

Вн/85

3611

715a

**Вопросы физики
стеклообразного
состояния**

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Рига — 1985

Министерство высшего и среднего специального образования

Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Научно-исследовательский институт физики твердого тела

ВОПРОСЫ ФИЗИКИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ
(межвузовский)

Под общей редакцией
проф. Ю.Р.Закиса

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1985



ВОПРОСЫ ФИЗИКИ СТЕКЛОБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

ВОПРОСЫ ФИЗИКИ СТЕКЛОБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ: Сборник научных трудов (межвузовский) /Под общей ред. Е.Р.Записа. - Рига: Латв.гос. ун-т им.П.Стучки, 1985. - 159 с.

В сборник включены работы, выполненные сотрудниками НИИ физики твердого тела ЛГУ им. П.Стучки и Института физики АН ЛатвССР по некоторым основным проблемам современной физики стеклообразного состояния вещества. Рассмотрены электронная структура некристаллических (в основном стеклообразных) полупроводников, принцип разграничения общей (континуальной) разупорядоченности структуры стекла и дискретных нарушений (дефектов) в ней.

На примере диоксида кремния и некоторых других оксидных стекол показаны конкретные виды дефектов и континуальных нарушений структур, даны также модели описания кинетики происходящих в стеклах процессов, связанных с образованием дефектов и с другими структурными изменениями.

Сборник предназначен для научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, интересующихся как общими проблемами физики твердого тела, так и особенностями стеклообразия в состоянии вещества.

Рис. 35, табл. 6.

Печатается по решению Издательского совета
ЛГУ им.П.Стучки от 5 мая 1985 года

В 20403-0487 I4.85.1704060000
M B12(II)-85

© Латвийский
государственный
университет
им.П.Стучки, 1985



П р е д и с л о в и е

Стекла по стабильности, однородности и изотропности свойств являются уникальными и весьма ценными для практики материалами. В сочетании с очень простой технологией обработки они заметно опережают своих ближайших "соперников" - кристаллы. Столетия стекла использовались лишь как оптически прозрачные, химически и механически стойкие дешевые и легко пластически обрабатываемые материалы, однако за последние десятилетия резко возрос интерес к ним как к перспективным материалам электронной и лазерной техники, техники связи, дозиметрии, как к средам для голографической записи информации. Новые применения стекол требовали углубления исследований физических свойств стекол и разработки общих физических моделей этого состояния вещества. В решение этой задачи наряду с учеными крупнейших отечественных и зарубежных научных центров уже с самого начала подключались также ученые Академии наук и вузов Латвийской ССР.

В настоящем сборнике представлены результаты проведенных в этом направлении работ, выполненных в основном в НИИ физики твердого тела ИГУ им. П. Стучки и Институте физики АН Латвийской ССР. Они дают представление не только об общем уровне научных экспериментов, но и характеризуют направления в области физики стекла, зародившиеся в республике.

Отличительной чертой развития исследований стекол в Латвии является то, что они были начаты как закономерное продолжение широкого изучения электронных и ионных радиационных и термостимулированных процессов в ионных кристаллах преимущественно оптическими методами. К ученым с таким опытом предыдущей деятельности принадлежат фактически все ведущие организаторы исследований стекол и в настоящее время (член-корр. АН Латвийской ССР К. К. Шварц, член-корр. АН Латвийской ССР Д. Р. Закис, проф. И. К. Витолс, доктора физико-математических наук А. Р. Силинь, И. А. Тале, А. Н. Трухин и др.). Именно с этой особенностью связаны применение в экспериментах преимущественно оптических методов и трактовка электронных, ионных и атомных процессов в стеклах с позиций физики кристаллов, с использованием понятий собственных и примесных дефектов, центров окраски и люминесценции, локализованных и делокализованных электронно-дырочных состояний, квазичастиц типа экситонов, поляронов, поляритонов и др.

Плодотворное влияние на формирование представления о моделях физических свойств стекол и протекающих в них процессов оказало использование методологии "классической" физики полупроводников. Основные представления физики кристаллических полупроводников сказались непосредственно применимыми к любому достаточно однородному твердому состоянию вещества.

Однако успешный перенос на стекла представлений и моделей, развитых первоначально применительно к кристаллическим твердым телам, требовал дальнейшей разработки, особенно по линии уточнения пределов и смысла их применимости к другим, новым веществам. В отдельных случаях необходимо было разработать принципиально новые модели и методики их применения. Информацию именно о такого типа работах содержит настоящий сборник.

Из-за ограниченного объема сборника нельзя было дать полного обзора основных направлений проводимых учеными Академии наук и вузов республики работ в области физики стекла. Включена лишь часть из них, тем не менее они дают общее представление о проделанной работе.

Считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность всем, принявшим участие в подготовке настоящего сборника. Жду от читателей отзывов и пожеланий, которые, надеюсь, помогут выводу в свет более полного сборника на эту тему. Отдельные аспекты темы рассмотрены в монографиях серии "Физика твердого состояния", выпускаемой издательством "Зинатне" *.

Член-корр. АН Латвийской ССР,
проф., д-р физ.-мат. наук

Ю.Р.Закис

* В свет вышли монографии Р.А.Эварестова, Е.А.Котомина, А.Н.Ермошкина "Молекулярные модели точечных дефектов в широкоцелевых твердых телах" (1983, 288 с.) и Ю.Р.Закиса "Дефекты в стеклообразном состоянии вещества" (1984, 202 с.). Готовится к изданию монография А.Р.Силина и А.Н.Трухина "Точечные дефекты и электронные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 ".

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

К.К.Шварц, Д.Н.Шунин

Институт физики АН Латвийской ССР

Проблемы теоретического описания электронной структуры неупорядоченных веществ

Новое направление физики твердого тела — физика неупорядоченного состояния, возникшее в пятидесятых годах, заставило пересмотреть многие привычные для кристаллического состояния представления (от некоторых пришлось даже отказаться). Отсутствие периодичности структуры порождает много трудностей в теоретическом описании таких веществ. Самой существенной "потерей" в этом смысле является "потеря" теоремы Блоха, которая для кристаллов играла роль очень удобного граничного условия на волновые функции. Адекватной альтернативы для некристаллических веществ нет, и трудности, возникающие в связи с этим, носят принципиальный характер.

Первой обобщающей теоретической работой по неупорядоченным системам явилась известная монография Губанова [1], которая дала физическую интерпретацию некоторых новых явлений, связанных со спецификой аморфных веществ. Вместе с тем она поставила много проблем, часть из которых сейчас уже решена и заняла свое место в системе теории конденсированного состояния. В частности, модель искаженного кристалла была успешно реализована Крамером и др. (напр., [2,3]). Монография Губанова отражает первый этап в теории некристаллических веществ.

Вторым этапом следует, по-видимому, считать монографию Мотта и Дэвиса с исключительно широким кругом рассматриваемых вопросов по теории и эксперименту (первое издание вышло на английском языке в 1971 году, см. [4]). В ней отразился большой личный вклад проф. Н.Мотта в исследование в области неупорядоченных систем. Нельзя не упомянуть и о вкладе советских

физиков в физику неупорядоченных систем: во-первых, о гипотезе Иоффе и Регеля о принципиальной роли ближнего порядка для электронных и многих других свойств аморфных веществ [5,6]; во-вторых, об очень важном результате Коломийца и его сотрудников, заключающемся в том, что неупорядоченные халькогениды не поддаются легированию. Однако это положение следует теперь, как указывает Коломиец в [7], уточнить, сделать менее категоричным.

Следует сказать, что многообразие новых, характерных только для неупорядоченных веществ свойств обуславливает серьезные перспективы как для этих веществ, так и для всего направления физики неупорядоченных систем.

От кристаллов к аморфным веществам. Кратко эволюция взглядов и представлений в теории электронной структуры твердых тел приведена в табл. I, которая составлена по историческому признаку. Из нее, в частности, видно, что к началу 60-х годов уже сформировались все основные теоретические подходы и методы и традиционная физика кристаллических твердых тел в этом смысле себя исчерпала.

Новый виток идей и концепций был обусловлен и подготовлен экспериментальными работами по изучению электрических свойств стекол (напр., Коломиец и др. [5] - халькогениды), а также работами Иоффе и Регеля (1951, 1960 [6,7]). Это, конечно, только одна сторона дела. Например, метод функций Грина был сформулирован в 1947 и 1954 гг. Коррингой, Коном и Ростокером (ККР, [12]) и оказал заметное влияние на развитие теории электронной структуры неупорядоченных систем. Но работы Иоффе, Регеля, Коломийца, Любина и других явились стимулирующим фактором в развитии нового раздела физики конденсированного состояния - физики неупорядоченных систем. И это является общепризнанным фактом (см. напр., [4,13]). Трудности теоретического описания электронных свойств неупорядоченных систем, как уже отмечалось, определяются во многом их структурной неупорядоченностью, что приводит, в частности, к невозможности применять в постановке задачи граничные условия типа Борна - Кармана, традиционные и очень эффективные при расчетах зонных структур и электронных спектров кристаллов. Первым и естественным шагом при рассмотрении неупорядоченных

Развитие и эволюция основных теоретических представлений об электронной и зонной структурах

| Авторы | Проблематика | Годы, источник |
|--|--|-----------------|
| Шредингер | Уравнение Шредингера | 1926 [8] |
| Страт | Доказательство существования зон | 1927-1928 [9] |
| Блох | Приближение сильной связи - ЛКАО | 1928 [9] |
| Бриллюэн | Зоны Бриллюэна | 1930 [9] |
| Вигнер, Зейтц | Метод б-теек | 1930 [9] |
| Воукнерт, Смо- духовский, Вигнер | Классификация электронных состояний в кристаллах | 1936 [9] |
| Слэтер | Метод присоединенных плоских волн | 1937 [10] |
| Херинг | Метод ортогонализированных плоских волн | 1940 [10] |
| Корринга, Кон, Ростокер | Метод функций Грина - ККР | 1947, 1954 [11] |
| Андерсон, Мотт | Переход Андерсона: кон- дэлция подвижности | 1958 [4] |
| Антончик, Фил- липс, Кленман | Формулировка метода псевдопотенциала | 1959 [12] |
| Мотт, Дэвис | Влияние ближнего поряд- ка на электронную струк- туру, переход Мотта | [4] |

систем была переформулировка известных и хорошо зарекоменд в-
вших себя методов, таких как ЛКАО, ШПВ, ОПВ, ККР (Губанов, [14-
16], см. табл. I). Однако сама природа неупорядоченных веществ
породила новые подходы к их теоретическому описанию,
о которых скажем ниже.

В табл. 2 представлены основные направления и школы, свя-
занные с теоретическими исследованиями и расчетом электронной
структуры неупорядоченных систем. Главное внимание при этом
было уделено методам и направлениям, в которых одним из основ-
ных результатов была функция плотности электронных состояний,

Методы расчета электронной структуры
неупорядоченных конденсированных веществ

| Авторы | Направления | Источник |
|--|--|--|
| Бонч-Бруевич В. Л., Лидшиц И. М., Пас- тур Л. А., Миро- нов А. Г. и др. | Концепция случайного поля | [17] |
| Андерсон Ф. В., Мотт Н. Вайсмана М. Кохан Н. и др. | Случайно расположенные прямоугольные потенциа- льные ямы различной глуби- ны | Модель Крони- га - Пенни [9] |
| Губанов А. И., Кра- мер Б., Машке К., Томас П. и др. | Модель "искаженного" кри- сталла | ЛКАО, ППВ, ОПВ, МЭГ, теория мно- гокр. рассеяния [9-11, 18, 19] |
| Совен П., Шварц К. | Теория электронной струк- туры неупорядоченных спла- вов, приближение когерент- ного потенциала | [18, 19] |
| Эдвардс С. Ф., Би- би Дж. Л., Займан Дж., Лисид П. | Модель жидкого металла, МТ-приближение | МЯ, ТМР [18, 19] |
| Уэйр Д., Торп М. Ф., Келли М. Дж., Баллет Д. В. и др. | ЛКАО, модель произвольной сетчатой структуры, ре- шетка Бете | [9] |
| Келлер Дж., Мак- Гилл Т. С., Клима Дж. | Кластеры, граничные усло- вия, МТ-приближение | ТМР, ППВ, МЭГ [9-11] |
| Губанов А. И. | Формулировка МЯ, ЛКАО, ОПВ для аморфных веществ | МЯ, ЛКАО, ОПВ |
| Слэтер Дж., Джон- сон К., Смит Ф. и др. | Молекулярные кластеры | ТМР, ППВ [10, 18, 19] |
| Джоаннопулос Дж. Д., Козн Н. В., Шлютер М., Шимичу Т. и др. | ЛКАО, модель произвольной сетчатой структуры, эмпи- рические псевдопотенциалы | ЛКАО, ОПВ, тео- рия псевдопо- тенциала [9, 22] |
| Вильсон К., Садов- ский М. В., Мигдал А., Ма Ш., Каданов Л. | Метод ренормгрупп | Теория критиче- ских явлений [20, 21] |
| Клинггер М. И., Карпов В. Р. | Теория автолокализации, критические потенциалы | [22, 23] |
| Стоунхэм А. М., Эварестов Р. А. | Молекулярные кластеры, электронная структура точечных дефектов | [24, 25] |

наиболее полно характеризующая электронный спектр изучаемого вещества.

Экспериментальные работы нами не рассматриваются, хотя их исключительная важность для развития многих теоретических представлений и моделей несомненна (см. [4]). Но рассмотрение этих работ выходит за рамки данной статьи, связанной с расчетами плотности электронных состояний неупорядоченных ковалентных соединений.

Далее дается краткий обзор основных теоретических концепций и методов расчета электронной структуры неупорядоченных систем.

Приближение сильной связи: метод ЛКАО. Приближение сильной связи, которое во всех его проявлениях так или иначе связано с линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО), оказалось весьма "живучим" и пользуется заслуженным авторитетом в квантовой химии (напр., [26], в частности, статья Месснера в [26], т.2). Созданный, фактически, самим Блохом в 1928 году метод ЛКАО успешно применялся для кристаллов.

Традиционно считается, что приближение сильной связи применимо к случаям, когда перекрытие волновых функций достаточно велико, что требуется корреляция состояний изолированных атомов, и вместе с тем не настолько существенно, чтобы совсем отказаться от описания с помощью атомных орбиталей. Из качественных соображений ясно, что такой подход наиболее приемлем для расчета электронной структуры диэлектриков и переходных металлов с характерной sd -гибридизацией.

Детальный обзор метода ЛКАО рассмотрен в монографиях [10, 26, 27]. Основной трудностью метода следует считать нахождение оптимальной системы базисных функций (атомных орбиталей), по которым следует раскладывать полную волновую функцию системы. Часто к успеху приводят функции Ванье. Другая трудность - учет межатомного взаимодействия, которое выражается в отличии потенциальной энергии в межатомной области от потенциальной энергии изолированных атомов. А ведь это отличие в энергии обуславливает интегралы перекрытия, определяющие электронную структуру изучаемого вещества.

Аморфное конденсированное вещество ставит перед методом

ЛКАО дополнительные препятствия, которые выражаются в сложности формулировки граничных условий. Одной из первых попыток сформулировать задачу для аморфного вещества в рамках метода ЛКАО можно, по-видимому, считать работу Губанова [28], в которой подход был основан на статистических свойствах системы атомов при любой степени беспорядка. Эти идеи получили развитие и в более поздних работах Губанова [14-16]). Правда, расчет электронной структуры аморфного селена с использованием вариационного принципа Кона в [14] дал значительно отличающееся от реального значения энергетической щели (~8 эВ), что говорит, с одной стороны, о сложности селена как объекта исследования, и с другой - о том, что метод ЛКАО не всегда может адекватно моделировать аморфную конденсированную среду. Результаты Губанова для германия [16] более удовлетворительны.

Теоретический интерес представляет также направление, изложенное в цикле работ Уэйра и Торпа [29-32], в которых рассмотрены различные виды расупорядоченности, а также возможности их моделирования. Основное внимание, однако, уделено топологическому беспорядку и его модели - произвольной сетчатой структуре. Дана постановка задачи в приближении сильной связи, основанная на построении гамильтониана вида:

$$H = \sum_{i,j \neq j'} V_1 |\phi_{ij}\rangle \langle \phi_{ij'}| + \sum_{i \neq i',j} V_2 |\phi_{ij}\rangle \langle \phi_{i'j}|, \quad (I)$$

где ϕ_{ij} - локальные волновые функции, связанные с каждым атомом i и связью j и формирующие ортонормированную систему. Гамильтониан в таком случае имеет матричные элементы только между базисными функциями, связанными с тем же атомом или той же связью. V_1 и V_2 - параметры задачи. Если, например, $V_2 = 0$, то гамильтониан (I) описывает систему полностью несвязанных атомов. В [29-31] этот подход реализован для решетки алмаза и решетки Бете, являющейся неким искусственным математическим построением с четырехсвязной, в данном случае, координацией, имитирующей аморфную структуру кремния и германия. Введение решетки Бете - шаг вынужденный, так как использование для аморфной структуры реальной координации ближнего порядка изучаемого вещества приводит к проблеме оборванных

связей, возникающих при рассмотрении (в силу специфики аморфного состояния) небольшого фрагмента вещества - кластера. Для оборванных связей необходимо ставить граничные условия. Обычно считают, что условия соответствуют присутствию там атома (кристалл) или "псевдоатома" (аморфное вещество). Характерным элементом в плотности электронных состояний, полученных в рамках этого подхода, является наличие энергетической щели как в кристаллическом, так и аморфном состояниях, однако хвосты в плотности состояний в последнем случае отсутствуют. Следует отметить в этой связи замечание В.Л. Лонч-Бруевича в [33] к обзору Эллиота и других о том, что в данном случае рассматривается случайная система без случайного поля, а оно ответственно за возникновение хвостов в плотности состояний. Тем не менее в [29-31] показано, что для возникновения энергетической щели в плотности электронных состояний достаточно учета влияния ближнего порядка.

Это направление (с использованием решетки Бете или, иначе, "дерева Кейли" в качестве модели структуры аморфного тела) активно развивалось в [34-39]. Более традиционными для метода ЛКАО выглядят работы [40-42]. Однако трудности метода ЛКАО в описании зоны проводимости привели к созданию различных комбинированных методов, которые используют различные эмпирические константы, полумпирические гамильтонианы и псевдопотенциалы, как, например, для аморфных и кристаллических кремния, германия, селена и теллура в [43-46] и халькогенидных стекол в [47, 48]. Применение метода ЛКАО в чистом виде, как в [48], к успеху не приводит, и такие расчеты плохо описывают эксперимент. Тем не менее сила метода в интерпретации электронной структуры и выявлении природы тех или иных участков электронного спектра очевидна, как это прекрасно продемонстрировано Кэстнером в его анализе [49].

Резюмируя изложенное, следует отметить, что метод ЛКАО способен адекватно описывать электронную структуру валентных зон, и только введение в него различного рода эмпирических констант и параметров позволяет как-то расширить область его применения и для более высоких энергий электронного спектра.

Но при всем этом, как указано Зафманом в [27], "метод ЛКАО не выдерживает испытания предельным переходом к случаю пустой решетки, так как для гипотетической модели кристалла с $V=0$ он лишен всякого содержания". Это последнее обстоятельство и заставляет искать другие пути расчета электронной структуры, непротиворечиво описывающие делокализованные состояния электронов.

Методы ПШВ, ККР и ККРЗ — методы расчета электронной структуры. Трудности, связанные с методом ЛКАО в выборе системы атомных орбиталей, привели к мысли отказаться от них вообще. В 1937 году Слэтером предложен метод присоединенных плоских волн (ПШВ [50]). Этот метод был естественным продолжением метода ячеек (МЯ) Вигнера - Зейтца. Неудобство МЯ заключалось в том, что граничные условия на границах ячеек, являющихся по форме многогранниками, ставить трудно (а точнее, сложно реализовать поставленные условия в конкретном расчете). Кроме того, в большей части межатомной области вблизи границ ячеек потенциалы практически постоянны, и поэтому поведение электронов в этой части пространства более или менее очевидно. Это неудобство МЯ порождено искусственным разбиением кристалла на ячейки в форме многогранников, плотно примыкающих друг к другу.

Слэтер предложил отсечь сферически-симметричную остовную часть атомов кристалла сферами, а в межатомной области считать потенциал постоянным. Это предопределило и математический аппарат, основанный на технике парциальных разложений с помощью функции Бесселя и сферических функций (полиномов Лежандра). Решение во внутриатомной области описывается линейной комбинацией парциальных функций, получавшихся в результате интегрирования уравнения Шредингера с учетом сферической симметрии остовной части потенциала. Внешняя область с предполагаемой постоянной потенциальной энергией будет естественно хорошо представляться плоскими волнами. Тогда присоединенная плоская волна общего вида может быть записана в виде:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \exp[i\vec{k}\vec{r}], & r > R, \\ \sum_L i^L a_L R_L(r, E) Y_L(\vec{r}), & r \leq R. \end{cases} \quad (2)$$

где R_l - радиальная волновая функция.

Остовная функция и формула плоской волны сшиваются на границе сфер непрерывным образом, так определяется коэффициент α_l . Затем точное решение уравнения Шредингера для кристалла аппроксимируется линейной комбинацией ППВ-волн, что приводит к секулярному детерминанту. Относительно небольшое число ППВ-волн (обычно около ста) обеспечивает удовлетворительную сходимость метода. Кстати сказать, разложение точной волновой функции по методу плоских волн (ПВ) приводит к очень медленной сходимости, и поэтому метод ПВ имеет лишь методическое значение. Таким образом, метод ППВ имеет явное преимущество в расчетах электронной структуры твердых тел. Часто ввиду излома каждой ППВ-волны в месте сшивки вместо уравнения Шредингера используют эквивалентный ему вариационный принцип. Новым обстоятельством в методе ППВ в отличие от метода ЛКАО является модификация потенциала, а именно разбиение его на две части: остовную и межатомную. Эта модификация получила название МТ-приближения (МТ-muffin tin) потенциалов. Определение постоянного уровня межатомной энергии является довольно тонкой и нетривиальной процедурой, и сравнительно просто проблема решается лишь для металлов, где сильное экранирование и межатомный потенциал меняются слабо. Поэтому неудивительно, что наиболее удачные расчеты электронной структуры методом ППВ выполнены именно для металлов (напр., [51]). Однако при удачном и обоснованном выборе "кристаллического" потенциала метод ППВ дает хорошие результаты и для неметаллических кристаллов [52]. Легко понять из изложенного, что метод ППВ нельзя в чистом виде применить для расчета электронной структуры неупорядоченных систем, так как в нем существенно используются периодические граничные условия на волновые функции, т.е. теорема Блоха.

Рассмотрим теперь в известном смысле альтернативный подход Корринги, Кона и Ростокера (ККР, [11]), который использует аналогичное МТ-приближение потенциалов, но исходной точкой в отличие от метода ППВ служит интеграл в форма

уравнения Шредингера [10]:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' G_E(\vec{k})(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}'), \quad (3)$$

где интегрирование ведется по всему пространству и

$$G_E(\vec{r} - \vec{r}') = - \frac{\exp[ik|\vec{r} - \vec{r}'|]}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (4)$$

где

$$k = \sqrt{2mE/\hbar^2}, \quad (E > 0); \quad k = i\sqrt{2m|E|/\hbar^2}, \quad (E < 0).$$

Использование МТ-приближения и интегральной формы уравнения Шредингера дает методу ККР или, иначе, методу функции Грина (МГ) неоспоримые преимущества перед методом ПШВ в описании неупорядоченной среды, так как внутри рассматриваемого объема, по которому происходит интегрирование в (3), МТ-сферы могут быть расставлены произвольным образом. Серьезной проблемой в этом случае остаются граничные условия волновой функции на границах объема интегрирования, т.е. моделирование в остальной среде. Здесь же следует отметить, что формула (3) при использовании периодических граничных условий кристалла приводит к необходимости рассчитывать энергетически зависимые структурные функции Грина, которые могут быть вычислены для кристаллических структур раз и навсегда.

Большие потенциальные возможности МГ позволили Займану развить модель жидкого металла на основе ККР-подхода. Новым элементом в этом подходе явилось введение разупорядоченности в систему МТ-сфер посредством функции радиального распределения, чтобы учесть статистический (вероятностный) характер распределения атомов в жидком металле (ККРЗ, [53]). Индивидуальные свойства атомов модели жидкого металла проявлялись через рассеивающие свойства МТ-потенциалов.

Таким образом, ячеичный подход к методам ПШВ и ККР для применения их к неупорядоченной системе сводится к задаче о рассеянии.

Теория многократного рассеяния и неупорядоченные системы. Крут вопросов, возникающих в связи с этой теорией применительно к неупорядоченным системам, весьма широк и требует отдельного рассмотрения. Более конкретно речь идет о рассеянии электронных волн в системе расположенных неупорядоченным об-

разом потенциалов-рассеивателей. Подобные задачи рассеяния имеют давнюю историю, и их аналоги могут возникать не только в физике твердого тела. Истоком теории многократного рассеяния следует, по-видимому, считать малодоступную сейчас работу лорда Рэлея 1892 года, в которой изучалась диэлектрическая проницаемость гетерогенной среды. Эйнштейн также занимался изучением диэлектрических и оптических свойств суспензий мелких частиц в жидкости при изучении эффектов броуновского движения.

Самый первый систематический обзор различных задач рассеяния был сделан Лэком [18, 19], где, в частности, было введено представление об эффективной среде. Теория многократного рассеяния многогранна, однако в данном случае интерес представляет лишь одна ее ветвь, связанная с рассеянием электронов (электронных волн) в неупорядоченной системе потенциалов-рассеивателей. Фундаментальное значение имеют здесь работы [54, 55], в которых рассмотрены математические основы теории многократного рассеяния, свойства T- и S-матриц и функции плотности электронных состояний.

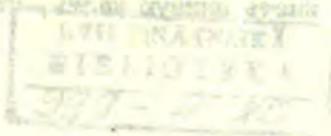
Следующей ступенью эволюции взглядов в этом направлении явились работы [56, 57] об электронной структуре жидких металлов, а также цикл статей Займана и Ллойда [53, 58, 59], в которых рассмотрены процессы рассеяния электронных волн на конечных совокупностях атомов-рассеивателей (кластерах). Более узкому вопросу посвящена важная работа Займана [60] о свойствах K- и T-матриц.

Особый интерес в последнем цикле работ представляет формула Ллойда для интегральной плотности электронных состояний в случае конечного кластера неперекрывающихся MT-потенциалов [58]:

$$N(E) = N_0(E) - \frac{1}{\pi V} \text{Im} \ln \{ \det \| \delta_{LL'} \delta^{TT'} + t_L G_{LL'}(\bar{I}-\bar{T}') \| \}, \quad (5)$$

где $N_0(E)$ - интегральная плотность электронных состояний свободных электронов, причем

$$N_0(E) = \frac{k^3}{6\pi^2}, \quad k^2 = E > 0; \quad (6)$$



$$t_L = \frac{1}{k} \operatorname{tg} \eta_L; \quad (7)$$

$$G_{LL}(\vec{r}) = \begin{cases} -4\pi i k \sum_L c_{LL}^{(L)} i^L Y_L(\vec{r}) h_L^{(+)}(kr), & |\vec{r}| > R_M; \\ -ik \delta_{LL}, & |\vec{r}| = 0. \end{cases} \quad (8)$$

$$(9)$$

Соотношение (5) было получено чисто интуитивно путем обобщения известной формулы Фриделя [61], которая более подробно обсуждается далее. Однако, как показал Фолкнер [62], формула Ллойда может быть строго получена с помощью теоремы Крейна (1953) [63], которая гласит, что след между резольвентами операторов для двух гамильтонианов H и H_0 дается [62]:

$$\operatorname{Tr}[G(z) - G_0(z)] = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi(E)}{(E-z)^2} dE, \quad (10)$$

где $\xi(E)$ - оператор спектрального смещения, причем

$$-\xi(E) = (i/2\pi) \ln \det S(E), \quad G(z) = (z - H)^{-1}, \quad G_0(z) = (z - H_0)^{-1}$$

и $S(E)$ - слонная матрица. Теорема Крейна хорошо известна в кругах математиков, работающих в области формальной теории рассеяния (напр., [64]). Достоинством формулы Ллойда является то, что она применима и для энергетически зависимых потенциалов.

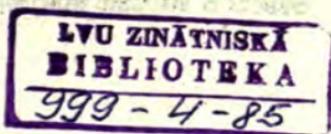
Логическим продолжением и развитием идей Займана - Ллойда явились реализации кластерного подхода к аморфным веществам в работах Келлера [65] и МакГилла и Климы [66]. Келлер в [65], в частности, рассматривал процессы многократного рассеяния внутри каждого кластера, а также вклад рассеяния между кластерами. Изучалось также влияние граничных условий для кластеров, которые неизбежно приходится ставить при разбиении конденсированной среды на такие небольшие фрагменты, а именно: кластер в осредненном потенциале решетки, изолированный кластер в вакууме, кластер в осредненном потенциале твердого тела (с использованием периодических граничных условий Борна - Кармана). Кстати, расширение границ применимости теории Блоха к неупорядоченным системам рассматривал Займан в [53], он предложил позволить волновому вектору иметь мнимую часть, чтобы учесть некогерентное рассеяние.

МакГилл и Клима изучили роль ближнего порядка в создании энергетической псевдощели в плотности электронных состояний углерода, кремния и германия [66]. Рассеяние между кластерами в этом подходе пренебрегалось (кластер был погружен в однородный потенциал, соответствующий уровню МТ-нуля идеального кристалла).

