двух связей $Si-O$, т.е. минимальной энергии для образования вакансии кислорода в стеклообразном кремнеземе (16 эВ).

Поскольку генерация электронных возбуждений рентгеновским облучением не приводит к образованию стабильных пар указанных дефектов в непрерывной сетке стекла [7],



Р и с. I. Схема стабилизации простейших собственных дефектов в стеклообразном кремнеземе.

следует полагать, что энергия создания этой пары больше энергии термализованных элементарных электронных возбуждений (до 12 эВ [8]).

Энергетический барьер образования стабильной пары дефектов изображен в нижней части рис. I. Потери энергии E_0 при переходе в новое метастабильное состояние зависят от изменения величин углов $Si-O-Si$ после поворота тетраэдра с немостиковым кислородом. E_0 будет минимальное, если после поворота указанные углы приблизятся к наиболее выгодной величине - 144° . Величина E_0 также зависит от нового окружения атома немостикового кислорода. Если в окружении имеется соседний тетраэдр на таком расстоянии, что после диффузии центрального атома кремния сквозь треугольник атомов кислорода может образоваться состояние, изображенное прерывистой линией в части б рис. I, тогда возможно дальнейшее удаление атома немостикового кислорода от атома трехкоординированного кремния (ситуация, изображенная в части в рис. I). Такой процесс может осуществляться как с приобретением, так и с потерей энергии, т.е. ΔE может быть и больше, и меньше нуля. Значение ΔE зависит от "удобства" углов $Si-O-Si$ после диффузии кремния на новое положение.

Величина энергетического барьера для перехода атомов обратно в исходное состояние определяет конечную стабильность дефектов.

Вышеприведенные различия между стеклообразным и кристаллическим состояниями двуокиси кремния проявляются при облучении этих материалов различными видами радиации. В стеклообразном кремнеземе особой чистоты после нейтронного облучения [9] в основном образуются полосы поглощения при 4,75 и 3,75 эВ, обусловленные соответственно атомами немостикового кислорода и одним из зарядовых состояний трехкоординированного атома кремния, т.е. стабилизацией дефектов разорванной связи $Si-O$. Нейтронное облучение кристалла способствует эффективному образованию E' -центров (трехкоординированный кремний), а центры немостиковых атомов кислорода образуются неэффективно и, вероятно, только

в аморфизированных областях кристалла [7]. Таким образом, атомы нестикового кислорода являются дефектами, характерными только для стеклообразного состояния SiO_2 . Трехкоординированный кремний (E' -центр) характерен как для стекла, так и для кристалла с близкими спектроскопическими характеристиками. Такая ситуация, очевидно, связана с моделью этого центра, к рассмотрению которой сейчас приступим.

Спектроскопические характеристики собственных дефектов типа "оборванных связей" и их модели

Как указано выше, при стабилизации разорванной связи $Si-O$ образуются два типа простейших дефектов: 1) трехкоординированный атом кремния (E' -центр в определенном зарядовом состоянии) и 2) нестиковый атом кислорода.

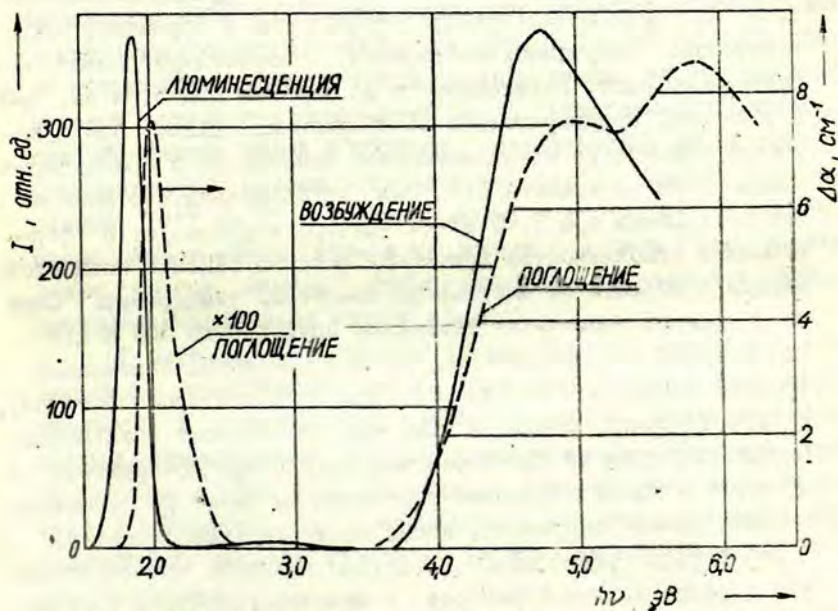
1. E' -центр является наиболее изученным собственным дефектом как в стеклообразном, так и кристаллическом кремнеземе, дающим характерную полосу поглощения при 5,75 эВ, возбуждение в которой не приводит к внутрицентральной люминесценции, и сигнал электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с $g_{||} = 2,0018$, $g_{\perp} = 2,0004$, указывающий на аксиальную симметрию окружения неспаренного электрона [11]. По широко известной модели неспаренный электрон локализован на гибридной sp^3 -орбитали кремния и это должно привести к расщеплению сигнала ЭПР в обогащенных изотопом Si^{29} (ядерный спин 1/2) образцах. Экспериментально расщепление наблюдается только тогда, когда перед облучением обогащенные образцы проходят термообработку в атмосфере водорода [12]. Авторы [13] получили такое же расщепление сигнала ЭПР от E' -центра в необогащенных Si^{29} образцах, подвергнутых перед γ -облучением только водородной обработке. Поэтому в работе [13] предложена другая модель E' -центра - неспаренный электрон делокализован на p -орбиталях трех атомов кислорода, окружающих кремний; p -орбитали расположены перпендику-

лярно к плоскости атомов кислорода и не перекрываются с ядром центрального трехкоординированного атома кремния. Этим и объясняется отсутствие расщепления сигнала ЭПР от E' -центров, наведенных γ -облучением, в обогащенных Si^{29} образцах стеклообразного кремнезема [13]. Модель авторов [13] более успешно объясняет и сходство спектроскопических характеристик E' -центров в кристаллической и стеклообразной модификациях двуокиси кремния. В первой части этой работы указано, что E' -центры в стекле представляют собой отдельные атомы трехкоординированного кремния, а в кристалле - вакансии атомов кислорода, т.е. два атома трехкоординированного кремния, расположенных на небольшом расстоянии (не больше 5 Å). Расположение неспаренного электрона на вытянутой гибридной sp^3 -орбитали должно существенно чувствовать ближайшее окружение, которое сильно отличается в кристалле и стекле. При делокализации же неспаренного электрона на p -орбиталях окружающих атомов кислорода, которые не участвуют в образовании химических связей, он будет слабо чувствовать различия в ближайшем окружении.

2. Комплексное изучение другого типа дефектов - центров немостиковых атомов кислорода проведено авторами работ [7,9] и установлено, что такие дефекты дают полосу оптического поглощения при 4,75 эВ и полосу фотолуминесценции при 1,85 эВ, а также сигнал ЭПР с $g_1 = 2,015$, $g_2 = 2,005$, $g_3 = 2,0012$. В работе [14] из анализа величины времени жизни возбужденного состояния (10 мкс при 300 К) и небольшой отрицательной поляризации (-1,5%) излучения в полосе красной люминесценции при 1,85 эВ центров атомов немостикового кислорода сделан вывод, что после поглощения кванта энергии при 4,75 эВ происходит передача энергии люминесцентному диполю, который определенным образом ориентирован по отношению к поглощающему диполю. Красная люминесценция замечена также в оптических волокнах, вытянутых из безгидроксильного синтетического стеклообразного кремнезема; интенсивность люминесценции коррелирует с величиной оптического поглощения в слабой полосе при 2,0 эВ [15].

Автор [15] связывает наблюдаемые поглощение и люминесценцию с дефектами, возникающими при разрыве связей $Si-O$ в процессе вытягивания стекловолокна.

Недавно нами более детально изучена полоса при 2,0 эВ, наводимая нейтронным облучением стеклообразного кремнезема. Найдено, что ее интенсивность составляет примерно 1% от интенсивности полосы поглощения при 4,75 эВ. Поскольку возбуждение в полосе при 2,0 эВ тоже приводит к люминесценции при 1,85 эВ, мы полагаем, что полоса поглощения при 2,0 эВ также обусловлена дефектами атомов немостикового кислорода. Малая интенсивность поглощения указывает на запрещенный характер перехода. Можно полагать, что переход, вызывающий поглощение при 2,0 эВ и люминесценцию при 1,85 эВ, происходит между расщепленными энергетическими уровнями несвязывающих p -орбиталей атома немостикового кислорода. Этим



Р и с. 2. Оптические характеристики атомов немостикового кислорода в стеклообразном кремнеземе.

объясняется также исключительно малый стоксовый сдвиг ($\Delta E = 0,15$ эВ) при возбуждении красной люминесценции в полосе поглощения при 2,0 эВ. Поглощение центров немостикового кислорода при 4,75 эВ, вероятно, связано с переносом заряда между несвязывающими p -орбиталями кислорода и молекулярной орбиталью связи немостикового кислорода с кремнием. Оптические характеристики атома немостикового кислорода приведены на рис.2.

Зарядовое состояние собственных дефектов и их участие в электронных процессах

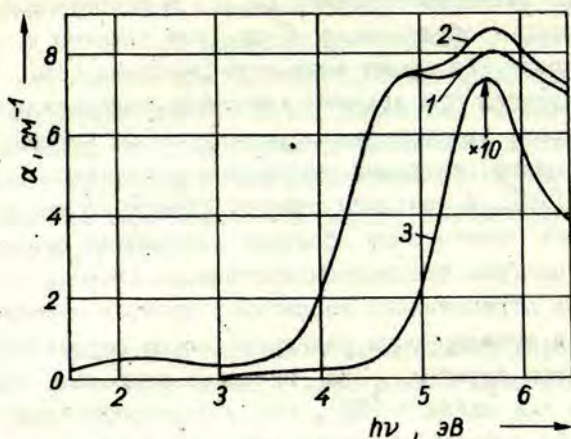
Уже в 60-х годах было найдено [16], что полоса поглощения центров при 5,75 эВ может быть обесцвечена светом с энергией квантов 5-6 эВ. Последующая генерация рентгеновским облучением электронно-дырочных пар в образцах, предварительно облученных нейтронами, способствует более эффективному росту интенсивности поглощения при 5,75 эВ, чем в образцах, предварительно не облученных. Далее, при изучении температурных зависимостей накопления и релаксации наведенного поглощения [17] было установлено, что изменение поглощения при 5,75 эВ (E' -центр) коррелирует с термической стабильностью примесных центров захвата носителей заряда в области от азотных до комнатных температур. Сами же E' -центры термически стабильны примерно до 500 К [10]. Эти результаты указывают на то, что трехкоординированный кремний только в определенном зарядовом состоянии выступает как E' -центр. Вопрос о том, что захватывает трехкоординированный кремний (электрон или дырку) при превращении в E' -центр и какое зарядовое состояние он имеет по отношению к нейтральному окружению, носит дискуссионный характер.

В ряде работ [5,10,11,12,16] принято, что по аналогии с образованием F -центров в щелочно-галогидных кристаллах E' -центр в SiO_2 образуется при захвате электрона, но непосредственных доказательств этого нет. Напротив,

имеется ряд экспериментальных [9,18] и теоретических [6] работ, в которых образование E' -центров связано с захватом дырки. В последнее время выдвинута гипотеза [19], что E' -центр образуется при захвате электрона положительно заряженным центром трехкоординированного атома кремния. Таким образом E' -центр нейтрален относительно окружения. По мнению автора [19], в исходном стеклообразном кремнеземе всегда существует достаточно большое количество положительно заряженных центров трехкоординированного кремния и компенсирующих их отрицательно заряженных центров нестикового кислорода, а ионизирующая радиация только перезаряжает их, образуя центры окраски. Эта гипотеза встречает ряд трудностей, так как найдено [20], что в стеклообразном кремнеземе особой чистоты ионизирующей радиацией можно навести большое количество E' -центров (коэффициент поглощения при 5,75 эВ порядка 300 см^{-1} , что соответствует концентрации не менее чем 10^{19} см^{-3}) без появления заметной концентрации центров нестикового кислорода. Существование одних только заряженных центров трехкоординированных атомов кремния в таком количестве невозможно из-за существенного превышения пробивных полей в образце, определенных его емкостью (концентрация некомпенсированного заряда может быть не больше 10^{12} см^{-3}). Таким образом, в необлученном стекле, кроме нестиковых атомов кислорода, должны существовать также другие центры, обеспечивающие компенсацию заряда трехкоординированных атомов кремния.

В нейтронно-облученном стеклообразном кремнеземе концентрация нестиковых атомов кислорода относительно слабо меняется в электронно-дырочных процессах: обесцвечивание светом ртутной лампы [7] или дополнительное облучение рентгеновскими лучами (рис.3) заметно изменяет лишь концентрацию E' -центров. Это указывает на относительно малую эффективность захвата носителей заряда на нестиковых атомах кислорода.

В работе [21] ранее было замечено образование наведенной полосы поглощения с максимумом при 4,8 эВ в стеклообразном кремнеземе особой чистоты при облучении вакуумно-



Р и с. 3. Спектр поглощения стеклообразного SiO_2 , облученного 10^{18} нейтр./см² до (1) и после (2) дополнительного облучения 50 кВ рентгеновскими лучами дозой 10^6 рентген и спектр разности (3).

ультрафиолетовым излучением. Сравнение с данными [7] показывает, что расположение максимума и полуширина этой полосы соответствует полосе поглощения нестиковых атомов кислорода. Это соответствие далее подтверждается наблюдениями образования красного свечения в окнах разрядных труб лазеров [15], которые во время работы также подвергаются воздействию вакуумно-ультрафиолетового излучения. Эти данные указывают на существование в необлученном стекле нестиковых атомов кислорода в другом зарядовом состоянии. Наиболее вероятно, что такими центрами являются отрицательно заряженные нестиковые атомы кислорода с полностью заполненными $2p$ -орбиталями. Рассмотренный выше парамагнитный центр нестикового атома кислорода в таком случае образуется при прямом возбуждении электронного центра вакуумно-ультрафиолетовым фотоном в зону проводимости или при захвате дырки. Относительно малую эффективность захвата дырки можно объяснить малой подвижностью дырок в валентной зоне из-за их автолокализации [22] и захвата на локализованные состояния стекла.

В ы в о д ы

1. В чистом стеклообразном кремнеземе изменение оптических параметров при радиационных воздействиях определяется в основном дефектами типа "оборванных связей", — трехкоординированными атомами кремния и атомами немостикового кислорода.

2. Поглощение при 5,75 эВ и сигнал ЭПР с $g_{II} = 2,0018$ и $g_I = 2,0004$ обусловлены дефектами трехкоординированных атомов кремния (E' -центры), а поглощение при 4,75 и 2,0 эВ, люминесценция при 1,85 эВ и сигнал ЭПР с $g_1 = 2,015$; $g_2 = 2,005$; $g_3 = 2,0012$ характерны для атомов немостикового кислорода.

3. В сетке стекла энергия, необходимая для образования стабильной пары дефектов (немостиковый кислород — трехкоординированный кремний), больше энергии электронных возбуждений (12 эВ), но меньше энергии образования вакансии кислорода (16,5 эВ).

4. Дефекты трехкоординированных атомов кремния в электронно-дырочных процессах более эффективно, чем дефекты атомов немостикового кислорода, меняют свое зарядовое состояние.

5. В необлученном стеклообразном кремнеземе особой чистоты возможно существование отрицательно заряженных диамагнитных центров немостикового кислорода.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Gossink R.G. The Preparation of Ultrapure Glasses for Optical Wave-Guides. — Survey Papers of the XIth International Congress on Glass. Prague, 1977, vol.2, p.112-157.

2. Hübner K. Chemical Bond and Related Properties of SiO_2 . I Character of Chemical Bond. — Phys.status solidi, a, 1977, vol.40, p.133-140.

3. Lungu S. Point Defects in Neutron-Damaged Silica Glass. - *Phys.status solidi*, 1967, vol.23, p.147-156.
4. Трухин А.Н., Плаудис А.Э. Процессы возбуждения собственной люминесценции SiO_2 . - Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов, 1978, ч.2, с.327-338.
5. Sigel G.H., Jr. Ultraviolet Spectra of Silicate Glasses: A Review of Some Experimental Evidence. - *J.Non-Cryst.Solids*, 1973/74, vol.13, p.372-398.
6. Feigl F.J., Fowler W.B., Yip K.L. Oxygen Vacancy Model for the E' Center in SiO_2 . - *Solid State Commun.*, 1974, vol.14, p.225-229.
7. Силинь А.Р., Шендрик А.В., Скуя Л.Н. Радиационные собственные дефекты в стеклообразном кремнеземе. Немостиковый кислород. - *Физ.и хим.стекла*, 1978, т.4, № 4, с.405-410.
8. Trukhin A.N. Investigation of the Photoelectric and Photoluminescent Properties of Crystalline Quartz and Vitreous Silica in the Fundamental Absorption Region. - *Phys.status solidi*, b, 1978, vol.86, p.67-75.
9. Shendrik A., Silin A., Skuja L, Trukhin A., Zakis J. Intrinsic Defects in Fused Silica. - *Proc.of XIth International Congress on Glass. Prague*, 1977, vol.1, p.13-19.
10. Griscom D.L., Sigel G.H., Jr., Friebele E.J. Defect Centers in Pure Fused Silica. - *Proc.of XIth International Congress on Glass. Prague*, 1977, vol.1, p.3-11.
11. Silsbee R.H. Electron Spin Resonance in Neutron Irradiated Quartz. - *J.Appl.Phys.*, 1961, vol.32, p.1459-1470.
12. Griscom D.L., Friebele E.J., Sigel G.H., Jr. Observation and Analysis of the Primary Si^{29} Hyperfine Structure of the E' Center in Non-Crystalline SiO_2 . - *Solid State Commun.*, 1974, vol.15, p.479-483.
13. Shendrik A.V., Yudin D.M. A New Concept of the Model for the Paramagnetic E' Center in the SiO_{2-x} -System. - *Phys.status solidi*, b, 1978, vol.85, p.343-349.
14. Skuja L.N., Silin A.R., Mareš J. Decay Time and Polarization Properties of Luminescence Centers in Vitreous Silica. - *Phys.status solidi*, 1978, vol.50, p.K149-K152.
15. Kaiser P. Drawing-Induced Coloration in Vitreous Silica Fibers. - *J.Opt.Soc.Amer.*, 1974, vol.64, N 4, p.475-481.

16. Kubo K. Radiation Induced Optical Absorption in Crystalline Quartz and Fused Silica. - J.Phys.Soc.Japan, 1961, vol.16, N.1, p.108-113.
17. Закис Ю.Р., Ланда Л.М., Силинь А.Р., Трухин А.Н. Исследования процессов миграции энергии в кварце. - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1971, т.35, № 7, с.1498-1500.
18. Marquardt A., Sigel G.H. Radiation Induced Defect Centers in Thermally Grown Oxide Films. - IEEE Trans.Nucl. Sci., 1975, vol.22, N 6, p.2234-2239.
19. Greaves G.N. Colour Centres in Vitreous Silica. - Philos.Mag.,B, 1978, vol.37, N 4, p.447-466.
20. Compton W.D., Arnold G.W. Radiation Effects in Fused Silica and Al_2O_3 . - Discuss.Faraday Soc., 1961, N 31, p.130-139.
21. Lange S.R., Turner W.H. Rapid Transmission Loss in Vacuum-Ultraviolet Irradiated Suprasil W. - Appl.Opt., 1973, vol.12, N 8, p.1733.
22. Mott N.F., Stoneham A.M. The Lifetime of Electrons, Holes and Excitons Before Self-Trapping. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1977, vol.10, p.3391-3398.

Статья поступила 4 мая 1979 года.

СВОЙСТВА ЦЕНТРОВ НЕМОСТИКОВОГО АТОМА КИСЛОРОДА
В СТЕКЛООБРАЗНОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

Л. Н. Скуя

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Показана связь полос наведенного поглощения при 2,0 и 4,75 эВ и люминесценции при 1,85 эВ с центром немостикового атома кислорода в сетке стеклообразного кремнезема. Изучена поляризация и кинетика люминесценции при возбуждении в этих полосах. Предложена модель энергетической структуры центра.

В в е д е н и е

При облучении нейтронами или гамма-лучами любого образца стеклообразного кремнезема в нем образуются центры, дающие полосу наведенной люминесценции с максимумом при 1,85 эВ и с полосой возбуждения при 4,75 эВ [1]. Сравнением процессов образования этих центров в образцах с различным содержанием гидроксильных групп при облучении нейтронами или рентгеновскими лучами показано [1], что данные центры соответствуют собственным дефектам сетки стекла - атомам немостикового кислорода, т.е. группировкам $\approx Si-\dot{O}$. В работе [2] измерением поляризации излучения ($\rho = -1,5\%$) и кинетики затухания люминесценции при возбуждении в полосе при 4,75 эВ показано, что в процессе поглощение - излучение участвуют не менее чем три электронных состояния и угол между поглощающим и излучающим диполями находится между 55° и 90° . Но полученных данных было недостаточно для построения более или менее обоснованной модели электронной структуры центра немостикового кислорода.

При вытягивании оптических волоконных световодов из чистого стеклообразного кремнезема Кайзер [3] заметил образование полосы поглощения при 620 нм (2,0 эВ). При возбуждении в этой полосе им было замечено визуальное красное свечение волокна.

Полоса наведенного поглощения при 2,0 эВ наблюдалась также после облучения оптических волноводов или объемных образцов стеклообразного кремнезема нейтронами или гамма-лучами (см. работу [4] и ссылки в ней). Тогда по аналогии с центрами, наведенными растяжением стекла в оптическом волокне [3], можно ожидать, что фотовозбуждение в этой полосе также будет давать красную люминесценцию. Не исключается возможность совпадения полос люминесценции немоستيкового кислорода [1] и люминесценции [3], возбуждаемой в полосе поглощения при 2,0 эВ. Целью настоящей работы являлись проверка этого предположения и анализ некоторых вытекающих последствий.

Методика эксперимента

Исследовались образцы синтетического стеклообразного кремнезема III и IV типов, облученные интегральным потоком нейтронов от 10^{18} до 10^{20} нейтрон/см². Температура образцов регулировалась от 300 до 80 К. Измерение кинетики затухания люминесценции проведено также и при 20 К. Спектры люминесценции при возбуждении в полосе при 2,0 эВ измерялись с помощью скрещенных монохроматоров МДР-2 *. Спектры корректировались на спектральную чувствительность измерительного канала. Источником возбуждения служил гелий-неоновый лазер ($h\nu = 1,96$ эВ) или линия ртутной лампы ($h\nu = 2,15$ эВ).

Кинетика затухания измерялась однофотонным методом с помощью частотомера ЧЗ-38 в режиме измерения интервалов

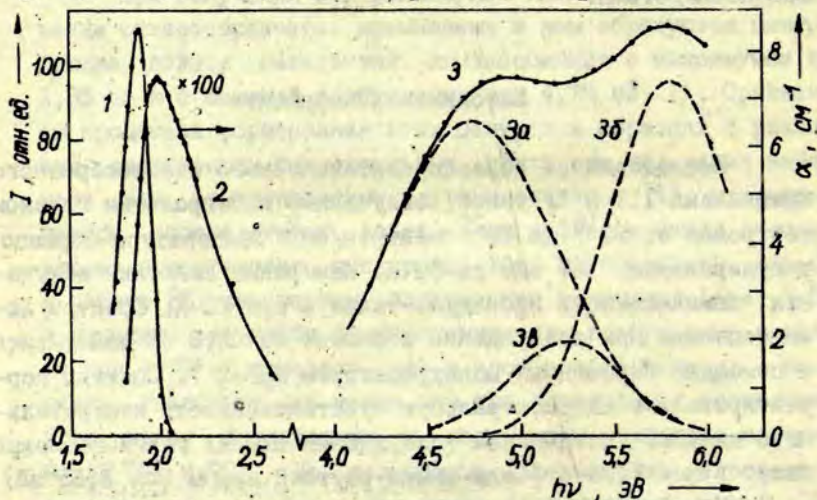
* Автор благодарит П.Кулиса за проведение измерений.

времени. Накопление данных осуществлялось в памяти ЭВМ, подключенной к установке. Длина волны возбуждающих импульсов выбиралась монохроматором ЛМС-1, полоса люминесценции выделялась светофильтром КС-17.

Поляризация люминесценции измерялась под прямым углом к возбуждающему линейно поляризованному лучу гелий-неонового лазера. Полоса люминесценции выделялась светофильтрами, поляризация $P = (I_{||} - I_{\perp}) / (I_{||} + I_{\perp})$ определялась с помощью поляроидного фильтра.

Результаты и анализ

Спектр наведенного поглощения стеклообразного кремнезема IV типа приведен на рис.1. В интервале 4-6 эВ спектр с помощью ЭВМ разложен на гауссовы кривые с максимумами при 4,75; 5,25 и 5,80 эВ. О правильности разложения свиде-



Р и с. 1. Спектры наведенной люминесценции (1, левая шкала), поглощения (2,3, правая шкала) и разложение на гауссовы кривые (3а, 3б, 3в) спектра стеклообразного SiO_2 IV типа, облученного 10^{18} нейтрон/см²; люминесценция (1) возбуждается в плоскостях (2) и (3а).

тельствует совпадение полуширины и спектрального расположения кривых 3а и 3б на рис. I с полуширинами и спектральными расположениями, определенными из независимых экспериментов (соответственно [1] и [5]). Отношение амплитуд полос поглощения при 2,0 и 4,75 эВ (кривые 2 и 3а на рис. I) не зависит от дозы облучения или образца и имеет постоянное значение 1:90.

При возбуждении в полосе поглощения при 2,0 эВ наблюдается полоса красной люминесценции (см. кривую I на рис. I), спектр которой полностью совпадает со спектром люминесценции, возбуждаемой в полосе при 4,75 эВ.

Кинетика затухания одинакова при возбуждении в обеих полосах. Время затухания равно 13 мкс при температуре 300 К, 15 мкс при 80 К и 17 мкс при 20 К. Поляризация излучения равна $11 \pm 1\%$.

Форма спектров поглощения и люминесценции (выполняется закон "зеркальной симметрии") указывает на преобладание колебательного уширения над неоднородным уширением в формировании контуров полос. Наличие поляризации излучения дает основание полагать, что поглощение при 2,0 эВ и излучение при 1,85 эВ обусловлены одной парой электронных состояний и стоксовый сдвиг обусловлен только колебательной релаксацией.

Полосы поглощения при 4,75 и 2,0 эВ, учитывая наличие поляризации излучения при возбуждении в этих полосах, а также постоянство отношения их амплитуд, обусловлены двумя различными электронными переходами в центре немоستيкового кислорода, имеющими различные силы осцилляторов.

При отсутствии значительного термического тушения ($T = 20$ К) измеренное $\tau = 17$ мкс приблизительно равно обратной вероятности излучательного перехода. Отсюда можно оценить [6, с.87] силу осциллятора f для этого перехода. (Предполагается, что переход происходит между невырожденными состояниями.)

$$f = \frac{mc^3 \epsilon_0 \hbar^2}{2\pi e^2 E^2 \tau}, \quad (I)$$

где E - энергия фотона, излучаемого или поглощаемого в переходе, m и e - масса и заряд электрона, c - скорость света, h - постоянная Планка.

Подстановка значений $E = 1,88$ эВ и $\tau = 17$ мкс дает $f = 4 \cdot 10^{-4}$. Учитывая малый стоксовый сдвиг при возбуждении люминесценции при 1,85-1,9 эВ в полосе 2,0 эВ, следовательно, и малое искажение волновых функций центра в процессе релаксации, можно считать, что матричные элементы переходов в поглощении и в излучении приблизительно равны. В таком случае сила осциллятора в полосе поглощения 2,0 эВ равна $4,4 \cdot 10^{-4}$. Пользуясь формулой Смакулы [7, т. I, с. 295] и соотношением между интегралами полос поглощения при 2,0 и 4,75 эВ можно оценить, что в полосе поглощения при 4,75 эВ $f = 0,25$. Отсюда вытекает, что полоса при 4,75 эВ соответствует разрешенным переходам.

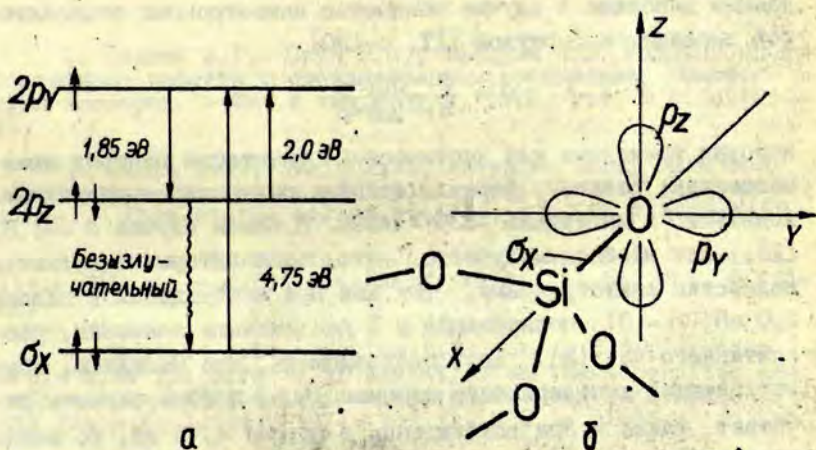
Полученные спектроскопические данные позволяют высказать некоторые предположения относительно модели центра немостикового кислорода. Исключительно малое значение (0,1-0,15 эВ) стоксового сдвига при возбуждении в полосе 2,0 эВ, указывает, что переход обусловлен электронными состояниями, слабо участвующими в образовании химической связи. В "нормальном" мостиговом атоме кислорода в сетке стеклообразного кремнезема, согласно расчетам энергетической структуры [8], имеется только одно такое состояние - неподеленная пара электронов в несвязывающей орбитали почти полностью $2p$ атомарного характера, ориентированной перпендикулярно к плоскости $Si-O-Si$ *. При образовании немостикового атома кислорода, по данным, полученным из исследований электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [9, 10] можно ожидать, что неспаренный спин будет локализован в другой $2p$ -орбитали. Неподеленная пара электронов относительно этой орбитали будет находиться в энергетически

* Заполненные внутренние $1s$ - и $2s$ -уровни расположены слишком низко по энергии [8], чтобы участвовать в рассматриваемых эффектах.

более низком состоянии, так как вместе с пустыми d -орбиталями кремния участвует в образовании относительно слабой связи донорно-акцепторного типа. Согласно расчетам (см. обзор [8]) на основе этих состояний образуется верхняя часть валентной зоны в SiO_2 .

Таким образом, можно предполагать, что полосы поглощения при 2,0 эВ и люминесценция при 1,85-1,90 эВ обусловлены переходами между состояниями p_y и p_z (рис.2). Переходы такого типа запрещены по симметрии, следовательно, имеют малую силу осциллятора, что согласуется с изложенными экспериментальными данными. Поляризация люминесценции в случае таких переходов должна иметь положительный знак. Измеренное значение $\rho = 11\%$ согласуется с этим требованием.

Электронный переход, соответствующий полосе поглощения и возбуждения при 4,75 эВ, согласно экспериментальным данным настоящей работы и [2] имеет следующие свойства: 1) является разрешенным, 2) дает отрицательную поляризацию люминесценции, 3) дает кинетику затухания люминесценции,



Р и с. 2. Схематическое изображение энергетических уровней и наблюдаемых оптических переходов в атоме немостикового кислорода (а) и геометрическая структура центра (б).

сходную с кинетикой при возбуждении в полосе 2,0 эВ. Последнее указывает, что процесс, обуславливающий большой стоксовый сдвиг при возбуждении в полосе 4,75 эВ, происходит за время короче 10^{-6} - 10^{-7} с. Таким требованиям соответствует переход с заполненной σ_x -связывающей орбитали на полузаполненную несвязывающую орбиталь кислорода p_y (см., рис. 2), который является разрешенным. Далее может последовать безызлучательный переход $p_z \rightarrow \sigma_x$. Безызлучательный процесс в этом случае должен иметь большую вероятность, так как вследствие возбуждения электронов связывающей σ_x -орбитали центр будет сильно релаксировать, что приведет к увеличению вероятности безызлучательных переходов. Далее следует описанный выше переход $p_x \rightarrow p_z$, дающий красную люминесценцию.

Можно показать, что для такой модели дипольные моменты осцилляторов, поглощающих при 4,75 эВ и излучающих при 1,85 эВ, образуют некоторый угол менее 90° . Зависимость степени поляризации ρ от угла δ между поглощающим и излучающим диполями в случае полностью анизотропных осцилляторов выражается формулой [11, с. 130]

$$\rho = \frac{2 - 3\sin^2\delta}{4 - \sin^2\delta}, \quad (2)$$

которая применима для хаотической ориентации центров люминесценции; согласно формуле степень поляризации должна находиться в интервале -33% - +50%. В нашем случае $\rho = -1,5\%$ [2], но необходимо учесть, что осцилляторы не являются полностью анизотропными, так как при возбуждении в полосе 2,0 эВ ($\delta = 0$) поляризация в 5 раз меньше значения, рассчитанного по (2). Если предположить, что механизм, обуславливающий деполаризацию люминесценции в этом случае, работает также и при возбуждении в полосе 4,75 эВ, то можно приближенно оценить, что угол δ между поглощающим и излучающим диполями равен 60° - 70° . Это не противоречит предлагаемой модели. Для точного расчета δ необходимо знание волновых функций соответствующих энергетических состояний центра.

Таким образом, предлагаемая модель центра нестостикового кислорода согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

В ы в о д ы

Полосы наведенного поглощения при 2,0 и 4,75 эВ в стеклообразном кремнеземе обусловлены одним центром - нестостиковым атомом кислорода в сетке стекла. Силы осцилляторов равны приблизительно $4,4 \cdot 10^{-4}$ и 0,25, соответственно. Поглощение при 2,0 эВ и излучение при 1,85 эВ связаны с переходами между несвязывающими орбиталями p -типа.

Автор благодарит А.Р.Силиня за постоянное внимание к работе и обсуждение полученных результатов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Силинь А.Р., Скуя Л.Н., Шендрик А.В. Радиационные собственные дефекты в стеклообразном кремнеземе. Немостиковый кислород. - Физ.и хим.стекла, 1978, т.4, № 4, с.405-410.
2. Skuja L.N., Silin A.R., Mareš J. Decay Time and Polarization Properties of Luminescence Centers in Vitreous Silica. - Phys.status solidi, a, 1978, vol.50, p.K149-K152.
3. Kaiser P. Drawing Induced Coloration in Vitreous Silica Fibers. - J.Opt.Soc.Amer., 1974, vol.64, N 4, p.475-481.
4. Mattern P.L., Watkins L.M., Skoog C.D., Brandon J.R., Barsis E.H. The Effects of Radiation on the Absorption and Luminescence of Fiber Optics Waveguides and Materials. - IEEE Trans.Nucl.Sci., 1974, vol.21, N 6, p.81-95.
5. Compton W.D., Arnold G.W. Jr. Radiation Effects in Fused Silica and Al_2O_3 . - Discuss.Paraday Soc., 1961, N 31, p.130-139.

6. Лоудон Р. Квантовая теория света. М., 1976. 488 с.
7. Стоунхем А.М. Теория дефектов в твердых телах. М., 1978: 570 с.
8. Griscom D.L. The Electronic Structure of SiO_2 : A Review of Recent Spectroscopic and Theoretical Advances. - J.Non-Cryst.Solids, 1977, vol.24, N 2, p.155-234.
9. Stapelbroek M., Griscom D.L., Friebele E.J., Sigel G.H., Jr. Oxygen Associated Trapped-Hole Centers in High-Purity Fused Silica. - J.Non-Cryst.Solids, 1979, vol. 32, p.313-326.
10. Friebele E.J., Griscom D.L., Stapelbroek M., Weeks R.A. Fundamental Defect Centers in Glass: the Peroxy Radical in Irradiated, High Purity Fused Silica. - Phys. Rev.Lett., 1979, vol.42, N 20, p.1346-1349.
11. Мейстер Т.Г. Электронные спектры многоатомных молекул. Л., 1969: 206 с.

Статья поступила 15 мая 1979 года.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В SiO_2

А. Н. Трухин

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Сопоставляются результаты экспериментальных исследований электронной структуры с результатами расчета зонной структуры SiO_2 . На основе экспериментальных данных о передаче энергии зондовым центрам люминесценции, о свечении автолокализованного экситона и освобождении носителей заряда при облучении фотонами с энергией из области фундаментального поглощения обсуждается роль экситонов в SiO_2 . Выдвигается модель электронной структуры SiO_2 , согласно которой полосы фундаментального поглощения при 10,5 и 11,6 эВ обусловлены резонансным экситоном, испытывающим конфигурационное взаимодействие с изоэнергетическими зонными состояниями, переходы между которыми запрещены, и с экситонными состояниями запрещенных переходов. Полосы фундаментального поглощения при энергиях более 12 эВ в основном обусловлены междузонными переходами.

В в е д е н и е

Основное применение SiO_2 в оптике до недавнего прошлого ограничивалось лишь изучением его оптических свойств в различных условиях, и в основном решались вопросы систематизации данных радиационно-оптической устойчивости образцов невысокой степени чистоты.

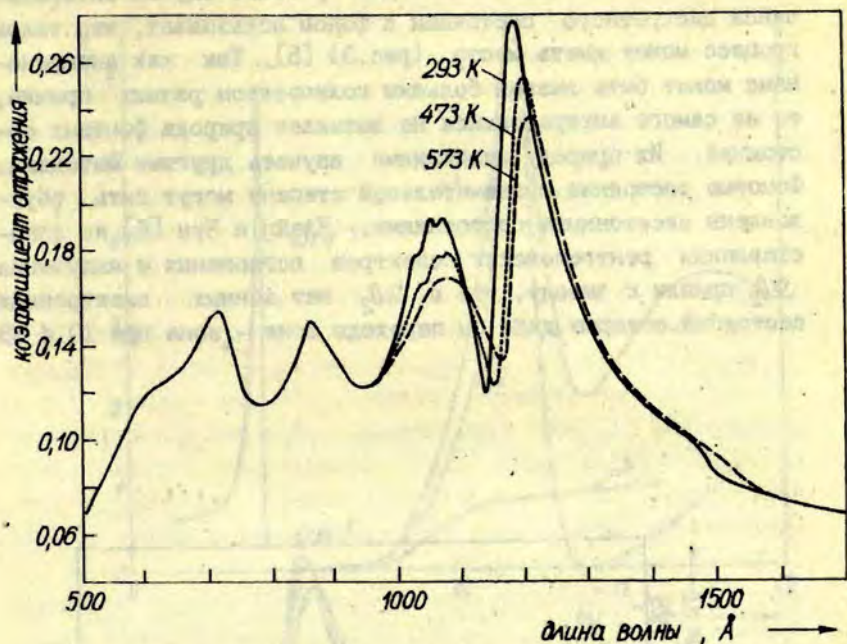
Появление волоконной оптики вызвало необходимость расширения исследований оптических свойств SiO_2 , т.е. изучения образцов высокой степени чистоты с возможностью прогнозирования свойств. Однако понимание причин поведения SiO_2 в тех или иных условиях невозможно без знания электронной структуры и особенностей микромеханизмов электронных процессов.

Развитие микроэлектроники на основе структур металл - оксид - полупроводник (МОП) и широкое использование в ней SiO_2 дало новый толчок для перехода к всестороннему исследованию SiO_2 . При этом обострилась необходимость знаний электронных свойств SiO_2 , в результате чего в последнее время увеличилось число работ по изучению SiO_2 . Среди них появились и теоретические расчеты энергетической зоны структуры.

Одним из ключевых вопросов физики SiO_2 является вопрос: могут ли быть возбуждены экситоны и принимают ли они участие в электронных процессах? Поэтому в настоящей работе делается попытка дать краткий обзор с целью выяснения вопросов об экситонах на современном уровне исследований электронной структуры SiO_2 . Обобщен материал, касающийся исследования экситонов в теоретических и экспериментальных работах.

Спектр фундаментального поглощения

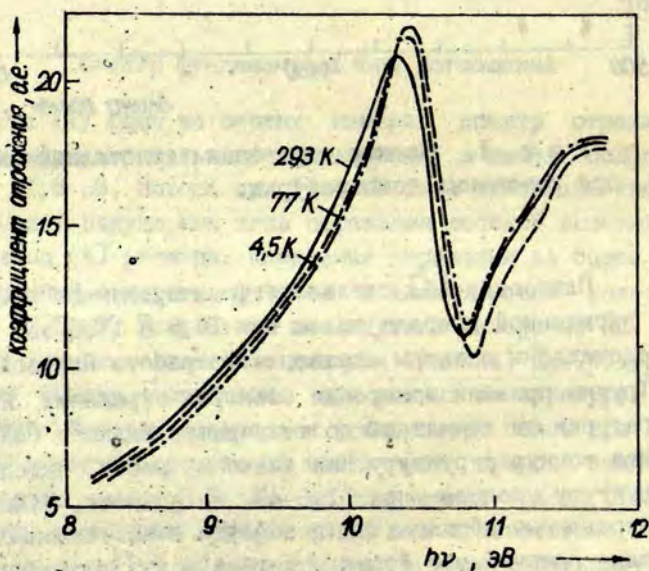
Лох [1] один из первых измерил спектр отражения в области фундаментального поглощения и нашел полосы при 10,4 и 11,6 эВ. Полоса при 10,4 эВ была приписана экситону из-за малой полуширины пика отражения высокой интенсивности. Филипп [2] расширил измерения отражения до более высоких значений энергии фотонов и выявил новые полосы при 14,4 и 17,5 эВ. Результаты последующих измерений [3] находятся в хорошем согласии с данными Филиппа. Платзодер [4] получил спектр отражения при разных температурах выше комнатной. Чувствительность к температуре полос при 10,4 и 11,6 эВ свидетельствует об экситонной природе этих полос. Малое плечо около 8,5 эВ, не полученное ранее [1-3], он приписал переходам зона - зона, и в соответствии с этим полосы 10,4 и 11,6 эВ были приписаны метастабильному экситону.



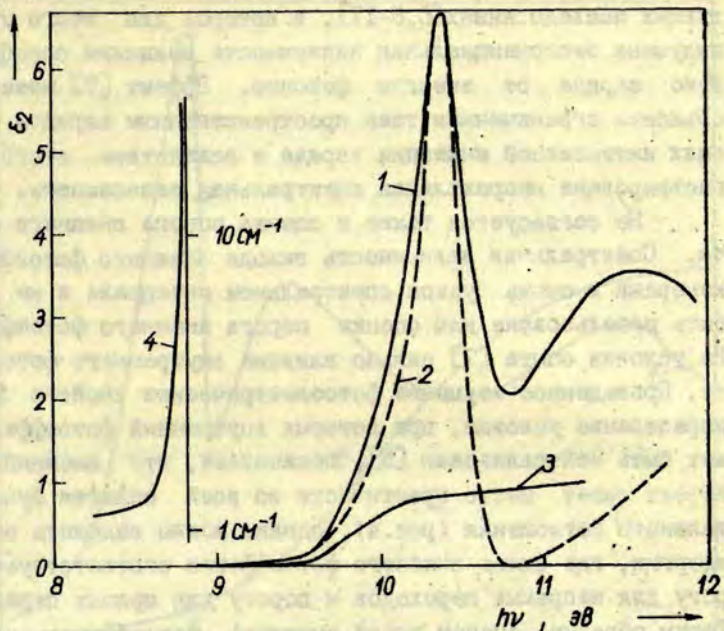
Р и с. 1. Спектр отражения кристаллического кварца [4] при различных температурах.

Платзодер [4] сделал аргументированное предположение об экситонной природе полос при 10,5 и 11,6 эВ. (На рис. 1 представлены спектры отражения из работы Платзодера.) Кинк и Трухин провели измерения спектров отражения SiO_2 при температурах от комнатной до температур жидкого гелия с целью найти тонкую структуру. Как видно из рис. 2, выделить тонкую структуру полосы при 11,6 эВ не удается. Измерялись как полированные образцы, так и образцы с естественной гранью. Отсюда следует, что форма и ширина полос поглощения при температуре жидкого гелия обусловлены иными причинами, нежели электронно-фононное взаимодействие. Отметим, что полоса отражения при 10,5 эВ по форме напоминает полосы с антире-

зонансом. Проведенный анализ для простого случая антирезонанса дискретного состояния с фоном показывает, что такой процесс может иметь место (рис.3) [5]. Так как антирезонанс может быть вызван большим количеством разных причин, то из самого антирезонанса не вытекает природа фоновых состояний. Их природу необходимо изучать другими методами. Фоновые состояния в значительной степени могут быть обусловлены экситонными состояниями. Клейн и Чун [6] из сопоставления рентгеновских спектров поглощения и излучения SiO_2 пришли к выводу, что в SiO_2 нет зонных электронных состояний, которые дали бы переходы зона - зона при 10,4 эВ.



Р и с . 2. Спектр отражения кристаллического кварца при температурах от комнатной до температур жидкого гелия.



Р и с. 3. Спектр диэлектрической проницаемости кристаллического кварца.

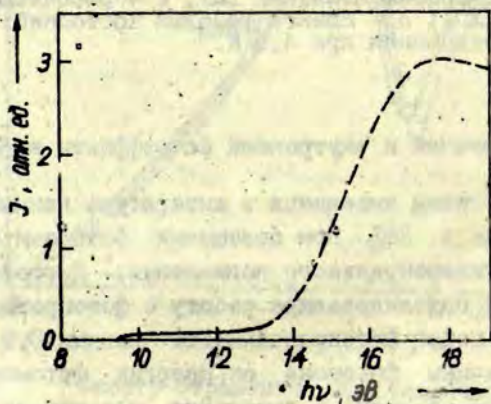
1 - экспериментальный [2]; 2 - рассчитанный по формуле Фано [20]; 3 - спектр фоновых состояний; 4 - положение края поглощения при 4,5 К.

Внешний и внутренний фотоэффекты в SiO_2

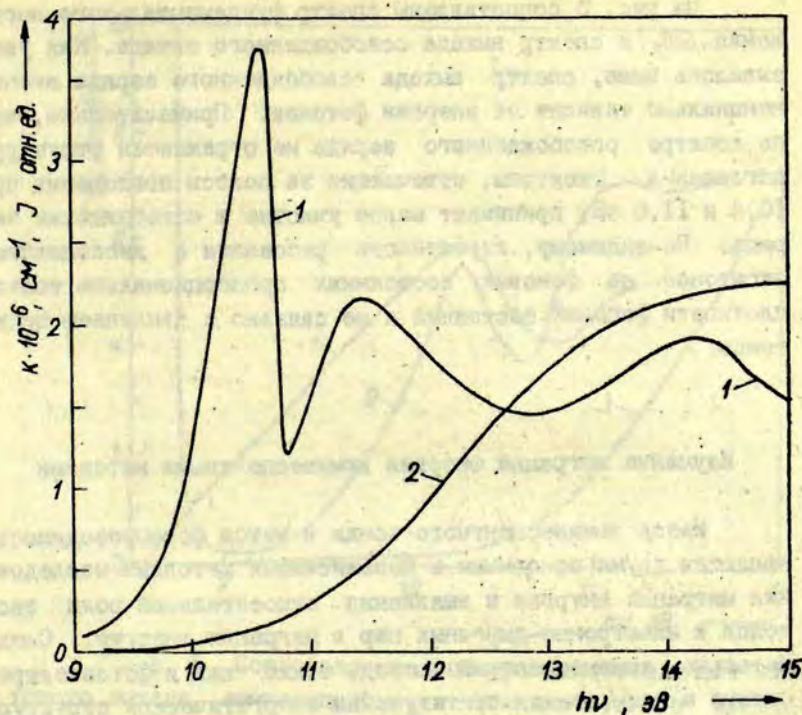
Сопоставим имеющиеся в литературе данные об освобождении заряда в SiO_2 при освещении фотонами с энергией в области фундаментального поглощения. Дистефано и Истмен [7], первые опубликовавшие работу о фотопроводимости SiO_2 , определили порог фотопроводимости равным 8,9 эВ. Зависимость величины фототока от энергии фотонов описывается квадратичным законом. К сожалению, условия проведения эксперимента не описываются подробно, поэтому непонятна при-

чина несогласованности их результата с полученными в последующих исследованиях [5, 8-11], в которых для этого участка получена экспоненциальная зависимость величины освобожденного заряда от энергии фотонов. Эффект [7] может быть объяснен ограничением тока пространственным зарядом в условиях интенсивной инжекции заряда и вследствие этого зарегистрирована неправильная спектральная зависимость.

Не согласуется также и оценка порога внешнего эффекта. Спектральная зависимость выхода внешнего фотоэффекта измерена в очень узком спектральном интервале и не может быть использована для оценки порога внешнего фотоэффекта. На условия опыта [7] сильно влияние внутреннего фотоэффекта. Проведенное изучение фотоэлектрических свойств SiO_2 и определение условий, при которых внутренний фотоэффект может быть нейтрализован [5], показывает, что внешний фотоэффект имеет место практически во всей области фундаментального поглощения (рис. 4), однако можно выделить область энергии, где выход внешнего фотоэффекта соответствует порогу для непрямых переходов и порогу для прямых переходов. Таким образом, оценен порог внешнего фотоэффекта, который равен 13,2 эВ для непрямых и 14,0 эВ для прямых переходов. Разница 14-13,2 эВ хорошо согласуется с изменением верхней



Р и с. 4. Спектр относительного квантового выхода внешнего фотоэффекта SiO_2 [20].



Р и с. 5 . Спектр фундаментального поглощения SiO_2 (1) и спектр относительного квантового выхода освобожденного заряда (2).

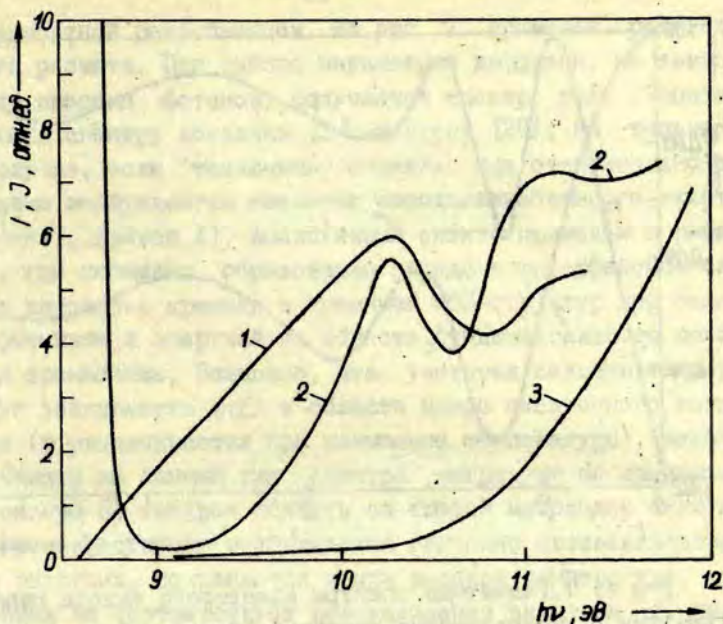
валентной зоны от k -вектора, полученной из расчетов [12-16]. Исходя из рассуждений работы [7], проведена оценка ширины запрещенной зоны SiO_2 . Так как порог инжекции электронов из кремния в SiO_2 равен 4,3 эВ, а порог внешнего фотоэффекта из кремния равен 5,6 эВ, то энергия $E_g = 13,2 - (5,6 - 4,3) = 11,9$ эВ. Конечно, эта оценка сильно зависит от правильности интерпретации порога инжекции, поскольку кремний отделен от SiO_2 интерфейсным слоем, роль которого не ясна в настоящее время.

На рис. 5 сопоставлены спектр фундаментального поглощения SiO_2 и спектр выхода освобожденного заряда. Как указывалось выше, спектр выхода освобожденного заряда экспоненциально зависит от энергии фотонов. Примечательно, что на спектре освобожденного заряда не отражается структура поглощения. Экситоны, отвечающие за полосы поглощения при 10,4 и 11,6 эВ, принимают малое участие в освобождении заряда. По-видимому, вероятность рассеяния с диссоциацией экситонов на фоновых состояниях пропорциональна только плотности фоновых состояний и не связана с движением экситонов.

Изучение миграции энергии люминесцентными методами

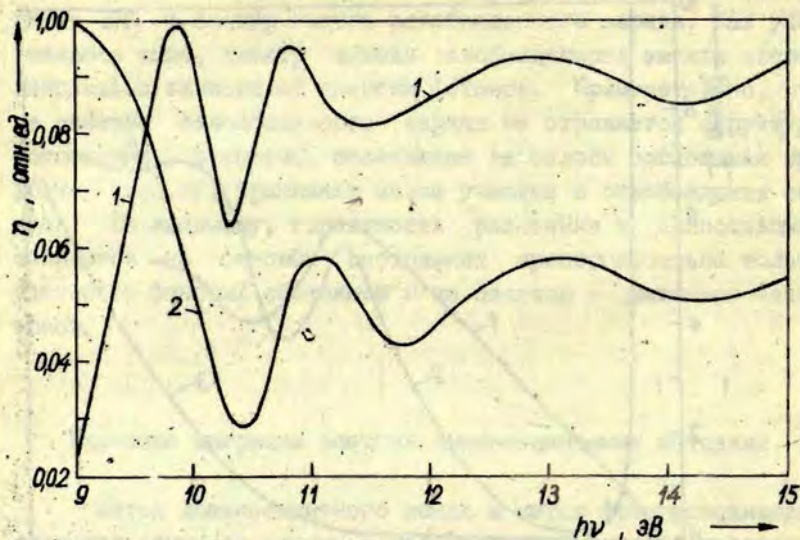
Метод люминесцентного зонда и метод фотопроводимости являются двумя основными и независимыми методами исследования миграции энергии и выявления относительной роли экситонов и электронно-дырочных пар в миграции энергии. Следовательно, люминесцентный метод, также как и фотоэлектрические методы, важен при изучении энергетической структуры и он имеет ряд достоинств: высокую чувствительность, независимость от фотоэлектрических результатов и относительную простоту. Применение этого метода в комплексе с фотоэлектрическими методами является также контролем от побочных эффектов, изобилующих в фотоэлектрических эффектах. В SiO_2 практически всегда имеется люминесценция той или иной природы, поэтому по меньшей мере странно, что люминесцентный метод не сопутствует многочисленным фотоэлектрическим исследованиям. Последовательное применение комплекса люминесцентных и фотоэлектрических методов [5,8,9] позволяет утверждать, что экситоны SiO_2 участвуют в переносе поглощенной энергии.

На рис.6 сопоставлены спектры относительного квантового выхода люминесценции, возбуждаемой за счет передани энергии. Несмотря на малый освобожденный заряд в об-



Р и с. 6. Сопоставление спектра относительного квантового выхода люминесценции автолокализованного экситона (1), спектра относительного квантового выхода передачи энергии медным центрам люминесценции (2) и спектра относительного квантового выхода освобожденного заряда (3).

ласти примерно до 12 эВ передача энергии происходит. Видно также, что люминесценция автолокализованного экситона [17] на длинноволновом краю фундаментального поглощения возбуждается относительно эффективнее, чем люминесценция медных центров люминесценции. Вероятно, что экситон в SiO_2 имеет сложную структуру и можно выделить область спектра локализованных экситонов и область спектра резонансных экситонов, которые более эффективно передают энергию центрам люминесценции.



Р и с. 7. Расчетные спектры квантового выхода передачи энергии в предположении передачи "горячими" возбуждениями ($D \sim \kappa$) (1) и термализованными возбуждениями ($D = const$) (2).