Уместно теперь упомянуть о цикле работ Совена [67-69], в которых получила дальнейшее развитие идея Лэкса об эффективной среде в форме когерентного потенциала (термин введен Совеном), который ищется самосогласованным образом и является комплексной энергетически зависимой величиной, моделирующей для кластера остальную среду. Такой подход был применен Совеном для разупорядоченных сплавов. Когерентный потенциал ищется из условия, что Т-матрица системы не дает рассеяния вперед. Подход получил название приближения когерентного потенциала (ПКП). Здесь же можно отметить, что несамосогласованный поиск собственно-энергетической части эффективного гамильтона, связанного с эффективной средой, обычно называют приближением средней Т-матрицы (ПСТМ). Сравнительное рассмотрение ПКП и ПСТМ применительно к сплавам дано в обзоре [70].

Подход ПКП весьма привлекателен, так как является самосогласованной процедурой, и ему посвящено много теоретических работ. Наиболее полное представление о возможностях ПКП дает обзор Ионезавы и Моригаки [71]. Много работ существует и по теории многократного рассеяния (напр., [72]), причем, значительная часть из них не содержит каких-либо конкретных приложений. Однако они создают фундамент метода рассеяния волн. В связи с теорией многократного рассеяния отдельно следует упомянуть кластерный метод Слетера [73], который не использует приближения когерентного потенциала (в [73] приведена также обширная библиография, связанная с этим методом).

Формализм кластерных сумм применительно к МТ-потенциалам в задачах рассеяния подробно изложен в ряде работ Джона и Цише, рассмотрены также свойства К- и Т-матриц, обсуждаются вопросы распространения методов КРР и ППВ для сферически несимметричных МТ-потенциалов [74].



Модель неупорядоченной конденсированной среды, использующая вышеизложенные элементы теории многократного рассеяния и приближение МТ-потенциала, получила название "металлической" [75], так как традиции этой модели связаны с теорией электронной структуры металлов (напр., Займан [53, 56]) и широко используют приближение почти свободных электронов. Другой подход, использующий также метод функций Грина и теорию многократного рассеяния в МТ-приближении потенциалов и рассматривающий неупорядоченную среду как деформированный кристалл, был назван моделью "искаженного кристалла" [75]. Впервые его подробно рассмотрел Губанов в [1], а весьма удачная реализация модели принадлежит Крамеру, Машке, Томасу и другим в цикле статей (напр., [2, 3, 76]). В частности, можно отметить, что в рамках этой модели нарушения кристаллической структуры, а значит, и "кристаллического" потенциала, приводят к появлению "хвостов" в запрещенной зоне полупроводника, т.е. энергетическая щель трансформируется в "псевдощель" благодаря наложению "беспорядка" на кристалл (топологический беспорядок). Таким образом, эта модель содержит зонную структуру с запрещенной зоной в качестве первого приближения.

Рассмотренные подходы к теории электронной структуры неупорядоченных конденсированных сред используют мощный аппарат теории многократного рассеяния и функций Грина и поэтому весьма перспективны (особенно для расчетов электронной структуры, определяющей свойства вещества, связанные, например, с фундаментальным краем поглощения или процессами переноса). Наконец, следует упомянуть о возможном довольно общем подходе к неупорядоченным системам с позиций теории критических явлений (построение преобразований групп перенормировки - ренорм-группы). Физическая идея, лежащая в основе так называемых "скейлинговых" теорий, заключается в том, что рассматриваемый объект - неупорядоченная система разбивается на ячейки (масштабы) и решается задача для малой ячейки. Затем переходят к более крупным ячейкам (масштабам) [21]. Последовательность формул, описывающих такой переход, называется преобразованием группы перенормировки (ренормгруппы) в реальном пространстве. В теории критических явлений [20] (К. Вильсон: Нобелев-

ская премия по физике, 1982 г.) построение таких преобразований мотивируется возрастанием корреляционной длины флуктуирующего параметра порядка в окрестности критической точки (точки фазового перехода типа металл - диэлектрик [77, 78]). В подобном подходе можно описать характер поведения плотности электронных состояний $\rho(E)$ и проводимости $\sigma(E)$ в окрестности фазовых критических точек (переходы металл \rightarrow диэлектрик; аморфная структура 1 \rightarrow аморфная структура 2; аморфная структура \rightarrow кристалл), что существенно для динамической записи и стирания информации.

В какой-то степени кластерные разбиения тоже "скейлинг", который, однако, описывает слабилое или метастабильное состояние вещества. Поэтому "скейлинговые" теории следует рассматривать как недостающее и связующее звено при описании электронных и прочих процессов, имеющих место в неупорядоченных конденсированных системах.

Потенциалы, псевдопотенциалы, случайное поле. Нахождение потенциала конденсированной среды ("кристаллического" потенциала) или, точнее, потенциальной энергии электрона при одноэлектронной постановке задачи - очень существенный шаг в решении задач, связанных с электронной структурой. Найти такой потенциал в принципе можно, но для этого требуется решить систему одноэлектронных уравнений Шредингера очень высокого порядка (типа уравнений Хартри - Фока - Слэттера в методе самосогласованного поля для атомов [73]), что нереально. Эта фатальная ситуация, на первый взгляд, не внушает оптимизма. И лишь всякого рода приближения позволяют как-то разрешить эту проблему. От того, насколько хороши и обоснованы эти приближения и зависит успех дела.

В работах общего характера вопрос о "кристаллическом" потенциале, как правило, не обсуждается. Либо он считается заданным свыше, либо просто описывается таким, каким он должен быть. Конкретные детали расчета такого потенциала даются в работах, посвященных численному исследованию электронной структуры исследуемого вещества. Общим фактом, однако, является то, что подобные процедуры далеко не универсальны. Совершенно ясно, что нельзя использовать простую суперпозицию

атомных потенциалов (пусть даже рассчитанных самосогласованным образом, как у Германа - Скиллмана [79]). Введение МТ-приближения потенциалов невозможно без знания истинного "кристаллического" потенциала, так как суть этой процедуры заключается в расчленении функции потенциальной энергии электрона посредством отсечения МТ-сферами основных частей и выбором (часто осреднением) уровня МТ-нуля для межатомного (вне МТ-сфер) пространства. И если для кристалла построение "кристаллического" потенциала в какой-то степени упрощается фактором периодичности (напр., "кристаллический" потенциал Met^3 для кубических решеток в статье Хэма и Сегалла [80]), то неупорядоченная среда не оставляет в этом смысле никаких шансов и "кристаллический" потенциал остается серьезной проблемой.

Конкретные указания на возможные варианты построения "кристаллических" потенциалов приведены в [51, 52, 81], где, в частности, предлагается трактовать отдельно нуклонную и электронную части в потенциалах. Однако более фундаментальный подход к этому вопросу, по-видимому, у Слэтера [73], где подробно обсуждается энергия кристаллов, а также уровень межатомной энергии. Интерес представляют и работы Гашпара (напр., [82, 83]), который предложил аппроксимирующие функции для экранированного потенциала и обменной поправки. Достоинством этих аналитических функций является их универсальность. Однако, как показали приложения к расчету электронной структуры, аппроксимация обменной поправки не совсем удачна [83].

Другой путь к расчету электронной структуры - метод псевдопотенциала, который возник как естественное следствие метода ортогонализированных плоских волн (ОПВ), предложенного Херрингом в 1940 году. Метод ОПВ является своеобразной комбинацией методов ЛКАО, поскольку использует атомные орбитали, и ППВ, так как межатомное пространство описывается ортогональными плоскими волнами. ОПВ-волны, по которым раскладывается полная волновая функция, выглядят следующим образом [10]:

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp[i\vec{k}\vec{r}] + \sum_{\vec{c}} b_{\vec{c}} \psi_{\vec{k}}^{\vec{c}}(\vec{r}). \quad (II)$$

Метод ОПВ, казалось бы, избавляет нас от необходимости иметь "кристаллический" потенциал, так как использует готовые атомные

орбитали (которые получаются из самосогласованной процедуры решения уравнения Шредингера, что, фактически, эквивалентно расчету атомного потенциала) и плоские волны. Однако по скорости сходимости, как отмечал в сравнительном анализе Слэтер [84], метод ОПВ проигрывает методу ШВ и еще более методу КР. Одна из первых формулировок метода ОПВ применительно к аморфным веществам дана Губановым [15]. Но этот метод интересен представлением о псевдопотенциале, которое ввели Филлипс и Кляйнман в [12]. Псевдопотенциал - менее глубокий потенциал, который фактически правильно описывает валентные состояния в конденсированном веществе, так как они представляют, как правило, интерес. Естественно, что псевдопотенциал не дает глубоких чисто атомных состояний. Подробно все аспекты метода псевдопотенциала изложены, например, у Козна, Хайне, Уэйра [85] и Займана [27]. Особый интерес, пожалуй, представляет псевдопотенциал Хайне - Абаренкова (напр., [27]), который хорош для использования метода квантового дефекта, позволяющего непосредственно перейти от значений спектральных термов свободного атома к величинам коэффициента разложения A_l в модельном потенциале [27]:

$$W_B(r) = \begin{cases} - \sum A_l(E) P_l, & r \leq R_M; \\ - \frac{Z}{r}, & r > R_M. \end{cases} \quad (12)$$

Часто оказывается удобно использовать нелокальный "оболочечный" псевдопотенциал вида [33]:

$$V(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_L Y_L(\vec{r}) \frac{\delta(|\vec{r}| - R)}{R^2} W_L(E) \frac{\delta(|\vec{r}'| - R)}{R^2} Y_L(\vec{r}'), \quad (13)$$

где коэффициент $W_L(E)$ подбирается таким образом, чтобы (13) обладал теми же рассеивающими свойствами, что и реальный потенциал.

Теперь своевременным будет упоминание о другом подходе к неупорядоченной среде, который также связан с потенциалом. Этот подход рассматривает потенциальную энергию конденсированного вещества как совокупность разупорядоченных прямоугольных потенциальных ям, не обязательно равной глубины. Значительное место в таком подходе отведено одномерным моделям, которые, фактически, являются развитием модели Кронига - Пенни,

например, как в модели Андерсона [4, 86, 87]. Уместно упомянуть еще об одном подходе к анализу потенциалов и их влиянию на плотность электронных состояний. Речь идет о так называемых "критических" потенциалах Клингера - Карпова [22, 23], которые описывают фазовый переход, связанный с автолокализацией электронно-диэлектрических пар (флуктуации структуры приводят к переходу от одноямыных потенциалов к двухъямным). По своей сути представление о критических потенциалах может существенно дополнить подход к фазовым переходам с позиций теории критических явлений.

Наиболее общим подходом к неупорядоченной среде является, однако, концепция случайного поля, которая получила интенсивное развитие в работах Бонч-Бруевича, Миронова, Лифшица, Пастура и др. (напр., [17, 88, 89]). Под случайным полем понимается случайным образом меняющаяся потенциальная энергия электрона в неупорядоченной среде. Такой общий подход к проблеме позволяет рассмотреть свойства гринианов, функций плотности электронных состояний и качественно исследовать структуру энергетического спектра электронов, как это сделано, например, в книге Бонч-Бруевича и др. [88]. Кроме того, с таких позиций можно конкретно оценить тот или иной метод расчета электронной структуры неупорядоченного конденсированного вещества. Важное методологическое значение имеет также статья Бонч-Бруевича [90], где обсуждаются вопросы применимости понятий зонной структуры кристаллов к неупорядоченной системе и выявлены неприменимые, от которых следует отказаться.

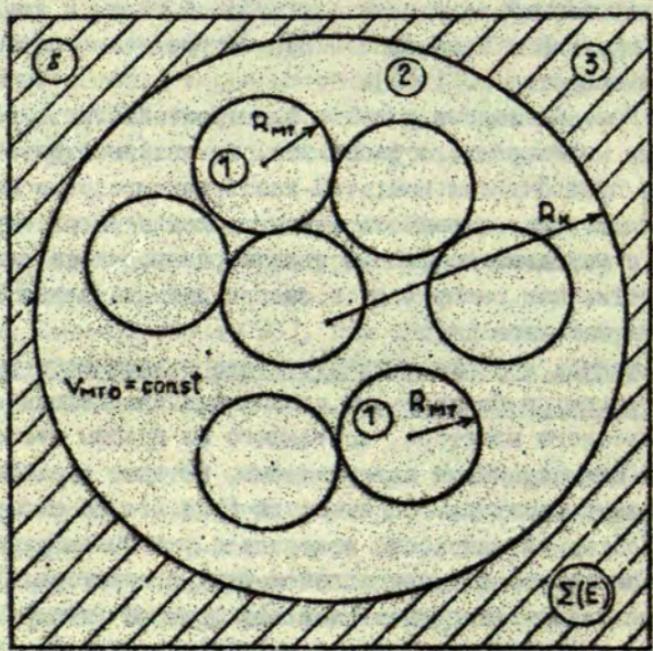
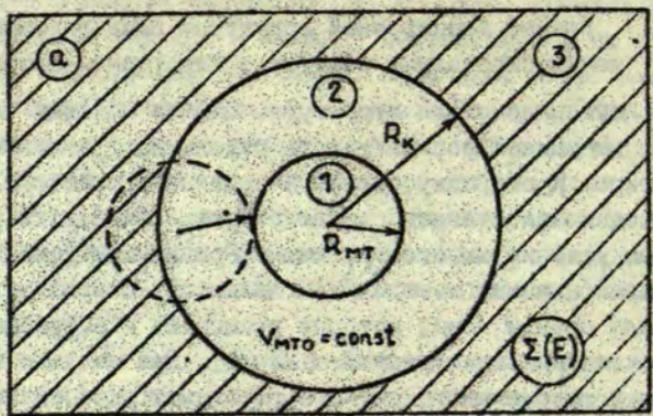
В заключение следует отметить, что такой неоднозначный подход к потенциальной энергии электрон в одноэлектронном приближении отражает лишь сложность проблемы расчета электронной структуры неупорядоченного конденсированного вещества и конкретный выбор потенциала зависит от существа задачи, от того, какие свойства и результаты и какими средствами мы хотим получить.

Расчет электронной структуры неупорядоченных конденсированных веществ в кластерном приближении

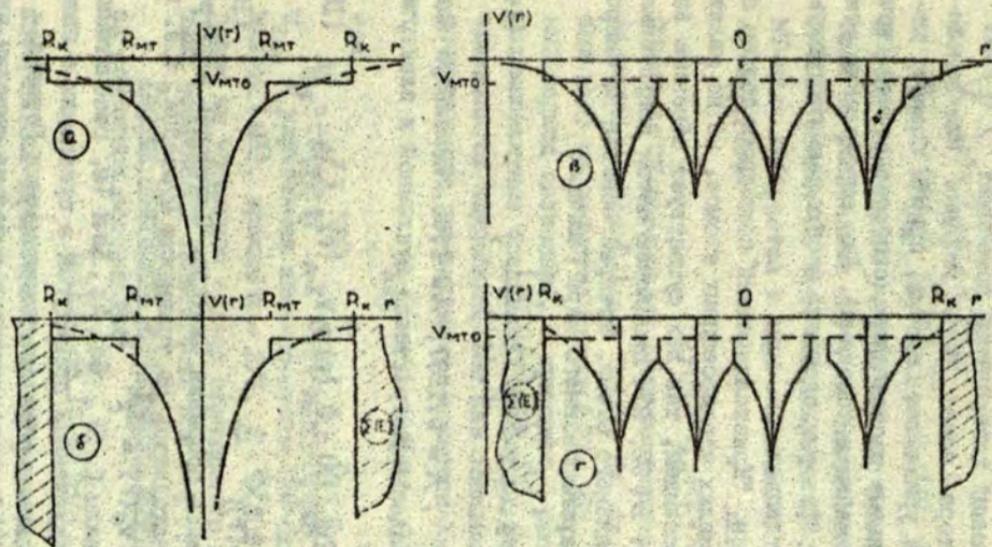
Неупорядоченная структура, как не обладающая периодичностью, вынуждает рассматривать отдельные фрагменты структуры - кластеры. И это искусственное выделение кластера приводит к необходимости ставить соответствующие физически разумные граничные условия на его границах. Граничными условиями в различных модификациях метода ДКАО являются, например, "дерзго Кейли" или псевдоомы, которые примыкают к оборванным в результате кластеризации связям [33-37]. При подходе к задаче с позиций теории многократного рассеяния удобнее использовать приближение когерентного потенциала, в котором в качестве граничного условия мы имеем эффективный комплексный потенциал, обеспечивающий затухание электронной волны в дальнем поле и моделирующий в этом смысле отсутствие дальнего порядка изучаемого вещества [67, 68].

Решение задачи расчета электронной структуры средствами теории многократного рассеяния, по мнению авторов, кажется более предпочтительным, так как в таком случае можно органично связать метод расчета функции плотности электронных состояний с методами получения параметров переноса типа электропроводности, как, например, в теории Займана для сопротивления жидких металлов [4].

Модель неупорядоченного конденсированного вещества в кластерном приближении. В данном подходе используется модель сферического кластера, состоящего из группы атомов со сферически симметричными потенциалами, которые образуют структурный элемент изучаемого вещества (рис.1). Из соображений сохранения средней плотности вещества с учетом выбранного для расчета числа атомов определяется радиус кластера. Такой сферический кластер погружается в эффективный (когерентный) потенциал, который отождествляет собой остальную среду и находится из условия, что система не дает рассеяния вперед. [67, 91]. Эта модель аналогична кластерным моделям Слетера [73] с той лишь разницей, что потенциальная энергия не выходит асимптотически в вакуум, а складывается с когерентным потенциалом (рис.2).



Р и с. 1. Кластерные модели неупорядоченного конденсированного вещества.
а - жидкого металла; б - конденсированной среды.



Р и с. 2. Модели потенциалов.

а - одиночный МТ-потенциал в вакууме; б - одиночный МТ-потенциал в эффективной среде; в - кластер из МТ-потенциалов в вакууме; г - кластер из МТ-потенциалов в эффективной среде.

Таким образом, особенности ближнего порядка изучаемого вещества отражены в конкретной структуре сферического кластера, а влияние дальнего порядка учитывается через радиус кластера (плотность упаковки определяется средней плотностью вещества) и через самосогласованный когерентный потенциал $\sum(E)$.

T-матрица кластера может быть найдена на основании модифицированного уравнения Дайсона, причем следует использовать индивидуальные рассеивающие свойства атомов (точнее, связей между ближайшими соседями). Для определения этих рассеивающих свойств (фазовых сдвигов) необходимо построить "кристаллический" потенциал.

Выбор потенциалов. "Кристаллический" потенциал должен основываться на потенциалах изолированных атомов, но не являться простой их суперпозицией, так как существует обменное взаимодействие в связях. В [92, 93] предложен метод аппроксимации потенциала нейтрального атома, который основан на аппроксимации потенциала экранированного ядра Гашпара:

$$V_k(r) = - \frac{ZZ}{r} \frac{\exp(-\lambda r/\mu)}{1 + Ar/\mu}, \quad (14)$$

где $\mu = 0,8853Z^{-1/3}$, $\lambda = 0,1837$, $A = 1,05$. Используя идею Маттейса - Вуда о раздельной трактовке нуклонной и электронной частей, получим:

$$V_{\text{атм}}(r) = V_k(r) + V_{X\alpha}(r), \quad (15)$$

где

$$V_{X\alpha} = -6\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right)^{1/3} - \quad (16)$$

обменная статистическая поправка Слэтера. Плотность электронного заряда $\rho(r)$ находилась из уравнения Пуассона, т.е. $\rho(r) = -\Delta_r V_e(r)/8\pi$, где $V_e(r) = \frac{ZZ}{r} - V_k$.

Атомные потенциалы C, Si, Ge, As, Se и Te, рассчитанные в соответствии с предложенной процедурой в сравнении с полученными самосогласованным образом потенциалами Германа - Скильмана [79]: при $\alpha = 1$, согласуются в довольно широком диапазоне (зарядовое число принимает значения $Z = 6, 14, 32, 33, 34, 52$).

Такой подход был использован для построения "кристаллического" потенциала [92-94]:

$$V_{кр}(r) = V_{кул}(r) + V_{обм}(r), \quad (17)$$

где

$$V_{кул}(r) = V_k(r) + V_k(a-r), \\ V_{обм} = -6\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho_{кр}(r) \right)^{1/3}, \quad \rho_{кр}(r) = \rho(r) + \rho(a-r).$$

В этом потенциале учтено влияние ближайшего соседа, находящегося на расстоянии a , т.е. фактически построен потенциал одиночной связи. Он стал основой для МТ-приближений, где уровень МТ-нуля выбирается в виде межатомной энергии Слетера $-2/R_{MT}$ [73]:

$$V_{MT}(r) = V_{кр}(r) - V_{МТО}. \quad (18)$$

С помощью МТ-потенциала были рассчитаны рассеивающие свойства (фазовые сдвиги δ_l) для C, Si, Ge, As, Se и Te. Параметр α был взят из расчетов Шварца [73, 95]. Разработанный кластерный подход позволяет, в принципе, рассчитать бинарные и многокомпонентные соединения и поэтому использование X_α -метода оказывается неудобным, так как зависимость $\alpha = f(Z)$. Предпочтительным, по-видимому, является $X_{\alpha\beta}$ -метод, т.е.

$$V_{X_{\alpha\beta}} = \alpha [1 + \text{th} \{ \beta / \alpha G(\rho) \}] V_{X_S}, \quad (19)$$

где

$V_{X_S} = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{1/3}$, $G(\rho) = \frac{1}{\rho^{2/3}} \left[\frac{4}{3} \left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 - 2 \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} \right]$,
 $V_{X_{\alpha\beta}}$ - улучшенная обменно-статистическая поправка Германа - Шварца [96], причем $\alpha = 2/3$, $\beta = 0,003$ для всех Z. Таким образом мы устраняем сильно осложняющую изучение многокомпонентных соединений зависимость $\alpha = f(Z)$.

Расчет плотности электронных состояний. Основывается он на известном соотношении

$$\rho(E) = \frac{2}{\pi} \text{Im Sp } G(E), \quad (20)$$

которое для одноатомного кластера, погруженного в эффективную среду, может быть приведено к виду [93, 97]:

$$\rho(E) = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \left[\frac{d\delta_l(E)}{dE} - R_k^2 \right]_l^2 \sqrt{E} \frac{d\delta_l(E, R_k)}{dE} \text{Im } A_l, \quad (21)$$

где δ_l - фазовые сдвиги, R_k - радиус кластера, γ_l - логарифмические производные на границе кластера, A_l - комплексный коэффициент, который находится самосогласованно из условия Соуена [67]. Результаты расчета для C, Si, Ge, As, Se и Te согласно (21) приведены в [94].

Расчет плотности электронных состояний в модели многоатомного кластера основан на известной формуле Ллойда [58] для интегральной плотности электронных состояний:

$$N(E) = -\frac{2}{\pi} \ln \det \|G(E)\|, \quad (22)$$

где

$G = \tilde{G} + \tilde{G}\tilde{T}\tilde{G}$, $\tilde{G} = (E - q^2 - \Sigma(E))^{-1}$,
 $\tilde{T} = (V_k - \Sigma(E)) + (V_k - \Sigma(E))\tilde{G}\tilde{T}$, V_k - потенциал кластера, $\Sigma(E)$ - когерентный потенциал, который моделирует отсутствие дальнего порядка и вызывает затухание электронных волн. В расчете использован известный, зависящий от энергии, оболочечный псевдопотенциал [67]:

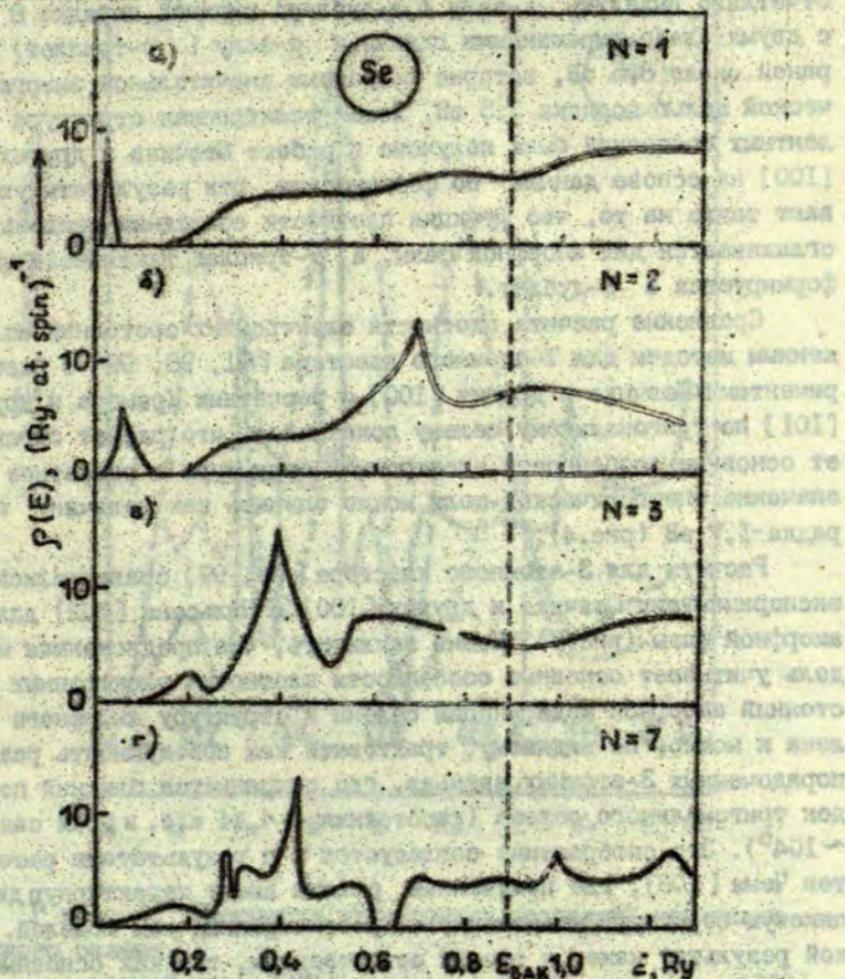
$$V(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha}(E) \frac{\delta(|\vec{r}| - R_{MT}^{\alpha})}{(R_{MT}^{\alpha})^2} \cdot \frac{\delta(|\vec{r}'| - R_{MT}^{\alpha})}{(R_{MT}^{\alpha})^2} Y_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}^*(\vec{r}'). \quad (23)$$

Результаты расчетов $\rho(E)$ на основе (22) приведены в [91].

Электронная структура селена, кремния и мышьяка. Основными объектами численного исследования являются селен, кремний и мышьяк. Причины такого выбора следующие: 1) кремний - хорошо изученный элементарный полупроводник с разнообразным спектром применений; 2) селен - менее изучен и его полиморфизм значительно осложняет анализ электронных и других физических свойств; 3) селен и кремний - структурно различные вещества, принадлежащие к одному классу ковалентных соединений и расчет электронной структуры таких различных по своим характеристикам элементарных полупроводников в рамках единого кластерного подхода является основательным испытанием для метода расчета; 4) кроме того, селен и мышьяк представляют большой практический интерес, в частности, как составные элементы халькогенидных стекол.

С е л е н. Расчеты плотности электронных состояний были выполнены для 1-, 2-, 3- и 7-атомного кластеров. В [98, 99]

показано, что рассмотрение 3-атомного кластера в виде элемента цепочки тригонального селена приводит к появлению заметной псевдощели в плотности состояний. На рис.3 показан новый качественный скачок, который происходит при добавлении к трем атомам еще четырех ближайших соседей в соответствии со структурой тригонального селена [91, 98, 99]. Характерным для плотности электронных состояний 7-атомного кластера является появ-



Р и с. 3. Плотности электронных состояний для кластерных моделей селена (а-г) [99].

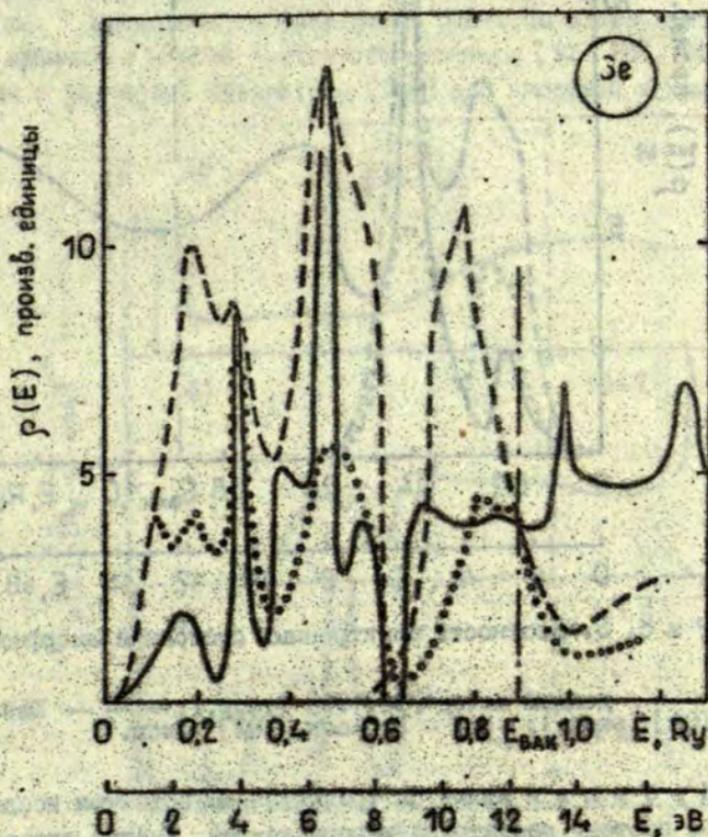
ление тонкой структуры, которая присуща кристаллическому селену. Это не удивительно, так как повышая уровень ближнего порядка, мы тем самым все больше и больше приближаемся к кристаллу.