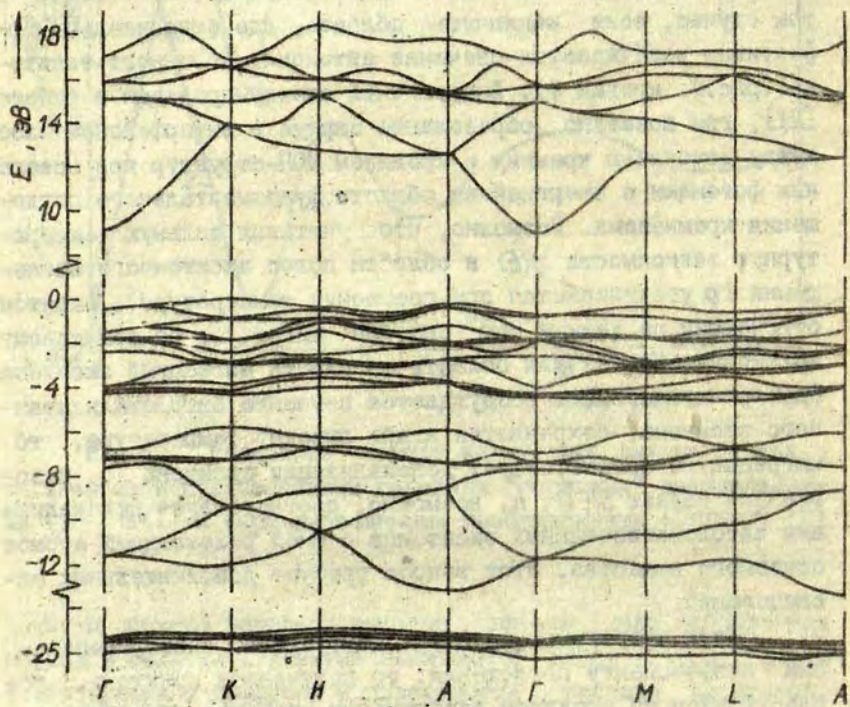
В спектре передачи энергии центрам меди наблюдается провал в области максимума экситонной полосы [17, 18], свидетельствующей о диффузии к поверхности и распаде экситонов. Следовательно, можно предположить диффузионный характер движения экситона к центру люминесценции. Используя результат решения диффузионно-кинетического уравнения [19], мы провели расчет спектра квантового выхода по формуле:

$$\eta(E) = \frac{4\pi R_0 N L^2 [\alpha(E) \gamma L^2 - \alpha^2(E) L^2 - \gamma L + 1]}{[\alpha^2(E) L^2 - 1] [\gamma L - 1]}, \quad (I)$$

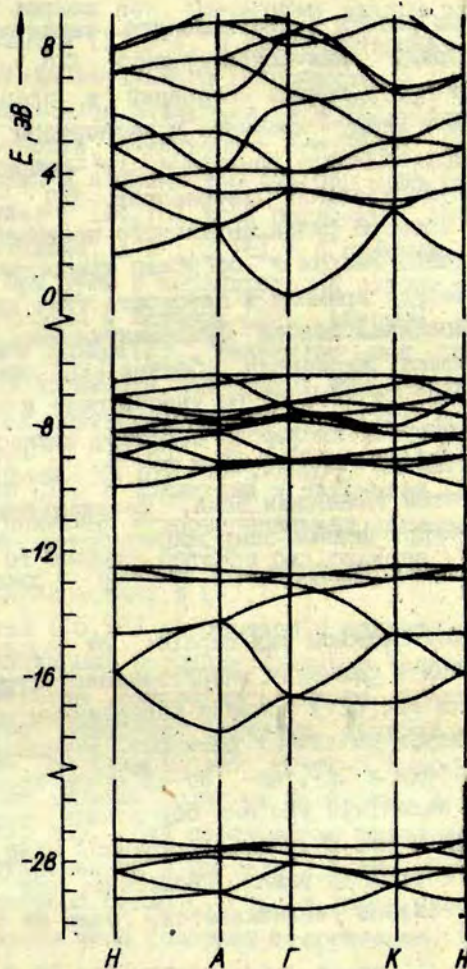
где $\alpha(E)$ - спектр фундаментального поглощения SiO_2 , оцененный по формуле $\alpha = 1.4 \pi c^2 / \lambda$, [2]; N - концентрация центров люминесценции; R_0 - радиус захвата экситонов центром; $L = \sqrt{D\tau}$ - диффузионное смещение; $\gamma = a/D$, где a - скорость

поверхностной рекомбинации. На рис. 7 приведен результат такого расчета. При выборе параметров диффузии, не зависящих от энергии фотонов, получается спектр $\eta(E)$, соответствующий спектру создания Cu^0 -центров [20], но только в том случае, если исключить область, где относительно эффективно возбуждается свечение автолокализованного экситона (рис.7, кривая I). Аналогичный спектр приведен в работе [21], где показано образование заряда в интерфейсном слое между двуокисью кремния и кремнием МОП-структур при освещении фотонами с энергией из области фундаментального поглощения кремнезема. Возможно, что учитывая сильную температурную зависимость $\eta(E)$ в области полос экситонного поглощения (η увеличивается при повышении температуры), экситон, отвечающий за данный тип спектра мигрирует по прыжковому механизму. Но так как область со слабой миграцией экситона, где преимущественно возбуждается свечение автолокализованного экситона, сохраняется и при высокой температуре, то миграция не соответствует делокализации экситона с разорванной связью $Si-O$, а, возможно, соответствует делокализации автолокализованных экситонов с иной релаксацией атомов основного вещества. Этот вопрос требует дополнительных исследований.

Если выбрать коэффициент диффузии D пропорциональным коэффициенту поглощения, то получается спектр η , согласующийся со спектром возбуждения свечения автолокализованного экситона (кривая 2 на рис. 6 и 7). Если исключить область длинноволнового края фундаментального поглощения, то спектр будет схож со спектром возбуждения примесных центров люминесценции (напр., меди, см.рис.8). Такой выбор параметров, при котором согласуется эксперимент и теория, является доводом в пользу "горячего" переноса энергии [22].



Р и с. 8, а. Зонная структура α -кварца по [111].



Р и с. 8, б. Зонная структура α -кварца по [16].

Сопоставление расчетной модели энергетической структуры SiO_2 с моделью, основанной на эксперименте

Первые работы теоретического характера посвящены анализу природы химической связи в SiO_2 . Это был период перехода от чисто ионных воззрений к представлениям, по которым связь между кремнием и кислородом частично ковалентна. Общим являлось признание sp^3 -гибридизации, основанной на существовании тетраэдров SiO_4 . Руйфа [23] при объяснении спектра фундаментального поглощения использовал только σ -связи. Разрыв σ -орбитали при оптическом переходе ведет к переходу кремния в плоскость трех кислородов. Рейли [24] приписывал полосы фундаментального поглощения переходам в атоме кислорода. Силинь [25] предложил более полную модель, по которой не участвующие в образовании σ -связи p -электроны кислорода образуют связь $\pi\sigma$ -типа с пустыми d -орбиталями кремния, так что из заполненной $\pi\sigma$ -орбитали образуется валентная зона. Несвязывающие d -орбитали кремния образуют нижнюю зону проводимости. Ревез [26] также указывал на роль d -орбиталей кремния в химической связи SiO_2 .

Следующим этапом был переход от изучения модели химической связи к расчетам энергетической структуры кластеров. Беннет и Рот [27] провели расширенным методом Хюккеля расчет кластеров различных размеров, используя $2s$ -, $2p$ -орбитали кислорода и $3s$ -, $3p$ -, $3d$ -орбитали кремния. Получено, что верхний валентный уровень обусловлен состоянием кислорода; влияние в нем d -орбиталей кремния мало. Для зоны проводимости d -состояния важны. Проверено, что ширина запрещенной зоны сильно увеличивается, если не включать в нее d -состояния.

Анализ, проведенный Ипом и Фаулером [12], касался свойств валентной зоны. Они нашли, что sp -гибридизация кислорода не имеет места. Свои расхождения с экспериментальными данными они объясняют неучетом d -орбиталей. Шнейдер и Фаулер [13], Шлитер и Челиковский [14, 15], Калабрез

и Фаулер [16] провели расчеты зонной структуры β -кристобалита и α -кварца. Как отмечено в [16], в расчетах разными методами форма зон согласуется (рис.8). Однако имеются разногласия о ширине зон. По-разному авторы работ [14,15], с одной стороны, и [13,16], с другой стороны, интерпретируют спектр фундаментального поглощения. В [14,16] пик при 10,5 эВ приписывается экситонам, а в [13,16] - особой точке в функции плотности междузонных состояний. Некоторые разногласия имеются и в объяснении природы края фундаментального поглощения. В [14,15] край поглощения связывают с непрямыми переходами, а в [13,16] - с прямыми запрещенными переходами. При этом в интерпретации авторы опираются на результат Дистефано и Истмена [6], которые, как указывал Гриском в своем обзоре [28], непонятно как получил форму спектра фотопроводимости. Найденный ими спектр фотопроводимости не имел подтверждения ни в работах Закиса, Силиня, Трухина, Химова [5,8,9,20], ни в более поздних работах Павела и Мораада [10] и Апплетона и Чираньиви [11]. В работах [5,8-11] показана экспоненциальная зависимость фотопроводимости от энергии фотонов без резкого порога при 8,9 эВ, как опубликовано в [7].

В работах [15,16] сообщается о расчете зонной структуры двумя различными методами. Шлуктер и Челиковский провели расчет методом самосогласованного псевдопотенциала, взяв в качестве исходных волновых функций плоские волны. Результирующие псевдоволновые функции в своих максимумах соответствовали атомным волновым функциям. Итерации проделывались до тех пор, пока собственные значения энергии не становились стабильными в пределе 0,1 эВ. Получены значения массы электрона около $0,3 m_e$ и дырки около $5-10 m_e$. Верхняя валентная зона содержит p -состояние, локализована на кислороде и не направлена вдоль связи $Si-O$. Следующая валентная зона направлена между $Si-O$ и состоит как из p -состояний Si , так и из p -состояний кислорода. Несколько ниже, но в той же группе зон лежат s -состояния кремния. Зона проводимости имеет значительный вклад s - и p -состояний кремния, но имеет также и p -состояния кислорода.

Калабрез и Фаулер провели расчет в приближении смешанного базиса - метод сильной связи и плоских волн. Потенциал кристалла определен как сумма потенциалов свободных атомов кремния и кислорода с обменным потенциалом по Слетеру. В качестве атомных орбиталей взяты состояния $3s$ и $3p$ кремния и $2s$ и $2p$ кислорода. Ввиду использования плоских волн неявно учтены и другие состояния. Получено, что $2s$ -состояния кислорода образуют отдельную глубокую зону. Следующая валентная зона, связывающая орбиталь, состоит из $2p$ -состояний кислорода и $3s$ - и $3p$ -состояний кремния. Верхняя валентная зона состоит из $2p$ -состояний кислорода с очень малой примесью $3s$ и $3p$ -состояний кремния. Нижняя зона проводимости есть значительная сумма состояний $3s$, $3p$ кремния и $2s$ и $2p$ кислорода. Другие состояния учтены в зонной структуре через плоские волны, поэтому не выделяются в данном методе расчета. Таким образом, расчеты дают согласующееся между собой и совпадающее с предположенным в ранних работах распределением атомных состояний кремния и кислорода в зонной структуре. Важным является тот факт, что верхняя валентная зона локализована на кислороде.

На рис. 8 сопоставлены зонные схемы из расчетов [15, 16]. Приведенный по данным [16] порог поглощения разрешен по симметрии. Однако он имеет относительно (10^{-3}) низкую вероятность перехода, поскольку состояния валентной зоны образованы несвязывающими p -орбиталями кислорода, которые слабо перекрываются с другими орбиталями. Как уже указывалось выше, между [15] и [16] имеются разногласия по качественному объяснению фундаментального поглощения. Прямые количественные сопоставления энергии переходов с полученными в эксперименте еще преждевременны и будут возможны, как указано в [16], после уточнения расчетов. Однако качественная интерпретация [16] не учитывает экспериментальных данных и считает пик при $10,4$ эВ вызванным особой точкой плотности состояния, а не экситоном, как предполагают в [15], где для экситона выдвигается модель - возбужденное состояние кислорода при переходе $0(2p) \rightarrow 0(3s)$. В принци-

не такое предположение вполне вероятно, так как $O(3s)$, как и первый экситонный радиус, может быть оценен величиной 5 \AA , ($r = r_{\text{Бора}} \varepsilon m_e / m_{\text{ex}} = 5 \text{ \AA}$). Экситоны имеют размер элементарной ячейки, т.е. включают возбуждение нескольких тетраэдров. Экситон в SiO_2 , возможно, метастабильный, так как имеется изознергетическая междузонная плотность состояний, однако переходы между зонными состояниями либо прямые, запрещенные [16], либо непрямые [15]. По-видимому, экситонная структура сложна: еще существуют экситонные состояния, вызванные запрещенным порогом междузонных состояний, и состояния, выделяемые отдельно в области преимущественного создания автолокализованного экситона. Это могут быть экситоны, генетически связанные с возбуждением несвязывающих p -электронов кислорода на sd состояния кремния [25]. Сила осцилляторов таких переходов мала. Взаимодействие различных экситонных состояний и зонных состояний вызывает антирезонанс. Предположение о наличии в области полосы фундаментального поглощения нескольких взаимодействующих между собой состояний, различных по природе, находит подтверждение в эксперименте. Например, большая эффективность возбуждения свечения автолокализованного экситона на краю фундаментального поглощения по сравнению с эффективностью передачи энергии центрам люминесценции свидетельствует о возбуждении автолокализованных экситонов. Это подтверждается малым выходом внутреннего фотоэффекта на краю фундаментального поглощения (практически на пороге чувствительности аппаратуры, несмотря на высокие интенсивности возбуждения). Экспоненциальный рост величины выхода внутреннего фотоэффекта с энергией фотонов вызван рассеянием экситонов на зонных состояниях, однако вследствие разной природы атомных состояний экситона (возможно $O(2p) \rightarrow O(3s)$) и зонных ($O(2p) \rightarrow Si(3p, 3d)$) такой процесс мало вероятен. Взаимодействие со светом осуществляется смешанными состояниями, локализованными экситонами с различной релаксацией атомов основного вещества, экситонами от прямого разрешенного порога и запрещенными зонными переходами. После возбуждения

смешанного состояния имеет место релаксация к состояниям, близким по энергиям: на краю фундаментального поглощения к автолокализованному экситону; около 10,5 эВ к резонансному экситону, способному мигрировать на большие расстояния и переносить энергию в промежуточной области к экситону, мигрирующему прыжками. Релаксация смешанного возбуждения к зонным состояниям относительно малоэффективна. Термолизация резонансного экситона ведет к его превращению в экситон от запрещенных переходов и далее к автолокализации. Автолокализацию мы [17] представляем как разрыв связи при переходе электрона на разрыхляющее состояние. Обратный переход электрона в основное состояние так же запрещен. Этим обусловлена большая величина времени затухания (1 нс) автолокализованного экситона. Релаксация после перехода на разрыхляющее состояние вызывает большой стоксовый сдвиг. Мотт [29] предложил свою модель автолокализации в SiO_2 аналогичную модели автолокализации в щелочно-галогидных кристаллах, т.е. образование молекулы O_2 . В ковалентной структуре имеются широкие возможности для релаксации, так что возможно образование связи между двумя кислородами не только для экситона, но и для дырки. Возможно, связь между кислородами образуется тогда, когда электрон переходит с кислорода на d -орбитали кремния и соответствует промежуточной локализации.

Экситон-фононное взаимодействие отражается на форме полосы поглощения [4,8,24] и, вероятно, способствует перемешиванию состояний резонансного экситона, запрещенных междузонных переходов и экситона от запрещенных междузонных переходов. Как указывалось в [4,8,24], полоса поглощения при 10,5 эВ расширяется и сдвигается в длинноволновую область. Край фундаментального поглощения SiO_2 подчиняется правилу Урбаха в форме, аналогичной щелочно-галогидным кристаллам [30], т.е. фононы перемешивают состояния резонансного экситона и экситона запрещенных переходов, и это увеличивает вероятность перехода. Мы получили $E_0 = 9,1$ эВ,

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\sigma \frac{E-E_0}{kT}\right),$$

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{h\omega} \operatorname{th} \frac{h\omega}{2kT},$$

$\alpha_0 = 10^{5,8} \text{ см}^{-1}$, $\sigma_0 = 0,35$, $h\omega = 3,3 \cdot 10^{-2}$ эВ. По [30] σ_0 связана с константой экситон-фононного взаимодействия по формуле $g = 3/2 \sigma_0 = 1,91$. Используя формулу [30] для экситон-фононного взаимодействия:

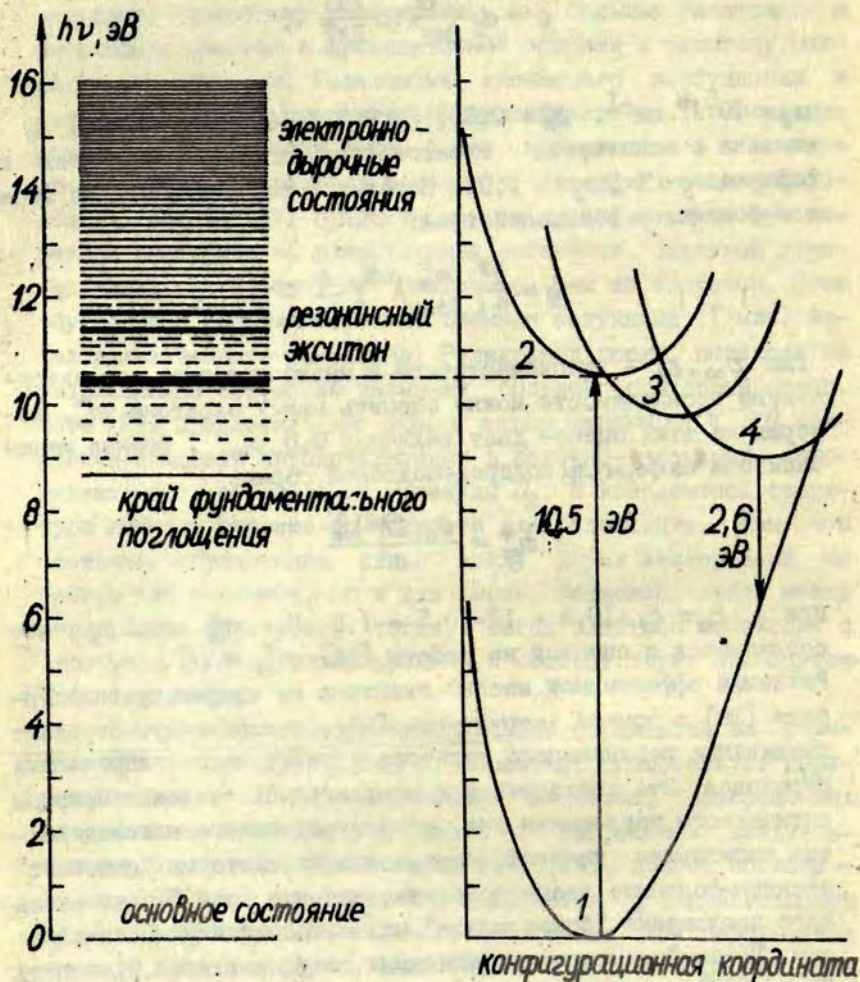
$$g = \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{m_{ex}^*}{2h\omega} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right),$$

где $\epsilon_\infty, \epsilon_0$ - высокочастотная и низкочастотная диэлектрические проницаемости можно оценить массу экситона m_{ex}^* , которая из этих оценок дает величину $0,5 m_e$. Оценка массы экситона из формулы водородоподобной серии:

$$m_{ex}^* = \frac{E_{ex} 2\hbar^2 \epsilon_\infty^2}{e^4}$$

при $E_{ex} = E_g - 10,5 = 12 - 10,5 = 1,5$ эВ. $m_{ex}^* = 0,3 m_e$; что согласуется с оценкой из работы [15] $m_{ex}^* \approx m_e^*$.

Различия эффективной массы экситона из теории правила Урбаха [30] и зонной структуры SiO_2 , по-видимому, отражают смешивание резонансного экситона и экситона от запрещенных переходов. Это согласуется с предлагаемой моделью природы оптического поглощения как конфигурационного взаимодействия нескольких каналов, перемешиванию которых "помогает" экситон-фононное взаимодействие, так что край фундаментального поглощения "более похож" на автолокализуемый экситон. Применением конфигурационных координат (рис.9), следуя Мс ту [29], можно пояснить модель, хотя эта картина не включает силу осцилляторов. При низких температурах имеет место переход $1 \rightarrow 2$, так как атомы близки к равновесному положению. Люминесценция автолокализованного экситона происходит за счет процесса $(2 \rightarrow 3) \rightarrow 4 \rightarrow 1$. При высоких температурах появляется возможность перемешивания состояний 2,3,4.



Р и с. 9. Модель электронной структуры SiO_2 .

При оценках из водородоподобной серии использовалась ширина запрещенной зоны $E_g = 12$ эВ (по данным о внешнем фотоэффекте). Это значение согласуется с E_g из водородоподобной серии, если принять, что второй член серии лежит около 11,6 эВ. Структура экситона явно не наблюдается из-за рассеяния экситонов второй серии на изоэнергетических зонах состояниях. Однако из спектра передачи энергии в районе 11,6 эВ следует, что и в этой области экситоны передают энергию центрам люминесценции. Передача энергии электронно-дырочным парам наиболее эффективна при облучении фотонами с энергией более 12 эВ. При энергиях выше 12 эВ также имеется возможность создания экситонов из более высоких возбужденных состояний кремния или кислорода. Причем, на передачу энергии электронно-дырочным парам может накладываться передача энергии экситонами.

В ы в о д ы

1. Модель электронной структуры SiO_2 представлена резонансным экситоном, изоэнергетическими с резонансным экситоном электронно-дырочными состояниями, создание которых фотонами запрещено, а также экситонами от запрещенных переходов. Смешанные состояния обуславливают взаимодействие с фотонами возбуждения. В перемешивании экситонных и электронно-дырочных состояний большую роль играют фононы.

2. Перенос энергии резонансным экситоном осуществляется в "горячем состоянии".

Выражаю благодарность А. Яунбергу за консультации.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Loh E. Ultraviolet Reflectance of Al_2O_3 , SiO_2 , and BeO . - Solid State Commun., 1964, vol.2, p.269-272.
2. Philipp H.R. Optical Transitions in Crystalline and Fused Quartz. - Solid State Commun., 1966, vol.4, p.73-75.
3. Pajasova L. Reflectivity Spectra of Crystalline and Glassy SiO_2 and GeO_2 . - Czech.J.Phys., 1969, vol.19, p.1265-1270.
4. Platzöder K. Temperature Effects on the Vacuum-Ultraviolet Reflectance of α -Quartz. - Phys.status solidi, 1968, vol.29, p.K63-K64.
5. Trukhin A.N. Investigation of the Photoelectric and Photoluminescent Properties of Crystalline Quartz and Vitreous Silica in the Fundamental Absorption Region. Model for Electronic Structure and Migration of Energy in SiO_2 . - Phys.status solidi, b, 1978, vol.86, p.67-75.
6. Klein G., Chun H.-V. Determination of Optical Interband Transitions in Crystalline Quartz from X-Ray Spectroscopical Data. - Phys.status solidi, 1972, vol.49, p.167-172.
7. Distefano T.H., Eastman D.E. The Band Edge of Amorphous SiO_2 by Photoinjection and Photoconductivity Measurements. - Solid State Commun., 1971, vol.9, p.2259-2261.
8. Закис Д.Р., Трухин А.Н., Химов В.П. Элементарные электронные возбуждения в кварце. - Физ.твёрдого тела, 1973, т.15, вып.1, с.216-219.
9. Трухин А.Н. Электронные свойства кристаллического и стеклообразного кварца. - Физ.и хим.стекла, 1975, т.1, вып.5, с.456-468.
10. Powell R.I., Morad M. Optical Absorption and Photoconductivity in Thermally Grown SiO_2 Films. - J.Appl.Phys., 1978, vol.49, N 4, p.2499-2502.
11. Appleton A., Chiranjivi K. The Absorption and Photoconductivity Spectra of Vitreous SiO_2 . - Materials of the First International Conference on the Physics of SiO_2 , New York, 1978 (preprint).
12. Yip K.L., Fowler W.B. Electronic Structure of SiO_2 . - Phys.Rev., 1974, vol.B10, N 4, p.1391-1399; p.1400-1408. vol.B10, N 4.

13. Schneider P.M., Fowler W.B. Bond Structure and Optical Properties of Silicon Dioxide. - Phys.Rev.Lett., 1976, vol.36, N 8, p.425-428.
14. Schlüter M., Chelikowsky J.R. Electron States in α -Quartz. - Solid State Commn., 1977, vol.21, p.381-384.
15. Chelikowsky J.R., Schlüter M. Electron States in α -Quartz: a Self-Consistent Pseudopotential Calculation. - Phys.Rev., 1977, vol.B15, N 8, p.4020-4029.
16. Calabrese E., Fowler W.B. Electronic Energy-Band Structure of α -Quartz. - Phys.Rev., 1978, vol.B18, N 6, p.2888-2896.
17. Трухин А.Н., Плаудис А.Э. Исследование собственной люминесценции SiO_2 . - Физ.твёрдого тела, 1979, т.21, вып.4, с.1109-1112.
18. Klango M.A., Kadchenko V.N., Saar A.M., A.M.-B., Zhurakovski A.P. Thermoluminescent Light Sum Storage in NaClAg by UltraSoft X-Rays. - J.Luminescence, 1976, vol.14, p.375-388.
19. Агранович В.М. Теория экситонов. М., 1968. 382 с.
20. Трухин А.Н., Мендзяня А.С. и Химов В.П. Электронные процессы в кристаллическом и стеклообразном кварце. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1974, т.38, вып.6, с.1197-1200.
21. Weinberg Z.A., Rubloff G.W. Exciton Transport in SiO_2 as a Possible Cause of Surface-State Generation in MOS Structures. - Appl.Phys.Lett., 1978, vol.32, N 3, p.184-186.
22. Трухин А.Н. Диффузия экситонов в SiO_2 . - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного семинара "Радиационные явления в широкозонных оптических материалах". Самарканд, 1979. Ташкент, 1979, с.60-61.
23. Ruffa A.R. The Valence Bond Approximation in Crystals - Application to an Analysis of the Ultraviolet Spectrum in Quartz. - Phys.status solidi, 1968, vol.29, p.605-616.
24. Reily M. Temperature Dependence of the Short Wavelength Transmittance Limit of Vacuum Ultraviolet Window Materials. - J.Phys.Chem.Solids, 1970, vol.31, p.1041-1056.
25. Силинь А.Р. Энергетические схемы электронов в кварце. - В кн.: Физика и химия стеклообразных систем. Рига, 1973, с.20-25.

26. Revesz A.G. π -Bonding and Delocalization Effects in SiO_2 Polymorphs. - Phys.Rev.Lett., 1971, vol.27, N 23, p.1578-1581.

27. Bennet A.J., Roth L.M. Electronic Structure of Defect Centers in SiO_2 . - J.Phys.Chem.Solids, 1971, vol.32, p. 1251-1261.

28. Griscom D.L. The Electronic Structure of SiO_2 : a Review of Recent Spectroscopic and Theoretical Advances.- J.Non-Cryst.Solids, 1977, vol.24, p.155-234.

29. Mott N.F., Stoneham I. The Lifetime of Electrons, Holes and Excitons Before Self-Trapping. -J.Phys.C: Solid State Phys., 1977, vol.10, p.3391-3398.

30. Toyozawa Y. Exciton Lattice Interactions, Relaxation, Defects Format. - Technical Report of ISSP. Ser.A, 1964, vol.119, p.1-23.

Статья поступила 24 апреля 1979 года.

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЧИСТЫХ НАТРИЕВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

А.Н. Трухин, М.Н. Толстой *, Л.Б. Глебов *, В.Л. Савельев

* НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки
Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова

Экспериментальными методами изучалась электронная структура чистых натриево-силикатных стекол. Измерены спектры фотолуминесценции, спектры возбуждения луминесценции, спектры фотопроводимости, спектры квантового выхода внешнего фотоэффекта, кинетика затухания луминесценции и степень поляризации луминесценции. Показано, что полоса луминесценции при 3-4 эВ обусловлена собственным анизотропным центром луминесценции, обозначенным L . Неоднородно уширенное поглощение L -центров формирует край фундаментального поглощения и соответственно возбужденное состояние L -центров есть локализованные элементарные возбуждения стекла.

Делокализация локализованных возбуждений приводит к образованию центров окраски и рекомбинации, т.е. освобождение электрона с L -центра ведет к образованию H_1^+ -центра, а захват электрона L -центром ведет к образованию E_1^- -центра. Пары E_1^- - и H_1^+ -центров могут рекомбинировать в туннельном процессе.

Модель L -центра представлена в виде $Na^+-O^--Si\equiv$. Соответственно E_1^- -центр есть $Na^0 \dots O^--Si\equiv$, а H_1^+ -центр есть $Na^+ \dots O-Si\equiv$.

В в е д е н и е

Энергетическая структура и электронные процессы в наиболее распространенном материале современной оптики — силикатных стеклах мало исследованы, и работы, где выдвигаются обоснованные модели, немногочисленны. Первая детализированная модель предложена в работах [1-2] на основе изучения свойств рентгенизованных чистых натриево-силикатных стекол. В [3-4] предположено, что валентная зона образована электронными состояниями немостикового кислорода, а

зона проводимости - состояниями иона натрия. Ширина запрещенной зоны предположена равной 6 эВ. Более высокоэнергетическая зона образована SiO_2 . В работах [1,2] сделан вывод, что при рентгеновском возбуждении на существующих в стекле дефектах образуются электронные и дырочные центры окраски и возникающее свечение вызвано рекомбинацией электрона на дырочном H_1^+ -центре.

Мотт [4] предложил модель, основанную на данных Сигела [5] по измерению спектров поглощения SiO_2 с примесью Na . В этой модели предполагается, что комплекс, состоящий из немостикового кислорода и иона Na^+ , образует донорный уровень, лежащий в запрещенной зоне SiO_2 на 2,5 эВ выше потолка валентной зоны. Согласно [4], возбуждение светом в области фундаментального поглощения натриево-силикатного стекла приводит к созданию автолокализованного экситона.

Ряд сведений об энергетической структуре натриево-силикатных стекол особой чистоты содержат работы [6-9]. Было показано, что коэффициент собственного поглощения стекла экспоненциально зависит от энергии фотонов (правило Урбаха) и растет с повышением температуры. Образование всех типов центров окраски наблюдается только при возбуждении в пределах спектра фундаментального поглощения [8,9]. При энергиях кванта возбуждающего света менее 5,9 эВ процесс образования центров окраски требует дополнительной термической активации [8]. Эти результаты объяснены тем, что край собственного поглощения стекла формируется локализованными состояниями, а порог подвижности для процесса образования центров окраски составляет величину около 6 эВ. Переход от локализованных состояний к делокализованным происходит в пределах урбаховского края спектра фундаментального поглощения.

Современные представления о локализованных электронных состояниях в неупорядоченных системах сформулированы в обобщающих работах Мотта [3,4] на базе экспериментальных исследований халькогенидных стекол и теоретических ра-

бот Андерсона. Считается, что в аморфных веществах, в отличие от кристаллов, локализованные электронные состояния не связаны с существованием энергетически выделенных точечных дефектов [10], а представляют собой собственные состояния матрицы.

Хотя локализованные состояния в аморфном веществе определяют специфику электронных процессов, протекающих при фотовозбуждении, их свойства в силикатных стеклах до настоящего времени не изучены. В связи с этим целью настоящей работы было исследование свойств и роли локализованных состояний в фотолуминесцентных и фотоэлектрических процессах, происходящих в особо чистых натриево-силикатных стеклах.