Электронная структура тригонального селена характеризуется значительным расщеплением валентной зоны. Здесь можно отчетливо выделить s -зону (s -дублет) шириной порядка 8 эВ с двумя слабо выраженными пиками и p -зону (p -триплет) шириной около 8,5 эВ, которые разделены значительной энергетической щелью порядка 3,5 эВ. Такая электронная структура валентных состояний была получена в работе Шевчика и других [100] на основе данных по фотоэмиссии. Эти результаты указывают также на то, что функция плотности состояний несколько сглаживается для аморфной фазы, а p -триплет фактически трансформируется в p -дублет.

Сравнение расчета плотности электронных состояний изложенным методом для 7-атомного кластера [91, 98, 99] с экспериментами Шевчика и других [100] и расчетами Крамера и других [101] по тригональному селену показывает, что расчет отражает основные особенности электронной структуры и расчетное значение энергетической щели можно оценить как величину порядка -1,7 эВ (рис.4).

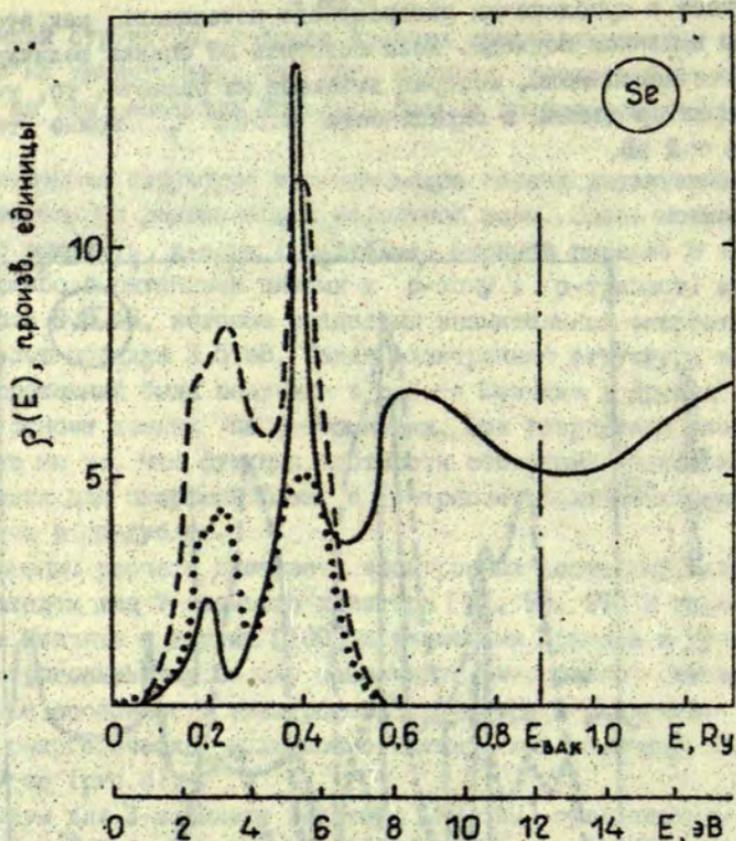
Расчеты для 3-атомного кластера [98, 99] сравнивались с экспериментами Шевчика и других [100] и Нильсена [102] для аморфной фазы (рис.5). Можно заключить, что предложенная модель учитывает основные особенности плотности электронных состояний аморфной модификации селена и структуру аморфного селена и можно, по-видимому, трактовать как совокупность разупорядоченных 3-атомных звеньев, где сохраняется ближний порядок тригонального селена (расстояния $\sim 4,44$ а.е. и угол связи $\sim 104^\circ$). Это соображение согласуется и с результатами расчетов Чена [103], где полученная p -зона имеет характерную двухпиковую структуру независимо от рассмотренных там моделей. Такой результат кажется вполне естественным, так как основным элементом этих моделей является 3-атомное звено с тем же ближним порядком, а влияние остальной разупорядоченной среды можно

участ в приближении когерентного потенциала, как это сделано в данном подходе. Если говорить об оценке величины энергетической щели, которая вытекает из расчета, то, учитывая характер долины в окрестности $0,5Ry$, можно считать ее ~ 2 эВ.



Р и с. 4. Плотности электронных состояний кристаллического селена.

——— данный метод [99] (теор.); - - - Шевчик и др. [100] (эксп.); ····· Крамер [2, 3] (теор.).



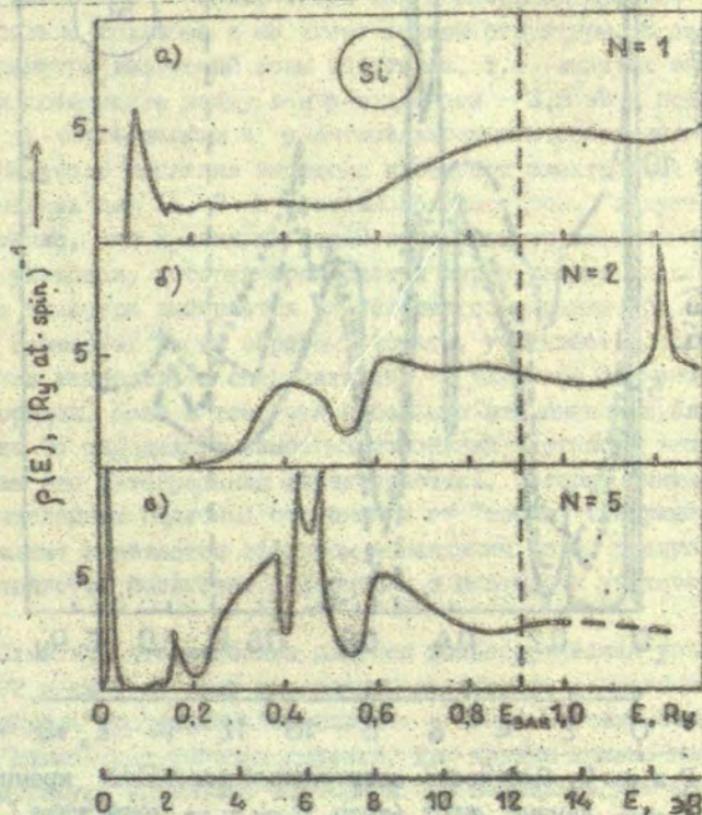
Р и с. 5. Плотность электронных состояний аморфного селена.

— — — данный метод [98, 99] (теор.); — — — Шевчик и др. [100] (эксп.); ···· Нильсен [102] (эксп.).

К р е м н и й является традиционным объектом исследования и поэтому достаточно хорошо изучен. Анализ литературных источников, связанных с плотностью электронных состояний кремния позволяет заключить следующее: 1) валентная зона кремния состоит из s-подзоны порядка 4 эВ, sp-подзоны (sp-гибридизация) шириной также порядка 4 эВ и p-подзоны шириной порядка 5,5 эВ; 2) плотности электронных состояний аморфного и кристаллического кремния отличаются лишь качественно; имеет

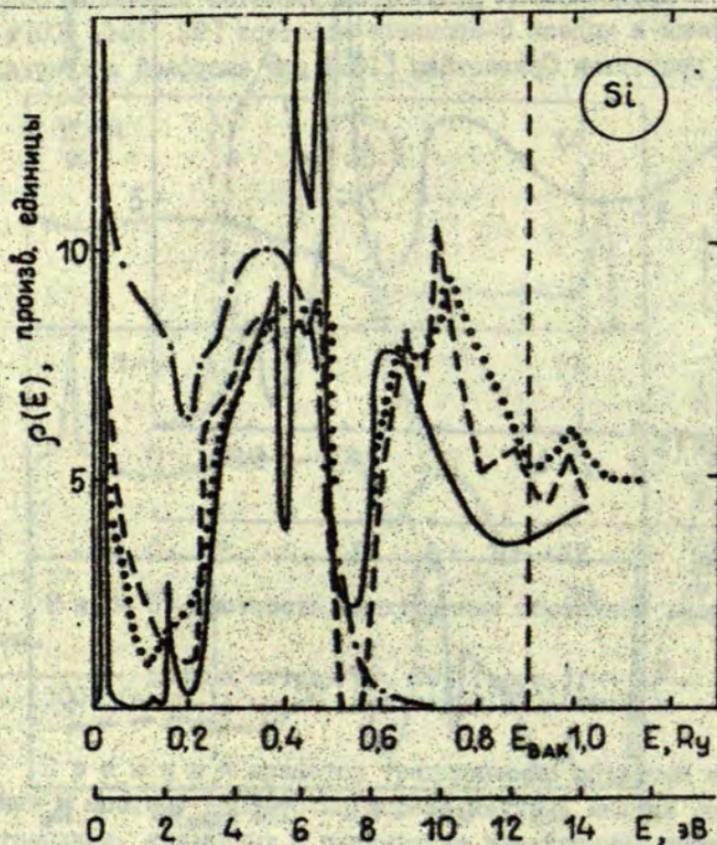
место сглаживания пиков плотности состояний для аморфного кремния; общая структура зоны при этом сохраняется; ширина энергетической псевдощели в аморфном кремнии оценивается в 1,0-1,2 эВ и близка соответствующему значению в кристалле, хотя и несколько ниже последнего [4].

На рис. 6 дается эволюция функции плотности электронных состояний для 1-, 2- и 5-атомного кластера кремния [91, 104]. На рис. 7 представлены результаты расчетов плотности состояний кремния в модели 5-атомного кластера [92, 104, 105] в сравнении с расчетами Сриваставы [106] для аморфной и кристалли-



Р и с. 6. Плотности электронных состояний для кластерных моделей кремния (а-в) [102, 107].

ческой модификаций, а также с экспериментом Лэя и других [107]. Учитывая начало отсчета энергии относительно вакуума, можно видеть, что расчет, выполненный данным методом в приближении когерентного потенциала, правильно отражает особенности электронной структуры как аморфного, так и кристаллического кремния. Размер энергетической псевдощели также находится в согласии с полученным в эксперименте и может быть оценен величиной в 1 эВ.



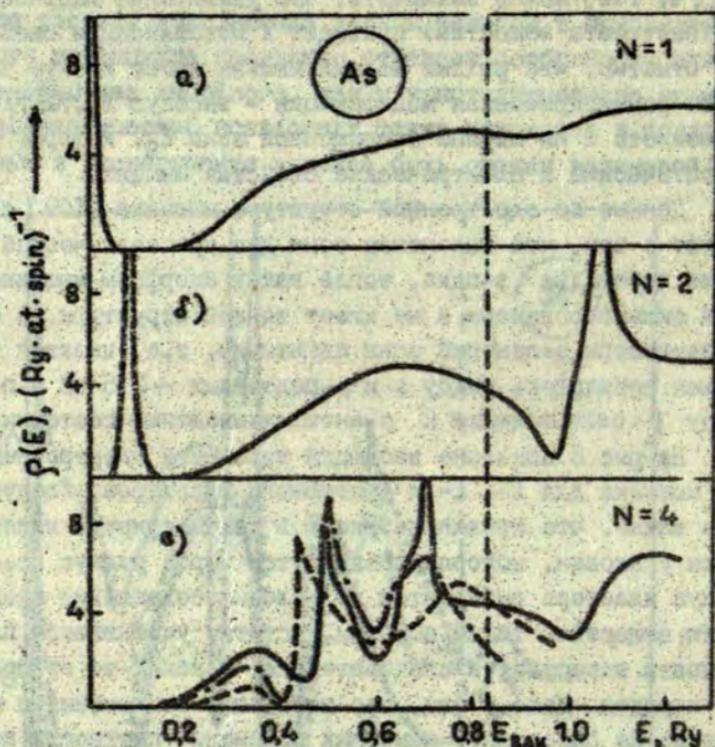
Р и с. 7. Плотность электронных состояний кремния.
 ———— данный метод (теор.); — — — Сривастава [106] (теор., крист.); ······ Сривастава [106] (теор., аморф.); - · - · - Лэй и др. [107] (эксп., крист.).

Мышьяк обладает значительным полиморфизмом. По данным [4, 108] можно заключить, что увеличение плотности упаковки (плотности вещества) приводит к металлизации свойств мышьяка. Отметим, что рыхлый желтый мышьяк имеет низкую плотность, а его ромбоэдрическая модификация - высокую ($5,72 \text{ г/см}^3$). Это отразилось и на ширине запрещенной зоны E_g , которая определяет оптические и электрические свойства мышьяка.

Данные по электронной структуре мышьяка [109] свидетельствуют о том, что валентная зона для кристаллической модификации имеет два s-пика, тогда как в аморфном мышьяке s-подзона сильно сглажена и не имеет тонкой структуры. В остальном же параметры валентной зоны идентичны, т.е. имеется энергетическая псевдощель между s- и p-подзонами $\sim 3,5 \text{ эВ}$ и псевдощель между p-связывающими и p-антисвязывающими состояниями $\sim 1 \text{ эВ}$.

На рис.8 показана эволюция плотности электронных состояний мышьяка для 1-, 2- и 4-атомного кластера. Следует отметить также, что кривая на рис.8, в демонстрирует влияние плотности упаковки, которая проявляется через радиус кластера. Радиус кластера выбирается из условия сохранения средней плотности вещества. Таким образом, кстати, учитывается плотность упаковки вещества, а следовательно, в какой-то степени и дальний порядок. Дело в том, что небольшие отклонения в ближнем порядке не определяют заметных изменений плотности вещества, так как это интегральная характеристика, которая учитывает многочисленные подобные отклонения от "нормы" (например, от кристалла) и является эффектом накопления, т.е. радиус кластера является носителем информации о плотности упаковки вещества.

Отметим, что наиболее плотная ромбоэдрическая упаковка ($\sim 5,72 \text{ г/см}^3$) не дает выраженной псевдощели в плотности электронных состояний, что говорит о явных металлических свойствах данной модификации мышьяка. Две другие кривые на рис.8, в демонстрируют плотность состояний при небольших изменениях ближнего порядка в аморфной модификации (средняя плотность $\sim 4,85 \text{ г/см}^3$). Резкое качественное отличие функций плотности состояний для ромбоэдрической и аморфной модификаций дает основания говорить о том, что данный кластерный метод достаточно

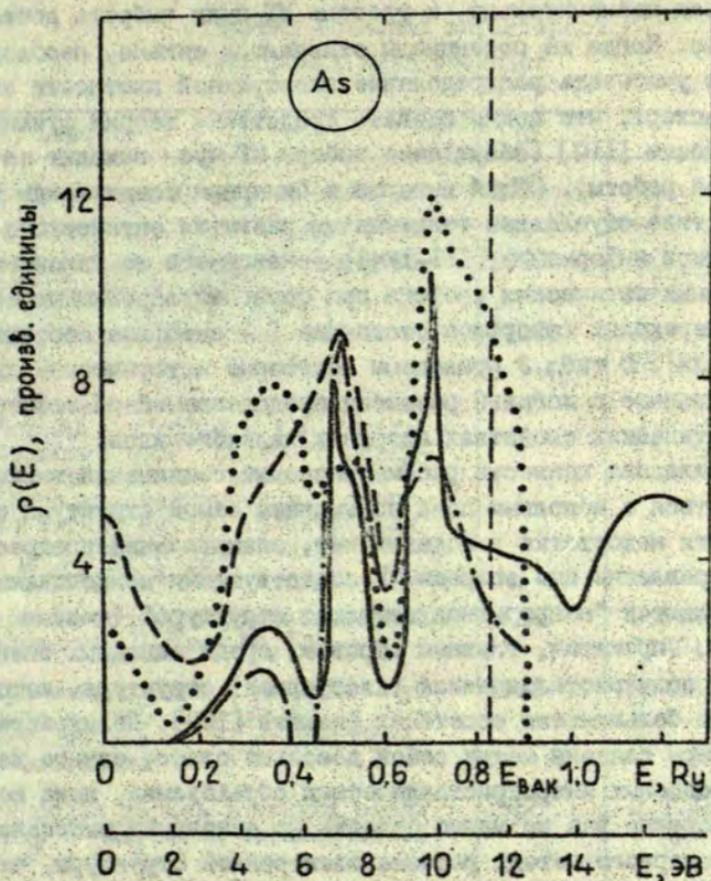


Р и с. 8. Плотности электронных состояний для кластерных моделей мышьяка (а-в).

в: — ромбоэдр. (крист.), — тетраэдр. (аморф.),
 - - - орторомбоэдр. (аморф.).

чувствителен и позволяет косвенно описывать фазовые переходы типа перехода Мотта [78]. Энергетическая псевдощель для аморфной модификации оценивается ~ 1 эВ, что находится в соответствии с экспериментальными данными.

На рис.9. представлено сравнение рассчитанных нами плотностей электронных состояний аморфного мышьяка с полученными в эксперименте Лзем и другими [109] и рассчитанными Баллетом [40, 41] методом ПСС.



Р и с. 9. Плотности электронных состояний мышьяка.
 — · — · — данный метод (теор.), — — — Лей и др.
 [109] (эксп.), · · · · · Келли, Баллет [40] (теор.).

Подход к бинарным соединениям типа $As_x Se_{1-x}$ и $As_x S_{1-x}$.
 Изложенный подход применим и к бинарным соединениям. Формально трудности заключаются в моделировании кластерных потенциалов, а также в оправданности использования МТ-приближения, отказ от которого делает задачу практически неразрешимой численно. Однако для соединений элементов с близкими зарядовыми числами (напр., $As_2 Se_3$) применение данного кластерного

подхода вполне приемлемо, так как атомные потенциалы будут отличаться незначительно, и уровень МТ-нуля выбрать достаточно просто. Когда же потенциалы отличаются сильно, необходимо детально учитывать распределение электронной плотности заряда в кластере, что можно сделать средствами теории функционала плотности [110] (обсуждение выбора МТ-нуля выходит за рамки данной работы). Общий интерес к бинарным соединениям указанного типа обусловлен тенденциями развития оптического способа записи информации [111-124], основанного на изменении электронных оптических свойств при фотосимулированных структурных переходах (аморфное состояние I - аморфное состояние 2 - кристалл). В табл.3 приведены некоторые исторические сведения, связанные с логикой развития представлений об электронных и оптических свойствах аморфных халькогенидов.

Прикладная ценность рассматриваемых соединений вынуждена уживаться с неполным пока пониманием самой структуры стекла. И хотя недостатка в моделях нет, значительный прогресс в этом направлении еще впереди. Господствующими концепциями здесь являются "непрерывная сетчатая структура" (random network), принятая, главным образом, среди западных специалистов и поликристаллическая (кластерная) структура, которую разделяют большинство советских физиков [120]. Поликристаллы-кластеры связаны между собой довольно слабо, однако каков размер подобных микрокристаллических образований, пока не ясно. Косвенно все же можно сказать на основании вышеизложенного кластерного метода расчета электронной структуры, что эти размеры порядка 2-3 координационных сфер. Следует отметить, что экспериментально пока не удается наблюдать кластеры подобного масштаба. Так, например, микроснимки стеклообразного As_2Se_3 толщиной 600 Å дают размеры доменов порядка 1000 Å. И тем не менее делать окончательный вывод о микроструктуре стекла еще рано.

Другой аспект проблемы рассматриваемых бинарных соединений - фотостимулированные структурные переходы, связанные с изменением оптических свойств (сдвиг края фундаментального поглощения). Так, например, предполагается, что воздействие света приводит к разрыву связей As-As в аморфных As_2Se_3

Открытие основных характеристик
аморфных халькогенидов

| Явление | Год | |
|---|------|--|
| Электрическая память в селене | 1934 | П.В. Марков [125] |
| Электрическая память в стеклообразных халькогенидах | 1968 | С.Р. Овшинский [126] |
| Электрофотография на селене | 1938 | Ч. Карлсон, патент США |
| Экспериментальное подтверждение гипотезы А.Ф. Иоффе и А.Г. Ретель о решающей роли ближнего порядка в определении электронных свойств кристаллических, аморфных и жидких систем (электронная проводимость твердых и жидких Te_2S , Te_2Se и др.) | 1947 | А.Ф. Иоффе, А.Г. Ретель [5, 6] |
| Аморфные полупроводники на основе соединений Tl_2Se , As_2Te_3 | 1952 | В.Т. Коломиец и др. [127] |
| Сохранение ближнего порядка при переходе As_xS_{1-x} и As_xSe_{1-x} из кристаллического в стеклообразное состояние | 1963 | А.А. Вайнович, В.А. Попай-Кочи [128] |
| Оптическая запись в тонких слоях As_2S_3 и As_2Se_3 на металлической подложке | 1966 | М.Т. Костышин и др. [129] |
| Обнаружение изменения ближнего порядка при оптической записи в As_2S_3 и As_2Se_3 | 1976 | В.М. Козлов, В.А. Экманис [130] |
| Экспериментальное подтверждение разрыва химических связей при воздействии света на $As-S$ и $As-Se$ | 1976 | С.Р. Овшинский [131] |
| Фотостимулированная полимеризация стеклообразных халькогенидных полупроводников | 1978 | В.Т. Коломиец, В.М. Любин [132] |
| Стимулированные радиацией (быстрые электроны, рентгеновское излучение) структурные превращения | 1979 | Г.Т. Коломиец и др. [133] |

и к образованию донорно-акцепторной связи [III, 123, 124]. Это обстоятельство не может не отразиться на такой характеристике электронной структуры, как функция плотности электронных состояний. Таким образом, одно из направлений численных исследований бинарных соединений - выявить характер изменений плотности электронных состояний при структурных изменениях ближнего порядка. Результаты, полученные для 4-атомных кластеров мышьяка внушают определенный оптимизм в этом отношении.

Расчеты электронной структуры позволят более целенаправленно искать оптимальные составы бинарных соединений с необходимыми для прикладного использования свойствами, а также понять существо физических и химических процессов, происходящих в окрестности критических точек фазовых переходов.

З а к л ю ч е н и е

Общий взгляд на проблематику исследования электронных свойств неупорядоченных веществ заставляет сконцентрировать усилия в направлениях изучения атомной и электронной структуры рассматриваемых объектов, так как структурные и электронные признаки и свойства взаимосвязаны. И действительно, природа и электронная структура конденсированных веществ определяется уровнем и характером ближнего порядка (гипотеза Иоффе - Регеля). С одной стороны, уплотнение упаковки, т.е. ближнего порядка приводит к металлизации электронных свойств (переход Мотта). С другой - сама атомная структура, свойства решетки определяются характером химических связей, т.е. электронной структуры отдельных узлов решетки неупорядоченного конденсированного вещества, о которой, как выясняется, мы знаем пока немного.

Кроме того, следует отметить совершенно новые классы веществ, которые возникли с развитием интереса к неупорядоченным системам, а именно: металлические стекла с новыми специфическими свойствами; халькогениды и другие вещества 4-6 групп с выраженной ковалентностью; ионные структуры с точечными дефектами. Такая классификация по характеру химической связи не исключает, естественно, большей детализации при рассмотрении каждого из этих классов. Так, например, в аморфных полупроводниковых материалах удобно выделить два класса материалов:

материалы типа Si и материалы типа Se. Здесь, имея в виду соображения Дэвиса [134], следует учитывать и преимущественную координацию решетки атомов, а также наличие или отсутствие несвязывающих электронов с высокими энергиями. Кстати сказать, в селене самая высокая из валентных зон образуется несвязывающими состояниями p-электронов одиночных пар (Lone pair). К материалам типа Si относятся вещества с тетраэдрической координацией связей, соединения $A_{III}B_V$. Материалы типа Se включают в себя Se, Te, S и многокомпонентные системы, содержащие в больших количествах элементы-халькогены. Нужно сказать также, что смешанная система типа Ge_xSe_{4-x} может попасть в любой из двух упомянутых классов в зависимости от значения "x". Аморфный As и другие пиктиды с координационным числом 3 также относятся к промежуточной группе и должны быть рассмотрены отдельно.

Учитывая вышеизложенное, следует констатировать важность единого подхода к веществам из разных классов (т.е. Si, Se, As), как это было сделано нами в рамках кластерного подхода к неупорядоченным ковалентным соединениям, возможности которого, на наш взгляд, этим далеко не исчерпываются. Вполне реален кластерный подход к бинарным соединениям типа As_xSe_{4-x} и As_xS_{4-x} .

Возможности теории на данном этапе таковы, что она способна дать некоторые количественные характеристики неупорядоченного вещества, среди которых одна из самых существенных - плотность электронных состояний. Однако эти характеристики, как правило, нельзя достаточно качественно определить из эксперимента. Этот разрыв между теорией и экспериментом носит фундаментальный характер, который связан с неполным пониманием самой природы (структуры, электронной структуры) неупорядоченного вещества.

Итак, основными направлениями теории и эксперимента в изучении электронных свойств неупорядоченных веществ следует считать: исследование атомной структуры, электронной структуры, электронных свойств дефектных состояний и механизмов индуцированных структурных изменений, которые, как уже указывалось, связаны с изменением электронной структуры.

Сложности любой теории, которая строится из первых принципов, заключаются обычно в том, что она опирается на представления, трудно проверяемые непосредственно из эксперимента. Построение же в значительной степени эмпирических теорий не приводит, как правило, к ясному пониманию физических процессов, происходящих в изучаемом веществе. Подобное соотношение между теорией и экспериментом характерно и для физики неупорядоченного конденсированного вещества. Поэтому хорошей теорией следует считать таковую, которая способна что-то предвидеть.

Не менее сложное положение и с интерпретацией экспериментальных данных (фотоэмиссионных спектров, ЭПР-сигналов и т.д.), которая требует обычно от исследователя построения соответствующих физических моделей. И в этом смысле эксперимент смыкается с теорией. А обилие подобных моделей в теории и эксперименте в известной степени и говорит о том, как много еще предстоит сделать, чтобы продвинуться по пути понимания основных физических и химических свойств неупорядоченных конденсированных веществ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Губанов А.И. Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. Л., 1963. 250 с.
2. Kramer B. A Pseudopotential Approach for Green's Function of Electrons in Amorphous Solids. - *Phys. status solidi*, 1970, vol.41, p.649-658.
3. Kramer B., Maschke K., Laude L.D. Electronic Spectra of Trigonal and Disordered Phase of Tellurium and Selenium. 1. Theory. - *Phys.Rev.*, B, 1973, vol.8, p. 5781-5793.
4. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982, т.1,2. 664 с.
5. Иоффе А.Ф. Нерешенные вопросы теории полупроводников. - *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1961, т.15, с.477-486.
6. Иоффе А.Ф., Фегель А.Р. Некристаллические, аморфные и жидкие электронные полупроводники. - В кн.: Иоффе А.Ф. Избранные труды. Л., 1975, т.2. с.411-468.
7. Колосиев В.Т. Примеси и свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников. - В кн.: Тр. 6-й Междунар. конф. по аморфным и жидким полупроводникам. Ленинград, 18-24 ноября 1975 г. Электронные явления в некристаллических полупроводниках. Л., 1976, с.23-24.

8. Шредингер Э. Избранные труды по квантовой механике. М., 1976. 422 с.
9. Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. М., 1968. 264 с.
10. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М., 1979, т.1. 400 с.
11. Kohn W., Rostoker N. Solution of Schrödinger's Equation in Periodic Lattices with Application to Metallic Lithium. - Phys.Rev., 1954, vol.94, p. 1111-1120.
12. Phillips J.C., Kleinman L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. - Phys.Rev., 1959, vol.116, p.287-294.
13. Адлер Д. Приборы на аморфных полупроводниках. - Успехи физ.наук, 1978, т.125, с.707-730.
14. Губанов А.И., Дунаевский С.М. Расчет электронного спектра аморфного селена вариационным методом ДКАО. - Физ. и техн. полупров., 1970, т.4, с.1963-1967.
15. Губанов А.И. Упрощенный метод ОПВ для аморфных полупроводников. - Физ. и техн. полупров., 1969, т.3, с. 881-885.
16. Губанов А.И. Вариационный метод Кона для аморфных полупроводников. - В кн.: Тр. 6-й Междунар. конф. по аморфным и жидким полупроводникам. Ленинград, 18-24 ноября 1975 г. Электронные явления в некристаллических полупроводниках. Л., 1976, с.121-125.
17. Бонч-Бруевич В.Л., Миронов А.Г. О влиянии примеси на энергетический спектр носителей тока. - Физ. твердого тела, 1961, т.3, с.3009-3021.
18. Iax M. Multiple Scattering of Waves. - Rev.Mod.Phys., 1951, vol.23, p.287-310.
19. Iax M. Multiple Scattering of Waves. 2. The Effective Field in Dense System. - Phys.Rev., 1952, vol.85, p.621-629.
20. Вильсон К.Д. Ренормализационная группа и критические явления. - Успехи физ. наук, 1983, т.141, с.193-220.
21. Садовский М.В. Локализация электронов в неупорядоченных системах: критическое поведение и макроскопические проявления. - Успехи физ. наук, 1981, т.133, с.223-257.
22. Клиnger М.И. Автолокализация электронных пар в неупорядоченных системах. - Ж. эксперим. и теор. физ., 1982, т.82, с.1687-1703.
23. Игнатьев Ф.Н., Карпов В.Г., Клиnger М.И. Автолокализация электронных пар в модельной структуре с критическим потенциалом. - Физ. твердого тела, 1983, т.25, с.1265-1269.
24. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. М., 1978, т.1. 570 с. То же, т.2. 358 с.
25. Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига, 1983. 287 с.

26. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. М., 1980, т.1. 380 с, То же, т.2. 371 с.
27. Займан Дж. Вычисление блоховских функций. М., 1973. 160 с.
28. Губанов А.И. Одноэлектронный расчет произвольной системы атомов. - Докл. АН СССР, 1964, т.159, с.46-48.
29. Weaire D. Existence of a Gap in the Electronic Density of States of a Tetrahedrally Bonded Solid of Arbitrary Structure. - Phys.Rev.Lett., 1971, vol.26, p.1541-1543.
30. Weaire D., Thorpe M.F. Electronic Properties of an Amorphous Solid. 1. A Simple Tight-Binding Theory. - Phys. Rev. B, 1971, vol.4, p. 2508-2520.
31. Weaire D., Thorpe M.F. Electronic Properties of an Amorphous Solid. 2. Further Aspects of the Theory. - Phys. Rev. B, 1971, vol.4, p.3518-3527.
32. Thorpe M.F., Weaire D., Alben R. Electronic Properties of Amorphous Solid. 3. The Cohesive Energy and the Density of States. - Phys.Rev. B, 1973, vol.7, p.3777-3788.
33. Теория и свойства неупорядоченных материалов / Сб. статей. М., 1977. 296 с.
34. Joannopoulos J.D., Indurain F. "Cluster Bethe-lattice" Method: Electronic Density of States of Amorphous and Crystalline Homopolar Solids. - Phys.Rev. B, 1974, vol.10, p.5164-5174.
35. Pollard W.B., Joannopoulos J.D. Excitations in Amorphous Pyramidally Bonded Solids. 1. Electrons. - Phys.Rev. B, 1978, vol.17, p. 1770-1777.
36. Joannopoulos J.D. The Use of Cayley Trees to Study Excitations in Disordered Solids. - J.Non-Cryst.Solids, 1979, vol.32, p.241-251.
37. Dames J., Edwards S.F. Applications of Tight-Binding Model to Disordered Network. - J.Phys. C, 1975, vol.8, p.2532-748.
38. Edwards S.F., Green M.B., Srinivasan G. The Density of States of Electrons in Disordered Materials. - Phil.Mag., 1977, vol.35, p. 1421-1424.
39. Ching W.Y., Lam D.J., Chun C.L. Electronic States and Bonding Configurations in Hydrogenated Amorphous Si. - Phys.Rev. B, 1980, vol.21, p.2378-2387.
40. Kelly N.J., Bullett D.W. Calculation of the Electronic Structure of Crystalline and Amorphous As. - Solid State Comm., 1976, vol.18, p. 593-595.
41. Bullett D.W. Electronic Structure of Arsenic Chalcogenides. - Phys.Rev. B, 1976, vol.14, p.1683-1692.
42. Bullett D.W. Electronic Structure of Trigonal and Amorphous Se. - J.Phys. C, 1975, vol.8, p.1317-1380.

43. Bullet D.W. A Chemical Pseudopotential Approach to Covalent Bonding. 1. - J.Phys. C, 1975, vol.8, p.2695-2706.
44. Joannopoulos J.D., Cohen M.L. Electronic Properties of Complex Crystalline and Amorphous Phase of Ge and Si. 1. Density of States and Band Structures. - Phys. Rev. B, 1973, vol.7, p.2644-2657.
45. Joannopoulos J.D., Cohen M.L. Electronic Properties of Complex Crystalline and Amorphous Phase of Ge and Si. 2. Band Structure and Optical Properties. - Phys.Rev. B, 1973, vol.8, p. 2733-2755.
46. Joannopoulos J.D., Schlüter M., Cohen M.L. Electronic Structure of Trigonal and Amorphous Se and Te. - Phys. Rev. B, 1975, vol.11, p.2186-2199.
47. Shimizu T., Ishii R. Electronic Structure of Arsenic Chalcogenide Glasses by Extended Hückel Theory. - J.Non-Cryst. Solids, 1978, vol.27, p.109-118.
48. Bishop S.G., Shevchik N.J. Densities of Valence States of Amorphous and Crystalline As_2S_3 , As_2Se_3 and As_2Te_3 : X-Ray Photoemission and Theory. - Phys.Rev. B, 1975, vol.12, p.1567-1578.
49. Kastner M. Bonding Bands, Lone Pair Bands and Impurity States in Chalcogenide Semiconductors. - Phys.Rev.Lett., 1972, vol.28, p. 355-357.
50. Slater J.S. Wave Functions in Periodic Potentials. - Phys.Rev., 1937, vol.51, p. 846-850.
51. Loucks T.L. Augmented Plane Wave Method. New York - Amsterdam, 1967. 258 p.
52. Mattheiss L.F. Energy Bands for Solid Argon. - Phys. Rev. A, 1964, vol.133, p. 1339-1403.
53. Ziman J.M. Wave Propagation Through an Assembly of Spheres. 1. The Greenian Method of the Theory of Metals. - Proc. Phys.Soc., 1966, vol.88, p. 387-405.
54. Beeby J.L., Edwards S.F. The Electronic Structure of Liquid Insulators. - Proc.Roy.Soc.A, 1963 vol.274 p.395-412.
55. Beeby J.L. The Electronic Structure of Disordered Systems. - Proc.Roy.Soc. A, 1964, vol.279, p.82-97.
56. Phariseau P., Ziman J.M. The Theory of the Electronic Structure of Liquid Metals. - Phil.Mag.(8), 1963, vol.8, p. 1487-1501.
57. Ballentine L.W., Heine V. On the Theory of Liquid Metals. - Phil.Mag. (6), 1964, vol.9, p.617-622.
58. Lloyd P. Wave Propagation Through an Assembly of Spheres. 2. The Density of Single-Particle Eigenstates. - Proc.Phys.Soc., 1967, vol.90, p.207-216.
59. Lloyd P. Wave Propagation Through an Assembly of Spheres. 3. The Density of States in a Liquid. - Proc.Phys. Soc., 1967, vol.90, p.217-231.

60. Ziman J.M. The T-Matrix, the X-Matrix, d-Bands and s-Dependent Pseudopotentials in the Theory of Metals. - Proc. Phys.Soc., 1965, vol.86, p.337-353.
61. Friedel J. The Distribution of Electron Bound Impurities in Monovalent Metals. - Phil.Mag. (7), 1952, vol.4, p.153-189.
62. Faulkner J.E. Scattering Theory and Cluster Calculations. - J.Phys. C, 1977, vol.10, p.4661-4670.
63. Крейн М.Г. О формуле следов в теории возмущений. - Матем. сб., 1953, вып.33, с.597-626.
64. Лакс П.Д., Филлипс П.С. Теория рассеяния для аморфных функций. М., 1979. 326 с.
65. Keller J. Long Range Order, Short Range Order and Energy Gaps. - J.Phys. C, 1971, vol.4, p.3143-3154.
66. McGill T.C., Klima J. Short-Range Order and Pseudogaps in Elemental Amorphous Semiconductors. - Phys.Rev. B, 1972, vol.5, p.1511-1528.
67. Seven P. Coherent-Potential Model of Substitutional Disordered Alloys. - Phys.Rev., 1967, vol.156, p.809-813.
68. Seven P. Contribution to the Theory of Disordered Alloys. - Phys.Rev., 1969, vol.178, p.1136-1144.
69. Seven P. Application of the CPA to a System of Muffin-tin Potentials. - Phys.Rev. B, 1970, vol.2, p.4715-4722.
70. Зренберг Г., Шварц И. Электронная структура сплавов. М., 1979. 200 с.
71. Yonezawa F., Morigaki K. Coherent Potential Approximation. - Progr.Theor.Phys.Suppl., 1973, vol.53, p.1-76.
72. Lloyd P., Smith P.V. Multiple Scattering Theory in Condensed Materials. - Adv.Phys., 1972, vol.21, p.69-142.
73. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М., 1978. 664 с.
74. Jo n W., Zienche P. Generalized Phase Shifts for a Cluster of Muffin-tin Potentials. - Phys.statust solidi, b, 1971, vol.47, p.555-564.
75. Катлер М. Жидкие полупроводники. М., 1980. 256 с.
76. Laude L.D., Kramer B., Manacke K. Electronic Spectra of Trigonal and Disordered Phase of Tellurium and Selenium. 2. Experiment. - Phys.Rev. B, 1973, vol.8, p.5794-5827.
77. Anderson P.W. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. - Phys.Rev., 1958, vol.109, p.1492-1505.
78. Мотт Н.Ф. Переходы металл - изолятор. М., 1979. 343 с.
79. Herman F., Skillman S. Atomic Structure Calculations. New York, 1967. 377 p.
80. Han F.S., Segall B. Energy Bands in Periodic Lattices - Green's Function Method. - Phys.Rev., 1961, vol.124, p.1786-1796.

81. Маттис Л., Буд Дж., Свитендик А. Расчет электронных энергетических зон с помощью присоединенных плоских волн (ШВ). - В кн.: Вычислительные методы в теории твердого тела. М., 1975, с.145-163.

82. Gaspar R. Über ein analytisches Näherungsverfahren zur Bestimmung von Eigenfunktionen und Energieeigenwerten von Atomelektronen. - Acta Phys.Acad.Sci.Hung., 1952, vol.2, p. 151-178.

83. Gaspar R. Über eine Approximation des Hartree-Fockchen Potential durch eine universelle Potentialfunktion. - Acta Phys.Acad.Sci.Hung., 1954, vol.3 p.263-286.

84. Слэтер Дж. Энергетические зоны и теория твердых тел. - В кн.: Вычислительные методы в теории твердого тела. М., 1975, с.9-30.

85. Хейне В., Козн М., Уэйр д. Теория псевдопотенциала. М., 1973. 560 с.

86. Cohan H.V., Weissman M. Density of States of Disordered Systems by Continued-Fraction Method. 3. - J.Phys. C, 1977, vol.10, p.383-392.

87. Papatriantofillou C., Economou E.N., Eggarter T.F. Eigenfunctions in One-Dimensional Disordered Systems. 2. Results and Discussion. - Phys.Rev. B, 1976, vol.13, p.920-928.

88. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / Бонч-Бруевич В.Л. и др. М., 1981. 384 с.

89. Дифшиц И.М., Гредескул С.А., Пастур Л.А. Введение в теорию неупорядоченных систем. М., 1982. 368 с.

90. Бонч-Бруевич В.Л. К вопросу об исследовании зонной структуры неупорядоченных систем. - Физ. и техн. полупров., 1968, т.2, с.363-369.

91. Шунин Ю.Н. Расчет плотности электронных состояний неупорядоченных ковалентных соединений. - Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Рига, 1982. 16 с.

92. Шунин Ю.Н. О выборе "кристаллического" потенциала для МТ-приближения. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1980, №6, с.76-79.

93. Шунин Ю.Н. Расчет плотности электронных состояний аморфных полупроводников C, Si, Ge, As, Se и Te в модели жидкого металла. 1. Теория. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1981, №2, с.73-77.

94. Шунин Ю.Н. Расчет плотности электронных состояний аморфных полупроводников C, Si, Ge, As, Se и Te в модели жидкого металла. 2. Результаты. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1981, №2, с.78-82.

95. Schwarts K. Optimisation of the Statistical Exchange Parameter for the Free Atoms N Through Pb. - Phys.Rev. B, 1972, vol.5, p.2466-2468.

96. Herman F., Schwarz K. An Improved Statistical Exchange Approximation. - In: Comput.Sol.St.Phys. New York - London, 1972, p. 245-252.

97. Anderson P.W., McMillan W.L. Multiple-Scattering Theory and Resonances in Transition Metals. - In: Proc.Int. Sch. E.Fermi, 1967, vol.37, p.56-86.

98. Шунин Д.Н. О плотности электронных состояний в аморфном селене. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1982, №3, с.78-81

99. Шунин Д.Н. Электронная структура селена в кластерном приближении. - Физ. и техн. полупров., 1983, т.17, с.773-776.

100. Shevchik N.I., Cardona M., Tejada J. X-Ray and Far-UV Photoemission from Amorphous and Crystalline Films of Se and Te. - Phys.Rev. B, 1973, vol.8., p.2833-2841.

101. Iande L.D., Fitton B., Kramer B., Maschke K. Direct Evidence for Disorder Effects on the Electronic Structure of Selenium. - Phys.Rev.Lett., 1971, vol.27, p.1053-1057.

102. Nielsen P. Density of States of Amorphous Selenium by Vacuum Photoemission. - Phys.Rev. B, 1972, vol.6, p.3739-3749.

103. Chen I. Molecular Orbital Studies of Electronic States of Amorphous Selenium. - Phys.Rev. B, 1973, vol.7, p.3672-3686.

104. Шунин Д.Н. Электронная структура кремния в кластерном приближении. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1983, №6, с.66-71.

105. Шунин Д.Н. Расчет плотности электронных состояний неупорядоченных систем. Кластерный подход. - В кн.: 5-е Всесоюзное совещание по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Тез. докл. Рига - Саласпилс, 1983, с.493-494.

106. Srivastava G.P. Electronic and Optical Properties of Crystalline and Amorphous Si. - Phys. status solidi, b, 1978, vol.85, p.K121-K125.

107. Ley L., Kowalczyk S.P., Pollak R.A., Shirley D.A. X-Ray Photoemission Spectra of Crystalline and Amorphous Si and Ge Valence Bands. - Phys.Rev.Lett., 1972, vol.29, p.1088-1092.

108. Календарев Р.И., Ольшвангер Б., Эйбус Я.А. Фотографический процесс в мыльяке. - Успехи науч. фотографии, 1980, т.20, с.71-76.

109. Ley L., Pollak R.A., Kowalczyk S.P., McFeely R., Shirley D.A. Evidence for Covalent Bonding in Crystalline and Amorphous As, Sb and Bi from Valence Band Photoelectron Spectra. - Phys.Rev. B, 1973 vol.8 p.641-646.

110. Шлюгер М., Шем Л. Теория функционала плотности. - В кн.: Физика за рубежом - 83. М., 1983, с.179-203.

III. Шварц К.К., Экманис Д.А. Радиационные процессы в кристаллических и аморфных диэлектриках. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1983, №10, с.64-84.

II2. Шварц К.К., Готлиб В.И., Кристаксон Я.Ж. Оптические регистрирующие среды. Рига, 1976. 184 с.

II3. Шварц К.К. Фотостимулированные процессы в неорганических материалах и их применение для записи информации. - Успехи науч. фотографии, 1980, т.20, с.29-44.

II4. Гуревич С.Б., Ильашенко Н.Н., Коломиец Б.Т., Любин В.М., Черных Д.Ф., Шило В.П. Реверсивная запись голограмм на пленках халькогенидных стекол. - Ж.техн.физ., 1973, т.43, с.217-219.

115. Tanaka K., Kikuchi S. Kinetics of Photoinduced Edge Shift in Optical Transmission of Amorphous As_2S_3 Film. - Solid State Commun., 1973, vol.12, p.175-198.

116. Tanaka K., Kawakami H., Odijama A. Photoinduced Elastic Changes in Amorphous As_2S_3 Films. - Jap. J. Appl. Phys., 1981, vol.20, p.1874-1976.

117. Blachnik R., Hoppe A. Glass Transition and Specific Heats in the Systems P-S, P-Se, As-S and As-Se. - J. Non-Cryst. Solids, 1979, vol.34, p.191-201.

118. Phillips J. C. Topology of Covalent Non-Crystalline Solids. 1. Short-Range Order in Chalcogenide Alloys. - J. Non-Cryst. Solids, 1979, vol.34, p.159-181.

II9. Андриеш А.М., Нову М.С., Циуляну Д.И., Шутюв С.Д. стеклообразный сульфид мышьяка и его сплавы. - Кишинев, 1961. 212 с.

120. Phillips J.C. The Physics of Glasses. - Phys. Today, 1982, Feb., p.1-7.

121. Tanaka K. Photo-Induced Phenomena in Amorphous Semiconductors. - In: Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors. Springer - Vorlag, 1981, p.104-118.

122. Tanaka K. Reversible Photostructural Change: Mechanisms, Properties and Applications. - J. Non-Cryst. Solids., 1980, vol.35-36, p.1023-1034.

123. Тетерис Я.А., Пирогов Ф.В., Пашкевич В.Я. Термический отжиг фотоиндуцированных дефектов в $As-Se$. - В кн.: Сб. докл. конф. "Аморфные полупроводники-82". Бухарест, 1982, с.181-183.

124. Тетерис Я.А., Пашкевич В.Я. Процесс оптической записи в халькогенидных стеклообразных полупроводниках $As-Se$. - В кн.: 9-й Междунац. дный конгресс "Интеркамера". Прага, 1981, ч.2, с.345-352. (На чешск.яз.)

125. Ко-омиец Б.Т. А.Ф.Иоффе и истоки открытия стеклообразных полупроводников. - В кн.: Проблемы современной физики/ Сб. статей к 100-летию со дня рождения А.Ф.Иоффе. Л., 1980, с.119-127.

126. Ovshinsky S.R. Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures. - *Phys.Rev.Lett.*, 1968, vol.21, p.1450-1453.
127. Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т. Новые стеклообразные пк упроводники. - *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1956, т.20, с. 1496-1500.
128. Вайнович А.А., Порай-Кошиц Е.А. О структуре стеклообразных халькогенидов мышьяка. - *Физ. твердого тела*, 1963, т.5, с.246-255.
129. Костышин М.Т., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Об эффекте фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев, находящихся на металлических подложках. - *Физ. твердого тела*, 1966, т.8, с.571-572.
130. Козлов В.М., Экманис Д.А. Микродифракционные исследования радиационных изменений структуры аморфных полупроводников. - *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1978, т.5, с.1021-1023.
131. Ovshinsky S.R. Localized States in the Gap of Amorphous Semiconductors. *Phys.Rev.Lett.*, 1976, vol.36, p.1469-1472.
132. Kolomiets B.T., Lyubin V.M. Reversible Photoinduced Change in the Properties of Chalcogenide Vitreous Semiconductors. - *Water.Res.Bull.*, 1978, vol.13, p.1343-1350.
133. Аверьянов В.А., Коломиец Б.Т., Любин В.И., Нестеров С.И., Шило В.П. Электростимулированные изменения оптических свойств пленок системы As-Se. - *Ж. техн. физ.*, 1979, т.49, с.865-867.
134. Дэвис Э. Состояние в запрещенной зоне и дефекты в аморфных полупроводниках. - В кн.: *Аморфные полупроводники*. М., 1982, с.55-95.

Статья поступила 3 мая 1984 года.

ДИСКРЕТНЫЕ И КОНТИНУАЛЬНЫЕ НАРУШЕНИЯ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Д.Р.Закис, Я.Г.Клява
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Общие положения

В настоящее время широкое распространение получило разделение твердых тел на кристаллические и некристаллические. С точки зрения структуры кристаллические твердые тела называют упорядоченными, а некристаллические - неупорядоченными.

Известно, что в зависимости от способа получения и внешних воздействий упорядоченность структуры твердых тел может меняться практически непрерывно в довольно широких пределах. Однако в ряду структур с различной степенью упорядоченности выделяются некоторые характерные, достаточно четко определенные структуры, которые считаются основными. Наиболее изученными основными структурами на сегодня являются кристаллическая (включая ее полиморфные модификации) и стеклообразная. На фоне этих основных структур можно выделить нарушения в виде отдельных, пространственно локализованных искажений основной структуры, называемых дефектами.

Таким образом, степень упорядоченности структуры твердого тела в целом определяется как по принадлежности ее к определенной основной структуре, так и по содержанию в ней дефектов. В качестве количественной характеристики степени упорядоченности структуры относительно наличия в ней дефектов обычно используют их концентрацию. Достаточно просто и надежно определяемых количественных характеристик степени упорядоченности различных основных структур пока нет.

В настоящей работе предложен метод оценки степени упорядоченности структуры различных твердых тел, основанный на выделении двух типов нарушений - континуальных и дискретных и использовании функций распределения величин параметров ближнего порядка.

Классификация твердых тел по степени упорядоченности их структур основана на использовании понятий ближнего и дальнего порядков [1]. Она в принципе позволяет выделить четыре типа структур. Из четырех типов реально существуют три. Это такие, в которых 1) имеется как дальний, так и ближний порядок; 2) нет дальнего, но есть ближний порядок; 3) нет ни дальнего, ни ближнего порядка.

Примером структуры первого типа является кристаллическая, второй - стеклообразная, третьей - истинно аморфная^н. Истинно аморфная структура в конденсированном состоянии крайне нестабильна, поскольку короткодействующие силы между атомами неизбежно приводят к появлению ближнего порядка. Поэтому можно ограничиться анализом только первых двух основных структур и их разновидностей.

Наличие дальнего порядка однозначно связывается с трансляционной симметрией [2], а наличие ближнего - с возможностью выделения, по крайней мере, в первой координационной сфере определенных элементов точечных симметрий [3]. Понятия дальний и ближний порядок требуют уточнения соответствующих им геометрических параметров: величин периодов трансляций и линейных размеров областей ближнего порядка. Эти параметры могут быть использованы для сопоставления степеней упорядоченности различных структур одного и того же состава. Среди структур, обладающих трансляционной симметрией, более упорядоченным, естественно, соответствуют меньшие периоды трансляций. (В кристаллографии это означает меньшие значения размеров элементарной ячейки.)

Среди структур, имеющих только ближний порядок, более упорядоченной следует считать ту, у которой область ближнего порядка имеет большие размеры. Однако определение размеров этой области в общем случае является довольно сложной задачей из-за неопределенности ее границ. Достаточно четкие границы эти области имеют в поликристаллических, ситаллообразных, или

^н Определение "истинно" добавлено нами потому, что обычно стеклообразную структуру относят к одному из вариантов аморфных структур.

керамических структурах. В стеклообразной структуре эти границы не являются резкими и упорядоченность на близких расстояниях постепенно исчезает по мере удаления от центрального атома. Поэтому для характеристики упорядоченности структур следует пользоваться не только определенными наборами параметров, но и их дисперсиями. Именно такой подход положен в основу предлагаемого нами метода.

Разнообразие вариантов оценки степени упорядоченности структуры и трудность их взаимного сопоставления свидетельствуют о том, что выбор наилучшего среди них может быть осуществлен, только исходя из условий конкретной задачи. Для большинства процессов взаимодействия электромагнитных волн с твердыми телами (поглощение в электронной и колебательной подсистемах, люминесценция, ЭПР, ЯМР, ЯГР), элементарных актов перестройки структуры при фазовыделении, ликвации и тому подобных явлений, микромеханизмов диффузии, электропереноса и вязкого течения и т.д. наиболее существенным является ближний порядок. Наличие или отсутствие дальнего порядка вносит лишь некоторые поправки [4, 5], которые могут быть отнесены к дисперсии параметров ближнего порядка. Поэтому нами в качестве наиболее универсального метода оценки степени упорядоченности структуры любых твердых тел предложен анализ структуры ближнего порядка.

Первым этапом в предлагаемом методе анализа упорядоченности любых твердых тел является выбор группы однотипных атомов. Под однотипными понимаются атомы одного и того же элемента (т.е. одного сорта), имеющие одинаковое (или достаточно близкое) электронное строение (количество электронов, типы гибридизации орбиталей и т.д.). Из-за недостаточной информации об электронном строении вместо него может быть использован критерий одинаковости структурной роли атомов. Так, в натрийсиликатном стекле группами однотипных атомов являются атомы натрия (модификаторы), четырехкоординированные по кислороду атомы кремния (стеклообразователи), мостиковые атомы кислорода, немостиковые атомы кислорода [6]. Другие группы однотипных атомов в натрийсиликатном стекле весьма малочисленны и представляют собой дискретные нарушения

структуры, т.е. дефекты. К ним относятся всевозможные примесные атомы и атомы основного вещества (натрий, кремний, кислород) в необычных структурных положениях и с необычными электронными конфигурациями (напр., трехкоординированные по кислороду атомы кремния, атомы кремния, связанные ковалентной связью с другим атомом кремния, междоузельные атомы кислорода, нейтральные атомы натрия) [7-9].

Все однотипные атомы имеют одинаковые наборы характеристик их ближайшего окружения, которые могут быть выбраны различными способами. Удобнее всего пользоваться величинами межатомных расстояний - длинами отрезков (в случае ковалентных связей - это длины связей), соединяющих данный атом с его соседями, и величинами углов между этими отрезками (углов между связями). Так, в приведенном выше примере натрийсиликатного стекла атомы кремния характеризуются четырьмя соединяющими их с ближайшими соседями - атомами кислорода отрезками примерно одинаковой длины с одинаковыми углами между ними $109,5^\circ$; мостиковые атомы кислорода характеризуются двумя соединяющими их с ближайшими соседями - атомами кремния отрезками примерно одинаковой длины с углом между ними около 144° и т.д.

Ясно, что наборы этих характеристик могут быть использованы для отнесения данного (центрального) атома к определенному типу. Это значит, что в пределах одной группы однотипных атомов величины пар параметров характеристик ближайшего окружения (длины связей, углы между ними) могут иметь значения, лежащие в относительно узких пределах.

Для количественного анализа выберем некоторый параметр i -го типа P_i ($i = 1, 2, \dots, M$), характеризующий ближайшее окружение для определенного набора одинаковых атомов в объеме V . Допустим, что V выбран настолько большим, чтобы распределение величин P_{ij} ($j = 1, 2, 3, \dots, N$ - индекс атома в данном наборе) в объеме V можно было бы считать квазинепрерывным. Тогда для параметра P_{ij} можно пользоваться функцией плотности непрерывного распределения:

$$f_i(P_i) = \frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dP_i}, \quad (I)$$

где $\varphi = N/V$.

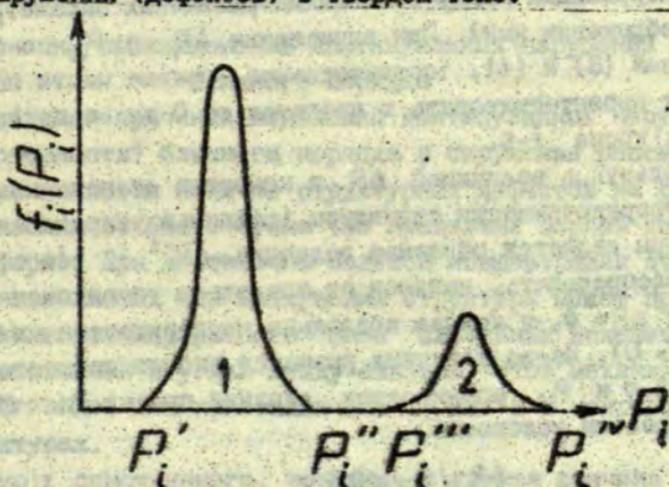
На рис. I представлен возможный вид функции $f_i(P_i)$ для твердого тела с двумя группами однотипных атомов (полосы I и 2) и дисперсией величин параметров P_i в каждом из них. Примером служит распределение величин углов между связями O-Si-O в стеклообразном диоксиде кремния с небольшим стехиометрическим недостатком кислорода (дефектность). В этой структуре полосу I образуют значения P_i для четырехкоординированных по кислороду атомов кремния (в максимуме полосы $P_i \approx 109,5^\circ$), а полосу 2 - трехкоординированных (в максимуме полосы $P_i \approx 120^\circ$). Другой пример будет дан ниже.

Наличие ближнего порядка означает ограниченность вероятных значений P_i . В представленном на рис. I случае $P_i' \leq P_i \leq P_i''$ и $P_i''' \leq P_i \leq P_i''''$. Поэтому условие нормировки функции $f_i(P_i)$ имеет вид:

$$\int_0^{\infty} f_i(P_i) dP_i = \int_{P_i'}^{P_i''} f_i(P_i) dP_i + \int_{P_i'''}^{P_i''''} f_i(P_i) dP_i = S_1 + S_2 = 1, \quad (2)$$

где S_1 и S_2 - значения соответствующих интегралов в полосах I и 2.

В рассматриваемом примере $S_1 \gg S_2$, и $S_2/S_1 \approx S_2$ является мерой (степенью) относительного содержания (концентрации) дискретных нарушений (дефектов) в твердом теле.



Р и с. I. Вид функции плотности распределения параметра P_i для структуры с дискретными и непрерывными нарушениями.

В качестве степени континуального нарушения структуры используется величина среднеквадратичного отклонения ΔP_i , определяемая по стандартной процедуре:

$$(\Delta P_i)^2 = \int_0^{\infty} (P_i - P_{i0})^2 f_i(P_i) dP_i, \quad (3)$$

где P_{i0} - среднее значение параметра P_i :

$$P_{i0} = \int_0^{\infty} P_i f_i(P_i) dP_i. \quad (4)$$

Ясно, что в случае $S_1 \gg S_2$ в формулах (3) и (4) интегрирование во всем интервале $0 \leq P_i < \infty$ заменяется на интегрирование в одной лишь полосе I, т.е. в интервале $P_i' \leq P_i \leq P_i''$. Это значит, что вычисленные по формулам (4) и (3) величины P_{i0} и ΔP_i можно использовать для характеристики "идеальной" (бездефектной) структуры - идеального стекла, причем P_{i0} характеризует эту структуру в среднем, а ΔP_i характеризует степень континуальной неупорядоченности структуры.

В наиболее общем случае параметры, характеризующие структуру, следует описывать совместной плотностью вероятности

$$f(\vec{P}) = f(P_1, P_2, \dots, P_M), \quad (5)$$

которая распадается на произведения плотностей $f_i(P_i)$ в отсутствие корреляций между значениями различных параметров (или в пренебрежении ими). При вычислении ΔP_i и P_{i0} с помощью выражений (3) и (4), соответственно, правые части последних следует проинтегрировать в пределах от 0 до ∞ по всем переменным, кроме i -й.

Пользуясь величиной ΔP_i в качестве степени континуальной неупорядоченности структуры (степенью упорядоченности структуры является обратная величина ΔP_i^{-1}), все структуры можно распределить, начиная от предельно упорядоченных, для которых $\Delta P_i = 0$, и кончая предельно неупорядоченными ($\Delta P_i \rightarrow \infty$, $\Delta P_i^{-1} = 0$). Из-за конечных размеров атомов по постоянству значений φ и P_{i0} оценивается верхний предел для ΔP_i , пользуясь простым условием:

$$\Delta P_i / P_{i0} \leq 0,5. \quad (6)$$

С увеличением области вокруг центрального атома, в которой изучается неупорядоченность, добавляющиеся при этом новые параметры R_i все меньше различаются между собой. Следовательно, при примерно одинаковой их дисперсии они становятся все менее различимыми. Отдельные параметры в области так называемой первой координационной сферы для многих веществ в стеклообразном состоянии имеют очень малые значения ΔR_i . Поэтому их часто считают постоянными характеристиками данного вещества в конденсированном состоянии и используют для классификации веществ, например, на "тетраэдрические", "пирамидальные" и "октаэдрические".