Методика эксперимента

Были измерены спектры возбуждения, кинетика и степень поляризации люминесценции, спектр возбуждения фосфоресценции, а также спектры отражения и относительного квантового выхода внутреннего и внешнего фотоэффектов при возбуждении особо чистых натриево-силикатных стекол ультрафиолетовым излучением в области 5,5-12 эВ.

Метод исследования электронных возбуждений, разработанный на основе комплексного изучения явлений такого типа, возникающих при облучении светом в области фундаментального поглощения, был значительно развит в работах тартуских ученых (напр., [11]) и применен при сопоставлении свойств кварцевого стекла и кристаллического кварца [12].

Спектры возбуждения люминесценции измеряли с помощью монохроматора ВМ-2 и дуоплазматрона в качестве источника света. Кинетику затухания регистрировали по методу счета фотонов [13] при возбуждении импульсами света 10 нс от искрового источника света высокого давления [14] через вакуумный монохроматор ВМС-1 в области 5,5-7,0 эВ.

Возбуждение люминесценции поляризованным светом осуществляли через поляризатор, состоящий из трех зеркал с золотым покрытием через вакуумный монохроматор ВМС-1 светом лампы ДДС-400. Наблюдение поляризованной люминесценции проводили в плоскости, перпендикулярной направлению возбуждающего луча. При этом плоскость поляроидной пленки анализатора была либо параллельна электрическому вектору возбуждения, либо перпендикулярна ему.

Спектр возбуждения флуоресценции измеряли следующим образом. Образец облучали светом дуоплазматрона через монохроматор ВМ-2 в течение двух минут. Интенсивность облучения поддерживали постоянной во всем диапазоне энергий возбуждающих квантов. После прекращения облучения измеряли высвеченную образцом светосумму. Зависимость светосуммы от энергии возбуждающих квантов была названа спектром возбуждения флуоресценции.

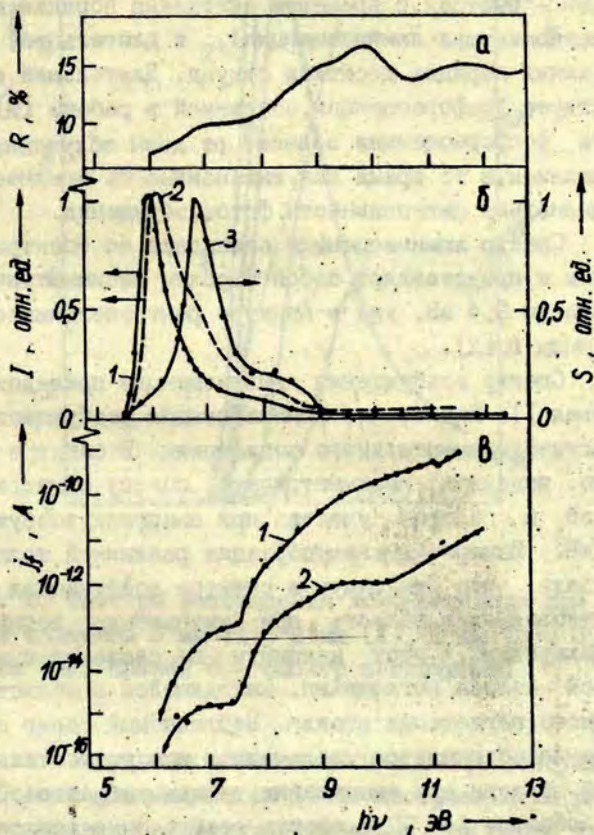
Спектры отражения измеряли с помощью стандартной приставки к монохроматору ВМР-2. Угол падения света составлял 45° .

Для изучения внутреннего фотоэффекта был применен метод фотоэлектрической поляризации. Для измерения внешнего фотоэффекта применяли коллектор, собирающий фотоэлектроны. Подробнее эта методика описана в работе [12]. При измерении внутреннего фотоэффекта внешний фотоэффект исключался пленкой фтористого лития, нанесенной на освещаемую поверхность образца термическим испарением в вакууме.

В работах [5,6,8] показано, что содержание железа в концентрациях, превышающих $10^{-4}\%$, существенно влияет на оптические и радиационные свойства стекол. В связи с этим были использованы стекла особой чистоты, синтезированные по технологии, описанной в [15]. Содержание примесей переходных элементов в стеклах не превышало $10^{-4}\%$. Для измерений были изготовлены полированные образцы толщиной от 0,2 до 2 мм и вытянуты пленки толщиной от 20 до 200 мкм.

Результаты эксперимента

Спектры отражения натриево-силикатного стекла представлены на рис. I, а. Наблюдаются все полосы с максимумами в области 8,5; 9,3 и 11,5 эВ, найденные авторами работы [5]. Кроме того, наблюдаются полосы при 7,5 и 10,2 эВ, не отме-



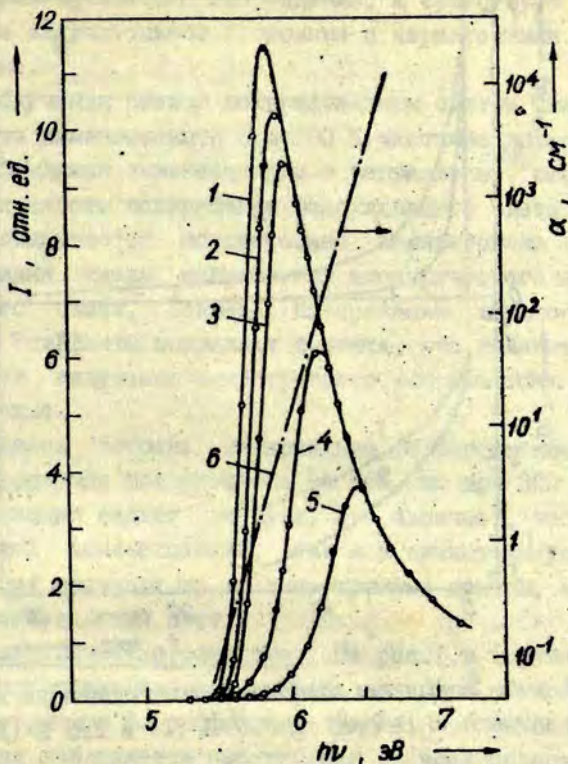
Р и с. I. а - спектр отражения стекла; б - спектры возбуждения люминесценции при $T = 293$ К (1) :: $T = 77$ К (2); спектр возбуждения фосфоресценции при $T = 293$ К (3); в - спектры возбуждения внешнего (1) и внутреннего (2) фотоэффектов.

ченные в [5]. Добавление Ca в концентрациях до 5% не приводит к заметному изменению в спектре отражения.

Фотолюминесценция. Известно [3-9], что натриево-силикатные стекла люминесцируют и фосфоресцируют при ультрафиолетовом и рентгеновском возбуждении. Нами найдено, что после фотовозбуждения в послесвечении стекла существуют две стадии - быстрая, с временем затухания порядка микросекунды (короткоживущая люминесценция), и длительная, с временем затухания порядка десятков секунд. Длительная стадия соответствует фосфоресценции, описанной в работе [9]. Интенсивность фосфоресценции зависит от дозы облучения и обладает насыщением, в то время как интенсивность люминесценции пропорциональна интенсивности фотовозбуждения.

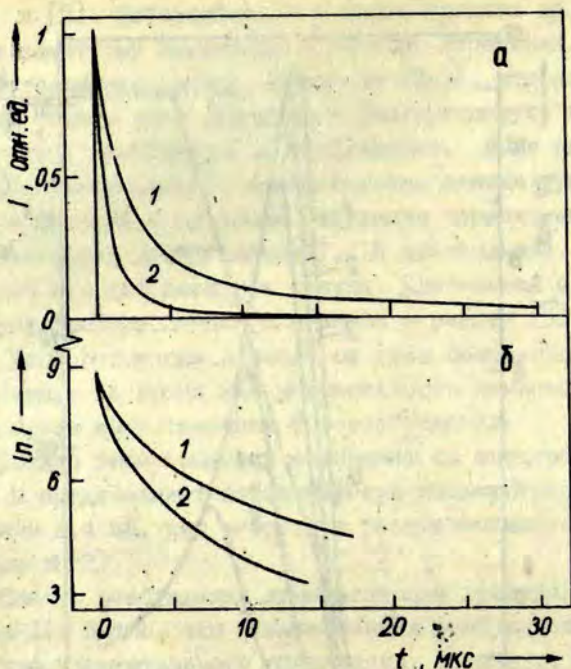
Спектр люминесценции совпадает со спектром фосфоресценции и представляет собой широкую несимметричную полосу в области 3,4 эВ, как в спектре рентгенолюминесценции, приведенном в [2].

Спектр возбуждения люминесценции приведен на рис. I, б (кривая 1). Видно, что люминесценция возбуждается только в области фундаментального поглощения. В спектре возбуждения можно выделить несимметричную полосу с максимумом около 6,3 эВ и пологий участок при энергиях возбуждения более 7,5 эВ. Измерения на образцах различной толщины (рис. 2) показали, что максимум в спектре возбуждения смещается в коротковолновую область при уменьшении толщины образца. Следовательно, этот максимум не связан с существованием особой полосы поглощения, находящейся в области фундаментального поглощения стекла. Наблюдаемый сдвиг спектра возбуждения объясняется увеличением прозрачности в длинноволновой области при уменьшении толщины образца. При охлаждении образца до 77 К спектр возбуждения (см. рис. I, б, кривую 2) сдвигается в коротковолновую область, это вызвано температурным сдвигом спектра собственного поглощения. Следовательно, возбуждение люминесценции связано с поглощением атомов основного вещества.



Р и с. 2: Спектры возбуждения люминесценции при 293 К для образцов толщиной 5 мм (1), 2 мм (2), 1 мм (3), 0,08 мм (4) и 0,01 мм (5). Кривая 6 - спектр поглощения.

Кинетика затухания люминесценции после возбуждения импульсами света длительностью 10 нс изображена на рис. 3. Затухание существенно неэкспоненциально, а форма кривой затухания не зависит от энергии возбуждающих фотонов. Из-за неэкспоненциальности затухания в качестве характеристики времени послесвечения использовалась величина интеграла под кривой затухания при нормированной начальной интенсивности. При этом среднее время затухания определялось как



Р и с. 3. Кривые затухания люминесценции при возбуждении в области 5,8-7 эВ при 77 К (1) и 293 К (2).

$t_{cp} = [I(0)]^{-1} \int_0^{\infty} I(t) dt$ и при 300 К составляло величину 1 мкс. При охлаждении образца от комнатной до азотной температуры величина t_{cp} возрастает в 4 раза. Во столько же раз возрастает интенсивность фотолюминесценции. Это говорит о соответствующем возрастании квантового выхода. Контроль регистрирующей системы проводился с помощью образца $CaF_2 - Eu^{2+}$ имеющего экспоненциальное затухание с $\tau = 0,7$ мкс и разгорание только во время действия импульса возбуждения.

При анализе стадии разгорания люминесценции стекла было обнаружено, что время разгорания намного превышает время действия возбуждающего импульса и составляет 100 нс. Это говорит о том, что излучение происходит не с того уров-

ня, на который произошло возбуждение, а существует стадия релаксации в излучательное состояние с характерными временами 30-40 нс.

При облучении стекол поляризованным светом было обнаружено, что люминесценция при 300 К частично поляризована. При наблюдении люминесценции в направлении, перпендикулярном плоскости поляризации возбуждающего света, люминесценция оказывается положительно поляризована на 20%. При наблюдении вдоль направления электрического вектора возбуждающего света, степень поляризации люминесценции равна нулю. Эти факты позволяют считать, что люминесценция соответствует излучению анизотропного собственного центра свечения стекла.

Измерялась степень поляризации фосфоресценции. При 77 К фосфоресценция поляризована на 16%, но при 300 К степень поляризации падает до нуля. Это означает, что как в короткоживущей люминесценции, так и в низкотемпературной фосфоресценции излучают те же анизотропные центры, которые поглотили возбуждающий свет.

Фотоэлектрические свойства. На рис. I, в (кривая 2) приведена спектральная зависимость величины сигнала, вызванного внутренним фотоэффектом. Видно, что фотоэлектрический сигнал наблюдается практически во всей области фундаментального поглощения натриево-силикатного стекла, хотя в области 6-7,5 эВ сигнал находится на уровне порога чувствительности электрометра - 10^{-15} - 10^{-16} А при плотностях возбуждения до 10^{12} фот./см². В области 6-7,5 эВ использовался монохроматор ВМС-1, при больших энергиях кванта - монохроматор ВМ-2. Результаты состыковывались в области 7,3 эВ. Стекла с добавками Са и без него имеют одинаковую спектральную зависимость внутреннего фотоэффекта.

На рис. I, в (кривая I) приведена спектральная зависимость величины сигнала, вызванного внешним фотоэффектом. Фотоэлектрический сигнал от внешнего фотоэффекта выше, чем от внутреннего. Вероятно, это связано с малой подвижностью носителей заряда в неупорядоченной сетке стекла.

Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют сформулировать феноменологическую схему процессов, протекающих в чистом натриево-силикатном стекле при возбуждении в области фундаментального поглощения. То, что спектр люминесценции стекла одинаков на всех стадиях затухания, говорит об участии в люминесценции одноступенчатых центров свечения. Поляризация люминесценции свидетельствует о том, что поглощение и люминесценция локализованы на одном и том же центре, который возбуждается в области края фундаментального поглощения. Расположение спектра возбуждения в области коэффициентов поглощения от 10^{-1} до 10^{-4} см⁻¹, его сдвиг от температуры и толщины образца позволяют считать, что край фундаментального поглощения стекла формируется уровнями локальных анизотропных центров люминесценции, образованных атомами основного вещества.

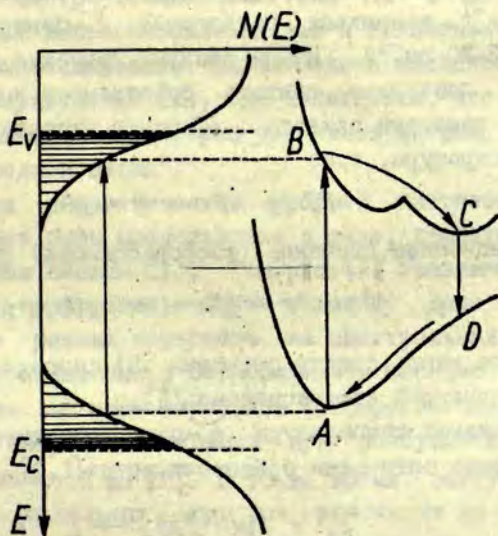
По-видимому, обнаруженные центры люминесценции и есть те локализованные состояния матрицы стекла, которые, согласно [3,4], формируют край собственного поглощения любого аморфного вещества. В связи с этим следует более подробно остановиться на обсуждении свойств этих локальных люминесцирующих (обозначим их L) центров и их роли в процессах, происходящих при фотовозбуждении.

Спектр возбуждения (см. рис. 1, б, кривую I) показывает, что квантовый выход люминесценции падает с ростом энергии возбуждения, в то время как среднее время жизни излучательного уровня остается постоянным. Это явление объясняется существованием уровня, распложенного выше, чем излучательный, с которого возможна как релаксация в излучательное состояние, так и ионизация люминесцирующего центра. С одной стороны, это подтверждается наличием участка разгорания короткоживущей люминесценции после импульса возбуждения. С другой стороны, ионизация люминесцирующего центра должна приводить к отрыву электрона и появлению центров окраски и фотопроводимости. Действительно, спад

эффективности возбуждения короткоживущей люминесценции соответствует росту эффективности возбуждения фосфоресценции (см. рис. 1, б, кривые 1, 3), а последняя, как известно [9], обусловлена образованием и распадом центров окраски.

Таким образом, энергетическую схему L -центра можно представить в конфигурационных координатах аналогично модели Мотта (рис. 4). Процесс AB есть переход с основного на возбужденное состояние L -центра при поглощении кванта с $h\nu > 5,5$ эВ. Релаксация BC ведет к попаданию электрона на излучательный уровень. Далее идут излучательный переход CD ($h\nu \approx 3,4$ эВ) и релаксация в основное состояние DA .

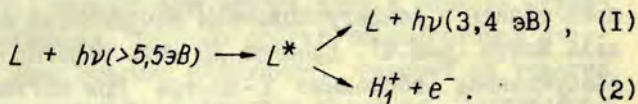
Из состояния B возможна ионизация L -центра, в результате чего образуются дырочный H_1^+ и электронный E_1^- центры окраски (обозначения по [1, 2]). Поляризованная фосфоресценция при 77 К свидетельствует о том, что в процессе рекомбинации появляется возбужденный центр, тот самый, ко-



Р и с. 4. Схема энергетических уровней натриево-силикатного стекла.

торый ранее ионизовался. Это означает, что H_1^+ -центр представляет собой автолокализованную дырку, соответствующую ионизованному центру.

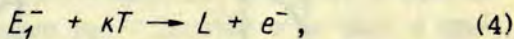
Таким образом, схему процесса можно представить в виде:



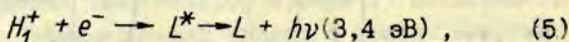
Электрон, локализованный на уровне захвата, образует E_1^- -центр [3,4], нестабильный при комнатной температуре [9]. Можно предположить, что роль такого центра захвата играют сами локализованные состояния - L -центры. Тогда схема процесса будет:



Это предположение обоснованно, поскольку при возбуждении стекла в области коэффициента собственного поглощения 100 см^{-1} возникает поглощение E_1^- -центров такого же порядка ($12-30 \text{ см}^{-1}$). Иными словами, высокие коэффициенты поглощения позволяют считать собственные локализованные состояния центрами захвата. E_1^- -центр нестабилен при комнатной температуре, т.е.

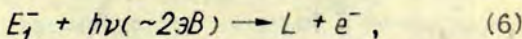


и рекомбинационное свечение (фосфоресценция) протекает как

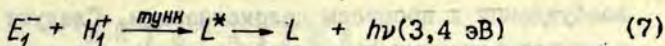


в результате чего спектр свечения (5) совпадает со спектром короткоживущей люминесценции (1).

При низкой температуре E_1^- -центр относительно стабилен, но хорошо оптически обесцвечивается [1,2]



с рекомбинацией электрона по реакции (5). В [16] обнаружена туннельная люминесценция при 4,2 К, которая в примененных выше терминах соответствует



В реакции (2) также следует учитывать возможность ионизации L -центра по туннельному механизму. Заряд, освобожденный с возбужденного L -центра, а также из-за распада E_1^- - и H_1^+ -центров дает внутренний фотоэффект.

Таким образом, в предлагаемой модели одни и те же L -центры выступают в качестве центра собственной люминесценции и в виде электронного или дырочного центра окраски в зависимости от того, ионизовался ли L -центр или захватил электрон.

В работах [2,4,5] предполагается, что состояние $Na^+ - O^- - Si \equiv$ формирует край фундаментального поглощения стекла. Как упоминалось выше, поглощение в этой области соответствует переходам в L -центрах, которые суть локализованные состояния матрицы. Это позволяет считать анизотропный L -центр комплексом типа $Na^+ - O^- - Si \equiv$, обладающим способностью как ионизоваться, так и захватывать электроны, а также люминесцировать. Такая модель находится в соответствии с результатами [2], где полагается, что "электронные уровни захвата характерны для ионов натрия, а дырочные - для кислородной сетки".

Схема энергетических уровней натриево-силикатного стекла может быть представлена в виде, принятом для описания аморфных систем [1], - (см.рис.4). Указанные пороги подвижности электронов и дырок условны. Дело в том, что не существует резких перегибов на спектральных зависимостях процессов, связанных с освобождением носителей заряда. Так, образование центров окраски и фосфоресценции требует термической энергии активации при возбуждении квантами с энергией менее 6 эВ [8]. В то же время возбуждение люминесценции локальных L -центров происходит до энергий 7 эВ. Фотоэлектрический сигнал наблюдается начиная с энергий кванта 6,2 эВ. Тем самым, в области энергии от 5,5 до 7 эВ одновременно протекают процессы внутрицентральной релаксации

возбуждения и процессы делокализации. Следует заметить, что в неупорядоченных структурах в связи с принципиальной неэквивалентностью как энергетических, так и структурных характеристик однотипных центров должна существовать заметная дисперсия всех спектральных параметров. Это, в частности, проявляется в неэкспоненциальности затухания люминесценции L -центров.

В области энергий выше 8 эВ, по-видимому, преимущественно возбуждаются электронно-дырочные пары, о чем свидетельствует относительно высокий освобождаемый заряд (см. рис. I, в).

В ы в о д ы

Длинноволновый край фундаментального поглощения натриево-силикатного стекла обусловлен переходами между уровнями собственных локализованных анизотропных состояний матрицы так называемых L -центров. L -центры люминесцируют в области 3,4 эВ. L -центры могут как ионизироваться, так и захватывать свободный электрон, образуя центр окраски. Ионизованный L -центр представляет собой дырочный H_i^+ -центр, а L -центр, захвативший электрон - E_i^- -центр. Термически или оптически освобожденный электрон с E_i^- -центра рекомбинирует с H_i^+ -центром, что приводит к восстановлению центра в возбужденное состояние и к соответствующей фосфоресценции. Кроме того, рекомбинация E_i^- - и H_i^+ -центров может происходить по туннельному механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mackey J.N., Boss J.W., Kopp M. Paramagnetic Centres in Irradiated, Oxidised and Reduced Sodium Silicate Glasses. - *Phys.Chem.Glasses*, 1970, vol.11, N 6, p.205-212.

2. Mackey J.N., Smith H.L., Halperin A. Optical Studies in X-Irradiated High Purity Sodium-Silicate Glasses. - *J.Phys.Chem.Solids*, 1966, vol.27, p.1759-1772.

3. Мотт Н.Ф., Давис Е.А. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1974, 472 с.

4. Mott N.F. *Electron in Glasses*. - *Contemp.Phys.*, 1977, vol.18, N 3, p.225-235.

5. Sigel G.H. Ultraviolet Spectra of Silicate Glasses. - *J.Non-Cryst.Solids*, 1973/74, vol.13, p.372-398.

6. Глебов Л.Б., Попова Л.Б., Толстой М.Н. О спектре собственного поглощения в простых силикатных стеклах. - *Оптико-механич.пром.*, 1975, № 4, с.38-40.

7. Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Влияние температуры на спектр собственного поглощения силикатного стекла. - *Физ. и хим. стекла*, 1975, т.1, № 3, с.239-242.

8. Глебов Л.Б., Грубин А.А., Толстой М.Н. О природе спектра образования центров окраски в силикатном стекле. - *Физ. и хим. стекла*, 1975, т.1, № 4, с.313-318.

9. Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Образование нестабильных центров окраски в силикатном стекле при УФ-облучении. - *Физ. и хим. стекла*, 1976, т.2, № 4, с.346-351.

10. Закис Ю.Р. Возможность определения собственного дефекта в стекле. - В кн.: *Физика и химия стеклообразующих систем*. Рига, 1973, вып.1, с.6-19.

11. Луцкич Ч.Б. Электронные возбуждения и электронные процессы в люминесцирующих ионных кристаллах. - *Труды Ин-та физ.и астрон. АН ЭССР*, 1966, т.31, с.19-83.

12. Trukhin A.M. Investigation of the Photoelectric and Photoluminescent Properties of Crystalline Quartz and Vitreous Silica in the Fundamental Absorption Region. Model for Electronic Structure and Migration of Energy in SiO_2 . - *Phys.status solidi*, b, 1978, vol.86, p.67-75.

13. Каск Л.А., Соовик Т.А. О применении метода счета фотонов при исследовании кинетики люминесценции. - Труды ИФ АН ЭССР, 1975, т.43, с.114-125.

14. Бонч-Вруевич В.А. Импульсный источник света.-Машиностроение, 1972, т.2, с.315-317.

15. Глебов Л.Б., Попова Л.Б., Толстой М.Н., Русан В.В. Получение силикатного стекла особой чистоты. - Физ.и хим. стекла, 1976, т.2, № 6, с.569-571.

16. Kangro A.R., Tolstoy M.N., Vitols I.K. Tunneling Recombination Luminescence in $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ Glass. - In: Enlarged Abstracts International Conference on Luminescence, Paris, 1978, p.98-99.

Статья поступила 25 апреля 1979 года.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА ПО ТОЛЩИНЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК SiO_2 НА КРЕМНИИ

П.А.Пундур, Г.Э.Эркулис, В.Д.Даугуль
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Методом высокочастотных вольт-фарадных характеристик в сочетании с термическими и термополевыми обработками исследовалось распределение заряда по толщине пленок SiO_2 на кремнии. Исходные пластины имели положительный заряд в окисле. Термополевые обработки приводят к появлению отрицательно и положительно заряженных слоев в результате перераспределения ионов в диэлектрике и инъекции носителей из электродов.

В в е д е н и е

Величина встроенного в диэлектрик заряда, его распределение и стабильность при термополевых воздействиях в тонких пленках SiO_2 является одним из основных показателей качества работы структур металл - окисел - полупроводник (МОП) и ряда других полупроводниковых элементов и интегральных схем. Встроенные в окисел заряды обычно делятся на два типа [1]: медленно релаксирующий заряд Q_{SM} и постоянный заряд окисла Q_{SO} , часто называемый фиксированным зарядом. Величину Q_{SM} в основном определяют примесные ионы, а Q_{SO} - собственные свойства матрицы. В зависимости от способа и условий получения пленки SiO_2 величина и соотношение каждого из этих типов заряда различные.

Изучая распределение фиксированного заряда по толщине пленки, многие исследователи (напр., [1,2]) пришли к выводу, что заряд в пленке SiO_2 положительный и почти весь находится в узкой переходной области $Si-SiO_2$. Однако в большинстве случаев, помимо компоненты Q_{SO} , в окисле есть значительный, часто преобладающий заряд Q_{SM} .

Проведенные полуэмпирические расчеты распределения медленно релаксирующего заряда по толщине пленки SiO_2 показали [3,4], что максимальная плотность заряда должна быть вблизи границ раздела. Экспериментальные исследования распределения заряда в пленке методами вольт-фарадных [3] и вольт-амперных [4,5] характеристик, контактной разности потенциалов [6] подтвердили предсказанный в [3,4] характер распределения заряда по толщине пленки. Масс-спектрометрией вторичных ионов получено распределение натрия в пленке SiO_2 с уменьшенной концентрацией в середине пленки [7], учитывая, что натрий является положительно заряженным, получаем подтверждение характера распределения заряда по толщине пленок.

Однако совпадение расчетов с экспериментом только качественное. Наилучшее совпадение в случае равновесного распределения заряда получено, если принималось существование в окисле некомпенсированного в микроскопическом и макроскопическом отношениях подвижного заряда одного типа [3,4]. Здесь не учитывалась генерация и рекомбинация в объеме и на контактах.

Легированием окисла можно изменить плотность заряда в нем. Так, для компенсации Q_{SO} получены положительные результаты при введении центров захвата электронов в области границ раздела $Si-SiO_2$ [8]. Путем инжекции электронов и дырок также в значительной степени можно управлять плотностью заряда в окисле [1,8]. Получены отрицательно заряженные области в пленках с исходным положительным зарядом, стабильные продолжительное время при комнатной температуре [9]. Трудно предположить, что характер распределения заряда в таких пленках будет соответствовать расчетным распределениям для равновесного случая без учета генерации и инжекции, полученных в [3,4].

Целью настоящей работы было экспериментальное исследование распределения плотности заряда по толщине пленки двуокиси кремния и его перераспределение при термополевых

воздействиях, характеризующих экстремальные эксплуатационные условия большинства кремниевых приборов и интегральных микросхем.

Методика эксперимента

Нами использовались пластины кремния дырочного типа проводимости с удельным сопротивлением $1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и ориентированные в плоскости (111). Окисление проводилось при температуре 1200°C в атмосфере сухого-влажного-сухого кислорода, толщина выращенного окисла 1 мкм . Такая толщина окисла часто соответствует суммарной толщине диэлектрика в готовых полупроводниковых приборах и интегральных схемах.

Поверхностная плотность заряда в диэлектрике определялась методом высокочастотных (1 МГц) вольт-фарадных ($C-V$) характеристик МОП-структур. Чтобы измерить распределение заряда по толщине пленки, окись стравливалась в форме клина с наклоном $0,4 \text{ мкм/см}$. Толщина окисла определялась по цвету интерференционных полос и по $C-V$ -измерениям.

МОП-структуры создавались путем нанесения в вакууме термическим испарением сплошного слоя алюминия на освобожденную от SiO_2 поверхность кремния и через трафарет на клинообразную пленку SiO_2 . Таким образом получились МОП-структуры с разной толщиной окисла.

Для проведения термополевых обработок на SiO_2 и кремний наносились в вакууме сплошные слои алюминия. Режим термополевой обработки - выдержка 30 минут при температуре 150°C и интенсивности электрического поля $\sim 10^5 \text{ В/см}$ - выбирался как характеризующий экстремальные эксплуатационные условия большинства кремниевых приборов и интегральных микросхем.

После термополевой обработки химическим травлением снимался сплошной слой алюминия, создавался клин окисла и МОП-структуры. С целью выяснения влияния напыленного алюминия при термообработке параллельно проводились термооб-

работки образцов в вышеуказанном режиме без приложения электрического поля и исследовалось распределение плотности заряда в таких образцах.

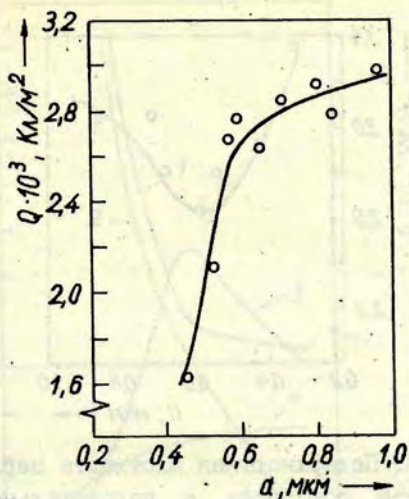
Результаты измерений и обсуждение

Суммарный заряд пленки диэлектрика в исследованных нами образцах положительный, его поверхностная плотность $\sim 10^{12}$ ед.зар./см². Зависимость поверхностной плотности заряда Q_S от толщины пленки окисла d для исходных пластин дана на рис.1. Учитывая относительно большую плотность заряда в диэлектрике, нам не удалось в этих образцах измерить Q_S для пленок тоньше 0,4 мкм. Нанесение пленки алюминия на SiO_2 и выдержка таких образцов при повышенной температуре изменили плотность заряда в области диэлектрика у алюминия (рис.2), характер распределения заряда по толщине пленки стал другим.

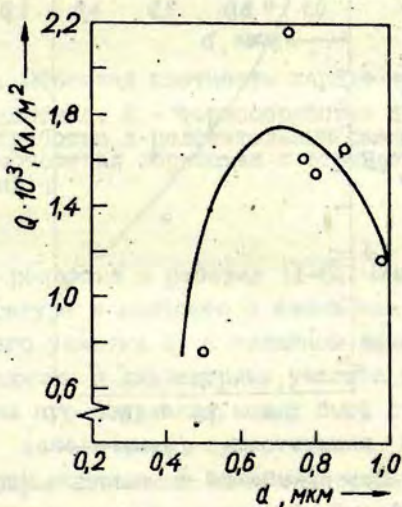
Выдержка образцов при повышенной температуре с положительным смещением на алюминий привела к зависимости Q_S от толщины пленки окисла с минимумом при толщинах 0,6 мкм (рис.3), а отрицательное смещение - к падающей зависимости (рис.4).

Измеренная по $C-V$ -характеристикам поверхностная плотность заряда Q_S является интегральной величиной $Q_S = \int_0^d \rho(x) dx$, где d - толщина пленки, $\rho(x)$ - объемная плотность заряда. Объемную плотность заряда можно найти дифференцированием кривых рис.1-4; результаты даны на рис.5. На всех рисунках отсчет толщины пленки двуокиси кремния начинается со стороны кремния, т.е. граница раздела $Si - SiO_2$ соответствует толщине 0. Однако необходимо отметить, что не учтены особенности $C-V$ -методики, по которой лучше определяется заряд, расположенный ближе к границе с полупроводником.

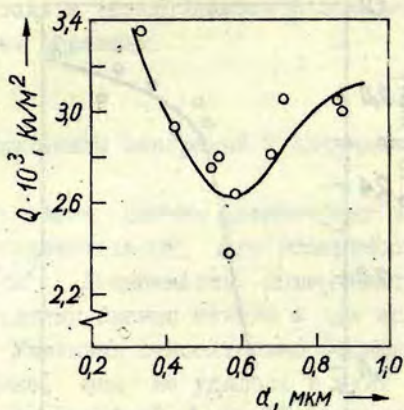
В пленке двуокиси кремния поверхностная плотность заряда с ростом толщины окисла растет (см.рис.1), что указывает на наличие положительного заряда во всем объеме



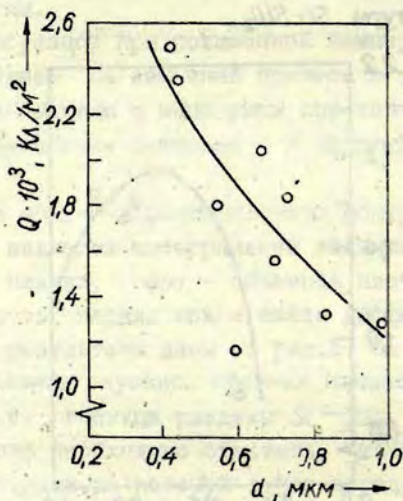
Р и с. 1. Поверхностная плотность заряда в пленке исходной структуры Si-SiO_2 .



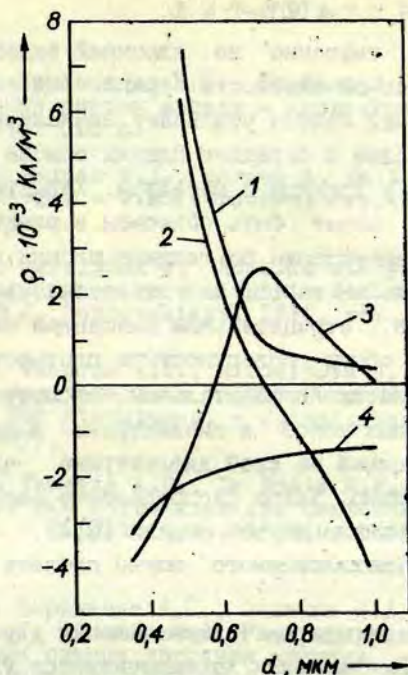
Р и с. 2. Поверхностная плотность заряда в SiO_2 после термообработки с напылением алюминия.



Р и с. 3. Поверхностная плотность заряда в SiO_2 после термополевой обработки с положительным смещением на алюминий.



Р и с. 4. Поверхностная плотность заряда в SiO_2 после термополевой обработки с отрицательным смещением на алюминий.



Р и с. 5. Объемная плотность заряда в пленке SiO_2 :
 1 - исходная пластина; 2 - термообработка алюминием; 3 - термополевая обработка с положительным смещением на алюминий; 4 - термополевая обработка с отрицательным смещением на алюминий.

пленки, как это показано в работах [1-6]. Выдержка при повышенной температуре в контакте с алюминием приводит к появлению падающего участка Q_s с толщиной пленки, что свидетельствует о наличии в диэлектрике участка с отрицательным зарядом. Причина его появления может быть связана с введением новых и заполнением существующих центров захвата электронов вблизи металла. В остальном измеренном интервале толщины диэлектрика характер распределения заряда не изменялся.

Термополевые обработки приводят к значительному изменению распределения заряда по толщине пленки и даже к появлению отрицательно заряженных участков. В нашем случае суммарный заряд в окисле остался положительным.

Положительное смещение на алюминий ведет к общему увеличению поверхностной плотности заряда. Ход зависимости Q_s от толщины пленки окисла указывает на наличие отрицательно заряженного слоя в середине пленки окисла и наличие положительного слоя у границы с металлом. Характер распределения заряда не может быть объяснен в рамках модели, предусматривающей перемещение по толщине пленки нескомпенсированных положительных ионов, как это делалось в [3,4].

Термообработка с отрицательным смещением на алюминии немного уменьшает объемную поверхностную плотность заряда, тем не менее он остается положительным, несмотря на перемещение положительных ионов в диэлектрике в направлении алюминия, поверхностный же слой диэлектрика оказывается заряженным отрицательно. Такое распределение заряда не объясняется в рамках вышеупомянутой модели [3,4].

На основе вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

Распределение заряда по толщине пленки двуокиси кремния в стационарных условиях характеризуется увеличенной объемной плотностью заряда у границ раздела. Источником заряда у границы $Si-SiO_2$ являются собственные дефекты двуокиси кремния (Q_{sp}) и заряд примесных ионов. У внешней границы пленки SiO_2 заряд в основном определяется примесными ионами.

Термополевые воздействия при температурах $150^\circ C$ и интенсивности электрического поля $\sim 10^5$ В/см, что характеризует экстремальные условия эксплуатации кремниевых полупроводниковых приборов, приводят к перераспределению ионной части объемного заряда диэлектрика и перезарядке ловушек из-за инжекции носителей из электродов. Такие обработки существенно меняют интегральную плотность заряда и образуют слои с противоположным типом заряда, которые при комнатной температуре сохраняются продолжительное время - дни и недели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Литовченко В.Г., Горбань А.П. Основы физики микроэлектронных систем металл - диэлектрик - полупроводник. Киев, 1978. 315 с.
2. Raider S.I., Berman A. On the Nature of Fixed Oxide Charge. - J.Electrochem.Soc., 1978, vol.125, N 4, p.629-633.
3. Marciniak W. Rozklad stacjonarny nieskomposowanego ladunku ruhomego w warstwie dielektryka struktury MOS. - Biul.WAT J. Dabrowskiego, 1974, rok.23, N 3, s.55-64.
4. Tangena A.G., Middelhoek J., De Rooij N.F. Influence of Positive Ions on the Current-Voltage Characteristics of MOS Structures. - J.Appl.Phys., 1978, vol.49, N 5, p.2876-2879.
5. Tangena A.G., De Rooij N.F., Middelhoek J. Sensitivity of MOS Structures for Contamination with H^+ , Na^+ and K^+ Ions. - J.Appl.Phys., 1978, vol.49, N 11, p.5576-5583.
6. Виртманис А.С., Фелтынь И.А., Фрейберга Л.А., Эглитис И.Э., Эйманис И.А. Распределение заряда по толщине плазменных пленок двуокиси кремния. - Изв.АН ЛатвССР. Сер. физ.и техн.наук, 1976, № 4, с.115-117.
7. Barsony I., Marton D., Giber J. Secondary Ion Mass Spectrometry Depth Profiling and Simultaneous Electrical Investigation of MOS Structures. - Thin Solid Films, 1978, vol.51, N 3, p.275-285.
8. Герасимов А.Б., Аигина Н.Р., Утанчшвили Л.И., Шилло А.Г. Технологические аспекты создания радиационно-стойких МОП ИС. - Зарубеж.электрон.техн., 1979, вып.1, с.47.
9. Ширшов Ю.М., Галька И.М. Распределение заряда, инжектированного в подзатворный диэлектрик управляемого $p-n$ -перехода, по поверхности. - Полупроводн.техн.и микроэлектроника, 1975, вып.20, с.74-81.

Статья поступила 4 мая 1979 года.

РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ЦЕНТРОВ Mn^{2+} - ПАРАМАГНИТНЫЙ ЗОНД
 ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ И ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
 (СИСТЕМА $CaO-P_2O_5-WO_3$)

Я.Г.Клява, И.В.Миллере, Ю.Я.Пуранс
 НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

В стеклах системы $CaO-P_2O_5-WO_3$ обнаружено два типа сигналов ЭПР Mn^{2+} с эффективными g -факторами $g_e \approx 2,0$ и $4,3$. Предложена методика моделирования на ЭВМ спектров с $g_e \approx 4,3$ с учетом распределения параметров тонкой структуры D и E и конечной ширины линии ΔH_{pp} . Синтезированы серии теоретических спектров при различных распределениях параметров спин-гамильтониана.

Экспериментальные спектры ЭПР Mn^{2+} наилучшим образом описываются следующим распределением параметров спин-гамильтониана: для $g_e \approx 4,3$ - $D_0 = 2400$ Гс; $E_0 = 800$ Гс; $\Delta D = 1000$ Гс; $\Delta E = 400$ Гс; $r = 0,7$; $A = -88$ Гс; $g = 2,000$; для $g_e \approx 2,0$ - $D_0 = 220$ Гс; $E_0 = 70$ Гс; $\Delta D = 80$ Гс; $\Delta E = 30$ Гс; $r = 0,0$; $A = -93$; $g = 2,00$. Показано, что сигналы с $g_e \approx 2,0$ и $4,3$ обусловлены различными типами центров. По изменению спектров ЭПР Mn^{2+} изучен процесс кристаллизации в данной системе.

В в е д е н и е

Известно достаточно много работ (напр., [1-3]), в которых описаны спектры ЭПР Mn^{2+} в стеклах с различными эффективными g факторами $g_e \approx 2,0$; 3,3; 4,3 и 6,0. Однако до сих пор никем не проводилось моделирование на ЭВМ спектров ЭПР Mn^{2+} в стеклах с учетом возможности разброса параметров тонкой структуры D и E . В результате существовали противоречивые представления о происхождении сигналов ЭПР Mn^{2+} в стеклах с различными g -факторами.

Нами была предложена [4,5] методика анализа спектров ЭПР Mn^{2+} с $g_e \approx 2,0$ в поликристаллах и стеклах с учетом разброса параметров спин-гамильтониана. Было показано, что

сигнал с $g_e \approx 2,0$ в стеклах обусловлен определенным типом центров Mn^{2+} с достаточно малым разбросом параметров D и E . Установлено существенно различное поведение иона Mn^{2+} в стеклообразной и кристаллической матрицах.

В данной работе проведен детальный анализ спектров ЭПР Mn^{2+} с $g_e \approx 4,3$ в стеклах $CaO-B_2O_5-WO_3$. Предложена методика расчета на ЭВМ спектров с $g_e \approx 4,3$ и получены параметры спин-гамильтониана и их разброс для центров с $g_e \approx 4,3$ и $2,0$.

Показана также возможность использования иона Mn^{2+} в качестве парамагнитного зонда для исследования процесса стеклообразования и кристаллизации в многокомпонентной системе.

М е т о д и к а

Исходными материалами для изготовления образцов служили карбонат кальция $CaCO_3$, окись марганца MnO_3 , 85%-ная ортофосфорная кислота марки ч.д.а. и трехокись вольфрама WO_3 марки ос.ч. К перетертым в фарфоровой ступке в течение 0,5 часа смесям сухих компонентов добавлялось необходимое количество раствора кислоты. Стекла варились в корундовых тиглях при температуре $1200^\circ C$ в течение 0,5 часа в электрической печи с карборундовыми нагревателями. Образцы массой 10 г закаливались путем отливки на металлическую пластину. Состав образцов представлен в табл. I.

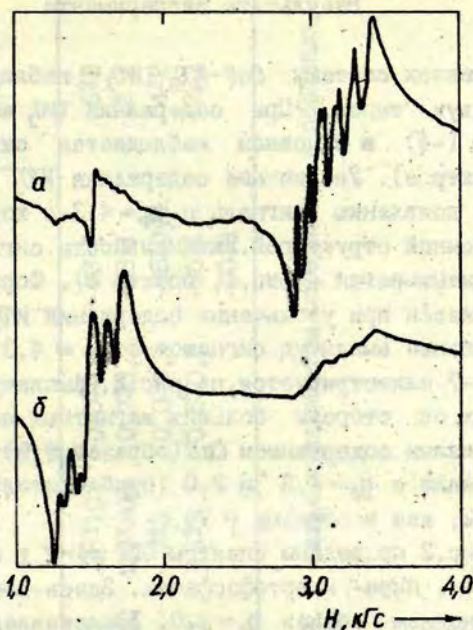
Шихта для получения поликристаллических образцов мета-, пиро- и ортофосфатов кальция готовилась так же, как для получения стекол. Затем смеси спекались в муфельной печи при температуре $800^\circ C$ в течение 16 часов: при этом образцы дважды охлаждались и тщательно перемалывались. Сопоставление рентгенограмм полученных образцов с рентгенограммами, имеющимися в литературе (Powder diffraction file, 1969, ASTM, F) показало, что структура их близка к стандартной.

Состав исследованных образцов

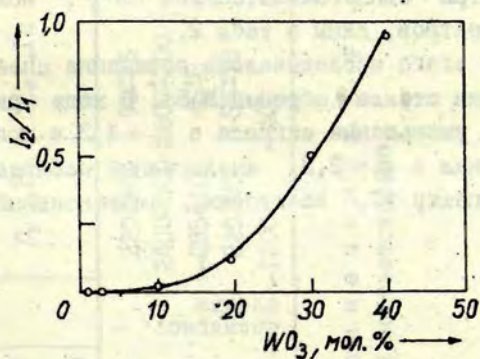
Номер образца	Содержание компонентов по синтезу, мол. %				Состояние
	WO_3	CaO	P_2O_5	Mn_2O_3	
I	0,0	50,0	50,0	0,1	стекла
2	1,0	49,7	49,3	0,1	"
3	3,0	49,2	47,8	0,1	"
4	10,0	47,5	42,5	0,1	"
5	20,0	45,0	35,0	0,1	"
6	30,0	42,5	27,5	0,1	"
7	40,0	40,0	20,0	0,1	"
8	40,0	40,0	20,0	0,5	"
9	55,0	4,5	40,5	0,2	"
10	00,0	50,0	50,0	0,1	поликристаллы
11	00,0	66,7	33,3	0,5	"
12	00,0	75,0	25,0	0,5	"
13	100,0	00,0	00,0	0,5	"

Кристаллизация образца № 8 осуществлялась при температурах 550, 650, 700 и 800° С в течение 0,5 часа.

Спектры ЭПР снимались при 120 К на радиоспектрометре РЭ-1301, сопряженном с ЭВМ М-6000 [6].



Р и с. 1. Спектры ЭПР Mn^{2+} : а - спектр образца № 1; б - спектр образца № 8.



Р и с. 2. Отношение амплитуды сигнала ЭПР Mn^{2+} с $g_e \approx 4,3$ к амплитуде сигнала с $g_e \approx 2,0$ для образцов № 1-7.

Результаты эксперимента

В стеклах системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ наблюдаются сигналы ЭПР Mn^{2+} двух типов. При содержании WO_3 менее 10 мол. % (образцы № 1-4) в основном наблюдается сигнал с $g_e \approx 2,0$ (рис. 1, спектр а). Увеличение содержания WO_3 (образцы № 5-9) приводит к появлению сигнала с $g_e \approx 4,3$ с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой. Интенсивность сигнала с $g_e \approx 2,0$ при этом уменьшается (рис. 1, спектр б). Форма обоих сигналов сохраняется при увеличении содержания WO_3 .

Отношение амплитуд сигналов с $g_e \approx 4,3$ и $2,0$ для образцов № 1-7 иллюстрируется на рис. 2. (Амплитуды измерялись для крайних со стороны больших магнитных полей линий.) В стекле с малым содержанием CaO (образец № 9) также наблюдались сигналы с $g_e \approx 4,3$ и $2,0$ (приблизительно в таком же соотношении, как в образце № 7).

На рис. 3 приведены спектры ЭПР Mn^{2+} в поликристаллических мета-, пира- и ортофосфатах. Здесь поглощение имеет место в основном вблизи $g_e \approx 2,0$. Представлен также спектр Mn^{2+} в WO_3 , состоящий из секстета линий около $g_e \approx 3,3$ и широкой линии при $g_e \approx 2,0$.

Параметры спин-гамильтониана Mn^{2+} , полученные для указанных спектров, даны в табл. 2.

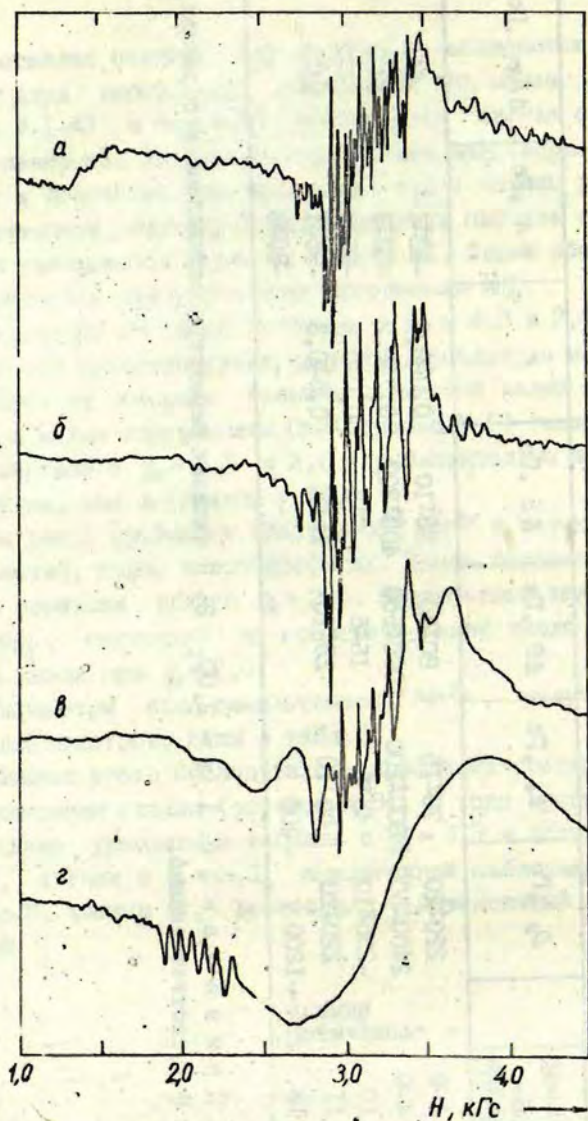
Помимо этого исследовалось поведение спектров ЭПР при кристаллизации стекла (образец № 8). В ходе кристаллизации происходило уменьшение сигнала с $g_e \approx 4,3$ и появлялся, во-первых, сигнал с $g_e \approx 3,3$, аналогичный наблюдаемому в WO_3 (см. рис. 3, спектр г), во-вторых, интенсивный сигнал с $g_e \approx 2,0$.

Т а б л и ц а 2

Параметры спин-гамильтониана Mn^{2+}

g_e	Номер образца		D_0 , Гс	E_0 , Гс	ΔD , Гс	ΔE , Гс	r	A , Гс	ΔH_{pp} , Гс
2,0	I-9	Поликрист. стекла	220 ± 20	70 ± 15	80 ± 20	30 ± 10	$0,0 \pm 0,2$	-93 ± 1	6 ± 2
4,3	4-9		2400 ± 500	800 ± 200	1000 ± 500	400 ± 200	$0,7 \pm 0,2$	-88 ± 1	12
2,0	10		-285 ± 10	45 ± 5	15 ± 5	7 ± 3	$0,0 \pm 0,2$	$-96 \pm 0,5$	4 ± 2
2,0	II		220 ± 20	55 ± 10	25 ± 10	15 ± 5	$0,5 \pm 0,3$	-96 ± 1	12 ± 3
3,3	I3		~ 1200	~ 400	-	-	-	-80 ± 3	-

П р и м е ч а н и я. 1. $g = 2,00$. 2. В стеклах параметры определены в образцах № 1 и № 7, соответственно.



Р и с. 3. Спектры ЭПР образцов № 10-13: а - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$;
б - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; в - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; г - WO_3 .

Методика расчета спектров ЭПР Mn^{2+}

Известно, что спектры ЭПР Mn^{2+} в неупорядоченных системах, как правило, хорошо описываются спин-гамильтонианом следующего вида:

$$\mathcal{H} = g\beta\hbar\vec{S} + D[S_z^2 + \frac{S}{3}(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2) + A\vec{S}\vec{I}, \quad (I)$$

где $S = I = 5/2$, g и A изотропны и все символы имеют обычный смысл [1]. Сигнал ЭПР Mn^{2+} с $g_e \approx 2,0$ получается при условии $|D|$, $|E|$, $|A| \ll g\beta\hbar$, а сигнал с $g_e \approx 4,3$ - при $|D| \gg g\beta\hbar$, $|A| \ll g\beta\hbar$ и $|D/E| = 3$ [1]. Отличительной чертой спектров ЭПР в стеклах является разброс параметров спин-гамильтониана. Поэтому расчет спектров на ЭВМ проводился с учетом разброса параметров D и E , наиболее чувствительных к флуктуациям ближнего окружения Mn^{2+} в стекле [4]. Плотность вероятности случайных величин D и E аппроксимировалась двумерной гауссовой функцией распределения $p(D, E)$ со средними значениями D_0 и E_0 , дисперсиями $(\Delta D^2/2)$ и $(\Delta E^2/2)$ и коэффициентом корреляции r . Методика расчета спектров ЭПР Mn^{2+} с $g_e \approx 4,3$ аналогична предложенной нами для $g_e \approx 2,0$ [4]*. В обоих случаях достаточно учесть средний крамеровский дублет. Синтез спектров проводился путем суммирования поглощения центров, имеющих все возможные ориентации и все возможные значения D и E . Вероятности переходов рассчитывались по методу Бира [4,5]. Во втором порядке теорий возмущений для центров с $g_e \approx 4,3$ мы получили, что вероятность перехода не зависит от углов и значений параметров D и E . Поэтому в программе принято, что вероятность перехода равна единице. Расчет резонансных полей по теории возмущений при $|D| \gg g\beta\hbar$ и $|D/E| \approx 3$ без учета сверхтонкого взаимодействия дан в работе [8]. Мы дополнительно учли сверхтонкое взаимодей-

* Клява Я.Г., Пуранс Ю.Я. Неупорядоченность структуры стекла: исследования ЭПР Mn^{2+} в стеклах. - См. наст. сб., с. 37-55.

вие во втором порядке теории возмущений. В результате для разрешенных переходов ($\Delta m = 0$) получено (для $g = 2,00$):

$$H_m = \frac{h\nu}{g_e\beta} - Am + \frac{A^2}{2H_m} (m^2 - 8,75) , \quad (2)$$

$$\text{где } g_e = \frac{30}{7} - \frac{120}{49} (l_y^2 - l_z^2)q - \frac{120}{2401} (11 + 91l_x^2)q^2 - \frac{5}{2401} [72 + (300 + \\ + 7\sqrt{7})l_x^2 + (204 - 7\sqrt{7})l_x^4 + 252(l_y^4 + l_z^4) - 1188(l_y^2 l_z^2)]p^2 \quad (3)$$

$$\text{и } q = (1 - 3E/D) / (1 + E/D) ; \quad (4)$$

$$p = - H_m / D(1 + E/D) . \quad (5)$$

l_x, l_y, l_z означают направляющие косинусы магнитного поля, а D, H_m, E заданы в гауссах. Таким образом, в расчете спектра ЭПР Mn^{2+} с $g_e \approx 4,3$ учитываются шесть разрешенных переходов с вероятностью перехода, равной единице, и резонансными магнитными полями, определенными по формулам (2-5).

Анализ спектров с $g_e \approx 4,3$

Поскольку моделирование спектров ЭПР Mn^{2+} с $g_e \approx 4,3$ в стеклах ранее не проводилось, остановимся подробнее на анализе рассчитанных на ЭВМ спектров при различных параметрах. Анализ спектров достаточно провести для одного из переходов сверхтонкой структуры, поскольку весь спектр можно получить путем суперпозиции шести идентичных спектров, сдвинутых по магнитному полю на величину членов сверхтонкой структуры. (Это следует из отсутствия перекрестных членов в выражениях для резонансных полей (2-5), а также из одинаковой вероятности переходов для всех линий сверхтонкой структуры. Поэтому данный анализ применим также для ионов Fe^{3+} , у которых отсутствует сверхтонкая структура.)

Будем рассматривать крайний переход сверхтонкой структуры в малых магнитных полях ($m = -5/2$) при $A = -88$ Гс.

Для него без учета разброса параметров D и E могут наблюдаться шесть типов сингулярностей [8] со следующими эффективными g -факторами:

$$g_x = 4,286 - 5,08 q^2 - 1,19 p^2 \quad (6)$$

$$g_y = 4,286 - 2,45 q^2 - 0,55 p^2 - 0,67 p^2 \quad (7)$$

$$g_z = 4,286 + 2,45 q^2 - 0,55 p^2 - 0,67 p^2 \quad (8)$$

$$g_{yz'} = 4,286 - 0,55 q^2 + 0,2 p^2 + 1,70 q^2/p^2 \quad (9)$$

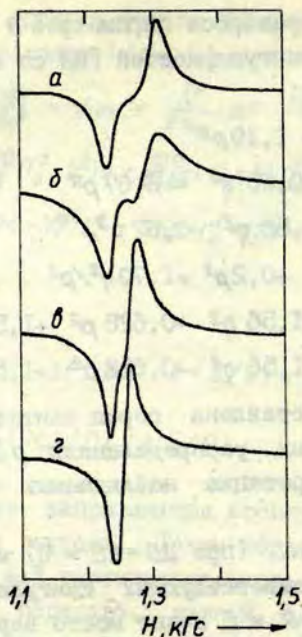
$$g_{xy} = 4,286 - 1,905 q^2 - 1,56 p^2 - 0,628 p^2 + 1,588 q^2/p^2 \quad (10)$$

$$g_{xz} = 4,286 + 1,905 q^2 - 1,56 p^2 - 0,628 p^2 + 1,588 q^2/p^2 \quad (11)$$

На рис.4 представлена серия синтезированных на ЭВМ спектров при различных распределениях $p(D, E)$. Рассмотрим качественную интерпретацию наблюдаемых изменений формы спектра.

В поликристаллах (при $\Delta D = \Delta E = 0$) могут наблюдаться шесть "линий", соответствующих сингулярностям (6-11). В результате разброса D и E имеют место вариации параметров p и q , поэтому только две сингулярности g_x и $g_{yz'}$ (6), (9), которые не содержат линейных членов по p и q , будут сравнительно слабо уширяться. Действительно, на синтезированных спектрах (см.рис.4, спектры а, б, в) видны две линии, соответствующие, очевидно g_x и $g_{yz'}$. Линии, соответствующие другим сингулярностям, полностью размыты.