Из этих фактов следует, что наиболее удобными для характеристики континуальной упорядоченности структур являются отдельные параметры порядка в пределах первой и второй координационных сфер. В случае рассмотренного выше примера силиката натрия нечувствительными параметрами являются все параметры кремнийкислородного тетраэдра. Достаточно чувствительным является угол между связями $Si-O-Si$, который иногда по этой причине называют шарнирным.

Как будет изложено ниже, для большинства стеклообразных структур ближний порядок изучен только по наборам из не более чем 3-4 независимых параметров (т.е. $M \leq 4$).

Причины возникновения континуальных нарушений ближнего порядка

Тривиальной причиной появления континуальных нарушений (неупорядоченности) ближнего порядка в окружении рассматриваемого атома является наличие структурных дефектов на достаточном удалении от этого атома (за пределами первой координационной сферы). При достаточно большой концентрации дефектов наложение вызываемых ими возмущений структуры может привести к появлению квазинепрерывного "фона" случайных искажений межатомных расстояний и углов между связями. Этот механизм имеет место как в кристаллических, так и в некристаллических структурах.

Помимо рассмотренного, возможна и другая причина возникновения континуальных нарушений ближнего порядка, специфическая для некристаллических твердых тел. Она связана с отличием

топологии сетки структурных узлов от соответствующей кристаллическому состоянию. Вследствие этого отличия уже сама идеализированная бездефектная структура стекла оказывается, в определенном смысле, неупорядоченной [10]. Рассмотрим этот вопрос несколько более подробно.

В кристаллическом состоянии неупорядоченность определяется по отклонению реальной структуры от структуры идеального кристалла. В случае некристаллических твердых тел можно ввести понятие об аналогичной системе отсчета - идеальном стекле. В качестве таких систем предлагаются идеализированные структуры с заданными принципами моделирования ближнего порядка (неупорядоченная случайная упаковка жестких сфер [11], плотнейшая упаковка "мягких" сфер [12,13]). В модели неупорядоченной сетки Захарьясена все атомы связаны со своими ближайшими соседями ковалентными или ионно-ковалентными связями. Случайные искажения длин связей и углов между ними постепенно накапливаясь, приводят к исчезновению дальнего порядка. Итак, уже в идеальной неупорядоченной сетке заложена определенная степень континуальных нарушений ближнего порядка. В реальной структуре, описываемой сеткой Захарьясена, очевидно, могут присутствовать "болтающиеся" связи, незанятые узлы, атомы в междоузлиях сетки, т.е. дискретные нарушения ближнего порядка, которые, очевидно, следует отнести к дефектам. Вследствие наличия дефектов величина континуальных нарушений ближнего порядка в реальной структуре может быть большей, чем в идеальной сетке.

Модель неупорядоченной сетки Захарьясена в наибольшей степени применима к стеклам с ковалентным или смешанным ионно-ковалентным типом связей. В случае металлических стекол более адекватно" системой отсчета (идеализированной структурой) является плотнейшая случайная упаковка твердых сфер. Центры сфер, образующих упаковку, служат вершинами полиэдрических пустот - канонических дыр Бернала [11]. Анализ показывает, что среди этих пустот преобладают тетраэдрические, поскольку именно в них реализуется максимально возможная локальная плотность упаковки. Кроме того, имеется также некоторое количество октаэдрических, а также более крупных пустот.

Очевидно, что в силу случайного характера такой упаковки в ней неизбежно имеются континуальные нарушения ближнего порядка. Теоретически можно было бы представить себе также и дискретные нарушения ближнего порядка в такой системе - вакансии (пустоты с размерами порядка одной сферы). Однако, как наглядно демонстрируют, например, модельные эксперименты на двумерной упаковке [13], на самом деле происходит распад подобных образований на ряд более мелких пустот, представляющих собой фактически лишь малые пространственно-диффузные нарушения ближнего порядка, выражающиеся в дополнительном присутствии небольшого свободного объема. Итак, дефектная случайная упаковка жестких сфер отличается от бездефектной лишь более высокой степенью континуальных нарушений ближнего порядка.

Более реалистической модификацией плотнейшей случайной упаковки является модель "мягких" сфер, в которой фиксированные радиусы последних заменяются потенциалами межатомных взаимодействий типа Морзе или Леннарда - Джонса [12, 13]. В этом случае модельная структура почти целиком состоит из тетраэдрических и в меньшей степени октаэдрических пустот; более крупные пустоты практически отсутствуют и могут рассматриваться как дефекты (дискретные нарушения) такой упаковки. Анализ показывает также, что функция радиального распределения в модели "мягких" сфер, по сравнению с моделью жестких сфер, имеет существенно более широкий максимум, соответствующий расстоянию между ближайшими соседями [12], что свидетельствует о более высокой степени континуальных нарушений ближнего порядка (т.е. о большем значении ΔR_1).

Таким образом, все рассмотренные выше модели идеального стекла имеют случайный характер структуры уже на уровне ближнего порядка, подтверждая тем самым необходимость введения представления о континуальных нарушениях ближнего порядка как об особой форме структурной неупорядоченности в отличие от дискретных нарушений, связанных с дефектами.

Иначе обстоит дело с моделями структуры стекла, в которых ближний порядок является строго определенным (так называемая "кристаллитная" гипотеза [14, 15], модель полиэдрических

упорядоченных кластеров, например, икосаэдров [16]). Очевидно, что при достаточно больших размерах кристаллических зерен или полиэдрических кластеров для большинства атомов такой модели в идеальном случае континуальные нарушения ближнего порядка отсутствуют или имеют малую величину на уровне первых координационных сфер, а проявляются только в следующих координационных сферах. Информация о величине континуальных нарушений ближнего порядка могла бы дать возможность выбора между двумя упомянутыми классами моделей - упорядоченными и неупорядоченными (на уровне ближнего порядка).

Модели строения идеального стекла, очевидно, представляют собой идеализированные концепции, вопрос о степени соответствия которых реальным системам остается открытым. В связи с этим представляет большой интерес экспериментальное определение величин континуальных нарушений ближнего порядка в стеклах.

Величины континуальных нарушений ближнего порядка в стеклах

Большая часть информации о характеристиках ближнего порядка в стеклах получена с помощью "прямых" структурных методов: дифракционных (рентгено-, электроно- и нейтронографии), а также метода EXAFS (протяженной тонкой структуры в рентгеновских спектрах поглощения). Фурье-преобразование получаемых этими методами данных позволяет установить вид функций радиального распределения (ФРР), описывающих плотность вещества на определенном расстоянии r от рассматриваемого атома. Ширины пиков ФРР несут информацию о степени континуальных нарушений ближнего порядка, которую можно получить в рамках определенной модели этих нарушений. С этой целью обычно предполагают наличие пространственных флуктуаций межатомных расстояний и/или углов между связями и сопоставляют расчетанные для данной модели ФРР с полученными из эксперимента.

Рассмотрим литературные данные о величинах континуальных нарушений ближнего порядка в стеклах. Приведенные ниже значения Δr и $\Delta \theta$ представляют среднеквадратичные отклонения (ширины распределений), соответственно, для длин связей и углов между ними. В тех случаях, когда в оригинальных исследованиях

приводились другие параметры (средние отклонения, ширины распределений на полувысоте), нами произведен соответствующий пересчет в предположении о гауссовой форме распределений.

В кварцевом стекле по данным ряда рентгенографических исследований [17-19], а также исследований методом XAFS [20] значения Δr_{Si-O} лежат в пределах 0,024-0,051 Å, Δr_{O-O} - 0,03-0,10 Å и Δr_{Si-Si} 0,11-0,14 Å. В этих же пределах лежат значения Δr_{Si-O} , Δr_{O-O} и Δr_{Si-Si} для аморфных тонких пленок SiO_2 [20]. Сопоставление с соответствующими результатами для кристаллического кварца показывает, что величины Δr_{Si-O} и Δr_{O-O} практически полностью обусловлены тепловыми колебаниями, а вклад в Δr_{Si-Si} , связанный со структурной неупорядоченностью, составляет около 0,1 Å [20, 21]. Последний результат можно объяснить существованием широкого распределения углов Si-O-Si при практически неизменных параметрах кремний-кислородного тетраэдра. По оценкам различных авторов $\Delta \theta_{Si-O-Si} = 9-19^\circ$ [17, 19].

Особый интерес, на наш взгляд, представляет тот факт, что характеристики ближнего порядка в стекле и аморфной пленке одного и того же состава практически совпадают. Хорошо известно, что многие свойства некристаллических твердых тел весьма чувствительны к способу их получения. Однако параметры ближнего порядка, в том числе величины континуальных нарушений ближнего порядка, такой чувствительности, по-видимому, не проявляют. Представляется, что эти параметры являются фундаментальными величинами, характеризующими структуру данного вещества в любом состоянии. Отметим в этой связи, что расчет избыточной энергии кварцевого стекла по отношению к кристаллическому кварцу, проведенный в предположении, что этот избыток целиком обусловлен распределением углов Si-O-Si, дает хорошее согласие с термодинамическими данными [21].

В стеклообразной GeO_2 избыточная по сравнению с кристаллической модификацией величина Δr_{Ge-O} составляет 0,002 ± 0,018 Å [22]. Обусловленный структурной неупорядоченностью вклад в Δr_{Ge-Ge} составляет 0,077 ± 0,014 Å по данным XAFS; близкую величину, 0,09 ± 0,02 Å, дают дифракционные измерения [22]. Этот результат объясняется статистическим распределе-

нием углов Ge-O-Ge с $\Delta\theta_{\text{Ge-O-Ge}} = 6,5^\circ$, что несколько меньше соответствующего значения для кварцевого стекла.

В натрийсиликатных стеклах распределение расстояний Si-Si имеет такую же величину, как и в кварцевом стекле [20]. Кроме того, в этих стеклах удалось установить ширины распределений расстояний Na-O : $\Delta r_{\text{Na-O}} = 0,075 \text{ \AA}$ в стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\Delta r_{\text{Na-O}} = 0,12 \dots 0,17 \text{ \AA}$ для различных структурно-неэквивалентных расстояний в стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ [20] (эти значения не исправлены на термическое уширение пиков ФРП). Таким образом, удалось убедительно показать, что ионы-модификаторы в оксидных стеклах так же, как и стеклообразователи, обладают достаточно хорошо определенным окружением, а не просто занимают случайные места в пустотах сетки.

Экспериментальные ФРП для аморфного селена удовлетворительно описывают модель случайных вариаций углов между связями с $\Delta\theta = 7^\circ$ для тригональной и $\Delta\theta = 9^\circ$ для моноклинной модификаций [21]. В халькогенидных стеклах As_2S_3 моделирование экспериментальных ФРП, полученных на дифракционных экспериментах, дает $\Delta r_{\text{As-S}} = 0,04 \text{ \AA}$, $\Delta\theta_{\text{S-As-S}} = 4^\circ$ [24]. В работе [25] методом ЭЛЭФР установлена сильная зависимость ширины пиков ФРП от систем $\text{As}_2(\text{S, Se})_3$ и $\text{As}_2(\text{Se, Te})_3$ от состава. Однако эту зависимость, по-прежнему, нельзя непосредственно интерпретировать в терминах изменений степени структурной неупорядоченности, поскольку в рассматриваемом случае она может быть связана с наложением пиков соответствующих различным структурно-неэквивалентным длинам связей.

Для стекла состава Ge-Pd рентгенографическое исследование дает следующие величины ширины распределения межатомных расстояний: $\Delta r_{\text{Ge-P}} = 0,08 \text{ \AA}$, $\Delta r_{\text{Ge-Ge}} = 0,15 \text{ \AA}$, $\Delta r_{\text{Pd-P}} = 0,26 \text{ \AA}$ [26]. Природные значения включают также уширения, связанные с термическими колебаниями. В стеклах Pd_4Ge по сравнению с соответствующим кристаллическим сплавом дополнительное уширение распределений расстояний Ge-Pd не превышает $0,1 \text{ \AA}$; такой же результат имеет место и для напыленных пленок [27], что опять-таки указывает на фундаментальный характер волновых континуальных нарушений ближнего порядка.

Подводя итоги, отметим, что возможности использования прямых структурных методов для оценок величин континуальных нарушений ближнего порядка в стеклах весьма ограничены. Это связано в первую очередь с тем, что тепловые колебания атомов приводят к существенным уширениям пиков ФРП, с трудом поддающимся непосредственному расчету. Поэтому более или менее достоверные данные о "статическом" уширении пиков, обусловленной структурной неупорядоченностью, удается получить лишь путем сопоставления результатов измерений, выполненных на кристаллической и аморфной модификациях одного и того же вещества. Однако и в этом случае необходима большая осторожность при интерпретации экспериментальных данных. Действительно, представляя собой одномерную проекцию информации о трехмерном пространственном расположении атомов, ФРП нечувствительна к такой важной характеристике ближнего порядка, как локальная симметрия в стекле. Так, при неравных расстояниях от рассматриваемого атома до ближайших соседей наложение соответствующих пиков приводит в случае некристаллических систем лишь к некоторому уширению ФРП [22]. Это обстоятельство затрудняет или делает вовсе невозможной оценку флуктуаций межатомных расстояний по ширинам соответствующих пиков.

Безудачности ограниченного характера информации о величинах континуальных нарушений ближнего порядка в стеклах, которую можно извлечь из ФРП, весьма актуальными представляются применение для этой цели косвенных структурно-чувствительных методов. Некоторые данные с величинами флуктуаций межатомных расстояний и углов в стеклах получены с использованием ЯМР и ЯГР. Так, в стеклах B_2O_3 и $(Ag_2O)_x(B_2O_3)_{1-x}$ оценены разброс углов $O-B-O$: $\Delta\theta_{O-B-O} = 2^\circ$ для трех- и четырехкоординированного бора [28]. В халькогенидных стеклах даны оценки разброса углов при вершинах пирамид, образуемых атомом мышьяка и тремя атомами халькогена: в As_2S_3 $\Delta\theta = 0,6-1,1^\circ$, в As_2Se_3 $\Delta\theta = 3^\circ$ [29]. Следует отметить, что в указанных работах распределение параметров спектров *a priori* связывалось с распределением единственного структурного параметра - угла между связями. Другие возможности, в пример, разброс межатомных расстояний, не исследовались.

ЭПР-спектроскопия континуальных нарушений ближнего порядка в стеклах

В связи с вышеизложенным весьма интересным представляется применение для исследования характеристик ближнего порядка в стеклах метода ЭПР, ставшего в последние годы одним из наиболее распространенных методов структурного анализа кристаллических твердых тел. Среди "косвенных" структурных методов ЭПР занимает особое место благодаря высокой чувствительности к типам и расположению атомов, в том числе и к локальной симметрии. Таким образом, ЭПР может, в принципе, быть использован для изучения как дискретных нарушений ближнего порядка (дефектов), так и континуальных нарушений. Однако если изучение дефектов в стеклах методом ЭПР ведется уже в течение продолжительного времени (см., напр., [30]), то для изучения континуальных нарушений этот метод практически не применялся.

В спектроскопических экспериментах, в частности в ЭПР, нарушения ближнего порядка проявляются двойным образом. Дискретные нарушения в ближайшем окружении парамагнитного зонда приводят к появлению различных типов центров, каждый из которых дает свой сигнал ЭПР. Континуальные нарушения оказывают воздействие лишь на форму линий (неоднородное уширение). Очевидно, на практике вероятны случаи, когда эти два эффекта невозможно разделить (совпадение или частичное наложение линий от различных типов центров). Более того, в отсутствие информации о величине континуальных нарушений ближнего порядка вопрос о самой возможности существования различных типов центров в стекле может стать дискуссионным. Так, ряд авторов [31, 32] предполагали существование в стеклах статистического ансамбля парамагнитных центров, характеризующихся чрезвычайно широким разбросом параметров окружения. Наличие нескольких сигналов в спектрах ЭПР ($g = 2,0$ и $4,3$ для иона Mn^{2+}) приписывалось "критическим точкам" - сингулярностям резонансного магнитного поля, стационарным относительно вариаций параметров окружения парамагнитных ионов и их ориентаций.

В случае монокристаллов расчет формы неоднородно уширенных спектров сводится к анализу действия большого числа отдельных источников уширения - структурных дефектов [33].

Линия ЭПР при этом является огибающей отдельных сдвинутых друг относительно друга линий, каждая из которых обусловлена определенной конфигурацией дефектов. Условием применимости такого метода является малость концентраций дефектов, что в случае таких термодинамических неравновесных систем как стекла, может не выполняться. Более того, для стекол сама концепция существования отдельных источников уширения перестает быть адекватной, поскольку вся структура в целом здесь неупорядоченна (в смысле существования в ней континуальных нарушений ближнего порядка) и представляет собой единый источник уширения спектральных линий, не распадающийся на отдельные, аддитивные или почти аддитивные источники.

В описанной ситуации наиболее общим подходом, позволяющим учесть влияния континуальных нарушений ближнего порядка на форму спектров ЭПР, является введение представления о статистическом разбросе параметров спин-гамильтониана. В таком подходе спектр ЭПР описывается выражением

$$f(H) = \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \int_{\vec{B}} \dots \int \mathcal{P}(\vec{B}) W(\vec{B}, \vartheta, \psi) F \left[\frac{H_r(\vec{B}, \vartheta, \psi) - H}{\Delta H} \right] d\vec{B}, \quad (7)$$

где $\mathcal{P}(\vec{B}) = \mathcal{P}(B_1, B_2, \dots, B_n)$ - совместная плотность вероятности параметров спин-гамильтониана, $W(\vec{B}, \vartheta, \psi)$ - вероятность перехода, $H_r(\vec{B}, \vartheta, \psi)$ - резонансное магнитное поле, $F \left[\frac{H_r - H}{\Delta H} \right]$ - форма линии, включающая все источники уширения, кроме обусловленных структурной неупорядоченностью [34]. Представление о статистическом разбросе параметров спин-гамильтониана использовалось некоторыми авторами и ранее (см., напр., [30-32, 35-38]), однако о структурной интерпретации результатов параметризации экспериментальных спектров не сообщалось.

Чтобы провести подобную интерпретацию, установим связь между $\mathcal{P}(\vec{B})$ и введенной выше величиной $f(\vec{P})$ (см. (5)) с помощью преобразования [39]

$$\mathcal{P}(\vec{B}) = \frac{\delta^n}{\partial B_1, \partial B_2, \dots, \partial B_n} \int_U \dots \int f(\vec{P}) d\vec{P}, \quad (8)$$

где область интегрирования задана условиями

$$B_i(P_1, \dots, P_n) \leq B_i \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (9)$$

Для оценки естественно связать значения параметров спин-гамильтониана с координатами лигандов первой координационной сферы парамагнитного зонда, которые при таком подходе, очевидно, будут играть роль параметров P_i .

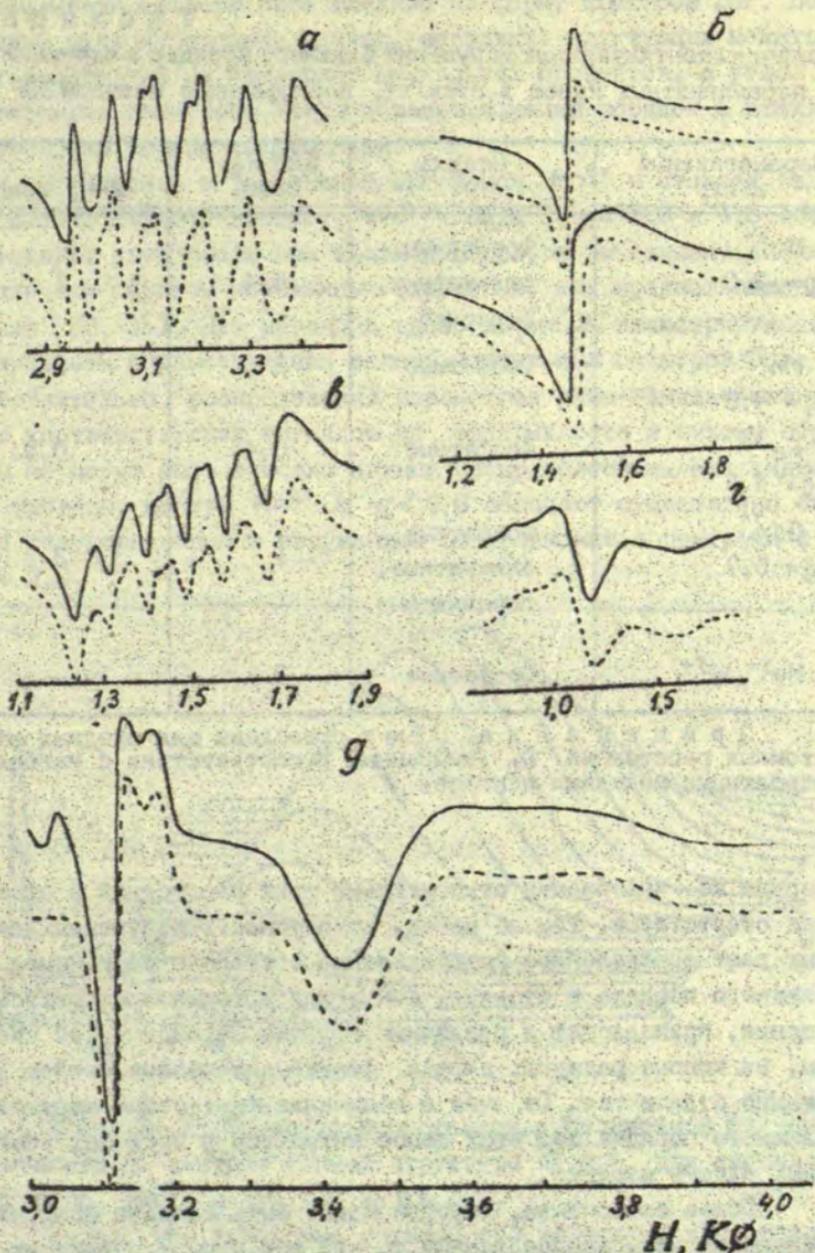
В случае линейной зависимости V_i от P_i , что приближенно выполняется для малых случайных вариаций координат лигандов, $\delta P_k \ll |\bar{P}_k|$, где \bar{P}_k - средние значения координат, при нормальном распределении P_k распределение V_i также будет нормальным, со средними значениями $\bar{V}_i = C_i + \sum_{j=1}^k C_j P_j$ и среднеквадратичными отклонениями $\Delta V_i = \sum_{j,l=1}^k \sum C_j C_l \Delta P_j \Delta P_l \varrho_{jl}$.

Таким образом, в рассматриваемом приближении средние значения параметров спин-гамильтониана несут информацию о средних характеристиках ансамбля случайным образом искаженных окружений парамагнитных центров, а среднеквадратичные отклонения - о статистическом разбросе параметров окружения, т.е. величинах континуальных нарушений ближнего порядка.

На рис.2 показаны примеры моделирования экспериментальных спектров ЭПР на ЭВМ с использованием выражения (7).

Результаты проведенных нами оценок величин флуктуаций межатомных расстояний и углов между связями в стеклах с использованием в качестве парамагнитного зонда различных ионов конфигураций d^1 , d^5 и f^7 приведены в таблице. Среднеквадратичные отклонения (ширины распределений) параметров спин-гамильтониана устанавливались путем моделирования экспериментальных спектров ЭПР с помощью выражения (7); величины среднеквадратичных отклонений межатомных расстояний и углов определялись переходом к совместной плотности вероятности $f(\bar{P})$ согласно выражению (8). Связь параметров спин-гамильтониана с расстояниями до лигандов для d^1 -ионов устанавливалась в рамках теории кристаллического поля, для d^5 - и f^7 -ионов - помощью суперпозиционной модели [40].

Приведенные в таблице оценки, разумеется, являются лишь ориентировочными. Действительно, теоретические представления, используемые для установления связи между координатами лигандов и параметрами спин-гамильтониана, носят весьма приближенный характер. Кроме того, результаты оценок сильно зависят от расстояний между парамагнитным ионом и лигандами. Досто-



Р и с.2. Результаты моделирования спектров ЭПР в силикатных и фосфатных стеклах: — эксперимент, - - - - - теория.
 а - Mn^{2+} с $g = 2,0$; б - Fe^{3+} с $g = 4,3$; в - Mn^{2+} с $g = 4,3$; г - Gd^{3+} ; д - Mo^{5+} и W^{5+} .

Н. КФ

Т а б л и ц а

Величины непрерывных нарушений ближнего порядка в окружении парамагнитных ионов в стеклах, определенные методом ЭПР

| Парамагнитный центр | Стекла | $\Delta R / R_0$, проц. | $\Delta \theta$, град |
|------------------------|--|--------------------------|------------------------|
| Mn^{2+} $g = 2,0$ | Фосфатные, силикатные, боратные | 0,4 | 1 |
| Mn^{2+} $g = 4,3$ | Фосфатные | 2 | 3 |
| Fe^{3+} $g = 4,3$ | Фосфатные | 0,4 | 0,5 |
| Gd^{3+} $g = 5,7$ | Фосфатные, силикатные, германатные | 1 | 3 |
| Mo^{5+}, W^{5+} | Фосфатные | 3 | - |

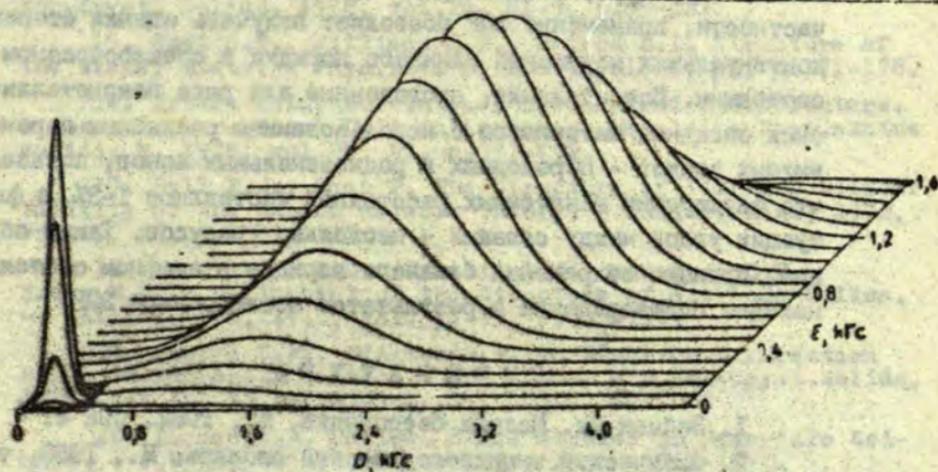
П р и м е ч а н и е. Оценки проведены для средних межатомных расстояний R_0 , выбранных в соответствии с наиболее вероятными моделями центров.

верная же информация относительно этих расстояний в стеклах отсутствует. Тем не менее, совокупность полученных данных дает определенное представление о степени нарушения ближнего порядка в стеклах. Ионы, для которых проводились оценки, принадлежат к различным группам Периодической системы, их ионные радиусы, заряды, физико-химические свойства сильно отличаются. Отличия в величинах флуктуаций параметров ближнего порядка для этих ионов находятся в пределах всего лишь одного порядка.

Общее заключение, которое может быть сделано применительно ко всем исследованным до сих пор случаям, состоит в том, что непрерывные нарушения ближнего порядка в окружении парамагнитных ионов в стеклах действительно имеют место

и оказывают существенное влияние на форму спектров ЭПР. Величины этих нарушений, однако, невелики: флуктуации межатомных расстояний не превышают нескольких процентов, а углов - нескольких градусов. Таким образом, ближний порядок в стекле достаточно хорошо сохраняется.

Результаты исследований ЭПР ионов Mn^{2+} в стеклах недвусмысленно свидетельствуют, что сигналы с $g = 2,0$ и $4,3$ соответствуют двум различным типам центров, а не единому ансамблю различных образом искаженных окружений, как предполагалось ранее [32, 35]. Это наглядно видно из рис.3, иллюстрирующего результаты параметризации экспериментальных спектров ЭПР. Действительно, распределения параметров спин-гамильтониана для соответствующих сигналов не перекрываются и никоим образом не могут быть описаны единым распределением. Как видно из таблицы, центры Mn^{2+} с $g = 4,3$ обладают существенно более разупорядоченным окружением по сравнению с центрами с $g = 2,0$.



Р и с.3. Графическое представление совместной функции плотности параметров тонкой структуры D и E для сигналов ЭПР моно. Mn^{2+} с $g = 2,0$ и $g = 4,3$.

Видно, что указанные сигналы соответствуют двум различным типам центров, с неперекрывающимися распределениями параметров.

Выводы

Описание структуры твердых тел должно включать знание не только усредненных по статистическому ансамблю параметров ближнего порядка, но и характеристик изменений этих параметров при переходе от одного структурного узла определенного типа к другому, т.е. нарушений ближнего порядка. Два принципиально различных вида нарушений ближнего порядка в твердых телах представляют собой: дискретные нарушения, связанные с наличием структурного дефекта в ближайшем окружении рассматриваемого атома, и континуальные нарушения - пространственные флуктуации межатомных расстояний и углов между направлениями на различные атомы. Континуальная неупорядоченность характерна для аморфного состояния вещества и проявляется уже в эго идеализированных моделях ("идеальное стекло")

Наряду с "прямыми" методами структурного анализа, для изучения структуры твердых тел может быть использован метод ЭПР, обладающий уникальной чувствительностью именно к нарушениям структуры, как дискретным, так и континуальным. В частности, применение ЭПР позволяет получить оценки степени континуальных нарушений ближнего порядка в стеклообразном состоянии. Исследования, проведенные для ряда некристаллических оксидных материалов с использованием различных парамагнитных зондов - переходных и редкоземельных ионов, показали, что флуктуации межатомных расстояний составляют 1-3%, а флуктуации углов между связями - несколько градусов. Таким образом, принцип сохранения ближнего порядка в аморфном состоянии находит подтверждение в результатах исследований ЭПР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Займан Дж. Модели беспорядка. М., 1982. 592 с.
2. Физический энциклопедический словарь. М., 1960, т. I, 664 с.
3. Вайнштейн В.К. Современная кристаллография. М., 1979, т. I. 384 с.
4. Бонч-Бруевич В.Л., Звягин И.П., Кайпер Р., Миронов А.Г. Эндерлайн Р., Эссер Б. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. М., 1981. 384 с.
5. Лишчи И.М., Гредескул С.А., Пастур Л.А. Введение в теорию неупорядоченных систем. М., 1982. 360 с.