Рассмотрим положение "линий" (g_x и $g_{yz'}$). При малых ΔD и ΔE ($\Delta D_0 \ll 1$, $\Delta E/E_0 \ll 1$) центр "линий" приблизительно соответствует резонансным значениям магнитных полей, вычисленных для сингулярностей g_x и $g_{yz'}$, при $D = D_0$ и $E = E_0$. Поэтому, согласно (6), (9), расстояние между линиями должно уменьшаться при увеличении D_0 ($D_0 = 3E_0$), так как при этом (см.(5) уменьшается p^2 ($q = 0$)). При увеличении отклонения D_0/E_0 от 3 (q увеличивается) расстояние между линиями должно увеличиваться. Действительно, на синтезированных спектрах (см.рис.4) наблюдается уменьшение расстояния между "линиями" при увеличении D_0 .



Р и с. 4. Синтезированные спектры ЭПР Mn^{2+} для разрешенного перехода сверхтонкой структуры $m = -5/2$ при $A = -88$ Гс; $\Delta H_{pp} = 10$ Гс; $\nu = 8852$ МГц; $g = 0$ и при следующих параметрах тонкой структуры:

- а - $D_0 = 3000$ Гс; $E_0 = 1000$ Гс; $\Delta D = 300$ Гс; $\Delta E = 100$ Гс;
 б - $D_0 = 3000$ Гс; $E_0 = 1000$ Гс; $\Delta D = 1000$ Гс; $\Delta E = 300$ Гс;
 в - $D_0 = 4500$ Гс; $E_0 = 1500$ Гс; $\Delta D = 1000$ Гс; $\Delta E = 300$ Гс;
 г - $D_0 = 6000$ Гс; $E_0 = 2000$ Гс; $\Delta D = 2000$ Гс; $\Delta E = 600$ Гс.

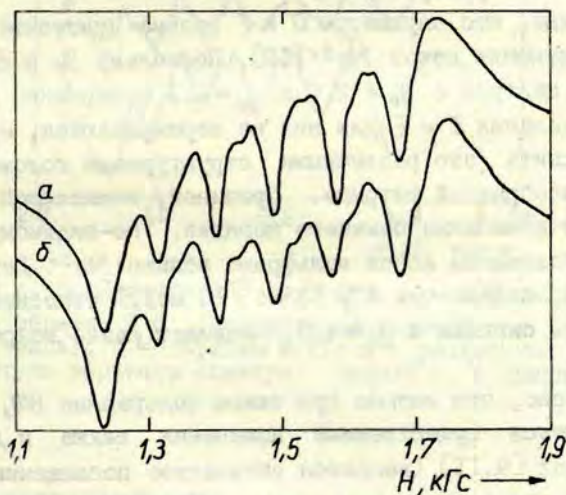
Теперь рассмотрим, как должна меняться в зависимости от D_0 , ΔD , ΔE ширина "линий". Если принять, что ширина "линий" пропорциональна разбросу параметров спин-гамильтониана, то для Mn^{2+}

$$\Delta H = \left[\left(\frac{\partial H_m}{\partial D} \Delta D \right)^2 + \left(\frac{\partial H_m}{\partial E} \Delta E \right)^2 \right]^{1/2} \quad (12)$$

(12) применимо для оценок ширины "линий", если $\frac{\partial H_m}{\partial D}$, $\frac{\partial H_m}{\partial E} \approx \text{const}$ в области $D_0 \pm \Delta D$, $E_0 \pm \Delta E$.

Используя (2-5), легко показать, что при $D_0 = 3E_0$ ($q = 0$) $\frac{\partial H_m}{\partial D}$ и $\frac{\partial H_m}{\partial E}$ пропорциональны D_0^{-3} . Таким образом, условием применимости (12) является малость отношений $\Delta D/D_0$, $\Delta E/E_0$. Действительно, как видно из рис.4 (спектры а-г), в тех случаях, когда это условие выполнено, "линии" сужаются при уменьшении ΔD и ΔE или при увеличении D_0 . В противном случае это не имеет места: на рис.4 (спектр б) "линия" $g_{yz'}$ сужается по сравнению со спектром а, хотя ΔD и ΔE и возросли. На рис.4 (спектр г) видна единственная "линия", соответствующая g_x , поскольку сингулярность $g_{yz'}$ может наблюдаться только при $(1 - 3E/D)D^2 < (|A|/I96)H_m^2$ [8].

Теоретический спектр, наилучшим образом описывающий экспериментальный спектр ЭПР Mn^{2+} с $g_e \approx 4,3$ в образце № 7, приведен на рис.5; его параметры даны в табл 2. Хорошего



Р и с. 5. Спектры ЭПР Mn^{2+} при $\nu = 8852$ МГц.

а - экспериментальный (образец № 7); б - синтезированный при $D_0 = 2400$ Гс; $E_0 = 800$ Гс; $\Delta D = 1000$ Гс; $\Delta E = 400$ Гс; $r = 0,7$.

согласия удалось достичь только при условии, что каждая линия сверхтонкой структуры имеет различную ширину ΔH_{pp} соответственно: 15; 12; 8,8; 12; 15 Гс (± 2 Гс). Это, очевидно, связано с разбросом константы A .

Обсуждение результатов

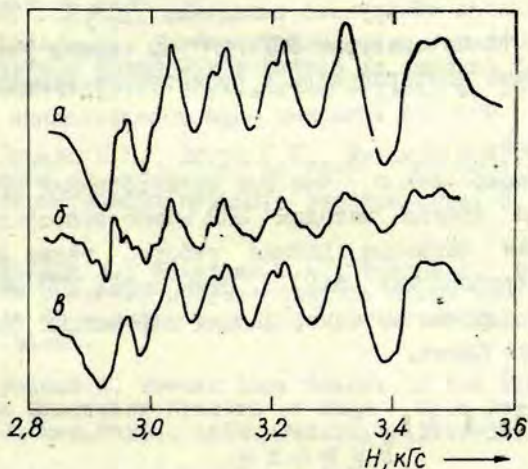
Проведенный анализ спектров ЭПР Mn^{2+} с $g_e \approx 4,3$ показал (см. табл. 2), что данный центр имеет достаточно большое значение $D_0 \approx 2400$ Гс и D_0/E_0 близко к 3. Разброс параметров D и E в несколько раз меньше средних величин D_0 и E_0 , а наблюдаемые пики при $g_e \approx 4,3$ связаны с наличием двух сингулярностей g_x и g_{yz} . Таким образом, ионы Mn^{2+} , дающие сигнал ЭПР с $g_e \approx 4,3$ представляют собой определенный тип центров со сравнительно большим разбросом параметров D и E (в отличие от центров с $g_e \approx 2,0$, для которых имеет место достаточно малый разброс D и E).

Известно, что параметры D и E весьма чувствительны к ближнему окружению ионов Mn^{2+} [10]. Поскольку D_0 и E_0 (см. табл. 2) для центров с $g_e \approx 2,0$ и $g_e \approx 4,3$ совершенно различны и распределения D и E для них не перекрываются, естественно объяснить это различными структурными положениями Mn^{2+} в стеклообразной матрице. Причиной, вызывающей столь существенное изменение ближнего порядка, по-видимому, является расположение ионов вольфрама вблизи Mn^{2+} . Действительно, при содержании WO_3 более 10 мол. % относительная интенсивность сигнала с $g_e \approx 4,3$ начинает резко возрастать (см. рис. 2).

Интересно, что именно при таком содержании WO_3 начинают проявляться существенные изменения также и других свойств стекол [9, 11] (меняется оптическое поглощение, люминесценция, перестают наводиться облучением радиационные парамагнитные центры $[PO_4]^{2-}$ и W^{5+}). Согласно [12, 13], при больших содержаниях WO_3 в стекле образуется новый тип структуры, в которой вольфрам выступает в роли стеклообра-

зователя. При термообработке таких стекол в интервале 600–800° С наблюдалась интенсивная кристаллизация, что свидетельствует о малой устойчивости данной структуры.

Рассмотрим теперь, какую информацию дают исследования процессов кристаллизации с помощью ЭПР. Появление сигнала ЭПР с $g_e \approx 3,3$ в образце № 8 свидетельствует о выпадении кристаллической фазы WO_3 , что согласуется с данными [12]. Сложный сигнал с $g_e \approx 2,0$, также появляющийся в этом образце при кристаллизации, может быть разложен (рис.6) на сумму спектров ЭПР Mn^{2+} в стеклообразном фосфате кальция* и поликристаллическом пирофосфате кальция ($Ca_2P_2O_7$). Доля



Р и с. 6. Спектры ЭПР Mn^{2+} при $\nu = 8965$ МГц.

а - образец № 8 (закристаллизованный при 700° С в течение 1 часа); б - образец № II; в - разностный спектр при амплитуде верхнего спектра, равной 1, а среднего, равной 0,3.

* Клява Я.Г., Пуранс Ю.Я. Неупорядоченность структуры стекла: исследования ЭПР Mn^{2+} в стеклах. - См. наст. сб. 37-55.

последнего возрастает при повышении температуры кристаллизации. Наличие спектра, характерного для стеклообразного фосфата кальция, указывает, что структура стекла перестраивается в соответствии с малым содержанием WO_3 в сетке. Поскольку область стеклообразования в рассматриваемой системе уменьшается с понижением содержания WO_3 [12], то определенная часть фосфата кальция должна перейти в кристаллическое состояние с тем, чтобы состав оставшейся части соответствовал области стеклообразования, что и наблюдалось нами. Интересно, что при кристаллизации образцов того же состава, что и в нашей работе, по данным рентгенофазного анализа не удалось обнаружить выпадения $Ca_2P_2O_7$. Это указывает не то, что по спектрам ЭПР Mn^{2+} мы можем уверенно зарегистрировать поликристаллы с существенно меньшими размерами зерен, чем это возможно при использовании рентгеновских методов.

Кроме того, важно, что при исследованиях процессов кристаллизации стекол методом ЭПР можно непосредственно наблюдать, как показала данная работа, также изменения структуры стеклообразных фаз. Этим метод ЭПР отличается от других стандартных методов, дающих информацию только о кристаллических фазах.

В ы в о д ы

1. Спектр ЭПР Mn^{2+} с $g_e \approx 4,3$ в стекле $CaO-P_2O_5-WO_3$ принадлежит к определенному типу центров со следующими параметрами спин-гамильтониана: $D_0 \approx 2400$ Гс; $E_0 \approx 800$ Гс; $\Delta D \approx 1000$ Гс; $\Delta E \approx 400$ Гс; $A = -88$ Гс; $g = 2,00$ и $r = 0,7$.

2. Спектры ЭПР Mn^{2+} с $g_e \approx 4,3$ и $2,0$ обусловлены различными типами центров.

3. В процессе кристаллизации стекол ион Mn^{2+} позволяет наблюдать по спектрам ЭПР превращения в стеклообразной фазе, а также идентифицировать образовавшиеся кристаллические фазы (в том числе и при столь малых размерах зерен, когда рентгенофазовый анализ неприменим).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Taylor P.C., Bray P.I. Electron Spin Resonance of Mn^{2+} in Strontium Borate Compounds and Glasses. - J.Phys. Chem.Solids, 1972, vol.33, p.43-58.
2. Loveridge D., Parke S. Electron Spin Resonance of Fe^{3+} , Mn^{2+} , and Cr^{3+} in Glasses. - Phys.Chem.Glasses, 1971, vol.12, p.19-27.
3. Lazukin V.N., Chepeleva I.V., Zhilinskaya E.A., Chernov A.P. On the Hyperfine Structure of the Mn^{2+} EPR Line with $g = 4,3$ in Chalcogenide Glasses of Some Ternary Systems. - Phys.status solidi, b, 1975, vol.69, p.399-405.
4. Клява Я.Г., Пуранс Ю.Я. Исследование неупорядоченности фосфатных стекол по данным ЭПР. - Физ. и хим. стекла, 1979, т.5, № 6, с.663-670.
5. Kliava J., Purāns J. Analysis of Mn^{2+} EPR Spectra in Polycrystals Using Bir's Method to Account for the Transition Probability. - Phys.status solidi, a, 1978, vol.49, k43-k47.
6. Пуранс Ю.Я., Бегун Г.Г., Кузьмин Ю.Я., Аманиц И.К. Автоматизация спектрометров РЭ-1301 и *SPECORD-72 IR*. - В кн.: Кибернетизация научного эксперимента, В. Рига, 1978, с.71-80.
7. Kliava J., Konstans Z.A., Purāns J., Dimants A.I. RPE de Mn^{2+} dans les polycristaux de basse symétrie: Le métaphosphate de magnésium. - Phys.status solidi, a, 1979, vol.54, p.61-66.
8. Roland A. Powder Line Shapes in the Electron Paramagnetic Resonance Spectra of High - Spin Ferric Complexes. - J.Chem.Phys., 1970, vol.52, p.3919-3930.
9. Григорьева Л.Г., Клява Я.Г., Клеперис Я.Я., Лагздонс Ю.Л., Пуранс Ю.Я. Комплексные исследования воздействия ионизирующих излучений на вольфрамфосфатные стекла. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1977, вып.5, с.61-73.
10. Newman D.J., Siegel E. Superposition Model Analysis of Fe^{3+} and Mn^{2+} Spin-Hamiltonian Parameters. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1976, vol.9, p.4285-4292.

11. Лагздонс Ю.Л., Клеперис Я.Я. Электронные спектры поглощения барийвольфрамфосфатных стекол. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1976, вып.4, с.124-131.

12. Биелис И.Я., Миллере И.В. Структура стекол в системе $P_2O_5-WO_3-CaO$. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, вып.3, с.136-150.

13. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $BaO-P_2O_5-WO_3$. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1977, вып.5, с.50-60.

Статья поступила 21 мая 1979 года.

СТЕКЛА СИСТЕМЫ $MgO-Nd(PO_3)_3-SiP_2O_7$

Г.Х.Межинский, У.Я.Садмалис, Я.Я.Большой
Рижский политехнический институт

Установлена область стеклообразования в системе $MgO-Nd(PO_3)_3-SiP_2O_7$, примыкающая к вершине SiP_2O_7 . Содержание MgO в стеклообразующих составах достигает 40 мол. %.

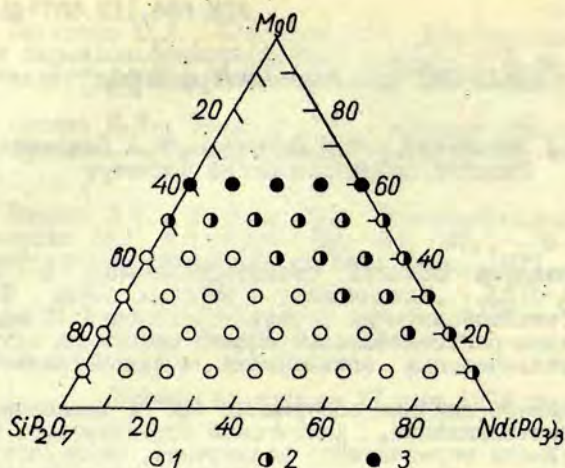
Проведен рентгенофазовый анализ спекшихся шихт, стекол с кристаллическими включениями и закристаллизованных стекол.

Определено влияние содержания MgO на изменение склонности к кристаллизации, химической устойчивости, коэффициента линейного термического расширения, температуры размягчения, плотности, микротвердости и показателя светопреломления стекол данной системы.

Силикофосфатные стекла и стеклообразные материалы на их основе находят все более широкое применение. Известно, что введение в состав химически неустойчивых и неоднородных стекол системы $SiO_2-P_2O_5$ двух- и трехвалентных катионов в определенных концентрационных пределах положительно влияет на получение стекол и изменение их физико-химических свойств [1].

Установлено, что оптимальными физико-химическими свойствами обладают стекла системы $R_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ ($R_2O_3-Al_2O_3, Nd_2O_3$), содержащие метафосфатное соотношение Nd_2O_3 и P_2O_5 и пирофосфатное соотношение SiO_2 и P_2O_5 [2]. Однако в литературе отсутствуют сведения о систематических исследованиях влияния MgO на свойства стекол системы $Nd_2O_3-SiO_2-P_2O_5$. Настоящая работа посвящена установлению области стеклообразования и определению некоторых физико-химических свойств стекол системы $MgO-Nd(PO_3)_3-SiP_2O_7$ *.

* $Nd(PO_3)_3$ и SiP_2O_7 означают молярные соотношения оксидов Nd_2O_3, SiO_2 и P_2O_5 .



Р и с. I. Область стеклообразования системы $MgO - Nd(PO_3)_3 - SiP_2O_7$.

стекло (1), стекло с кристаллическими включениями (2), спекшаяся шихта (3).

Для составления шихты использовали реактивы MgO , Nd_2O_3 , SiO_2 и $(NH_4)_2HPO_4$ марок ч. и ч.д.а. из расчета 10 г стекломассы для установления области стеклообразования и 70 г - для определения физико-химических свойств стекол. Шихта предварительно прокалена в течение 4 часов при температуре $800-900^\circ C$. Синтез стекол осуществлен в лабораторной силитовой печи в корундовых тиглях в течение 1 часа при температуре $1400^\circ C$.

Склонность стекол к кристаллизации определена методом массовой кристаллизации от низших температур к высшим. Выдержка стекол при температурах 800, 900 и $1000^\circ C$ составляет 6 часов.

Рентгенофазовый анализ спекшихся шихт и продуктов кристаллизации стекол проведен на дифрактометре УРС-50ИМ.

Химическая устойчивость стекол по отношению к дистиллированной воде определена порошковым методом, коэффициент линейного термического расширения и температура размягчения стекла - на кварцевом вертикальном dilatометре типа ДКВ. Для определения плотности пользовались методом гидро-

статического взвешивания, а для определения показателя светопреломления - иммерсионным методом. Микротвердость определена на установке ПМТ-3 при нагрузке 100 г по общепринятой методике.

Область стеклообразования в системе $MgO-Nd(PO_3)_3-SiP_2O_7$ расположена вдоль линий $Nd(PO_3)_3-SiP_2O_7$ и $MgO-SiP_2O_7$. Наблюдается некоторое расширение области стеклообразования по сравнению с областями систем $SrO(BaO)-Nd(PO_3)_3-SiP_2O_7$ [3]; содержание MgO в составах, образующих стекло, достигает 40 мол.% (рис.1).

Основными кристаллическими фазами в спекшихся шихтах и в стеклах с кристаллическими включениями, согласно данным рентгенофазового анализа, являются $Mg_3(PO_4)_2$ и $Nd_4(P_2O_7)_3$ (см.рис.2,а).

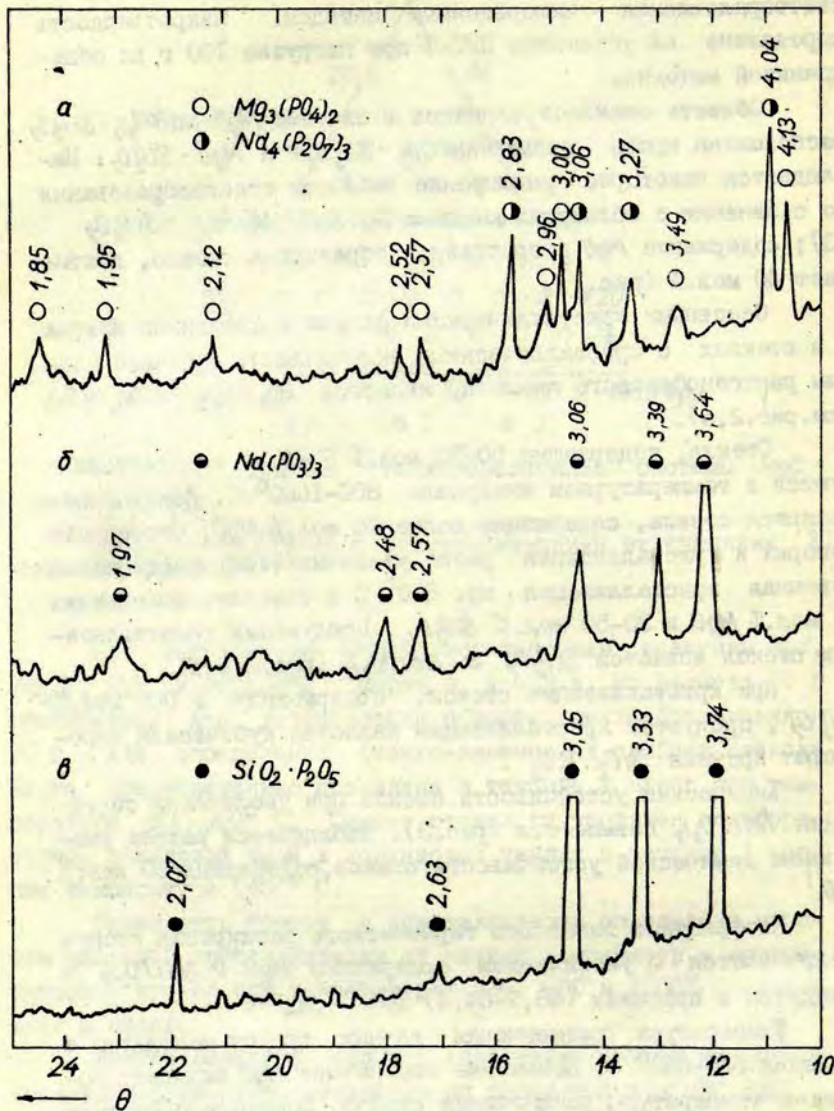
Стекла, содержащие 50-70 мол.% SiP_2O_7 , не кристаллизуются в температурном интервале 800-1000° С. Исключением являются стекла, содержащие более 20 мол.% MgO , склонность которых к кристаллизации резко увеличивается; наблюдается объемная кристаллизация при 800° С в стеклах, содержащих 30 мол.% MgO и 30-50 мол.% SiP_2O_7 . Продуктами кристаллизации стекол являются SiP_2O_7 и $Nd(PO_3)_3$ (рис.2,б,в).

При кристаллизации стекол, содержащих ≥ 80 мол.% SiP_2O_7 , продуктом кристаллизации является кубический пирофосфат кремния $SiO_2 \cdot P_2O_5$.

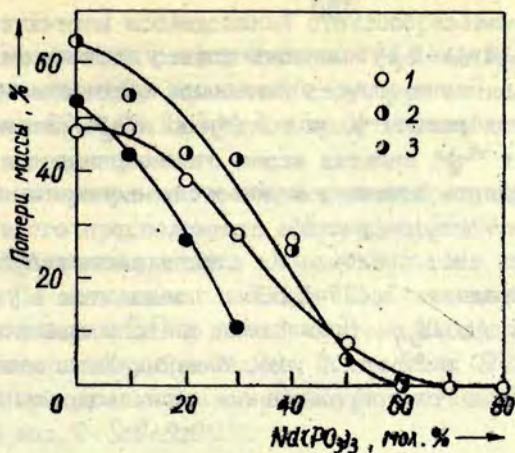
Химическая устойчивость стекол при увеличении содержания $Nd(PO_3)_3$ повышается (рис.3). Наблюдается резкое увеличение химической устойчивости стекол, содержащих 30 мол.% MgO .

Коэффициент линейного термического расширения стекол увеличивается с увеличением содержания MgO и $Nd(PO_3)_3$ и находится в пределах (46,7-64,4) 10^{-7} град⁻¹.

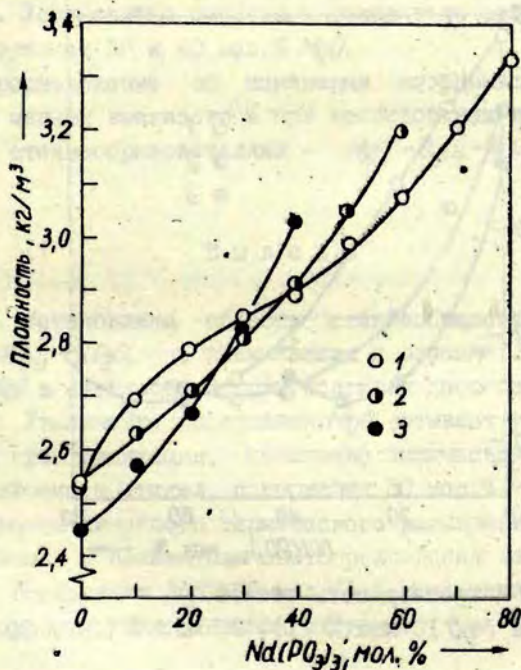
Температура размягчения данных стекол находится в пределах 525-650° С. Повышение содержания MgO вызывает повышение температуры размягчения стекол. Выявлено понижение температуры размягчения стекла при содержании $MgO > 30$ мол.%.



Р и с. 2. Рентгенограммы кристаллических образований.



Р и с. 3. Химическая устойчивость стекол.
Содержание MgO 10 мол.% (1), 20 мол.% (2) и 30 мол.% (3).

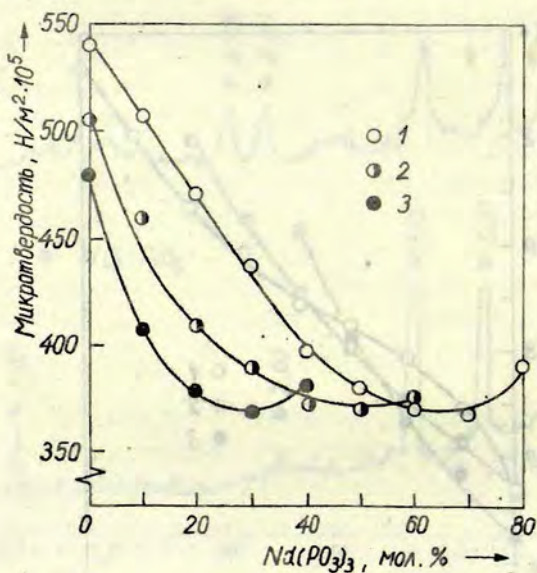


Р и с. 4. Плотность стекол.
Содержание MgO 10 мол.% (1), 20 мол.% (2) и 30 мол.% (3).

Плотность стекол увеличивается с увеличением содержания $Nd(PO_3)_3$. Наименьшими значениями плотности характеризуют стекла, содержащие 40 мол.% MgO ($2,39-2,79 \text{ кг/м}^3 \cdot 10^3$) (рис.4).

Микротвердость стекол уменьшается с увеличением содержания MgO и $Nd(PO_3)_3$ (рис.5).

Показатель светопреломления стекол системы $MgO-Nd(PO_3)_3-SiO_2$ находится в пределах $1,479-1,585$ и повышается с увеличением содержания $Nd(PO_3)_3$. Показатели светопреломления стекол, содержащих 10 и 20 мол.% MgO , близки. Установлено понижение показателя светопреломления при содержании 30 и 40 мол.% MgO .



Р и с. 5. Микротвердость стекол.

Содержание MgO 10 мол.% (1), 20 мол.% (2) и 30 мол.%

(3).

Результаты исследований стеклообразования и физико-химических свойств стекол системы $MgO-Nd(PO_3)_3-SiP_2O_7$ указывают на некоторые изменения структуры стекол с повышением содержания MgO и позволяют предполагать возможность изменения координационного числа катиона Mg^{2+} и, следовательно, его встраивание в общую стеклообразующую матрицу. В пользу этого предположения можно привести следующие установленные закономерности.

1. По сравнению с аналогичными системами с катионами стронция и бария [3] в данной системе наблюдается увеличение области стеклообразования; в системах $SrO(BaO)-Nd(PO_3)_3-SiP_2O_7$ прозрачные стекла образуют составы, содержащие не более 30 мол.% $SrO(BaO)$.

2. Наблюдается резкое увеличение химической устойчивости и понижение температуры размягчения стекла при содержании $MgO \geq 30$ мол.%.

3. Установлено понижение показателя светопреломления при содержании 30 и 40 мол.% MgO .

Предположение об изменении координационного числа катиона магния высказано и при исследовании другой системы с двумя стеклообразователями - $MgO-B_2O_3-P_2O_5$ [4].

В ы в о д ы

1. Установлена область стеклообразования в системе $MgO-Nd(PO_3)_3-SiP_2O_7$, примыкающая к вершине SiP_2O_7 . Содержание MgO в стеклообразующих составах достигает 40 мол.%.

2. Увеличение содержания MgO вызывает усиление склонности к кристаллизации, понижение химической устойчивости (за исключением стекол, содержащих 30 мол.% MgO), повышение коэффициента линейного термического расширения температуры размягчения и показателя светопреломления (за исключением стекол, содержащих $MgO \geq 30$ мол.%) и уменьшение плотности и микротвердости стекол данной системы.

3. Высказано предположение об изменении координационного числа катиона Mg^{2+} в стеклах системы $MgO-Nd(PO_3)_3-Si_2O_5$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Sedmalis U., Bolschi J., Sedmale G., Lagzdina S. Struktur und Eigenschaften von Borphosphat-, Silikophosphat- und Aluminium-silikophosphat-Glasern. - In: XI th International Congress on Glass, Prague. Proceedings. CVTS-Dum techniky. Praha, 1977, p.123-132.

2. Большой Я.Я., Седмалис У.Я. Стеклообразование и некоторые физико-химические свойства стекол системы $R_2O_3-SiO_2-B_2O_5$ ($R_2O_3 - Al_2O_3$ и Nd_2O_3). - Изв.АН ЛатвССР. Сер.хим., 1973, № 4, с.430-433.

3. Межинскис Г.Х. Влияние ZnO, SrO, CdO, BaO на некоторые физико-химические свойства стекол системы $Nd_2O_3-SiO_2-B_2O_5$. - В кн.: Тезисы докладов 7-й конференции молодых научных работников Ин-та неорганической химии АН ЛатвССР. Рига, 1978, с.48-49.