6. Аппен А.А. Химия стекла. Л., 1974. 352 с.
 7. Закис I P. Простейшие термические дефекты в стеклах. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1980, с.3-36.
 8. Закис D.P. О применимости представлений о квазичастицах и дефектах к стеклам.- Физ. и хим. стекла, 1981, т.7, №4, с.385-390.
 9. Силинь А.Р., Скуя Л.Н. Простейшие собственно радиационные дефекты в стеклообразном кремнеземе. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1980, с.56-69.
 10. Cohen M.H., Fritzsche H., Ovchinsky S.R. Simple Band Model for Amorphous Semiconducting Alloys. - Phys.Rev.Lett., 1969, vol.22, N20, p.1065-1068.
 11. Whittaker E.J.W. The Cavities in a Random Close-Packed Structure. - J.Non-Cryst. Solids, 1978, vol.28, N2, p.293-304.
 12. Ahmadzadeh M., Cantor B. Interstitial Structure and Diffusion in DRP Metallic Glasses. - J.Non-Cryst. Solids, 1981, vol.43, N2, p.18-219.
 13. Spaepen P. Structural Imperfections in Amorphous Metals. - J.Non-Cryst. Solids, 1978, vol.31, N1,2, p.207-221.
 14. Porai-Koshits E.A. The Structure of Glass. - J. Non-Cryst. Solids, 1978, vol.25, N1-3, p.85-127.
 15. Chui S.T., Williams G.O., Frisch H.L. Structure of the Glassy State. - Phys.Rev. B, 1982, vol.26, N1, p.171-178.
 16. Friant C.L., Burton J.J. Icosahedral Microclusters. A Possible Structural Unit in Amorphous Metals. - Phys.status solidi, b, 1978, vol.85, N1, p.393-402.
 17. Bell R.J., Dean P. The Structure of Vitreous Silica: Validity of the Random Network Theory. - Philos. Mag., 1972, vol.25, N6, p.1381-1398.
 18. Da Silva J.R.G., Pinatti D.G., Anderson C.E., Rudee M.L. A Refinement of the Structure of Vitreous Silica. - Philos. Mag., 1975, vol.31, N3, p.713-717.
 19. George C.F., D'Antonio P. An Electron Diffraction Study of Amorphous Silicon Oxide Films. - J.Non-Cryst.Solids, 1979, vol.34, N2, p.323-334.
 20. Gurman S.J. Review. EXAFS Studies in Materials Science. - J.Water.Sc., 1982, vol.17, N6, p.1541-1570.
 21. Немидов С.В. О соответствии результатов структурных и термодинамических исследований стеклообразного кремнезема. - Физ. и хим. стекла, 1982, т.8, №4, с.385-394.
 22. Wright A.C., Leadbetter A.J. Diffraction Studies of Glass Structure. - Phys.Chem Glasses, 1976, vol.17, N5, p.122-145.
-

23. Unger H.-J. An Analytically Tractable Structure Model for Disordered Systems. II Complicated Structures and Application to Amorphous Selenium. - *Phys. status solidi*, b, 1976, vol.76, N2, p.841-850.
24. Fujiwara T., Itoh S., Okazaki M. Structural Model of Amorphous As_2S_3 . - *J.Non-Cryst. Solids*, 1981, vol.45, N3, p.371-378.
25. Parthasarathy R., Rao K.J., Rao C.N.R. EXAFS Studies of Arsenic Chalcogenide Glasses. - *J.Phys.C: Solid State Phys.*, 1982, vol.15, N17, p.3649-3655.
26. Gaskell P.H. On the Structure of Simple Inorganic Solids. - *J.Phys.C: Solid State Phys.*, 1979, vol.12, N21, p.4337-4368.
27. Hayes T.M. EXAFS Studies of Disordered Solids. - *J.Non-Cryst. Solids*, 1978, vol.31, N1, p.57-79.
28. Taylor P.C., Friebele E.J. On the Nature of Unique Boron Sites in Borate Glasses. - *J.Non-Cryst. Solids*, 1979, vol.16, N3, p.375-386.
29. Taylor P.C., Rubinstein M., La Course W.C. Pulsed Nuclear Quadrupole Resonance Measurements of Local Order and Low Frequency Modes in Vitreous As_2S_3 . - *Тр. 6-й Междунар. Конф. по аморфным и жидким полупр. Л.*, 1976, с.118-121.
30. Griscom D.L. Defects in Amorphous Insulators. - *J.Non-Cryst. Solids*, 1978, vol.31, N1,2, p.241-266.
31. Peterson G.E., Kurkjian C.R., Carnevale A. Random Structure Models and Spin Resonance in Glass. - *Phys.Chem. Glasses*, 1974, vol.15, N2, p.52-58.
32. Taylor P.C., Baugher J.F., Kriz H.M. Magnetic Resonance Spectra in Polycrystalline Solids. - *Chem.Rev.*, 1975, vol.75, N2, p.203-211.
33. Stoneham A.M. Shapes of Inhomogeneously Broadened Resonance Lines in Solids. - *Rev.Mod.Phys.*, 1969, vol.41, N1, p.82-108.
34. Kliava J., Purans J. Simulation of EPR Spectra of Mn^{2+} in Glasses. - *J.Magn.Reson.*, 1980, vol.40, N1, p.37-45.
35. Griscom D.L. Electron Spin Resonance in Glasses. - *J.Non-Cryst. Solids*, 1980, vol.40, N2, p.211-272.
36. Griscom D.L. ESR Studies of Radiation Damage and Structure in Oxide Glasses Not Containing Transition Group Ions: a Contemporary Review with Illustrations from the Alkali Borate System. - *J.Non-Cryst. Solids*, 1973/74, vol.13, N2, p.251-285.
37. Kawasoe H., Hosono H., Kokumai H., Nishii J., Kanazawa T. Structural Distribution and Rigidity of the Glass Network Determined by EPR of Cu^{2+} . - *J.Non-Cryst. Solids*, 1980, vol.40, N2, p.291-303.

38. Hosono H., Nishii J., Kawazoe H., Kanazawa T. EPR Spectra of Pb^{3+} and Ag° in Glass. - J.Phys.Chem., 1980, vol.84, №8, p.2316-2319.

39. Корн Г., Корн Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М., 1963. 720 с.

40. Kliava J. Superposition Model Analysis of the Short-Range Ordering for Mn^{2+} in Oxide Glasses. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1982, vol.15, №34, p.7017-7029.

41. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. - Acta crystallogr., 1969, vol. B25, №9, p.925-946.

Статья поступила 3 мая 1984 года.

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ПРОЦЕССЫ ИХ СОЗДАНИЯ В СТЕКЛООБРАЗНОМ ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ

А.Р.Силинь
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

Применение концепции точечного дефекта в стеклообразном состоянии вещества дает существенный вклад в развитие общих представлений физики твердого тела. Этот вопрос подробно обсужден в монографии Ю.Р.Закиса [1]. В настоящей работе основное внимание удлено особенностям геометрической структуры и энергетических характеристик точечных дефектов, а также процессам их создания, преобразования и залечивания в стеклообразном состоянии вещества на основе анализа экспериментальных результатов по спектроскопическому исследованию диоксида кремния.

В самом общем виде точечные дефекты твердого тела можно определить как имеющиеся в нем в относительно небольшом количестве пространственно локализованные части структуры со свойствами, достаточно сильно отличающимися от свойств идеальной структуры [2]. Ввиду того, что идеальные структуры вещества с одним и тем же химическим составом отличаются в кристаллическом и стеклообразном состояниях, точечные дефекты также будут отличаться в этих состояниях. Основным признаком кристаллического состояния является трансляционная симметрия, и точечные дефекты в кристаллическом состоянии определяются как нарушения этой симметрии [3]. В стеклообразном состоянии существует только ближний порядок, и точечными дефектами являются нарушения этого ближнего порядка. В стеклообразующих веществах, где существенную роль играет ковалентный тип направленных химических связей между атомами, ближний порядок можно отождествлять с определенным координационным числом для каждого конкретного атома. Тогда собственные точечные дефекты появляются при нарушении координационного числа. В работе [4] предложено называть элементарными собственными дефектами в

стеклообразном состоянии такие нарушения ближнего порядка, в которых координационное число у одного атома изменено на единицу. Самыми распространенными представителями этих дефектов являются концы одной разорванной химической связи в сетке стекла. Трансляционная симметрия кристаллического состояния вещества не позволяет стабильно существовать элементарным дефектам стекла в кристалле.

Реальные твердые тела содержат неравновесные собственные точечные дефекты, концентрации которых зависят от соотношения между энергией активации образования дефектов и энергией активации их залечивания. Последняя энергия в простейшем случае равна энергии миграции дефектов. Твердое тело переходит в структурно-стабильное состояние при температуре, при которой прекращается миграция дефектов, т.е. когда они совершают менее чем один перескок между соседними положениями равновесия за 10^3 с [4]. Часто температура перехода твердого тела в такое термодинамически неравновесное (структурно-стабильное) состояние определяется не столько прекращением миграции подвижных дефектов, сколько их ассоциацией, что также приводит к прекращению процессов залечивания дефектов.

Рассмотрим особенности перехода кристалла и стекла одинакового химического состава в термодинамически неравновесное состояние и обсудим ожидаемые концентрации и виды замороженных точечных дефектов. Элементарный дефект стекла (один конец оборванной связи) является только частью наименьшего (элементарного) дефекта кристалла. Поэтому энергия активации образования элементарных дефектов в стекле меньше, чем в кристалле. Однако энергия активации миграции дефектов может быть меньше в кристалле (напр., для междоузельного атома собственного вещества), чем в стекле, в указанном случае элементарные дефекты всегда остаются сильно связанными с сеткой стекла. Следовательно, можно ожидать, что в стеклообразном состоянии по сравнению с кристаллическим состоянием того же вещества в области высоких температур будут повышены равновесные концентрации собственных дефектов, их миграционные способности будут снижены, и тогда охлаждение приведет к

замораживанию существенно повышенных концентраций собственных точечных дефектов в стекле. Кроме того, в стеклообразном состоянии могут образовываться и замораживаться такие агрегатные дефекты, существование которых в кристаллическом состоянии невозможно из-за необходимости сохранения трансляционной симметрии.

Рассмотрим коротко возможные особенности примесных дефектов в стеклообразном и кристаллическом состояниях вещества с одинаковым химическим составом. Можно сказать, что как дефекты замещения, так и дефекты внедрения будут достаточно похожи в стеклообразном и кристаллическом состояниях. Однако для стеклообразного состояния вещества характерен еще один класс примесных дефектов, в которых примесные атомы химически связаны со структурой основного вещества. Такая возможность обусловлена тем, что в стеклообразном состоянии вещества элементарными собственными дефектами являются отдельные ненасыщенные связи, которые могут быть насыщены одновалентными атомами. Во многих случаях именно этими примесными дефектами обусловлены основные отличия в физических характеристиках стеклообразного и кристаллического состояний вещества с одинаковыми химическими составами.

Вышерассмотренные особенности геометрической структуры и химического состава точечных дефектов стеклообразного состояния вещества приводят также к существенным различиям в процессах их создания, преобразования и залечивания в стеклообразном и кристаллическом состояниях вещества того же химического состава. Общим же признаком является то, что для образования элементарных дефектов в стекле требуется меньше энергии, чем для образования их в кристалле. Следовательно, можно ожидать более повышенные вероятности подпороговых механизмов дефектообразования в сетке стекла, чем кристалла. Кроме того, существование целого ряда специфических агрегатных дефектов и химически связанных со структурой примесных дефектов открывает много возможностей для различных механизмов образования элементарных собственных точечных дефектов путем преобразования указанных специфических дефектов. Поскольку химические связи в специфических дефектах, как правило, менее прочны, чем в сетке

стекла, то процессы их преобразования с выделением элементарных дефектов требуют еще меньше энергии, чем в непрерывной сетке стекла. Таким образом, стеклообразное состояние вещества не только позволяет стабильно существовать в нем особым собственным дефектам, но также обеспечивает целый ряд подпороговых механизмов для процессов создания точечных дефектов.

Для конкретного изучения вышерассмотренных особенностей точечных дефектов и процессов их создания, преобразования и залечивания следует выбрать объекты, физические характеристики которых сильно чувствительны к присутствию точечных дефектов. Такими материалами являются широкощелевые стеклообразующие вещества. Диоксид кремния выделяется среди широкощелевых стеклообразующих веществ как химически стабильный материал простого состава с хорошо изученными фундаментальными физическими характеристиками. На нем успешно можно применить весь богатый арсенал спектроскопических методов исследования точечных дефектов и процессов их создания.

Фундаментальные характеристики SiO_2

Прямые структурно-чувствительными методами [5, 6] установлено, что кремнийкислородный тетраэдр сохраняется при переходе диоксида кремния из кристаллического состояния в стеклообразное. Обычно считается, что уже во взаимной ориентации двух соседних кремнийкислородных тетраэдров в стекле проявляется беспорядок. Нами [7] из анализа кривой радиального распределения электронной плотности в стекле и структурных данных кристаллических модификаций установлено, что взаимное расположение каждых двух тетраэдров в стекле похоже на их расположение в α -кварце, а беспорядок проявляется в ориентации третьего тетраэдра по отношению к первым двум. Беспорядок в стекле получается в основном распределением значений углов Si-O-Si между тетраэдрами в широком диапазоне (от 120° до 180°). Такой факт обусловлен слабой зависимостью внутренней энергии диоксида кремния от величины этого угла.

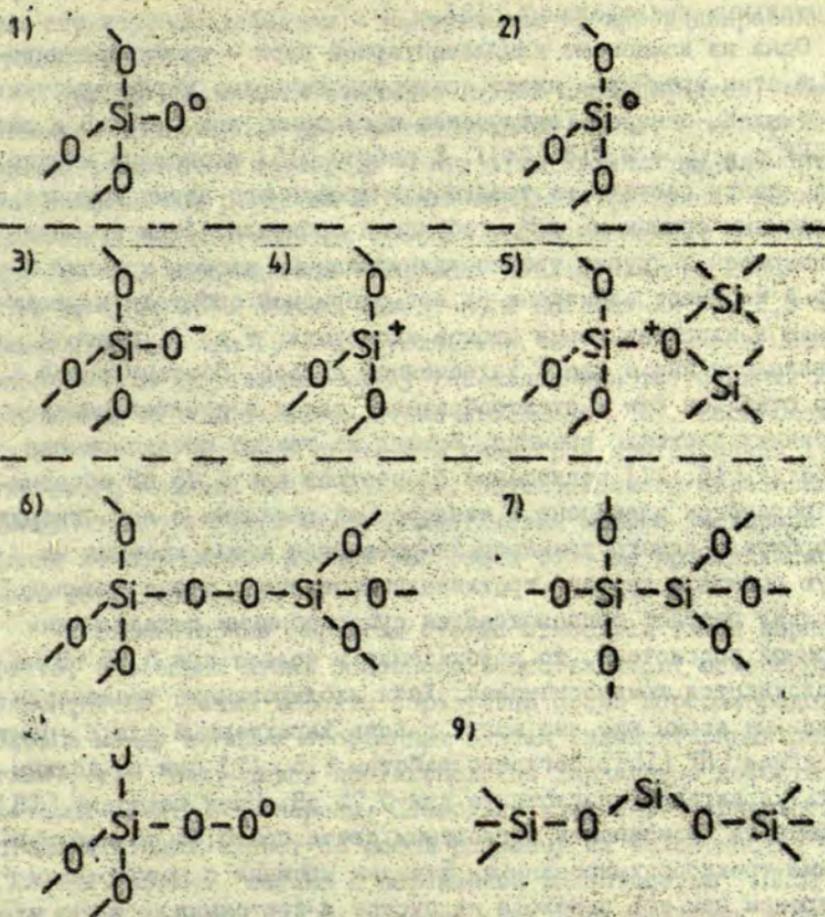
Закономерности взаимной ориентации тетраэдров в диоксиде кремния определены ковалентно-ионной природой кремнийкислородной связи. Мы [7] полагаем, что, кроме sp^3 -гибридных орбита-

лей, вклад в образование этой связи дают также пустые $4s$ - и $3d$ -орбитали кремния. Для достижения максимального значения такой дополнительной силы связи требуется определенная взаимная ориентация каждых двух тетраэдров, которой препятствует электростатическое отталкивание между отрицательно заряженными кислородами. Такая ситуация объясняет слабую зависимость энергии кремнийкислородной связи от взаимной ориентации тетраэдров. Анализ экспериментальных и теоретических результатов по изучению параметров валентной зоны и зоны проводимости в диоксиде кремния [8] показывает, что $3d$ -орбитали кремния дают вклад в образование нижнего края зоны проводимости, что согласуется с нашими предположениями [7], вытекающими из рассмотрения природы химической связи между атомами. Найдено также [8], что параметры электронной структуры мало чувствительны к изменению угла $Si-O-Si$. Этим можно объяснить большое сходство между свойствами элементарных электронных возбуждений в стеклообразном и кристаллическом диоксиде кремния.

В работе [9] показано, что основную роль среди элементарных электронных возбуждений в диоксиде кремния играют экситоны. Два самых первых низкоэнергетических максимума при 10,5 и 11,6 эВ в спектре фундаментального электронного поглощения обусловлены в основном экситонами [10]. Поскольку эти энергии больше, чем энергия, необходимая для радиационного разрыва одной кремнийкислородной связи (порядка 8 эВ [11]), то возможно преобразование экситона в комплементарную пару дефектов в результате разрыва одной кремнийкислородной связи и пространственного разделения компонент этой разорванной связи.

Собственные точечные дефекты

Пространственно разделенные компоненты разорванной кремнийкислородной связи - чужесторонний атом кислорода и трехкоординированный атом кремния - являются комплементарной парой элементарных собственных дефектов в стеклообразном состоянии диоксида кремния (рис.1). В кристаллическом состоянии эти дефекты существуют только в короткоживущей форме во время жизни автолокализованного экситона [12]. Согласно нашему анализу только структура стеклообразного состояния позволяет



Р и с. I. Собственные точечные дефекты в стеклообразном диоксиде кремния.

Элементарные дефекты: 1 - неостовиковый атом кислорода, 2 - трехкоординированный атом кремния; пары с переменными зарядами: 3 - отрицательно заряженный неостовиковый атом кислорода, 4 - положительно заряженный трехкоординированный атом кремния или 5 - положительно заряженный трехкоординированный атом кислорода; агрегатные дефекты: 6 - пероксидный мостик, 7 - кислородная гексанга, 8 - пероксидный радикал, 9 - двухкоординированный атом кремния.

осуществиться процессу разделения и стабилизации элементарных дефектов [12], что подтверждено результатами недавних экспериментальных исследований [13].

Одна из компонент комплементарной пары - трехкоординированный атом кремния - имеет спектроскопические характеристики известных E' -центров (оптическое поглощение при 5,75 эВ и сигнал ЭПР с $g_{\text{эфф}} = 2,013$ [14]). В работе [15] высказано мнение, что E' -центр состоит из трехкоординированного атома кремния с неспаренным спином на sp^3 -гибридной орбитали. Атом кремния ассоциирован с другим трехкоординированным атомом кремния, который не имеет электрона на sp^3 -гибридной орбитали и релаксирован в плоскости трех атомов кислорода, т.е. E' -центр - это вакансия кислорода с захваченной дыркой. Поэтому такой центр стабилен как в стеклообразном, так и в кристаллическом состояниях диоксида кремния. Исходя из такого предположения в работах [16, 17] поглощение E' -центров при 5,75 эВ объясняется переносом электрона в кислородной вакансии с sp^3 -гибридной орбитали одного трехкоординированного атома кремния на пустую орбиталь другого трехкоординированного атома кремния. Поскольку перенос сопровождается существенными релаксациями в атомной подсистеме, то возбуждение в полосе при 5,75 эВ не сопровождается люминесценцией. Хотя изолированные трехкоординированные атомы кремния могут давать характерный для E' -центров сигнал ЭПР [15], согласно работам [16, 17] они не должны давать характерное поглощение при 5,75 эВ. Нами показано [18], что имеется возможность поглощения света при 5,75 эВ изолированными трехкоординированными атомами кремния с неспаренным электроном при его переходе на пустые d -состояния кремния, что также может сопровождаться существенными атомными релаксациями, и поэтому фотолюминесценция может отсутствовать. Вероятно, что оптические характеристики двух ассоциированных трехкоординированных атомов кремния (кислородная вакансия) с захваченной дыркой сильно похожи на оптические характеристики изолированного трехкоординированного атома кремния. Это подтверждается тем, что влияние изотопа ^{29}Si в кислородной вакансии на вид сигнала ЭПР рядом стоящего трехкоординированного атома кремния с неспаренным электроном очень слабое [15]. В таком случае

оптические характеристики кислородной вакансии с захваченной дыркой практически полностью могут быть определены элементарным структурным дефектом - нейтральным трехкоординированным атомом кремния.

Другая компонента комплементарной пары дефектов, образовавшихся при разрыве кремнийкислородной связи, - нейтральный немостиковый атом кислорода - является стабильным элементарным собственным дефектом в стеклообразном состоянии диоксида кремния и характеризуется красной люминесценцией с максимумом при 1,9 эВ, возбуждаемой в полосах поглощения при 2,0 и 4,75 эВ [19, 20]. Полосы наведенного поглощения при 2,0 эВ и люминесценции при 1,9 эВ обусловлены частично запрещенными электронными переходами между расщепленными состояниями $2p$ -характера на немостиковом атоме кислорода [20]. Расщепление $2p$ -состояний вызвано снижением симметрии центра из-за динамического эффекта Яна - Теллера, обусловленного образованием дополнительной связи между немостиковым атомом кислорода и одним из мостиковых атомов кислорода того же кремнийкислородного тетраэдра [21].

К элементарным дефектам стекла относятся также парные дефекты, в которых атомы основного вещества имеют измененную валентность. Такие дефекты образуются после перораспределения заряда между концами оборванных связей (элементарными дефектами), т.е. получаются противоположно заряженные дефекты, в которых электроны спарены. Поскольку изменение зарядового состояния атомов влечет за собой перемену их валентности, то в [22] они названы "парами с переменной валентностью" (ПВ) (см. рис.1). В работе [23] полагается, что ПВ-дефектами в стеклообразном диоксиде кремния являются отрицательно заряженные немостиковые атомы кислорода (O_1^-) и положительно заряженные трехкоординированные атомы кремния (Si_3^+). Автор работ [24, 25] считает, что предложенные в работе [23] модели ПВ-дефектов не являются конфигурациями с самой низкой энергией. Если для отрицательно заряженного немостикового атома кислорода (O_1^-) остается прежняя конфигурация, то положительно заряженный трехкоординированный атом кремния должен образовать сильную связь с мостиковым атомом кислорода, так что тот становится

трехкоординированным и положительно заряженным (O_3^+). Оценено [24], что концентрации замороженных дефектов типа ППВ ожидаются около 10^{19} см^{-3} .

Хотя ППВ не парамагнитны и поэтому их идентификация затруднена, считается, что они дают ряд полос в электронном (около 7,6 и 8,2 эВ) и колебательном (около 606 и 920 см^{-1}) спектрах стеклообразного диоксида кремния [23-25]. Однако прямое экспериментальное доказательство существования ППВ встречает ряд трудностей. Если дефекты типа ППВ являются основными (единственными) собственными дефектами, как это полагается в работах [23-25], то их взаимные концентрации при любых внешних воздействиях (облучение, закалка и т.д.) должны меняться одинаково силу необходимости сохранения электронной нейтральности образцов. Это приводит к существенным затруднениям при объяснении участия дефектов типа ППВ в электронных процессах. В работах [23-25] полагается, что захват дырки O_1^- -центром приводит к образованию парамагнитного нейтрального немоستيкового атома кислорода, а захват электрона Si_3^+ - или O_3^+ -центром приводит к образованию парамагнитного нейтрального трехкоординированного атома кремния (E' -центр). Из условия электронной нейтральности образца концентрации указанных парамагнитных центров также должны меняться одинаково, но в экспериментах (см. обзор [26]) концентрации этих дефектов часто меняются несогласованно. Кроме того, исследования структуры E' -центров [15] прямо показывают, что они не образуются при захвате электрона Si_3^+ - или O_3^+ -центром, т.е. ППВ. Результаты указанной работы [15] лучше всего согласуются с моделью, в которой E' -центр образуется при захвате дырки кислородной вакансией. Таким образом, в стеклообразном диоксиде кремния существуют другие дорадиационные дефекты в достаточно больших концентрациях, которые, по крайней мере при образовании E' -центров, участвуют в радиационном процессе. Кроме кислородной вакансии, к таким дефектам относятся пероксидные мостики, представляющие простейшие агрегаты элементарных дефектов (см. рис. I).

Простейшие агрегаты элементарных дефектов - кислородная вакансия и пероксидный мостик - получаются при соответствующей ассоциации двух трехкоординированных атомов кремния и двух

немостиковых атомов кислорода [27]. Поскольку при создании агрегатных дефектов между входящими в них элементарными дефектами образуются химические связи, то присутствие агрегатов энергетически более выгодно, чем отдельных элементарных дефектов. Концентрации кислородных вакансий, которые в стекле представляются как кремнийкремниевые связи, и пероксидных мостиков в исходных образцах могут достигнуть величины порядка 10^{20} см^{-3} [27]. Из общего рассмотрения электронной структуры следует, что оба агрегатных дефекта не заряжены, и все электроны в них спарены (дефекты парамагнитны). Это делает их трудно доступными в экспериментальных исследованиях. В частности, концентрации кислородных вакансий и пероксидных мостиков могут также сильно отличаться, если не соблюдается точная стехиометрия образцов.

Кислородная вакансия и пероксидный мостик как нарушения идеальной структуры стекла могут давать локальные энергетические уровни для электронов. Относительно положения и числа уровней имеется ряд различных предположений, в основном представляющих собой теоретические предположения (см. обзор [28]). Согласно этому обзору [28] следует, что если кислородная вакансия имеет пустой локальный уровень, то он, вероятнее всего, расположен в запрещенной щели близко к краю зоны проводимости (не далее 3 эВ), а пероксидный мостик может давать заполненный уровень в запрещенной щели на расстоянии примерно 3 эВ выше потолка валентной зоны. Исходя из свойства электронной структуры диоксида кремния [8], следует, что и электронные переходы из валентной зоны на пустой локальный уровень кислородной вакансии, и переходы с заполненного уровня пероксидного мостика в зону проводимости будут трудно наблюдаемы вследствие высокой плотности экситонных состояний при соответствующих энергиях возбуждения (с около 9 эВ), и возможности обнаружения этих дефектов в электронных спектрах очень малы. Однако колебательные состояния атомов пероксидных мостиков могут иметь локальные моды [27]. Они могут быть обусловлены максимум при 606 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния света стеклообразного диоксида кремния.

Со стехиометрической точки зрения компенсатором перок-

сидного мостика является также двухкоординированный атом кремния (см. рис. 1). Это нарушение структуры стекла представляет собой дефект с переменной валентностью, где валентность кремния изменена на два, но центр нейтрален. Такие дефекты не учитывались в разработанных для стеклообразного кремнезема дефектах типа ШВ [23-25], однако они могут быть предпочтительнее рассмотренных с энергетической точки зрения. Энергия их образования понижается относительно ШВ из-за отсутствия sp^3 -гибридизации на кремнии. Концентрация двухкоординированных атомов кремния определяется температурой стеклообразования и окислительно-восстановительными условиями и по спектроскопическим данным может превысить в кварцевом стекле I типа 10^{16} см^{-3} [29]. Указанные дефекты могут быть созданы в любом типе стеклообразного диоксида кремния нейтронным облучением или ионной имплантацией. Недавно фотолуминесцентным способом определено, что они дают известную полосу поглощения при 5,05 эВ (т.н. B_2 -полоса), в которой возбуждаются полосы фотолуминесценции при 4,3 и 2,65 эВ [29].

В облученном стеклообразном диоксиде кремния обнаружен также сложный агрегативный собственный дефект - пероксидный радикал [30] (см. рис. 1). Изучение спектров ЭПР облученного нейтронами стеклообразного диоксида кремния, обогащенного до 36% изотопом ^{17}O [30], а также изотопом ^{29}Si [31] показали, что неспаренный спин электрона в пероксидном радикале взаимодействует одновременно с двумя неэквивалентными ядрами кислорода и только с одним атомом кремния. Электрон с неспаренным спином в основном (на 75%) расположен на том атоме кислорода, который прямо не связан с атомом кремния [31]. В работах [30,31] полагается, что пероксидный радикал в сетке стекла образуется из существующих пероксидных мостиков при радиационном разрыве одной кремнийкислородной связи.

Почти все рассмотренные собственные точечные дефекты являются дефектами, свойственными только стеклообразному состоянию диоксида кремния. Исключение составляет кислородная вакансия, которая является элементарным собственным дефектом кристаллического состояния диоксида кремния. В этом аспекте интерес представляет обнаружение комплементарной пары такого дефекта -

междоузельного атома или иона кислорода. Однако на данный момент четкого спектроскопического доказательства существования такого дефекта в сетке стекла не имеется. Возможно, это связано с большой реакционной способностью атомарного кислорода.