4. Седмале Г.П., Седмалис У.Я., Спуньге А.Я. Стекло и кристаллообразование в системе $MgO-B_2O_3-B_2O_5$. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.хим., 1979, № 1, с.15-16.

Статья поступила 29 мая 1979 года.

СТЕКЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$

Г. П. Седмале, У. Я. Седмалис
Рижский политехнический институт

В системе $\text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ (температура синтеза 1350°C) установлено образование двух неперекрывающихся областей стекол, примыкающих к двухкомпонентным системам $\text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO} - \text{P}_2\text{O}_5$. Стекла рассматриваемой системы склонны к кристаллизации, в результате которой образуются $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$, BPO_4 и $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (из-за значительного растворения Al_2O_3 в стеклообразующем расплаве).

Показано, что химическая устойчивость стекол указанной системы колеблется в пределах от 0,1 до 20% и в значительной мере зависит от соотношения $\text{CuO}/\text{B}_2\text{O}_3$, менее - от соотношения $\text{CuO}/\text{P}_2\text{O}_5$.

В литературе отсутствуют данные об исследовании стеклообразования и некоторых других свойств стекол системы $\text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ [1]; не имеется также более подробных данных об исследованиях соответствующих двухкомпонентных систем $\text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO} - \text{P}_2\text{O}_5$ [2]; указывается [3], что в двухкомпонентных системах образуются, соответственно, $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$ и $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$, а в системе $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ - кварцевая модификация BPO_4 [2].

Результаты исследования двухкомпонентных систем $\text{CuO} - \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ отражены в работе [4]. Приводятся рентгенографические данные синтезированных соединений $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ и CuPO_3 в указанных системах, выяснено также поведение этих соединений при термической обработке.

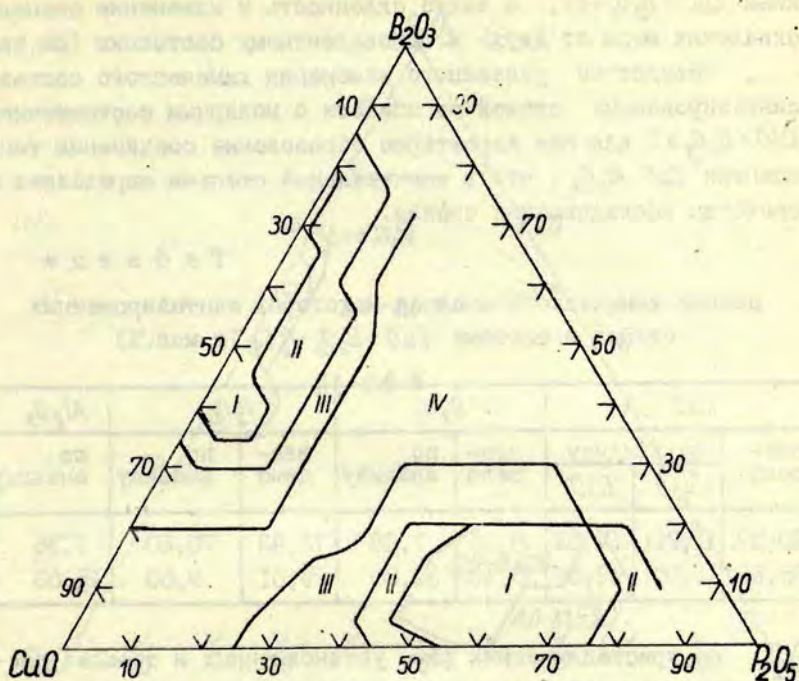
Поэтому исследования трехкомпонентной системы $\text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ представляют определенный теоретический, а также практический интерес. Одной из наиболее существенной

особенностью системы является наличие двух окислов-стеклообразователей и отсутствие классических окислов-модификаторов, при этом можно ожидать весьма своеобразную роль Cu^{2+} в формировании структуры этих стекол. На основе стекол данной системы могут быть разработаны новые стеклообразные материалы для полупроводниковой техники, стекла с определенными оптическими свойствами, а также специальные покрытия [5-7].

Методика исследований

Составы в исследуемой системе выбраны через 5 мол.%; шихта согласно расчету составлена из химических реактивов - для введения CuO использована CuO марки ч., для $B_2O_3 - H_3BO_3$ - марки ч.д.а., для $P_2O_5 - (NH_4)_2HPO_4$ - марки ч.д.а. Стекла (навеской 100 г) синтезировались в корундовых тиглях в высокотемпературной печи в атмосфере при максимальной температуре $1350^\circ C$ без выдержки с последующим быстрым охлаждением стеклообразующего расплава путем выливания на холодную металлическую плиту. Синтезированные стекла на основе визуальной (можно при помощи микроскопа с увеличением в 5-10 раз) оценки были разделены на четыре класса: I - стекла, II - стекла с единичными кристаллическими включениями или ликвацией, III - стекла, закристаллизовавшиеся в объеме, IV - спекшаяся шихта (см. рис.1).

Определение химической устойчивости (относительно нейтральной среды) и коэффициента линейного термического расширения в интервале $20-300^\circ C$ произведено по традиционной методике [8]. Склонность к кристаллизации определена градиентным методом с последующим установлением кристаллических фаз на рентгенодифрактометре ДРОН-2 при отфильтрованном K_α -излучении меди.



Р и с. I. Диаграмма процесса стеклообразования в системе $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В системе $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ (при заданных условиях синтеза) характерно образование двух неперекрывающихся областей стекол, примыкающих к бинарным системам $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5$ и распространяющихся, соответственно, в следующих концентрационных пределах (мол.%): CuO 20-60; B_2O_3 35-80; P_2O_5 0-10 и CuO 15-50; B_2O_3 0-20; P_2O_5 45-75 (рис. I).

По данным рентгенографических исследований и химического анализа для стекол системы присущ весьма высокий приплав Al_2O_3 (особенно для составов с молярным соотноше-

нием $\text{CuO}/\text{V}_2\text{O}_3 \sim 1$), а также склонность к изменению степени окисления меди от двух- к одновалентному состоянию (см. табл.)

Вследствие указанного изменения химического состава синтезированных стекол в области с молярным соотношением $\text{CuO}/\text{V}_2\text{O}_3 \geq 1$ для них характерно образование соединения типа шпинели $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, что в значительной степени определяет и свойства исследованных стекол.

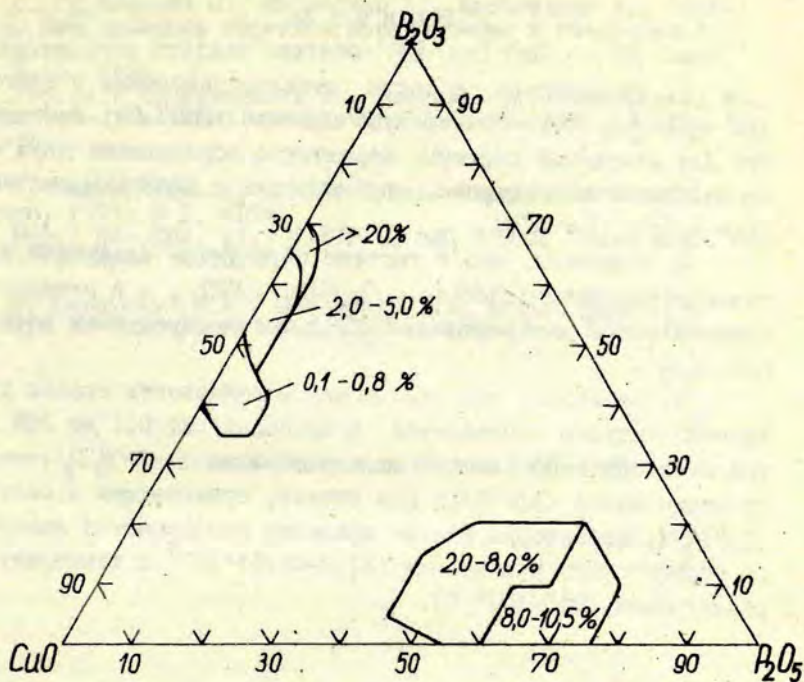
Т а б л и ц а

Данные химического анализа некоторых синтезированных стекол в системе $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ (в мас.%)

CuO			V ₂ O ₃		P ₂ O ₅		Al ₂ O ₃
вве- дено	по анализу		вве- дено	по анализу	вве- дено	по анализу	по анализу
	Cu ₂ O	CuO					
20,57	1,20	17,52	6,00	7,28	73,43	70,80	1,36
55,59	4,00	42,55	35,40	30,80	9,01	9,50	15,63

Из кристаллических фаз, установленных в стеклах после дополнительной изотермической обработки, наиболее характерной, помимо $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, является $\text{Cu}(\text{VO}_2)_2$ в области с молярным соотношением $\text{CuO}/\text{V}_2\text{O}_3 = 0,4-1$ и содержанием $\text{P}_2\text{O}_5 < 10$ мол.%, $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ при соотношении $\text{CuO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,5-1$ при содержании V_2O_3 до 20 мол.% и VPO_4 в области, примыкающей к бинарной системе $\text{V}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ при содержании $\text{P}_2\text{O}_5 \geq 40$ мол.%.

Стекла системы $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ характеризуются относительно высокими значениями растворимости в воде, т.е. низкой химической устойчивостью, которые для составов с содержанием $\text{V}_2\text{O}_3 > 60$ мол.% достигают более 20% (см. рис. 2). Исключением являются составы, примыкающие к бинарной системе $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_3$ при содержании CuO 50-75 мол.%, что, видимо, обусловлено преобладанием в данных составах структурных мотивов шпинели $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Для этих составов характерны



Р и с. 2. Диаграмма водоустойчивости стекол (процент растворимости).

также низкие значения коэффициента линейного термического расширения ($31,2-45,5 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$) и низкая дилатометрическая температура размягчения ($350-450^{\circ}C$), обусловленная, возможно, образованием эвтектических смесей. Для составов, примыкающих к системе $CuO-P_2O_5$ (содержание $B_2O_3 \leq 20$ мол.%), коэффициент линейного термического расширения имеет более высокие значения и составляет $(56,5-85,5) \cdot 10^{-7}$, что обусловлено более слабыми связями между структурообразующими группировками этих стекол.

Выводы

1. Установлены области стеклообразования в системе $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ (при температуре синтеза 1350°C); выяснено, что для указанной системы характерно образование двух областей гомогенных стекол, примыкающих к бинарным системам $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5$.

2. Выяснено, что в системе образуются следующие кристаллические фазы: $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$, VPO_4 , а в результате значительного растворения Al_2O_3 в стеклообразующем расплаве $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

3. Показано, что химическая устойчивость стекол указанной системы колеблется в пределах от 0,1 до 20% и в значительной мере зависит от соотношения $\text{CuO}/\text{B}_2\text{O}_3$, менее от соотношения $\text{CuO}/\text{P}_2\text{O}_5$; для стекол, примыкающих к системе $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3$, характерны низкие значения коэффициента линейного термического расширения $(31,2-45,5) \cdot 10^{-7}$ и температур размягчения $(350-450^\circ\text{C})$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Л., 1979. т.3. 484 с.
2. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Справочник. Двойные системы. М.; Л., 1965. 543 с.
3. Index to the Powder Diffraction File. Chicago, 1963, 1063 p.
4. Ball M.C. Phase-Equilibrium Relationships in the Systems $\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{Cu}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. - J.Chem.Soc.A, 1968, vol.5, p.1113-1115.
5. Лусис А.Р. Электрофизические свойства меднофосфатных стекол. Автореф. дис. на соиск. ученой степени канд. физ.-мат. наук. Рига, 1975. 23 с.

6. Грушинский П., Муравский Л., Наконечный В., Гзовский О. Исследование эффектов переключения в неорганических кислородных стеклах состава $P_2O_5-CuO-CaO$. - РЖ Химия, 1976, № 16, М156.

Реф.ст.: Gruszczynski P., Murawski L., Nakonieczny W., Gzowski O. - Zesz.Nauk. Politech. Gdansk, 1975, N.229, с. 67-76.

7. Мацура Такаси, Сихара Фумио. Окрашенное стекло. - РЖ Химия, 1977, № 5, М174.

Реф.: Пат. США, кл. I06-47P (С 03С 3/00), Заявл. 4.03.74, № 3923527, опубл. 2.12.75.

8. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.А. Практикум по технологии стекла и ситаллов. М., 1970. 509 с.

Статья поступила 29 мая 1979 года.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $PbO-P_2O_5-SiO_2$

А.О.Калниня, С.Е.Лагздина, У.Я.Седмалис
Рижский политехнический институт

Исследованы некоторые физико-химические свойства стекол системы $PbO-P_2O_5-SiO_2$ по разрезам с мета-1:1 и ультрафосфатными 1:2 и 1:3 соотношениями $PbO:P_2O_5$.

Установлено, что при метафосфатном соотношении $PbO:P_2O_5 = 1:1$ введение SiO_2 снижает кристаллизационную способность и плотность. При ультрафосфатных соотношениях $PbO:P_2O_5 = 1:2$ и $1:3$ введение SiO_2 до 6 мол.% улучшает все свойства, что объясняется структурными особенностями стекол.

Исследования свинцово-фосфатной системы и стекол на ее основе начаты давно. Крол [1,2] исследовал систему $PbO-P_2O_5$, и установил 7 соединений: 1:1, 3:2, 2:1, 5:2, 3:1, 4:1, 8:1. Соединение 3:1 имеет две полиморфные модификации с температурой перехода $171,5^{\circ}C$ [3], две аморфные модификации обнаружены также для соединения 4:1, температура перехода $256^{\circ}C$ [4].

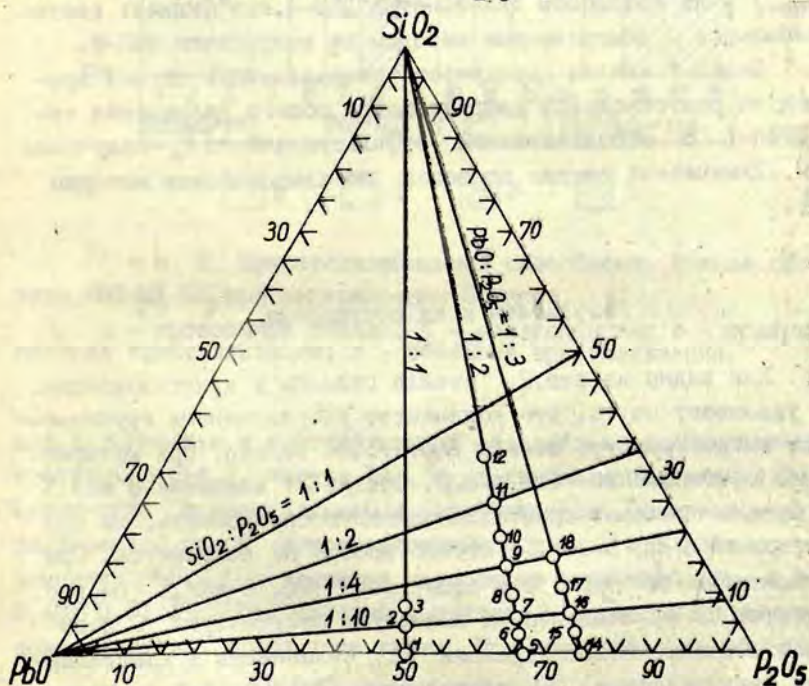
Калийсвинцово-фосфатные стекла с помощью ИК-спектроскопии исследовал Рей [5]. Он установил, что PbO частично ведет себя как стеклообразователь. При определенном содержании PbO длина цепей $P-O-P$ в структурной сетке стекла уменьшается благодаря внедрению связей $O-Pb-O$.

Исследования силикофосфатной системы свинца ограничиваются несколькими работами [6-8]. Установлено образование тройного соединения $5PbO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ [5] и предполагают образование $16PbO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$. В работе [7] указывается на образование тугоплавких соединений $5PbO \cdot 3SiO_2 \cdot 2P_2O_5$, $3PbO \cdot 2SiO_2 \cdot P_2O_5$ и $11PbO \cdot 8SiO_2 \cdot 3P_2O_5$, что не подтверждено другими исследователями.

Легкоплавкие свинцово-силикофосфатные стекла исследовали авторы [7,8]. Показано, что раслаивание имеет место в случае до 70 мол.% PbO , что близко к двухкомпонентной системе с 65 мол.% PbO . Стекла образуются из расплавов с содержанием $SiO_2 > 30$ мол.%, низким содержанием P_2O_5 и $P_2O_5 > 40$ мол.% и небольшим содержанием SiO_2 .

Исследование свинцово-силикофосфатных стекол представляет не только теоретический, но и практический интерес: их можно использовать как оптические стекла, а активированные редкоземельными элементами - как оптически активную среду для ОГК [9]. Однако систематические исследования стекол в системе $PbO-P_2O_5-SiO_2$ не проводятся.

В представленной работе сообщаются результаты исследования некоторых физико-химических свойств стекол в системе $PbO-P_2O_5-SiO_2$ по разрезам с мета- I:I и ультрафосфатными I:2 и I:3 соотношениями $PbO:P_2O_5$ (рис.1).



Р и с. 1. Исследованные составы стекол системы $PbO-P_2O_5-SiO_2$ (мол.%).

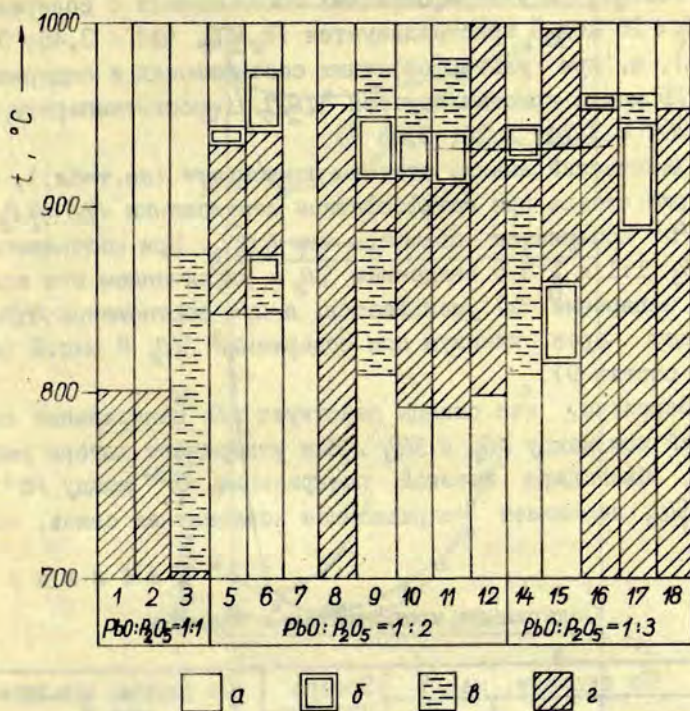
Методика исследований

В качестве сырья использовали реактивы марки ч. и ч.д.а.: PbO , H_3PO_4 , SiO_2 . Шихту на 100 г стекла варили в корундовых тиглях в электрической печи с карборундовыми нагревателями с выдерживанием при максимальной температуре ($1200^\circ C$) в течение одного часа. Стекла отжигали при температурах $400-500^\circ C$. Кристаллизационную способность стекол изучали градиентным способом при 6-часовой выдержке в температурном интервале $700-1000^\circ C$. Физико-химические свойства определяли общепринятыми методами [10]: химическую устойчивость - порошковым методом, плотность - гидростатическим взвешиванием в воде, микротвердость - вдавливанием алмазной пирамиды при нагрузке 0,1 кг, коэффициент линейного термического расширения (α) и температуру размягчения ($t_{разм}$) - на кварцевом дилатометре ДКВ-4, коэффициент светопреломления - иммерсионным методом на микроскопе МИН-8.

Фазовый анализ продуктов кристаллизации стекол проведен на рентгеновском дифрактометре общего назначения типа ДРОН-1 с использованием отфильтрованного K_α -излучения меди. Химический анализ проведен по классическим методам [11].

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис.2, стекла склонны к кристаллизации. Это указывает на то, что количество упорядоченных группировок в микроструктуре стекла достаточно велико. При метафосфатном соотношении (см.рис.2, состав 3) введение 8 мол.% SiO_2 резко снижает кристаллизационную способность, но при содержании $SiO_2 > 8$ мол.% стекло вообще не получается. При соотношении $PbO : P_2O_5$ 1:2 и содержании SiO_2 8 мол.% (см.рис.2, состав 7) кристаллизация полностью отсутствует. С повышением и понижением содержания SiO_2 склонность к кристаллизации увеличивается. При соотношении $PbO : P_2O_5$ 1:3 наимень-



Р и с. 2. Кристаллизационная способность стекол системы $PbO-B_2O_5-SiO_2$ при выдерживании 6 часов.

а - прозрачное стекло; б - опалесценция; в - поверхностная кристаллизация; г - объемная кристаллизация.

шей склонностью к кристаллизации обладает двухкомпонентный состав (см.рис.2, состав I4), с увеличением содержания SiO_2 склонность к кристаллизации увеличивается. Основной кристаллической фазой кристаллизующихся стекол при всех соотношениях $PbO:B_2O_5$ является метафосфат алюминия ($d/n = 4,34; 3,43; 5,61 \text{ \AA}$), что связано с приплавом алюминия из корундового тигля в процессе варки. При метафосфатном соотно-

шении $PbO:P_2O_5$ и ультрафосфатных соотношениях с содержанием $SiO_2 < 15$ мол. % кристаллизуется $Pb_2P_2O_7$ ($d/n = 3,46; 3,34; 3,18 \text{ \AA}$), а при ультрафосфатных соотношениях и содержании $SiO_2 > 15$ мол. % кристаллизуется SiP_2O_7 (высокотемпературная форма, $d/n = 3,74; 3,34; 3,05 \text{ \AA}$).

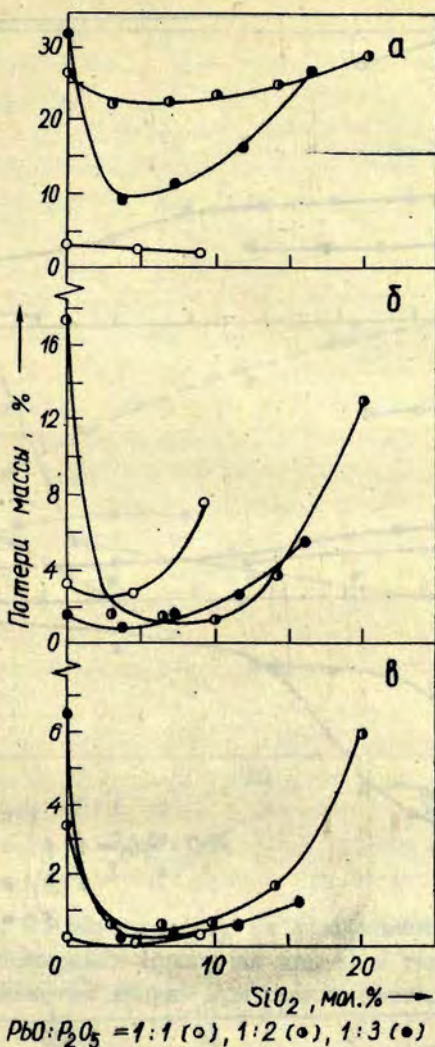
Химический анализ стекол показывает (см. табл.), что при варке стекла при метафосфатном соотношении $PbO:P_2O_5 = 1:1$ PbO испаряется больше, чем P_2O_5 . При соотношениях $PbO:P_2O_5$ 1:1 и 1:3 с введением SiO_2 и увеличением его количества испарение PbO уменьшается, а при соотношении $PbO:P_2O_5$ 1:2 идет через минимум при содержании SiO_2 8 мас. % (см. табл., состав 9).

Вероятно, ион свинца действует как центральный связывающий ион между PO_4 и SiO_4 . Как утверждают авторы работы [5], благодаря высокой поляризации Pb^{2+} между Pb^{2+} и PO_4 и SiO_4 возникает направленная ковалентная связь, спо-

Т а б л и ц а

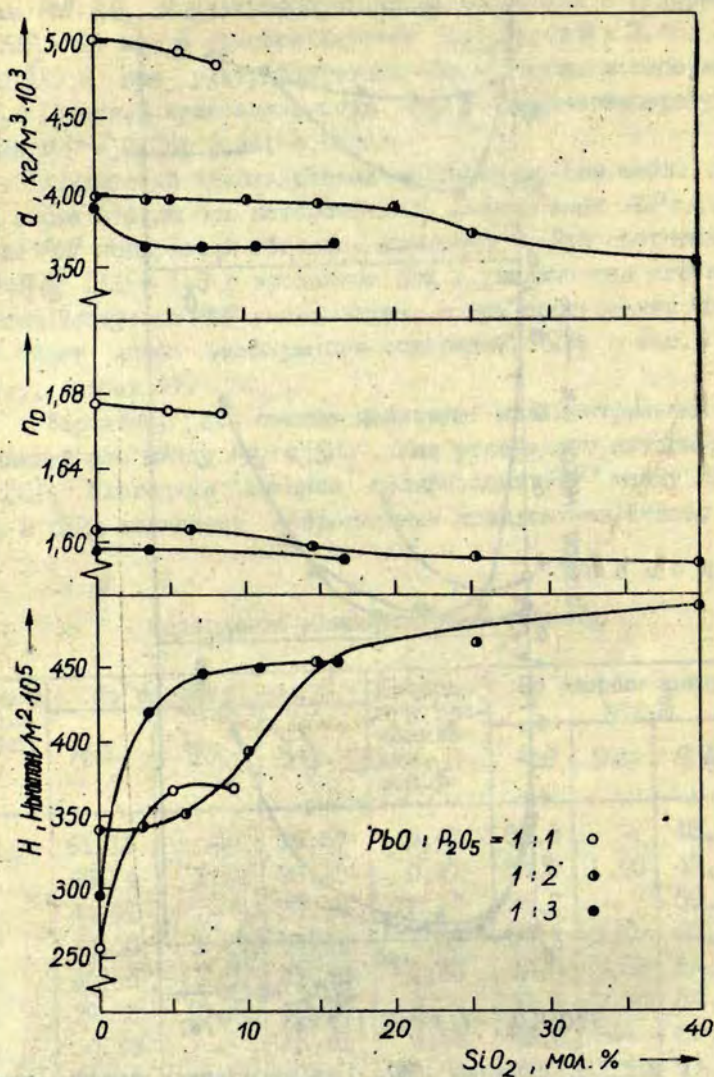
Содержание компонентов в стеклах

Номер состава	По расчету, мас. %			Потери при прокаливании, мас. %	По данным анализа, мас. %			
	PbO	SiO_2	P_2O_5		PbO	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3
I	61,13	-	38,87	0,47	51,3	-	48,9	2,5
2	60,14	1,61	38,25	0,17	54,0	1,90	43,3	0,9
5	44,01	-	55,99	12,46	35,3	-	59,6	4,2
7	43,00	2,31	54,69	7,34	38,4	3,50	57,3	0,5
9	40,58	7,99	51,43	1,33	39,6	7,20	54,4	0,3
II	39,35	10,60	50,05	3,70	31,9	9,70	54,6	4,3
14	34,39	-	65,61	0,56	40,8	-	52,6	5,0
16	33,46	2,70	63,84	10,30	37,2	3,70	56,0	2,2
18	32,15	6,49	61,36	7,10	30,6	6,40	63,10	-

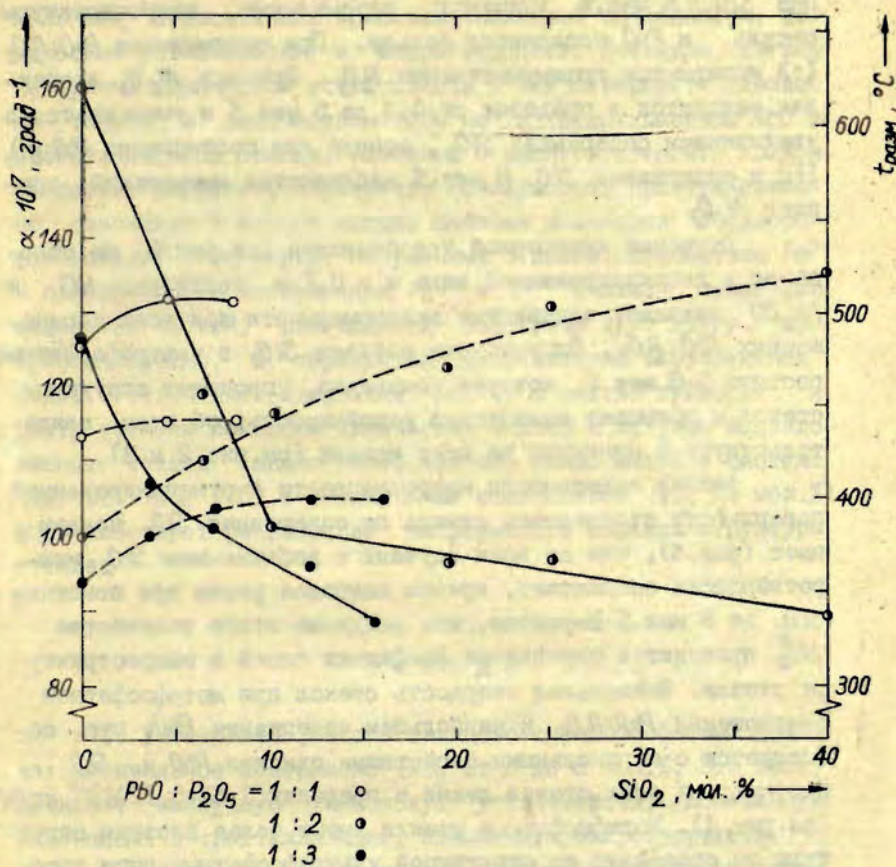


Р и с. 3. Влияние SiO_2 на химическую устойчивость стекол системы $PbO-P_2O_5-SiO_2$ при разных соотношениях $PbO:P_2O_5$.