Примесные точечные дефекты

Среди примесных дефектов самыми свойственными для стеклообразного состояния являются дефекты в которых отдельный элементарный собственный дефект структуры стекла (конец разорванной химической связи) ассоциирован с одновалентной примесью. Для стеклообразного диоксида кремния ненасыщенная валентная связь элементарного собственного дефекта - трехкоординированного атома кремния насыщается водородом или галогенами (F, Cl, ...), а ненасыщенная валентная связь немостикового атома кислорода - водородом, щелочными (Li, Na, ...) или благородными металлами (Cu, Ag ...). В каждом конкретном случае такой примесный дефект имеет свои особые спектроскопические характеристики, которые, как правило, отличаются от характеристик кристалла с теми же примесями.

В стеклообразном диоксиде кремния наиболее изученными из этого класса являются дефекты, в которых одновалентная примесь связана с немостиковым атомом кислорода. Среди таких дефектов особое место занимает примесь гидроксила, т.е. дефект, в котором немостиковый атом кислорода связан с водородом. Эти дефекты присутствуют практически во всех марках стеклообразного диоксида кремния, и их концентрация определяется из величины коэффициента поглощения в полосе основных валентных колебаний гидроксила около 3660 см^{-1} [??].

Нами были проведены исследования первой гармоника (около 7235 см^{-1}) и фононного крыла в инфракрасном спектре поглощения гидроксила у стекол III типа при комнатных, азотных и гелиевых температурах [33]. Из сравнения спектра фононного крыла с теоретически рассчитанным спектром плотности фононных состояний в стеклообразном диоксиде кремния оценено, с какими колебаниями атомов сетки стекла и в какой степени гидроксил взаимодействует. Найдено, что самое сильное взаимодействие осуществляется с колебаниями немостикового атома кислорода (полоса

около 850 см^{-1}). Следующее, более сильное взаимодействие гидроксила происходит с колебаниями мостиковых атомов кислорода типа изгиба угла Si-O-Si и валентными колебаниями атома кремния в центре тетраэдра. Взаимодействие гидроксила с другими видами колебаний атомов в сетке стекла примерно в 10 раз слабее. Это означает, что валентные колебания немостикового атома кислорода имеют локальный характер и при их возбуждении колебательная энергия остается относительно долго сосредоточенной в пределах тетраэдра с немостиковым атомом кислорода.

Другим широко изученным видом дефектов из этого класса являются центры, в которых немостиковые атомы кислорода связаны с одновалентными ионами благородных металлов (медь, серебро). В отличие от гидроксила эти центры дают ряд локальных энергетических уровней для электронов в запрещенной щели и поэтому придают легированному материалу новые оптические свойства (поглощение, люминесценция). Ионы благородных металлов вводятся в стеклообразный диоксид кремния методом электродиффузии по эстафетному механизму [34], в результате чего происходит замена существующих одновалентных металлических примесей на вводимую примесь. Поскольку такое легирование осуществляется при температурах от 600 до 900 °С, которые значительно ниже температуры стеклования диоксида кремния [34], то введение примесных дефектов не искажает структуру стекла, и поэтому они могут быть успешно использованы как зонды при изучении особенностей стеклообразного состояния вещества. Спектроскопические характеристики и их температурные зависимости у этих дефектов показывают [35], что самая адекватная модель для них — это квазимолекулярные центры, структура энергетических уровней которых во многом определяется типом химической связи между примесью благородного металла и немостиковым атомом кислорода.

В исходных образцах стеклообразного диоксида кремния I и II типов одними из основных примесей являются щелочные металлы. Так как при введении в такие материалы ионов благородных металлов методом электродиффузии происходит сильное уменьшение концентрации щелочных металлов в образце [36], то можно полагать, что большая часть примесей щелочных металлов также

образует квазимолекулярные центры, в которых ион щелочного металла связан с мостиковым атомом кислорода. Однако спектр энергетических уровней у этих дефектов намного скудее, чем у примесных дефектов благородных металлов, и поэтому прямых спектроскопических исследований квазимолекулярных центров, в состав которых входят ионы щелочного металла, проведено мало. Модель этих центров строится по аналогии с центром, в состав которого входят ионы благородного металла.

Из свойственного стеклообразному состоянию класса дефектов менее изученными и, возможно, устойчивыми в стеклообразном диоксиде кремния являются центры, в которых трехкоординированный атом кремния ассоциирован с одновалентной примесью. В процессе изучения изменений поглощения в ИК-спектре установлено [37], что под влиянием облучения в материале, легированном водородом, образуются H^{\cdot} -центры. Известно [32], что в стеклообразном диоксиде кремния, синтезированном в плазме из тетраоксида кремния (III и IV типы), содержится определенная концентрация примеси хлора. В целях уменьшения коэффициента преломления стеклообразный диоксид кремния во время синтеза легируется фтором путем добавления в плазму тетрафторида кремния [38]. Можно полагать, что в указанных материалах хотя бы часть примеси галогенов останется связанной с атомами кремния. Прямых спектроскопических доказательств существования центров, в которых трехкоординированный по кислороду атом кремния связан с хлором или фтором, не найдено (соответствующие валентные колебания перекрываются колебаниями атомов основного вещества, а электронные переходы, вероятно, маскируются экситонными состояниями). Однако на то, что атом галогена связан с сеткой стекла, указывает пониженная вязкость стеклообразного диоксида кремния, легированного фтором [39].

Другой класс примесных дефектов, широко распространенных в стеклообразном состоянии вещества, составляют внедренные (растворенные) в сетке стекла различные молекулы. Поскольку плотность стекла обычно существенно (до 20%) ниже, чем плотность кристалла того же химического состава, то концентрации растворенных молекул могут быть большими. Часто именно такое легирование придает материалу новые, практически важные свойства

(напр., электрохромизм триоксида вольфрама во многом определяется внедренными в него молекулами воды).

В стеклообразном диоксиде кремния шире всего изучены растворенные молекулы водорода и дейтерия. При изучении комбинационного рассеяния света установлено, что указанные молекулы при легировании до концентраций порядка 10^{21} см⁻³ занимают изолированные позиции, в которых они сохраняют ротационные степени свободы [40]. Это означает, что в стеклообразном диоксиде кремния существует междоузельные пустоты размером около 4 Å (концентрация порядка 10^{21} см⁻³), в которых может относительно свободно располагаться молекула водорода или дейтерия. Окружение молекулы в таком междоузельном положении очень значительно изменяет спектроскопические характеристики по сравнению с таковыми в свободном состоянии, т.е. матрица стекла слабо взаимодействует с внедренной примесной молекулой.

В работе [41] высказана мысль, что наряду с водородом существенную роль при образовании и стабилизации радиационных парамагнитных центров окраски (элементарных собственных дефектов) в стеклообразном диоксиде кремния играют также растворенные в сетке стекла молекулы хлора, кислорода, соляной кислоты и др. Полагается, что такие молекулы всегда имеются в достаточном количестве в стекле, чтобы все радиационные дефекты были обусловлены их присутствием. Согласно схеме работы [41], например, примесь хлора при радиационном разрыве кремнийкислородной связи соединяется с трехкоординированным атомом кремния, тем самым стабилизируя вторую половину разорванной связи, т.е. немостиковый атом кислорода, который в этом случае остается в непосредственной близости с атомом хлора. Подобным образом примесь водорода, соединяясь с немостиковым атомом кислорода, обуславливает образование трехкоординированных атомов кремния, которые теперь расположены в непосредственной близости с водородом. Так как атомы водорода и хлора имеют ядерный спин, то непосредственным экспериментальным доказательством предложенной в работе [41] схемы образования радиационных дефектов с обуславливающим участием примесей может послужить обнаружение от указанных дефектов

в спектре ЭПР тонкой структуры, которая вызвана взаимодействием наспаренного спина электрона на дефекте с ядерным спином рядом расположенной примеси.

Практически важным является класс примесных дефектов замещения, которые заменяют стеклообразователи в сетке стекла. Эти примеси сильнее всего связаны с сеткой стекла, и поэтому легирование ими успешно осуществляется в процессе синтеза. Примеси могут быть введены в очень больших концентрациях, и легирование ими часто применяется для изменения фундаментальных характеристик стекла, например, для создания заготовок волоконных световодов с переменным по радиусу коэффициентом преломления света [42].

На практике в стеклообразном диоксиде кремния шире всего в качестве примесного дефекта замещения используется германий. При сильном легировании основная часть германия занимает тетраэдрические позиции замещенных атомов кремния в сетке стекла. Однако всегда некоторая часть примеси германия занимает другую позицию (доля этой части сильно увеличивается при слабом легировании), и такие центры придают легированному материалу особые оптические характеристики - дополнительное поглощение при 5,15 эВ и фотолуминесценцию при 3,1 эВ, возбуждаемую в этой полосе поглощения [43]. В легированном германием кристаллическом диоксиде кремния подобные центры не образуются. Недавно на основе изучения временных и поляризационных характеристик луминесценции этого дефекта разработана модель центра, в которой примесь германия занимает двухкоординированную позицию между двумя атомами кислорода [29], т.е. находится в восстановленном состоянии. Германиевый центр имеет также ультрафиолетовую полосу излучения около 4,3 эВ, которую можно приписать переходу электрона из синглетного возбужденного состояния. Переход из триплетного состояния германиевого центра дает хорошо изученную полосу свечения при 3,1 эВ.

В стеклах I и II типов всегда присутствует примесь алюминия, которая также выступает как стеклообразователь. Хотя валентность алюминия не совпадает с валентностью кремния и прямой изоморфизм не возможен, практически алюминий переходит в другое зарядовое состояние (присоединяется дополнительный электрон) и тогда заменяет кремний в кислородном тетраэдре, а

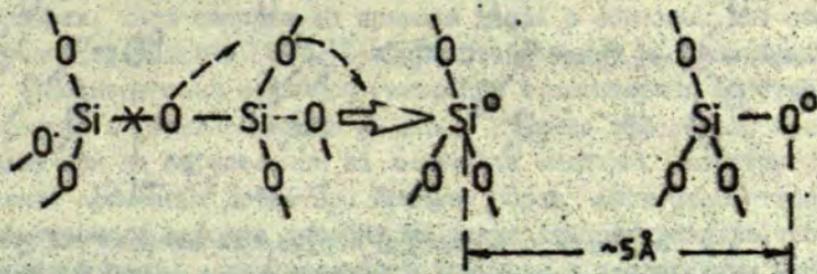
дополнительный отрицательный заряд компенсируется рядом стоящим положительным ионом щелочного металла [14]. Интересно отметить, что в кристаллическом состоянии диоксида кремния примесь алюминия в присутствии щелочей образует такие же центры, как в стеклообразном. Положительный ион щелочного металла может быть заменен при помощи электродиффузии протоном или положительным ионом благородных металлов. В последнем случае материалу придаются новые оптические характеристики, которые близки для стеклообразного и кристаллического состояний диоксида кремния. Некоторые различия оптических характеристик этих центров в разных состояниях диоксида кремния сильнее всего выражаются при введении серебра. В этом случае при описании модели центра целесообразно применить приближение кристаллического поля.

Механизмы генерации дефектов

Общезвестные и подпороговые механизмы генерации дефектов в твердых телах существенно не отличаются в стеклообразном и кристаллическом состояниях вещества. Процессы порезарядки существующих собственных и примесных дефектов также подчиняются одинаковым закономерностям в обоих состояниях твердых тел с учетом различий в кинетических параметрах элементарных электронных возбуждений. Однако особенности стеклообразного состояния существенно проявляются в подпороговых механизмах радиационного дефектообразования.

Как уже выше отмечалось, энергия радиационного разрыва одной кремнийкислородной связи (около 8 эВ) меньше энергии самых низкоэнергетических элементарных электронных возбуждений (порядка 10,5 эВ), таким образом, согласно общим закономерностям подпорогового дефектообразования в твердых телах [44] возможен процесс образования элементарных дефектов в стеклообразном диоксиде кремния в результате распада электронных возбуждений. В работе [45] установлено, что в диоксиде кремния автолокализация экситона приводит к кратковременному (на время жизни автолокализованного экситона) разрыву кремнийкислородной связи. Для стабилизации компонент разорванной связи необходима перестройка окружающих атомов, создавая их новое метаста-

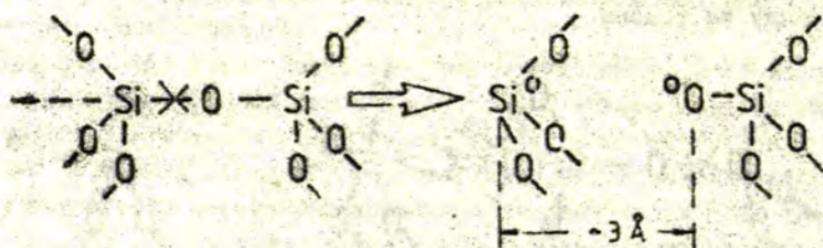
бильное расположение. В кристалле из-за необходимости соблюдения требований дальнего порядка такой процесс затруднителен. В стекле в некоторых местах, количество которых может быть сравнимо с концентрацией пустот размером около 4 \AA , т.е. порядка 10^{21} см^{-3} [40], может существовать метастабильное состояние атомов, окружающих разорванную связь, переход в которой ведет к достаточному удалению нестикового атома кислорода от трехкоординированного атома кремния. Один из вариантов такой перестройки может осуществляться путем поворота тетраэдра с короткоживущим нестиковым атомом кислорода примерно на 70° вокруг двух неподвижных атомов кислорода [12] (рис.2). В процессе поворота происходит переключение связей, в результате чего короткоживущий нестиковый атом кислорода занимает место соседнего атома кислорода, который после поворота становится нестиковым атомом кислорода, но уже удаленным от трехкоординированного атома кремния на расстояние около 5 \AA . Рассмотренный процесс можно трактовать как элементарный акт диффузии нестикового атома кислорода с энергией активации, которая меньше энергии разрыва кремнийкислородной связи. Локальный характер колебаний нестикового атома кислорода [33] согласно выводам работы [48] может достаточно долго сосредоточивать энергию электронного возбуждения в области разорванной кремнийкислородной связи в виде колебательной энергии и способствовать ее передаче повороту тетраэдра, а не распаду на фоны.



Р и с. 2. Схема перестройки окружающих атомов с поворотом тетраэдра примерно на 70° после разрыва кремнийкислородной связи (*), приводящего к разделению элементарных дефектов на расстоянии примерно 5 \AA .

Короткоживущий трехкоординированный атом кремния тоже может перейти в метастабильное состояние. Вспомним, что в кислородной вакансии трехкоординированный атом, захвативший дырку, релаксирует в плоскости трех атомов кислорода [14]. Если в процессе автолокализации экситона дырочная компонента на некоторое время локализуется на трехкоординированном атоме кремния, то можно ожидать его релаксации в плоскости трех атомов кислорода, а при распаде автолокализованного экситона трехкоординированный атом кремния уже может перейти в тетраэдрическую координацию с другой стороны плоскости трех атомов кислорода (в местах, где есть подходящие пустоты), и кремний-кислородная связь в этом случае останется в разорванном состоянии (рис.3). Рассмотренный процесс можно трактовать как элементарный акт диффузии трехкоординированного атома кремния в сетке стекла, где опять энергия активации меньше энергии разрыва кремний-кислородной связи.

Как следует из рассмотренных вариантов, для процессов разделения компонент разорванной связи одним из условий существования метастабильного состояния является присутствие поблизости подходящего свободного места (пустоты). Приведенный в [13] факт того, что примерно каждое сотое электронное возбуждение создает долгоживущие дефекты в сетке стекла, хорошо коррелирует с оцененной в работе [40] концентрацией пус-



Р и с. 3. Схема перестройки окружающих атомов диффузии трехкоординированного атома кремния связей в плоскости трех мостиковых атомов кислорода после разрыва кремний-кислородной связи (*), приводящей к разделению элементарных дефектов на расстоянии примерно 3 Å.

тот (порядка 10^{21} см⁻³), т.е. вероятность, что вблизи разорванной кремнийкислородной связи имеется пустота, составляет одну сотую. Конечно, присутствие молекул растворенных газов (напр., хлора или водорода [41]) в некоторых пустотах может влиять на эффективность подпорогового механизма генерации дефектов.

Рассмотренные примеси могут насыщать концы разорванной кремнийкислородной связи, но это вероятнее всего осуществляется после первого (или последующих) шага разделения концов разорванной связи, когда концы находятся уже на расстоянии порядка 5 Å и между ними появился энергетический барьер. В этом случае присоединение от молекулы растворенного газа одновалентной примеси к одному из концов разорванной и разделенной связи может повысить эффективность образования элементарного элементарного дефекта, поскольку такая ситуация, вероятно, сильно затормаживает обратный процесс заживления образованных дефектов. Таким образом можно объяснить некоторую корреляцию между концентрацией хлора и эффективностью радиационного создания центров немостиковых атомов кислорода [47]. Однако присутствие примеси хлора не является единственной причиной увеличения эффективности генерации немостиковых атомов кислорода, поскольку в предварительно облученных нейтронами (10^{18} н/см²) и прогретых до температур исчезновения всех наведенных центров окраски (650 °C) образцах эффективность в 50-100 раз выше, чем в предварительно не облученных образцах, хотя содержание примеси хлора в образцах для обоих случаев одинаковое [48]. Причины этого будут рассмотрены ниже.

Подпороговый механизм генерации элементарных собственных дефектов в стеклообразном диоксиде кремния эффективно происходит при их образовании из химически связанных со структурой стекла примесных дефектов. Процесс образования элементарного собственного дефекта состоит из радиационного разрыва этой химической связи с одновалентной примесью с последующим уходом и локализацией последней в сетке стекла. Термическая стабильность созданных таким образом собственных дефектов определяется энергией активации диффузии оторванной примеси в сетке стекла. Энергия активации в данном случае, как правило,

существенно меньше, чем энергия активации диффузии самих собственных дефектов. Например, немостиковые атомы кислорода, генерированные радиационным разрушением примеси гидроксила, стабильны только при низких температурах [49], хотя такие же собственные дефекты, генерированные нейтронным облучением в непрерывной сетке стекла, стабильны до температур выше 500 °C [19]. В первом случае разрушение немостиковых атомов кислорода происходит при его реакции с пришедшим из сетки стекла атомом водорода [49].

Подобным же образом немостиковые атомы кислорода создаются при разрыве химических связей между ними и ионами щелочного металла. Установлено [48], что в этом случае немостиковые атомы кислорода создаются вакуумультрафиолетовым (ВУФ) облучением с энергией фотонов 6,5-7,5 эВ и являются термически более стабильными, чем созданные из примеси гидроксила, поскольку энергии активации диффузии в сетке стекла для щелочей выше, чем для водорода. Найдено [50], что в стеклах с различными концентрациями щелочных примесей концентрация наводимых центров немостиковых атомов кислорода коррелирует с концентрацией щелочей. Однако ВУФ-облучением синтетических стекол повышенной чистоты (IV тип) могут быть созданы немостиковые атомы кислорода в концентрациях, превышающих концентрации одновалентных примесей в этих образцах [51], причем эффективность создания в предварительно облученных нейтронами и прогретых образцах значительно выше [48]. Так как концентрация одновременно генерируемых трехкоординированных атомов кремния (E'-центры) не коррелирует с концентрацией немостиковых атомов кислорода ни в процессе генерации, ни в процессе последующего термического разрушения, следует, что образование элементарных дефектов в этом случае не происходит путем простой перегарды существующих дефектов.

Один из вариантов образования немостиковых атомов кислорода заключается в том, что под действием ВУФ-облучения может произойти разрыв O-O-связей в пероксидных мостиках, с последующим поворотом одного из тетраэдров и его стабилизацией. Удобное окружение для поворота одного из тетраэдров, вероятно, существует только у небольшого числа пероксидных мостиков

(менее 1%), так что максимальная концентрация созданных таким образом нестиковых атомов кислорода будет намного меньше, чем концентрация пероксидных мостиков. Наблюдаемое увеличение эффективности генерации ВУФ-облученных нестиковых атомов кислорода в нейтронно-облученных и прогретых образцах может быть объяснено существенным приростом концентрации пероксидных мостиков и изменением их окружения в нейтронно-облученных образцах.

Самым вероятным способом генерации E' -центров при рассмотренном ВУФ-облучении [48, 51] кажется освобождение электронов от кислородных вакансий, концентрация которых также ожидается большой в исходном материале [27]. Последующая атомная релаксация в кислородной вакансии после освобождения электрона (захвата дырки) настолько существенна, что оставшийся нейтральный парамагнитный трехкоординированный атом кремния в хорошем приближении может быть рассмотрен как изолированный элементарный дефект. Таким образом происходит генерация элементарных дефектов от простейших агрегатов.

З а к л ю ч е н и е

В настоящей статье основное внимание уделено изучению особенностей геометрической структуры и спектра энергетических состояний точечных дефектов, а также процессов их создания, преобразования и залечивания в стеклообразном состоянии широкощелевых диэлектриков. Коротко рассмотрены общие термодинамические закономерности, согласно которым стеклообразное состояние должно иметь повышенные концентрации замороженных собственных дефектов по сравнению с кристаллическим того же химического состава. Обращено внимание на специфические возможности встраивания примесей в сетку стекла, когда они захватывают ненасыщенные химические связи элементарных дефектов, представляющих собой пространственно разделенные концы разорванной химической связи в регулярной сетке стекла. Поскольку для образования элементарных собственных дефектов в стекле требуется меньше энергии, чем для образования их в соответствующем кристалле, то стеклообразное состояние вещества характеризу-

ется увеличенной эффективностью протекания подпороговых механизмов радиационного дефектообразования. Вышеприведенные общие закономерности сопоставлены с экспериментальными результатами по спектроскопическому исследованию диоксида кремния, который выделяется среди широкощелевых стеклообразующих веществ как химически стабильный материал простого состава с хорошо изученными фундаментальными физическими характеристиками.

Приведены новые и уточнены ранее известные спектроскопические характеристики, и на основе их анализа развиты модели элементарных собственных дефектов стеклообразного диоксида кремния - неостикового атома кислорода и трехкоординированного атома кремния. Оценены пределы применимости концепции о дефектах типа пар с переменной валентностью. Показана необходимость учета существования простейших агрегатов из элементарных дефектов: пероксидного мостика и кислородной вакансии. Рассмотрен пероксидный радикал. Обращено внимание на новый, идентифицированный спектроскопическими методами собственный дефект - двухкоординированный атом кремния, который наряду с кислородной вакансией является комплементарным дефектом для пероксидного мостика.

Рассмотрены спектроскопические характеристики и модели примесных дефектов, в которых ненасыщенная связь неостикового атома кислорода насыщена водородом, щелочным или благородным металлом, а ненасыщенная связь трехкоординированного атома кремния насыщена водородом и возможно галогенами. Показаны возможности использования спектроскопических характеристик внедренных в сетку стекла молекул газов (водород, дейтерий) для выявления особенностей структуры (существование пустот), и проанализирована гипотеза об определяющей роли газотворенных в сетке стеклообразного диоксида кремния молекул различных газов в процессах радиационного дефектообразования. Приведены новые данные о примесном дефекте германия, позволяющие предполагать, что он имеет двойную координацию по кислороду.

Рассмотрен экспериментально подтвержденный механизм подпороговой генерации элементарных дефектов в непрерывной сетке

стекла путем разрыва кремнийкислородной связи вследствие автолокализации экситона и последующим пространственным разделением компонент разорванной связи. Обсуждены результаты о подпороговой генерации элементарных собственных дефектов из примесных дефектов и простейших агрегатных дефектов. Показано, что локальный характер колебаний немостикового атома кислорода может способствовать подпороговым процессам дефектообразования в стеклообразном диоксиде кремния.

В работе развита методология выявления особенностей атомно-ионных процессов в стеклообразном состоянии вещества на базе сравнительной спектроскопии точечных дефектов в стеклообразном и кристаллическом диоксиде кремния. Проведенные исследования показывают, что успешнее всего могут быть использованы собственные дефекты, поскольку их модели и механизмы образования прямо определяются идеальной структурой твердого тела. Опубликованные в работе результаты позволяют проверить различные общие концепции об особенностях дефектов в стеклообразном состоянии вещества и помогут определить пути развития исследований в данном направлении.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Закис В.Р. Дефекты в стеклообразном состоянии вещества. Рига, 1984. 160 с.

2. Закис В.Р. О применимости представлений о квазичастицах и дефектах в стеклах. - Физ. и хим. стекла, 1981, т.7, №4, с.385-390.

3. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М., 1979, т.2. 424 с.

4. Закис В.Р. Простейшие термические дефекты в стеклах. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1980, с.3-36.

5. Порай-Кошиц Э. О структуре однокомпонентных стекол. - Физ. и хим. стекла, 1977, т.3, №4, с.292-305.

6. Mozzi R.L., Warren B.E. The Structure of Vitreous SiO₂. - J.Appl.Crystallogr., 1968, vol.2, p.164-172.

7. Салин А.Р. Энергетические схемы электронов в кварце. - Уч.зав. Лата. ун-та, 1973, т.162, с. 3-35.

8. Grimmon D.L. The Electronic Structure of SiO₂: a Review of Recent Spectroscopic and Theoretical Advances. - J. Non-Cryst.Solids, 1977, vol.24, p.155-234.

9. Трушкин А.Н. Электронные возбуждения и люминесценция, особенности стеклообразного состояния SiO_2 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$. - Дис. на соиск.учен.степ. д-ра физ.-мат.наук. Рига, 1982. 287 с.

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

11. Lungu S. Point Defects in Neutron-Damaged Silica Glass. - Phys. status solidi, 1967, vol.23, p.147-156.

12. Silin A.R., Skuja L.N., Trukhin A.N. Intrinsic Defect Generation Mechanisms in Fused Silica. - J. Non-Cryst. Solids, 1980, vol.38,39, p.195-200.

13. Taniura K., Tanaka T., Itoh N. Creation of Quasistable Lattice Defects by Electronic Excitation in SiO_2 . - Phys.Rev.Lett., 1983, vol.51, N5, p.423-426.

14. Griscom D.L. Defects and Impurities in Alpha-Quartz and Fused Silica. - In: Physics of SiO_2 and Its Interfaces. Oxford, 1978, p.232-252.

15. Griscom D.L. E'-Center in Glassy SiO_2 : ^{17}O , ^1H , and "very weak" ^{29}Si Superhyperfine Structure. - Phys.Rev.B: Solid State, 1980, vol.22, N9, p.4192-4202.

16. Griscom D.L., Fowler W.B. Electron-Transfer Model for E'-Center Optical Absorption in SiO_2 . - In: The Physics of MOS Insulators. New York, 1980, p.97-101.

17. Schirmer O.P. Assignment of the Optical Absorption of the E'-Center in SiO_2 . - In: The Physics of MOS Insulators. New York, 1980, p.102-106.

18. Закис Д.Р., Силинь А.Р. Влияние простейших (элементарных) структурных дефектов на оптические свойства стекол. - В кн.: Wiss. Zeitschr. Friedrich-Schiller Univ. Jena. Math.-Naturwiss., R., 32 Jg., N. 2/3, 1983, S.185-192.

19. 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.

20. Skuja L.N., Silin A.R. Optical Properties and Energetic Structure of Non-Bridging Oxygen Centers in Vitreous SiO_2 . - Phys. status solidi, a, 1979, vol.56, p.K11-K13.

21. Skuja L.N., Silin A.R. A Model for the Non-Bridging Oxygen Center in Fused Silica. The Dynamic Jahn-Teller Effect. - Phys. status solidi, a, 1982, vol.70, N1, p.43-49.

22. Митт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982, т.1, 2. 664 с.

23. Greaves G.N. Intrinsic and Modified Defect States in Silica. - J. Non-Cryst.Solids, 1979, vol.32, p.295-311.

24. Лисовский Г. Спектроскопическая Evidence for Valence-Alternation Pair Defect States in Vitreous SiO_2 . - Philos.Mag.B 1979, vol.39, N 6, p.513-530.

25. Lucovsky G. Intimate Valence Alternation Pairs in Amorphous SiO_2 . *J. Non-Cryst.Solids*, 1980, vol.35,36, p.825-830.
26. Friebele E.J., Griscom D.L. Radiation Effects in Glass. - In: *Treatise on Materials Science and Technology*. New York, 1979, vol.17, p.257-351.
27. Silin A.R., Gray P.J. Statistics of Thermal Equilibrium Intrinsic Defects in Fused Silica. - *Bull.Amer.Phys. Soc.*, 1981, vol.26, N3, p.218.
28. Robertson J. Atomic Defect in Glasses. - *Phys.Chem. Glasses*, 1982, vol.23, N1, p.1-17.
29. Skuja L.N., Streletsky A.M., Pakovich A.B. A New Intrinsic Defect Amorphous SiO_2 : Twofold Coordinated Silicon. - *Solid State Commun.*, 1984, vol.5C, N12, p.1069-1072.
30. Friebele E.J., Griscom D.L., Stapelbrock M., Weeks R.A. Fundamental Defect Centers in Glass: The Peroxy Radical in Irradiated, High-Purity, Fused Silica. - *Phys.Rev. Lett.*, 1979, vol. 42, N20, p.1346-1349.
31. Griscom D.L., Friebele E.J. Fundamental Defect Centers in Glass: ^{29}Si Hyperfine Structure of the Non-Bridging Oxygen Hole Center and the Peroxy Radical in $\alpha\text{-SiO}_2$. - *Phys. Rev.B*, 1981, vol.24, N8, p.4896-4898.
32. Hetherington G., Jack K.H., Ramsay M.W. The High-Temperature Electrolysis of Vitreous Silica. - *Phys.Chem. Glasses*, 1965, vol.6, N1, p.6-15.
33. Силинь А.Р., Тимуск Т. Фононные крылья вибрационного спектра поглощения гидроксидов в кварцевом стекле. - *Уч.зап. Латв. ун-та*, 1975, т.231, с.3-9.
34. Шендрик А.В., Силинь А.Р. Электродиффузия меди в кварце. - *Уч.зап. Латв. ун-та*, 1973, т.182, с.92-100.
35. Руя И.Э., Силинь А.Р. Радиационные процессы в кварцевых стеклах, регированных медью. - *Уч. зап. Латв. ун-та*, 1973, т.182, с.70-91.
36. Dunn T., Hetherington G., Jack K.H. The High-Temperature Electrolysis of Vitreous Silica. Pt.2. Active Electrodes and Anisotropic Electrolytes. - *Phys.Chem.Glasses* 1965, vol.6, N1, p.16-23.
37. Shelby J.E. Radiation Effects in Hydrogen-Impregnated Vitreous Silica. - *J.Appl.Phys.*, 1979, vol.50, p.3702-3706.
38. Beales K.J. Day R. A Review of Glass Fibres for Optical Communications. - *Phys.Chem.Glasses*, 1980, vol.21, N1, p.5-21.
39. Mikkelsen J.C.Jr., Gassler F.L. Thermal Equilibration of Random Active Defects in Vitreous Silica. - *J. Non-Cryst.Solids*, 1980, vol.37, p.71-84.
40. Hartwig C.M., Vitko J. Raman Spectroscopy of Molecular Hydrogen and Deuterium Dissolved in Vitreous Silica. - *Phys. Rev.B*, 1978, vol.18, N1, p.3006-3014.