Растворители: а - 0,1 н. Na_2CO_3 ; б - 0,1 н. HCl ; в - дистиллированная вода.



Р и с. 4. Влияние SiO_2 на микротвердость H , коэффициент светопреломления n_D и плотность d при разных соотношениях $PbO : P_2O_5$.



Р и с. 5. Влияние SiO_2 на коэффициент линейного термического расширения (сплошная линия) и температуру размягчения (прерывистая линия) при разных соотношениях $PbO:P_2O_5$.

способствующая сохранению непрерывного каркаса стекла. Введение $SiO_2 > 8$ мас. % вызывает разрушение микроструктуры стекла, и PbO испаряется больше. При соотношении $PbO:R_2O_5$ 1:3 испаряется преимущественно R_2O_5 . Приплав Al_2O_3 в стеклах находится в пределах от 0,3 до 5 мас. % и уменьшается с увеличением содержания SiO_2 , однако при соотношении $PbO:R_2O_5$ 1:2 и содержании SiO_2 8 мас. % наблюдается наименьший приплав Al_2O_3 .

Изучение химической устойчивости (см. рис. 3) по отношению к дистиллированной воде и к 0,1 н. растворам HCl и Na_2CO_3 выявляет одинаковые закономерности при всех соотношениях $PbO:R_2O_5$. Оптимальная добавка SiO_2 в ультрафосфатные составы 5-8 мол. %, которая, очевидно, упрочняет структуру стекол и повышает химическую устойчивость; об этом свидетельствуют и минимумы на всех кривых (см. рис. 2 и 3).

Анализ зависимости микротвердости H огнеполированной поверхности отоженного стекла от содержания SiO_2 показывает (рис. 4), что во всех случаях с добавлением SiO_2 микротвердость возрастает, причем наиболее резко при введении SiO_2 до 8 мол. %. Вероятно, что введение этого количества SiO_2 приводит к скреплению фосфатных цепей в микроструктуре стекла. Наименьшая твердость стекол при метафосфатном соотношении $PbO:R_2O_5$ и наибольшем содержании PbO , что согласуется с парциальными свойствами окислов PbO и SiO_2 . Плотность d этих стекол лежит в пределах $(3,61-5,12) \cdot 10^3$ кг/м³ (см. рис. 4). Метафосфатные стекла имеют более плотную структуру по сравнению со структурой ультрафосфатных, что хорошо согласуется с интерпретацией структур этих стекол [12, 13, 14]. С уменьшением содержания PbO плотность стекол уменьшается, что также вызвано парциальным свойством PbO . Коэффициент светопреломления n_D лежит в пределах от 1,674 до 1,594 и уменьшается с уменьшением содержания PbO .

Результаты изучения температуры размягчения и коэффициента линейного термического расширения (см. рис. 5) показывают, что с повышением содержания SiO_2 и уменьшением содержания PbO α уменьшается и $t_{разм}$ повышается.

Составы, содержащие 5-10 мол.% SiO_2 , являются оптимальными относительно кристаллизационной способности, химической устойчивости и микротвердости. Очевидно, изгибы на кривых химической устойчивости и микротвердости связаны не только с количеством SiO_2 но и с количеством PbO и свойствами иона свинца, особенно с высокой степенью поляризуемости. Вероятно, образуется совокупность пространственно связанных в единый каркас цепочек полиэдров "стеклообразователь" - кислород, окруженных большим количеством Pb^{2+} и одновременная поляризация Pb^{2+} и O^{2-} снижает симметрию отдельных частей,двигающихся навстречу друг другу при кристаллизации, и образуется направленная ковалентная связь. Увеличение содержания SiO_2 (> 8 мол.%) приводит к росту степени ионности химических связей в матрице исследованных стекол (аналогично, как это имело место в системе $BaO-SiO_2-P_2O_5$ [15] с оптимальным количеством SiO_2 10 мол.%) и способствует разрыхлению непрерывного каркаса структуры стекла.

В ы в о д ы

1. Установлено, что в свинцово-силикофосфатных стеклах оптимальное содержание SiO_2 от 3 до 8 мол.%. Это обеспечивает наилучшую химическую устойчивость, пониженную склонность к кристаллизации, повышенную микротвердость.

2. Плотность и коэффициент светопреломления синтезированных стекол находятся в прямой зависимости от парциальных свойств PbO и SiO_2 .

3. Предполагается, что введение до 8 мол.% SiO_2 укрепляет структуру свинцово-силикофосфатных стекол, соединяя разветвленные цепи ультрафосфатов образованием поперечных связей; введение большего количества SiO_2 разрыхляет ее внедрением в метафосфатную структуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krool A.V. Thermische Untersuchung der Phosphate des Blei und einige Erwagungen über die Konstitutionsformeln derselben sowie ihrer Derivate in Masschalcke. - Z. anorg.Chem., 1912, Bd.78, S.95-133.
2. Krool A.V. Über Ultraphosphate: Thermische Untersuchung der glasigen Phosphate des Blei. - Z.anorg.Chem., 1912, Bd.77, S.1-40.
3. Keppler U. Die Struktur der Tieftemperaturform des Bleiphosphates, $Pb_3(PO_4)_2$. - Z.Kristallogr., 1970, Bd.132, N 3, S.228-235.
4. Nodenberg R. v. Einige Verbindungen in den Systemen $PbO-P_2O_5$, $PbO-As_2O_5$ und $PbO-V_2O_5$. - Ber.Deutch.Keram. Ges., 1972, Bd.49 (8), S.243-248.
5. Ray N.H. Study of Potassium Lead Phosphate Glasses by Raman Spectroscopy. - Glass Technology, 1975, vol.16, N 5-6, p.107-108.
6. Poetch H., Dietzel A. Untersuchungen über das System $PbO-SiO_2-P_2O_5$. - Glastechn.Ber., 1956, Bd.29, N 9, S.345-356.
7. Wondratchek H., Merker L. Eine Reihe von neuen Verbindungen mit apatitartiger Struktur. - Naturwissenschaft, 1956, Bd.43, S.494-495.
8. Broge E.C. Lead Silicophosphate Compositions and Process for Preparing Them. - U.S.Pat. N 2763560, cl.C03C, заявл. 12.08.1963, опубли. 12.10.1965.
9. Щавелев О.С., Бабкина В.А., Зелинская М.В. Влияние окиси свинца на свойства силикатных и фосфатных стекол. - Оптико-механическая пром., 1975, № 3, с.64-65.
10. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я., Практикум по технологии стекла и ситаллов. М., 1970. 512 с.
11. Анализ минерального сырья. Л., 1956. 1055 с.
12. Лагздиня С.Е., Седмалис У.Я., Вайвад Я.А., Петерсонэ Д.К. Инфракрасные спектры отражения стекол в системе $PbO-SiO_2-P_2O_5$. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.хим., 1978, № 2, с. 158-160.

13. Ray N.H., Lewis C.I., Laycock I.N.C., Robinson W.D. Oxide Glasses of Very Low Softening Point. Part I. Preparation and Properties of Some Lead Phosphate Glasses. - Glass Technol., 1973, vol.14, N 2, p.50-55.

14. Ohashi S. Topics in Phosphorus Chemistry. New York; London; Sydney, 1965, vol.1, p.183-239.

15. Богомолова Л.Д., Долгаленко Г.Ф., Павлушкина Т.К., Стрицкая З.М. Изучение структурных свойств стекол систем $BaO-SiO_2-P_2O_5$ с помощью ЭПР VO^{2+} - "Стекло". - Труды института стекла. 1975, № 1 (148), с.19-23.

Статья поступила 29 мая 1979 года.

МЕХАНИЗМ РОСТА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ТРЕХОКИСИ ВОЛЬФРАМА

А. А. Патмалниекс, А. А. Вейспалс, Г. О. Кимене, Г. М. Раманс
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Исследовалась взаимосвязь условий синтеза эпитаксиальных слоев трехоксида вольфрама на MgO , полученных методом химических транспортных реакций в "сэндвиче", с процессами нуклеации, совершенством структуры и с морфологией. Установлено, что во всем исследованном интервале температур (от 600 до 1020° С) и давления транспортного агента (до 100 тор) образуются монокристаллические мозаичные слои WO_3 моноклинной сингонии и осуществляется послойный механизм роста. Двойникование в слоях обусловлено в основном несоответствием коэффициентов термического расширения подложки и слоя. Обсуждается нефольмеровский механизм образования ориентированного слоя.

В в е д е н и е

Сопоставлением экспериментальных [1] и расчетных [2] скоростей переноса трехоксида вольфрама парами HCl в зависимости от температуры и исходного давления транспортного агента в системе "сэндвич" были определены области условий, соответствующие кинетическим и диффузионным ограничениям.

Чрезвычайная чувствительность морфологии монокристалла к очень тонким различиям в снабжении питательным материалом, прежде всего по пересыщению [3], позволяет на базе результатов металлографических, электронно-микроскопических и электронно-графических исследований проследить процесс образования гетероэпитаксиальных слоев, определить оптимальные условия и соответствующий им механизм кристаллизации. С целью определения механизма роста в настоящей работе проведен структурно-морфологический анализ гетероэпитаксиальных слоев трехоксида вольфрама, получен-

ных методом химических транспортных реакций в системе "сэндвич" в различных условиях синтеза. Исследования проводили на электронном микроскопе УЭМВ-100К, электронограффе ЭМР-100 и на оптических микроскопах "НУ", "AMPLIVAL" и МИИ-4.

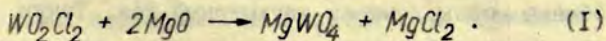
Начальная стадия гетероэпитаксии

Учитывая, что диффузионный характер скорости переноса агентами Cl_2 и Br_2 осуществляется при более высоких температурах по сравнению с HCl , весь комплекс структурно-морфологических исследований проведен на образцах, полученных в системе химического транспорта WO_3 хлористым водородом.

В качестве подложек использовали кристаллографически совершенные сколы $MgO(100)$, о чем свидетельствуют линии Кикучи на электронограммах с поверхности подложек. Травлением подложек в разбавленной соляной кислоте выявлено, что края ямок травления повернуты на 45° по отношению к направлениям $[100]$ и $[010]$, т.е. скорость травления в направлениях $[110]$ наибольшая. Плотность ямок травления, лежащих на выходах дислокаций, в среднем от 10^3 до 10^5 см $^{-2}$.

Нами выявлено, что в самой начальной стадии химической реакции на подложке $MgO(100)$ обычно образуется переходная сплошная тонкая монокристаллическая пленка $MgWO_4(001)$ тетрагональной сингонии. С подложкой эта пленка связана слабо и, достигая толщины несколько десятых микрона, отделяется, что обусловлено большим различием коэффициентов термического расширения.

Образование пленки вольфрама магния можно представить следующим образом. При впуске в реактор паров хлористого водорода образуется WO_2Cl_2 , который хемосорбирует на подложке и вступает в реакцию:



Скорость роста и толщина пленки лимитируется диффузией магния из подложки. Это подтверждается тем, что на образцах, выращенных при температуре от 460 до 750° С, эти пленки весьма тонкие (до 0,1 мкм) и произвольное их отслаивание от подложки не наблюдается. При более высоких температурах роста пленки вольфрамата магния достигают толщину до 1 мкм.

Поскольку прочность связи пленки $MgWO_4$ с WO_3 значительно выше, чем с MgO , то в случае отслаивания нарощенного слоя пленка $MgWO_4$, как правило, остается на стороне WO_3 . Это, вероятно, обусловлено близостью коэффициентов термического расширения WO_3 и $MgWO_4$, а также образованием плавного перехода между пленкой и слоем. Так как, согласно диаграмме состояний $MgO-WO_3$ [4], заметной взаимной растворимости MgO и $MgWO_4$ а также WO_3 и $MgWO_4$ не наблюдается, можно предполагать, что плавный переход очень тонкий - порядка нескольких атомных слоев.

Загрязнение слоя трехоксида вольфрама магнием ($10^{-1}-10^{-3}$ мас.%) в основном обусловлено выделением $MgCl_2$ по реакции (I) и зависит от скорости роста слоя WO_3 .

Каталитически более эффективными центрами сорбции и распада молекул WO_2Cl_2 с отложением трехоксида вольфрама оказались места выхода дислокаций на поверхность подложки MgO и ступеньки скола.

Плотность центров нуклеации трехоксида вольфрама на свежесколотых подложках MgO меняется в пределах от 10^3 до 10^7 см⁻² в зависимости от температуры. При низких температурах кристаллизации от 600 до 850° С плотность центров нуклеации небольшая, от 10^3 до 10^5 см⁻².

В отдельных случаях наблюдаются локальные области с весьма низкой их плотностью - 10^3 см⁻². Столь низкую плотность центров нуклеации при невысоких температурах процесса нельзя объяснить механизмом поверхностной диффузии, когда разрастание кристаллитов идет за счет диффузионного обмена молекул через двухмерный газ. Такую плотность центров можно объяснить, если считать, что процесс нуклеации трехоксида вольфрама происходит избирательным распадом мо-

лекул WO_2Cl_2 на когерентных центрах сорбции $MgWO_4$, а кристаллиты далее разрастаются таким же способом с диффузионным обменом молекул через "трехмерный" газ [5,6].

При более высоких температурах плотность центров нуклеации увеличивается до 10^6 см^{-2} . Особенно ярко это начинает проявляться при температуре 900°C и давлении транспортного агента 40 тор, когда плотность образующихся кристаллитов значительно больше плотности дислокаций на подложке.

Увеличение плотности центров кристаллизации с повышением температуры свидетельствует о том, что кристаллизация происходит не только за счет избирательных актов реакции на когерентных центрах сорбции, но начинает сказываться и поверхностно-диффузионный механизм. В пользу такого вывода говорит значительное увеличение центров нуклеации при понижении давления транспортного агента до 2 тор.

Дальнейшее развитие центров кристаллизации в основном зависит от тепловых условий и давления транспортного агента. Сравнительно четко ограниченные кристаллиты с явно выраженной анизотропией скорости роста образуются до температур $\sim 800^\circ \text{C}$. Об этом свидетельствует постепенный переход кристаллитов в форму тетрагональных усеченных пирамид, боковые грани которых весьма шероховатые. В зависимости от условий кристаллизации вершинная грань пирамиды (100) и (010) или (001), которая как бы азимутально повернута на 45° по отношению к главным направлениям [100] подложки. Такой поворот кристаллитов может быть связан с габитусами ямок травления на дислокациях подложки. Следовательно, в области этих температур имеет место анизотропия скорости роста в направлениях [110] и [100].

Любопытная картина наблюдается, если в стадии разрастания кристаллитов резко понизить температуру подложки, а затем охладить всю систему. В результате хемосорбат на подложке (оксихлорид вольфрама) из газовой фазы переходит в жидкую и стягивается вокруг кристаллитов трехокси

вольфрама. Характер смачивания свидетельствует о том, что хемосорбат имеет более прочную связь с кристаллитами трехокси вольфрама по сравнению с подложкой со ступеньками скола, покрытой тонкой пленкой вольфрамата магния. Поэтому при дальнейшем образовании слоя WO_3 , когда подложка уже полностью заросла трехокисью вольфрама (автоэпитаксия), еще более должен проявляться нефольмеровский механизм.

Если в температурной области до $750^\circ C$ обычно образуются кристаллиты пирамидальной формы с хорошей огранкой, то при более высокой температуре с уменьшением давления транспортного агента до 10 тор и понижением температурного градиента огранка становится постепенно менее выраженной и анизотропия роста существенно уменьшается или практически не наблюдается. Более высокая плотность центров кристаллизации и незначительная анизотропия роста приводит к более быстрому зарастанию подложки сплошным слоем трехокси вольфрама. При температурах $900^\circ C$ и выше огранку кристаллитов практически не наблюдали.

Результаты исследования нуклеации и формы кристаллитов WO_3 , образующихся в процессе разрастания центров кристаллизации, показывают, что хорошо проявляется влияние кинетических и диффузионных ограничений. К кинетической области условий следует отнести рост хорошо ограненных тетрагональных пирамид с явно выраженной анизотропией роста. Диффузионную область условий характеризуют кристаллиты изометрической формы. Переход от кинетической области условий к диффузионной проявляется в виде постепенного уменьшения анизотропии роста и образования кристаллитов изометрической формы. Параметры условий, соответствующие кинетической и диффузионной области, хорошо совпадают с результатами, полученными при определении скорости осаждения в зависимости от температуры и давления транспортного агента [2].

Морфология поверхности гетероэпитаксиальных слоев трехокси вольфрама

Морфология поверхности и структура гетероэпитаксиальных слоев по сравнению с автоэпитаксиальными в значительно большей степени определяются образованием центров кристаллизации и их срастанием.

В нашем случае фактор срастания наиболее проявляется в слоях, образующихся при таких условиях, в которых преобладают кинетические ограничения (при температурах до 750°C). Поскольку в стадии разрастания отдельных кристаллитов нормальная скорость их роста превышает тангенциальную, то зарастание подложки кристаллитами приводит к сильно развитой поверхности слоя. Морфология поверхности этих слоев характеризуется наличием микроуглублений, которые с продолжением роста постепенно зарастают при толщине слоя ~ 10 мкм.

Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о том, что при температурах, соответствующих кинетической области, и при давлениях агента до 50 тор осуществляется явно выраженный послойный механизм роста. С увеличением давления транспортного агента более 100 тор, т.е. с повышением пересыщения ступени роста становятся криволинейными, а границы срастания кристаллов — более выраженными.

Морфология поверхности поперечного скола слоя (перпендикулярно подложке) говорит о том, что преимущественное разрастание отдельных эпитаксиальных кристаллитов за счет соседей незначительно. Некоторая избирательность преимущественного роста наблюдается в случае срастания кристаллитов в sdвойникованном положении.

С повышением температуры постепенно изменяется характер зарастания подложки. Уменьшение отношения скоростей нормального и тангенциального роста, а также большая плотность центров кристаллизации приводит к более быстро-

му зарастанию подложки и поверхности слоя при ее толщине ~ 2 мкм. По окончании зарастания поверхности ее морфология, по сравнению с образующейся в кинетической области, менее развита, а по мере продолжения процесса проявляются формы роста, сильно отличающиеся в зависимости от степени пересыщения. При низких давлениях транспортного агента (менее 10 тор) образуются тетрагональные усеченные вициналы, грани которых образованы пакетами ступеней. Пересыщение ступеней осуществляется приложением материала на изломах ступеней. По признакам морфологии следует считать, что в условиях переходной области рост осуществляется слоистым механизмом. Сравнительно большие расстояния между слоевыми линиями (более 0,2 мкм) говорят о том, что при 850°C и даже при небольших пересыщениях (давление агента 10 тор) основную роль в развитии рельефа слоя играет избирательный распад молекул хемосорбата. К некоторому округлению линий роста и уменьшению расстояния между ними у края подложки приводят незначительные флуктуации пересыщения, обусловленные микропотоками агента.

В отдельных случаях в условиях переходной области при температурах выше 850°C и давлениях агента не более 20 тор наблюдается спирально-слоевой рост. Низкое пересыщение способствует образованию частично полигональных спиралей, линии ростовых фронтов, которых имеют тенденцию располагаться параллельно граням с большей ретикулярной плотностью. Повышение давления агента приводит к изотропному росту и образованию круговых спиралей. Наблюдаются правые и левые круговые спирали, а также наложение двух разноименных спиралей. Генераторами спирально-слоевого роста являются дислокации и ступени скола на краях подложки, где термодинамические условия роста менее стационарны.

Пологие изотропные вициналы образуются в широком интервале температур (от 700 до 1020°C) и давлений (от 30 до 50 тор). Если в начале этого температурного интервала вициналы довольно выражены, то вторая половина температурного интервала характеризуется более пологими вици-

нальными образованиями, которые ограничены кривыми поверхностями, разрастающимися слоевым механизмом. Поскольку такие вицинальные образования в основном выявлены у краев образца и при больших пересыщениях, чем в случае явно выраженного спирально-слоевого роста, то предполагается, что образования таких вициналей возможно за счет вырождения спиралей роста. Действительно, наблюдалось, что с повышением пересыщения спирали вырождаются и линии слоев роста становятся прерывистыми с различными радиусами изгиба и увеличивается их плотность. Наряду с этим следует отметить, что пологость спиральных холмиков ($\sim 2^\circ$) находится в пределах пологости вициналей (до $\sim 5^\circ$). Таким образом, послонный механизм роста практически осуществляется во всем исследованном температурном интервале (от 600 до 1020° C) и при давлениях агента до 100 тор. Более гладкие слои с менее развитой морфологией образуются в условиях диффузионных ограничений.

Травление монокристаллических слоев триоксида вольфрама проводили сразу после их выращивания в режиме обратного температурного градиента 400 град·см⁻¹. Плотность ямок травления достигала 10⁴ см⁻². Обычно большое накопление ямок травления наблюдалось над крупными ступеньками скола подложки.

С постепенным понижением содержания кислорода в слоях WO_{3-x} , когда $x > 0,04$, характер морфологии слоев существенно изменяется. В начале развиваются клетчатобразные утолщения по направлениям $\langle 100 \rangle$, которые напоминают полые формы, связанные с развитием пластинчатых и далее нитевидных кристаллов. И, действительно, дальнейшее понижение содержания кислорода ($x > 0,1$) вызывает рост нитевидных кристаллов. Кроме того, обращает на себя внимание дендритная форма роста. Оказалось, что недостаток кислорода способствует дендритной форме роста даже при сравнительно небольшом температурном градиенте в плоскости подложки.

Из-за больших различий в коэффициентах термического расширения MgO и WO_3 ($12 \cdot 10^{-6}$ и $18 \cdot 10^{-6}$), а также, по-ви-

димому, в связи с напряжениями, возникающими вследствие срастания кристаллитов, систему "сэндвич" следует охлаждать медленно. Скорости охлаждения, превышающие $2 \text{ град}\cdot\text{см}^{-1}$, приводят к механическому разрушению слоя путем выскакивания кристаллитов в виде микроосколков с поверхности слоя. Это преимущественно наблюдается на слоях, выращенных в условиях кинетической области.

Структура эпитаксиальных слоев, полученных методом химических транспортных реакций

Структурные исследования методом электронной дифракции показывают, что в температурном интервале от 600 до 1080°C и при давлениях агента до ~ 150 тор образуются монокристаллические мозаичные слои триоксида вольфрама. Установлено, что при комнатной температуре эпитаксиальные слои моноклинны, с параметрами решетки $a = 7,29 \text{ \AA}$, $b = 7,51 \text{ \AA}$, $c = 7,67 \text{ \AA}$, $\beta = 91^\circ$. Ориентация слоя по отношению к подложке зависит от скорости роста. При малых скоростях роста до $\sim 2 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$, т.е. при давлениях агента до 20 тор и градиента температуры в зазоре $\sim 100 \text{ град}\cdot\text{см}^{-1}$ кристаллографическая ось слоя $WO_3 (100) \parallel MgO (100)$. С увеличением скорости роста до $5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$, т.е. с повышением градиента температуры или давления агента нормально $MgO (100)$ ориентирована ось a или b . При больших скоростях роста $\sim 10 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ и более перпендикулярно подложке ориентирована ось c . При скоростях роста выше 5 и ниже $10 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ перпендикулярно подложке ориентированы как оси b , так и оси c . Это свидетельствует о том, что с повышением скорости роста происходит переориентация кристаллографических осей слоя от a и b на c по отношению к $MgO (100)$.

Индуктирование электронограмм показывает, что получить несдвойникованные слои можно при небольших скоростях роста, когда давление агента менее 4 тор, а градиент темпера-

туры не более $20 \text{ град}\cdot\text{см}^{-1}$. Наряду с этим необходимо соблюдать жесткий режим охлаждения, т.е. не быстрее чем $0,02 \text{ град}\cdot\text{с}^{-1}$.

Наиболее часто слои sdвойникованы по плоскости (110) и (001). В отдельных случаях наблюдаются двойники с плоскостями двойникования (011) и (101), а также слои, sdвойникованные по (110) и (001).

Образование двойников с плоскостями двойникования (110) в основном происходит при срастании отдельных кристаллитов в sdвойникованном положении в неблагоприятных условиях роста. Двойникование по плоскостям (100) и (001) происходит из-за термических напряжений между слоем и подложкой во время охлаждения. Двойникование по плоскостям (101) обычно наблюдается в образцах, полученных при температурах выше точки фазового перехода (740°C). Это можно объяснить тем, что выше 740°C кристаллографические направления $[100]$ и $[010]$ трехокиси вольфрама идентичны и во время охлаждения может происходить совершенно случайная переориентация кристаллографических направлений отдельных кристаллитов орторомбической фазы.

Sдвойникованные области в поляризованном свете представляются как доменная структура.

В ы в о д ы

В результате структурно-морфологического исследования эпитаксиальных слоев трехокиси вольфрама, полученных методом химических транспортных реакций в системе "сэндвич", установлено:

а) процесс нуклеации и рост происходит преимущественно избирательным распадом молекул WO_2Cl_2 на когерентных центрах сорбции;

б) во всем исследованном интервале температур (от 600 до 1020°C) и давлением агента (до ~ 100 тор) образуются монокристаллические мозаичные слои WO_3 моноклинной сингонии и осуществляется послойный механизм роста;

в) двойникование происходит по плоскостям (110), (100), (001) и (101).

ЛИТЕРАТУРА

1. Вейспалс А.А. Исследование термодинамики химического транспорта трехокси вольфрама. - Изв.АН ЛатвССР.Сер. физ.и техн.наук, 1979, № 1, с.60-65.
2. Вейспалс А.А., Патмалниекс А.А. Химический транспорт трехокси вольфрама в малом зазоре. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1979, № 3, с.99-103.
3. Шефталъ Н.Н., Смородина Т.А. Морфология и совершенство эпитаксиальных слоев. - В кн.: Процессы реального кристаллообразования М., 1977, с.131-143.
4. Chang I.L.Y., Scroger M.G., Phillips B. Alkaline Earth Tungsten Equilibrium and Stability in the M-W-O System. - J.Am.Ceram.Soc., 1966, vol.49, N 7, p.385-390.
5. Дорфман В.Ф. Газообразная микрометаллургия полупроводников. М., 1974. 191 с.
6. Дорфман В.Ф. Микрометаллургия в микроэлектронике. М., 1978. 270 с.

Статья поступила 11 февраля 1980 года.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ЗАКИС Ю.Р. Простейшие термические дефекты в стеклах..... 3
2. КЛЯВА Я.Г., ПУРАНС Ю.Я. Неупорядоченность структуры стекла: исследования ЭПР Mn^{2+} в стеклах.... 37
3. СИЛИНЬ А.Р., СКУЯ Л.Н. Простейшие собственные радиационные дефекты в стеклообразном кремнеземе 56
4. СКУЯ Л.Н. Свойства центров немостикового атома кислорода в стеклообразном кремнеземе..... 70
5. ТРУХИН А.Н. Электронная структура и электронные процессы в SiO_2 79
6. ТРУХИН А.Н., ТОЛСТОЙ М.Н., ГЛЕБОВ Л.Б., САВЕЛЬЕВ В.Л. Локализованные электронные возбуждения в чистых натриево-силикатных стеклах.....103
7. ПУНДУР П.А., ЭРКУЛИС Г.Э., ДАУТУЛЬ В.Д. Распределение заряда по толщине тонких пленок SiO_2 на кремнии.....119
8. КЛЯВА Я.Г., МИЛЛЕРЕ И.В., ПУРАНС Ю.Я. Различные типы центров Mn^{2+} - парамагнитный зонд для изучения структуры стекол и процессов кристаллизации (система $CaO - P_2O_5 - WO_3$).....128
9. МЕЖИНСКИЙ Г.Х., СЕДМАЛИС У.Я., БОЛЬШИЙ Я.Я. Стекла системы $MgO - Nd(PO_3)_3 - SiP_2O_7$ 145

10. СЕДМАЛЕ Г.П., СЕДМАЛИС У.Я. Стекла на основе системы $\text{SiO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$ 153
11. КАЛНИНЯ А.О., ЛАГЗДИНЯ С.Е., СЕДМАЛИС У.Я. Исследование стёкол системы $\text{PbO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ 160
12. ПАТМАЛНИЕКС А.А., ВЕЙСПАЛС А.А., КИМЕНЕ Г.О., РАМАНС Г.М. Механизм роста эпитаксиальных слоев триоксида вольфрама172

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ
Межвузовский сборник научных трудов

Редактор Т.Фадеева
 Технический редактор М.Дреймане
 Корректор Б.Янсоне

Подписано к печати 12.03.1980 ЯТ 12096 Ф/б 60x84/16.
 Бумага №1.11,8 физ.печ.л.11,0 усл.печ.л. 8,6 уч.-изд.л.
 Тираж 600 экз. Зак. № 517. Цена 86 к.

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
 Рига 226098, б. Райниса, 19
 Отпечатано на ротаприте, Рига 226050, ул. Вейденбаума, 5
 Латвийский государственный университет им. П.Стучки