41. Амосов А.В. Новая концепция механизма образования радиационных парамагнитных центров окраски в кварцевых стеклах. - Физ. и хим. стекла, 1983, т.9, №5, с.569-583.

42. Дланов Е.М., Корниенко Л.С., Никитин Е.П., Рыбалтовский А.О., Сулимов В.Б., Чернов П.В. Радиационно-оптические свойства волоконных световодов на основе кварцевого стекла (обзор). - Квантовая электроника, 1983, т.10, №3, с.473-496.

43. Трухин А.Н., Боганов А.Г., Праулиньш А.М. К вопросу о природе центров люминесценции (396 и 280 нм) в кварцевом стекле. - Физ. и хим. стекла, 1979, т.5, №3, с.346-353.

44. Лушик Ч.Б., Витол И.К., Зланго М.А. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах. - Успехи физ. наук, 1977, т.122, №2, с.223-251.

45. Трухин А.Н., Плаудис А.Э. Исследование собственной люминесценции SiO_2 . - Физ. твердого тела, 1979, т.21, №4, с.1109-1113.

46. Лушик Ч., Васильченко Е., Колк Ю., Лушик А., Лушик Н., Таиров М. Низкотемпературный распад электронных возбуждений с рождением пар Френкеля в щелочно-галлоидных кристаллах. - В кн. Тез. докл. У Всесоюз. совещания по радиационной физ. и хим. ионных кристаллов. Рига, 1983, с.98-100.

47. Силинь А.Р., Скуя Л.Н., Лапенас А.А. Влияние нейтронного облучения на люминесценцию стеклообразного кремнезема. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем, 5. Рига, 1977, с.93-105.

48. Скуя Л.Н., Силинь А.Р. Модель и механизмы генерации немостиковых атомов кислорода в стеклообразном кремнеземе. - В кн.: Тез. докл. У Всесоюз. симпозиума по оптическим и спектральным свойствам стекол. Рига, 1982, с.110.

49. Silin A.R., Skuja L.N. Spectroscopic Properties and Mutual Conversion Reaction of Quasimolecular Hydroxyl and Non-Bridging Oxygen Defects in Vitreous Silica. - J.Mol.Struct., 1980, vol.61, p.145-148.

50. Боганов А.Г., Скуя Л.Н. Радиационно-стимулированная диффузия протонов и ионов щелочных металлов в стеклообразной двуокиси кремния. - В кн.: Тез. докл. У Всесоюз. симпозиума по оптическим и спектральным свойствам стекол. Рига, 1982, с.11.

51. Скуя Л.Р., Силинь А.Р. Генерация дефектов в кварцевом стекле под ВУФ-облучением. - В кн.: Тез. докл. VI Всесоюзной конференции по физ. ВУФ-излучения и взаимодействию излучения с веществом. М., 1982, с.160.

Статья поступила 14 мая 1984 года.

ТЕРМОАКТИВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ Вещества, СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПЕРЕСТРОЙКАМИ СТРУКТУРЫ

И. А. Тале

НИИ физики твердого тела АГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

Перестройки структуры твердого тела вследствие изменения положений определенных атомов или ионов, их групп, радикалов являются причиной разнообразных физических явлений. Это не только такие характерные процессы как самодиффузия и ионная проводимость, внедрение в твердое тело примеси, размягчение стекол и связанное с этим вязкое течение, плавление кристаллов, но и обусловленные электронной подсистемой явления. При внедрении примесей, а также при образовании вакансий и междоузельных атомов в кристаллах, оборванных связей в стеклах, например, изменяется спектр разрешенных электронных состояний, вследствие чего происходит окрашивание материала, появляется электронная электропроводность. Релаксационные процессы в твердом теле также могут иметь сложную ионно-электронную (атомно-электронную) природу - релаксация электронной подсистемы кристалла [1] или стекла [2] может стимулироваться перестройками в ионной (атомной) подсистеме.

Приходится встречаться с ситуацией, когда применение метода частиц [3] для описания процесса на микроуровне усложняется, так как не выполняется предположение о взаимной независимости кинетически частиц. Требуется, в частности, учитывать взаимодействие отличающихся по характеристикам кинетических частиц (напр., электронов и ионов) или взаимодействие частиц одного сорта (ионов в различных позициях). А такой подход выходит за рамки метода частиц (см [3]).

В настоящей работе предложен подход для статистического описания физических явлений, происходящих в веществе в конденсированном состоянии, именуемый нами моделью флуктуационных перестроек структуры. Анализируется применение этой модели при качественном и количественном рассмотрении:

- 1) размягчения и вязкого течения стеклообразующих систем;
- 2) плавления кристаллов;
- 3) температурной зависимости процессов переноса, обусловленных переходами кинетических частиц над активационным барьером в области температур перестроек структуры и фазовых переходов;
- 4) кинетики термоактивационных релаксационных процессов в области температур перестроек структуры и фазовых переходов.

Модель флуктуационных перестроек структуры

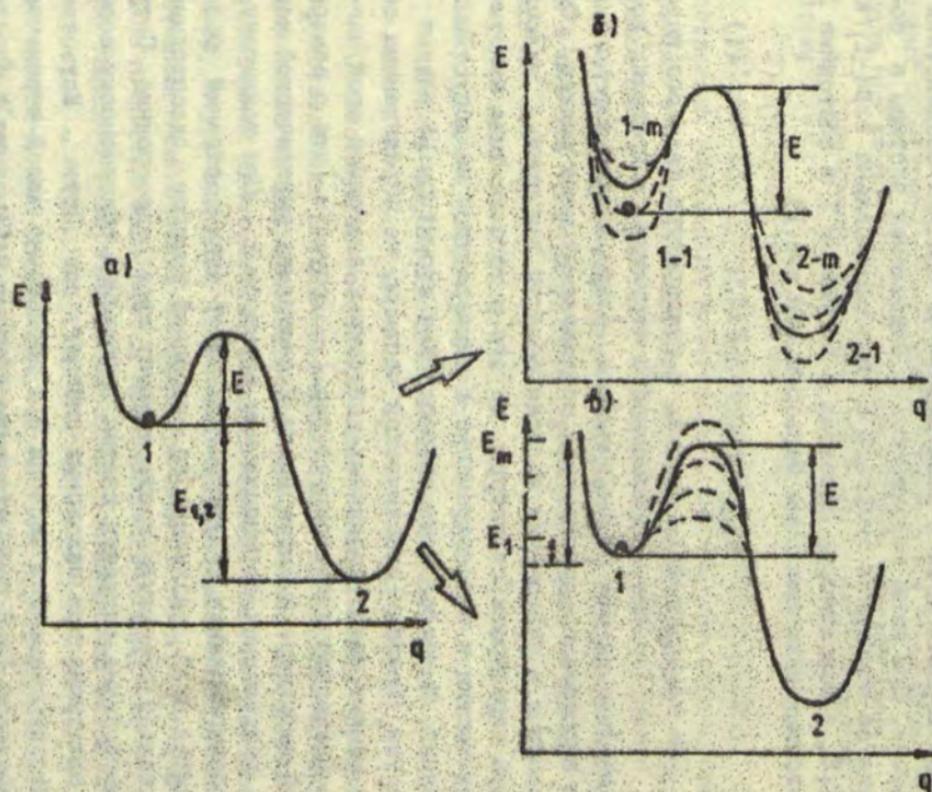
Статистическое описание электронных и ионных процессов в представлениях метода частиц основано на предположении, что явление на микроуровне может быть описано поведением определенных кинетических частиц, выделяемых на фоне остальной структуры вещества K , которая обуславливает допустимые состояния кинетических частиц. При низких температурах с высокой точностью выполняется предположение о том, что структура твердого тела в пределах времени наблюдения остается

* Условие неизменности структуры должно выполняться на протяжении времени, за которое осуществляется элементарный акт (бракция, переход) на микроуровне. Поэтому временной масштаб постоянства конкретной структуры определяется механизмом рассматриваемого процесса. Это делает возможным во многих случаях распространить понятие о постоянстве структуры на все конденсированные состояния, включая жидкое, особенно в области температур плавления и стеклования.

неизменной. Задача описания процесса тогда сведется к рассмотрению вероятности ансамбля кинетических частиц нахождения в различных допустимых состояниях и отысканию изменения этих вероятностей в зависимости от внешних воздействий и времени. При этом вероятность w нахождения частицы в состоянии со свободной энергией E пропорциональна $\exp(-E_i/kT)$, $i = 1, 2$, а вероятности перехода с состояния 1 в состояние 2, разделенных потенциальным барьером (см. рис. 1)

$$w_{1,2} \sim \exp(-E/kT), \quad (1)$$

При температурах, близких к температуре фазового перехода, предположение о неизменности структуры в пределах времени наблюдения уже не выполняется. Альтернативным путем описания процесса представляется предлагаемый ниже подход. Он заключается в сохранении во всей области температур, включая область перестроек структуры, од и того же типа кинетических частиц и в несохранении с температурой ее допустимых состояний. Иными словами, перестройки структуры не влияют на состав (природу) кинетической частицы, но определенным образом меняют число различных допустимых состояний этой частицы. Сказанное иллюстрирует рис. 1. Допустим, что в замороженной структуре имеется всего 2 состояния кинетической частицы, разделенных потенциальным барьером E . При температурах размораживания структуры каждое из этих состояний распадается на m различные по свободной энергии подсостояния, т.е. каждой структуре соответствует свое подсостояние. Ситуация аналогична ситуации снятия вырождения разрешенному состоянию электрона при наложении внешнего воздействия. Естественно, что кинетическая частица при достаточно малой вероятности перехода в $1 \rightarrow 2$ на протяжении времени наблюдения с определенной вероятностью побывает во всех подсостояниях состояния 1. Таким образом переход $1 \rightarrow 2$, который в замороженной структуре однозначен и характеризуется свободной энергией активации, равной высоте барьера E , в области перестроек структуры может осуществляться из любого подсостояния от $1-1$ до $1-m$ (см. рис. 1, а). Совершенно аналогична вышерассмот-



Р и с. 1. Схематическое изображение свободной энергии кинетической частицы как функции q :
 а - в веществе с замороженной структурой, б и в - в веществе с флуктуационной перестройкой
 структуры. 1, 2 - равновесные состояния, E - активационный барьер перехода $1 \rightarrow 2$.

ренной является ситуация, показанная на рис.1,б. Можно также полагать, что перестройки структуры возмущают высоту активационного барьера, т.е. вместо однозначного перехода $I \rightarrow 2$ появляются m путей перехода, каждый со своим активационным барьером. (В общем случае перестройки структуры возмущают как основное состояние кинетической частицы, так и высоту барьера.)

Очевидно, что расщепление основного уровня при наличии перестроек структуры приводит и к изменению распределения ансамбля кинетических частиц по состояниям I и 2 при наличии термического равновесия, и к изменению потоков частиц $I \rightarrow 2$ ($2 \rightarrow I$) в случае квазиравновесных и релаксационных процессов.

Количественно свободная энергия активации рассматриваемого явления определяется статистическим средним по допустимым состояниям E_j . В случае процессов, определяемых концентрацией кинетических частиц в одном из двух состояний (см.рис.1), скажем, в состоянии I , статистическое среднее имеет вид (равновесие устанавливается прежде всего по всем подсостояниям каждого из состояний $I, 2$):

$$w_1 \sim n_1 = N \left[\exp \left(\frac{\bar{E}_1 - \bar{E}_2}{kT} \right) + 1 \right]^{-1}, \quad (2)$$

а в случае процессов, пропорциональных потоку $I \rightarrow 2$ (подсостояния отличаются высотой барьера):

$$w_{1,2} \sim \exp \left(- \frac{\bar{E}}{kT} \right), \quad (3)$$

где среднее значение энергии по m допустимым состояниям определяется вероятностью реализации каждого из этих состояний:

$$\bar{E}_i = \frac{\sum_j^m \omega_j E_{ij}}{\sum_j^m \omega_j}, \quad \bar{E} = \frac{\sum_j^m \omega_j E_j}{\sum_j^m \omega_j}, \quad (4)$$

где ω_{ij} - вероятность в единицу времени кинетической частице находиться в подсостоянии с энергией E_{ij} . Очевидно ω_{ij} и ω_j являются функциями температуры.

Выражения (2)-(4), с одной стороны, справедливы лишь при условии, если каждое из m допустимых состояний существует достаточно большое время - такое, в течение которого успевает устанавливаться равновесное распределение по колебательным состояниям. Условие $\omega_{ij}^{-1} \gg 10^{-13}$ с принципиально отличает перестройку структуры от моментальной колебательной конфигурации системы атомов и является обязательным для предлагаемого подхода. С другой стороны, появление перестроек структуры носит флуктуационный характер, во всяком случае в области температур, где перестройки структуры еще маловероятны, их время жизни мало по сравнению со временем жизни наиболее вероятного состояния (структуры).

Вязкое течение, плавление и другие рассматриваемые явления определяются температурной зависимостью вероятности перехода кинетических частиц из одного состояния в другое над потенциальным барьером. Поэтому в дальнейшем более подробно остановимся на модели, описываемой выражениями (3) и (4).

Разберем один из простейших случаев. Предположим, что имеется всего один вариант перестройки структуры, т.е. кинетическая частица может находиться только в двух подсостояниях или, что то же самое, переход кинетических частиц из состояния 1 в состояние 2 может осуществиться лишь двумя путями с двумя свободными энергиями активации - невозмущенной E_2 и возмущенной E_1 . Тогда средняя энергия активации переходов $1 \rightarrow 2$ согласно (4) равна

$$\bar{E} = \frac{E_2 \omega_2 + E_1 \omega_1}{\omega_2 + \omega_1}, \quad (5)$$

т.е. для $j = 1$ $E_j = E_2$; $\omega_j = \omega_2$; а для $j = 2$ $E_j = E_1$; $\omega_j = \omega_1$. Предположим, что перестройка структуры, приводящая к изменению свободной энергии активации перескока, представляет собой флуктуацию расположения группы атомов и требует некоторой энергии активации Q . Например, в результате изменения конфигурации атомов может появиться дырка. Вероятность по-

перестройки структуры при наличии активационного барьера зависит от температуры:

$$\omega_1 = \omega_{10} \exp(-Q/kT). \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5), получаем:

$$E = (E_s - E_1) \frac{1}{1 + \omega_0 \exp(-Q/kT)} + E_1, \quad (7)$$

где $\omega_0 = \omega_{10} / \omega_s$.

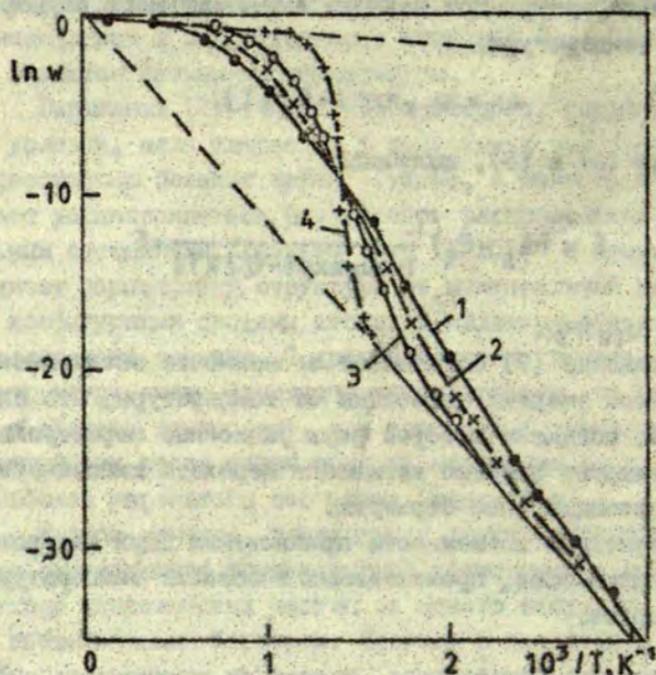
Выражение (7) показывает зависимость экспериментально определяемой энергии активации от температуры, что следует из модели, согласно которой флуктуационные перестройки структуры модулируют энергию активации перехода кинетических частиц над потенциальным барьером.

Рассмотрим возможности приближения двух подуровней в описании процессов, происходящих в области температур фазовых переходов.

Процессы, возмущенные флуктуационной перестройкой структуры

Широкое распространение могут иметь явления и процессы, которые лишь косвенно связаны с перестройкой структуры. К таковым относятся все электронные активационные процессы, к таковым могут принадлежать также миграция отдельных атомов и ионов, переключение отдельных связей в ковалентных веществах.

Рассмотрим температурную зависимость вероятности перескока кинетических частиц над потенциальным барьером при наличии перестроек структуры. Предположим, что энергия активации перестройки структуры Q постоянна и не связана с энергиями активации перескока кинетических частиц E_s и E_1 . На рис. 2 в аррениусовских координатах представлена теоретическая



Р и с. 2. Температурная зависимость вероятности перескока кинетических частиц над активационным барьером, рассчитанная согласно выражениям (3) и (7).

$E_s = 1,0$ эВ, $E_l = 0,1$ эВ. $Q = 0,2$ эВ (кривая 1), $0,3$ эВ (кривая 2), $0,5$ эВ (кривая 3), $1,2$ эВ (кривая 4).

Зависимость вероятности перескока кинетических частиц, рассчитанная согласно выражениям (3) и (7) в предположении, что $E_s > E_l$, т.е. при условии, когда флуктуационная перестройка структуры уменьшает высоту барьера. При низких температурах, когда перестроек нет, зависимость $\ln w(1/T)$ представлена прямой с наклоном, равным E_s , а при высоких, когда перестройки структуры доминируют, — прямой с наклоном, равным E_l . В области температур, когда вероятности перескоков в невозмущенной и возмущенной структуре сравнимы, наблюдается бо-

лее резкое увеличение вероятности перескоков. Переходная область температур тем уже, чем выше энергия активации флуктуационной перестройки структуры. Температура переходной области определяется как величиной Q , так и отношением ω_{10}/ω_2 . Если отношение ω_{10}/ω_2 больше или же энергия активации Q мала, переходная область смещена к низким температурам.

Характерно, что прямые, соответствующие температурным зависимостям $w(T)$ в низко- и высокотемпературной областях, пересекаются при $T^{-1} = 0$ и $w = 1$. Это непосредственно следует из основной идеи модели: при всех температурах кинетическая частица остается неизменно...

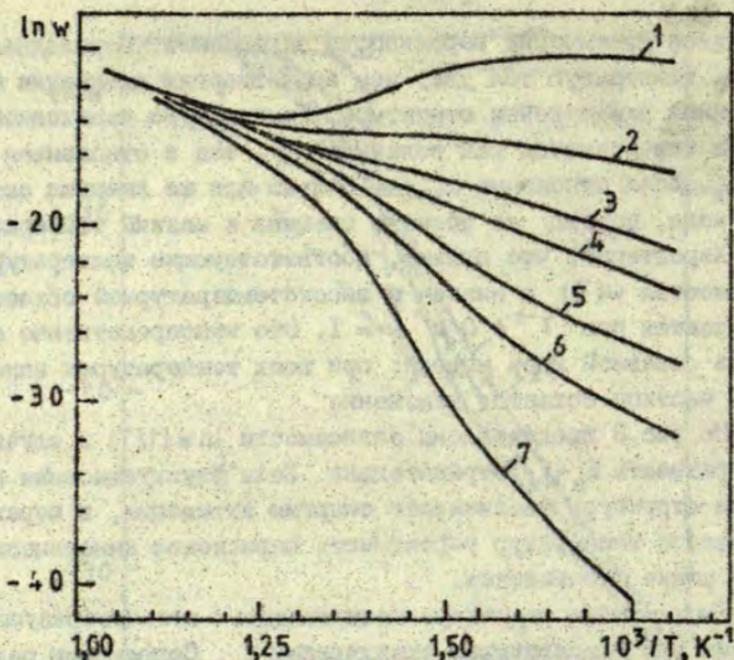
На рис.3 представлены зависимости $\ln w(1/T)$ в случае, когда разность $E_2 - E_1$ отрицательна. Если флуктуационная перестройка структуры увеличивает энергию активации, в переходной области температур вероятность перескоков кинетических частиц резко уменьшается.

Перестройки структуры можно ожидать в стеклообразующих системах при температурах стеклования T_g . Сопоставим полученные нами теоретические зависимости с экспериментальными данными о температурной зависимости таких свойств, как вязкость и постоянная времени механической релаксации.

Известно, что зависимость вязкости расплавов неорганических стекол и полимеров от температуры в области $T_g; T_g + 100^\circ$ хорошо описывается эмпирическим уравнением Вильямса - Ландел-Ферри [4]:

$$\eta^{-1} = \eta_g^{-1} \exp \left(-C_1 \frac{T - T_g}{T + T_g + C_2} \right), \quad (8)$$

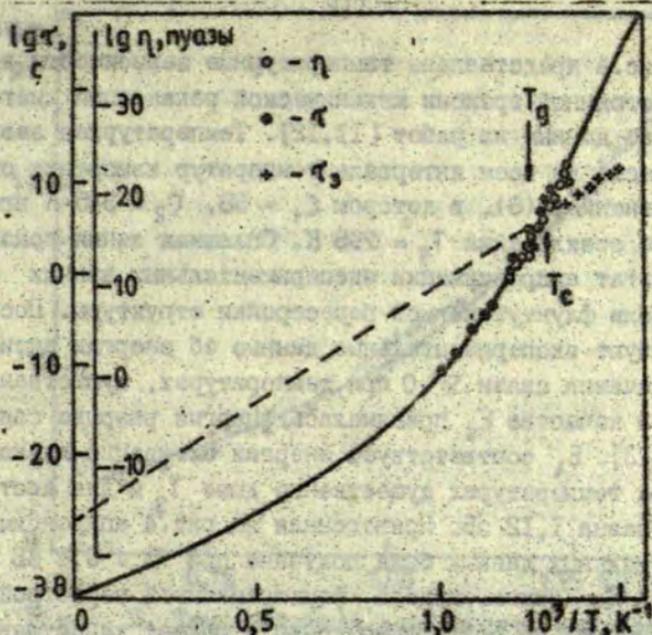
где η, η_g - вязкость соответственно при температурах T, T_g , $C_1 \approx 39$ - практически универсальная константа, C_2 - константа, зависящая от природы вещества. Легко видеть, что $\eta(T)$ не описывается аррениусовской зависимостью с постоянной энергией активации. Существующие в настоящее время расхождения подхода к статистическому описанию вязкости сводятся к двум



Р и с. 3. Температурная зависимость вероятности перескока кинетических частиц над активационным барьером, рассчитанная согласно выражениям (3) и (7).

$E_a = 1,0$ эВ, $Q = 1,0$ эВ, $\omega_0 = 1,56 \cdot 10^7$, $E_1 = 0,5$ эВ (кривая 1), $0,8$ эВ (кривая 2), $0,95$ эВ (кривая 3), $1,0$ эВ (кривая 4), $1,3$ эВ (кривая 5), $1,5$ эВ (кривая 6), $2,0$ эВ (кривая 7).

моделям - активационной теории и теории свободного объема (см. [5-10]). Как из активационной теории, так из теории свободного объема в соответствии с экспериментом следует, что эффективная энергия активации зависит от температуры. Обе теории имеют убедительные обоснования, но они не доце- нивают некоторые, как нам представляется, существенные осо- бенности микромеханизма. По теории свободного объема пред- полагается, что достаточно большие пустоты - "дырки" как предпосылка перескока атома в новое положение образуются объединением большого числа микропустот. Этот процесс не



Р и с. 4. Температурная зависимость вязкости (\circ), постоянной времени механической релаксации (\bullet) листового стекла.

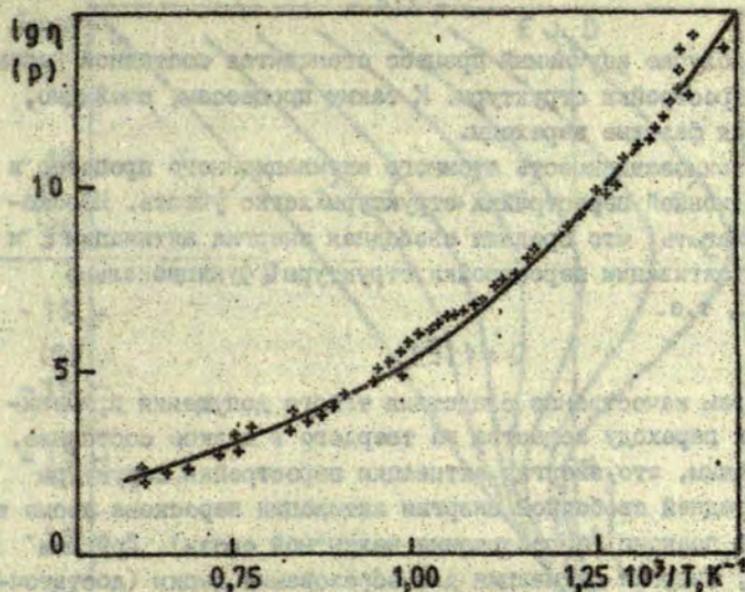
Сплошная кривая - расчет согласно выражениям (3') и (7). (\bullet) - постоянная времени механической релаксации замороженной при T_c структуры листового стекла.

требует энергии активации и определяется исключительно энтропией [10]. Теория не учитывает факта существования барьера для перескока атома, и даже при наличии "дырки". Активационная теория, в свою очередь, не недооценивает факт существования малых микрогрупп и не учитывает возможности их ассоциации с образованием "дырок". Предлагаемая нами модель флуктуационных перестроек структуры поименительно к атомно-атомным процессам представляет один из путей учета влияния флуктуационного свободного объема на активационное переключение связи.

На рис.4 представлены температурные зависимости вязкости и постоянной времени механической релаксации листового стекла по данным из работ [11,12]. Температурная зависимость вязкости во всем интервале температур измерения описывается уравнением (8), в котором $C_1 = 38$, $C_2 = 345$ К при температуре стеклования $T_g = 798$ К. Сплошная линия показывает результат аппроксимации экспериментальных данных согласно модели флуктуационной перестройки структуры. Поскольку отсутствуют экспериментальные данные об энергии активации переключения связи Si-O при температурах, существенно ниже T_g , в качестве E_s принималась энергия разрыва связи $\approx 5,5$ эВ [13]. E_1 соответствует энергии активации вязкого течения при температурах существенно выше T_g и для листового стекла равна 1,12 эВ. Приведенная на рис.4 аппроксимация экспериментальных данных была получена при $Q = 0,8$ эВ и $\omega_0 = 5 \cdot 10^7$. Как видно, модель флуктуационной перестройки структуры не только достаточно точно отражает качественные особенности температурной зависимости вязкости, но в области температур стеклования количественно согласуется с экспериментальными данными. При этом для аппроксимации использовались экспериментальные данные, полученные при температурах, существенно превышающих температуру стеклования.

Рис.5 показывает аналогичную аппроксимацию температурной зависимости вязкости для натриевосиликатного стекла $Na_2O \cdot 2SiO_2$ по результатам, приведенным в [7]. В данном случае подбирались все параметры - E_s , E_1 , Q и ω_0 . Они соответственно оказались равными $E_s = 1,1$ эВ, $E_1 = 0,7$ эВ, $Q = 0,9$ эВ, $\omega_0 = 5,3 \cdot 10^5$. Полученные значения энергии активации находятся в разумных пределах энергии разрыва связей и перестройки атомов.

Можно ожидать, что электронные термоактивационные процессы в области температур флуктуационных перестроек структуры и, в частности, температур стеклования имеют закономерности, аналогичные вышерассмотренным. Энергии разрешенных электронных состояний определяются атомной структурой и при конформации этой структуры, естественно, могут изменяться. Необходимо учитывать, что положение энергетического уровня



Р и с. 5. Температурная зависимость вязкости натриево-силикатного стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$.

(+) - экспериментальные результаты, сплошная линия - теоретически рассчитанная кривая.

для электрона практически не влияет на энергетику атомной подсистемы. Поэтому перестройки структуры и электронные процессы взаимно разделены, т.е. кинетика электронных термоактивационных процессов определяется независимыми от них перестройками структуры вещества с изменением температуры.

Сам-стабилизация ф. флукуационной перестройки структуры

Весьма распро. граненной представляется ситуация, когда процесс в атомной подсистеме и флукуационная перестройка структуры уже не являются взаимно независимыми. В пре-

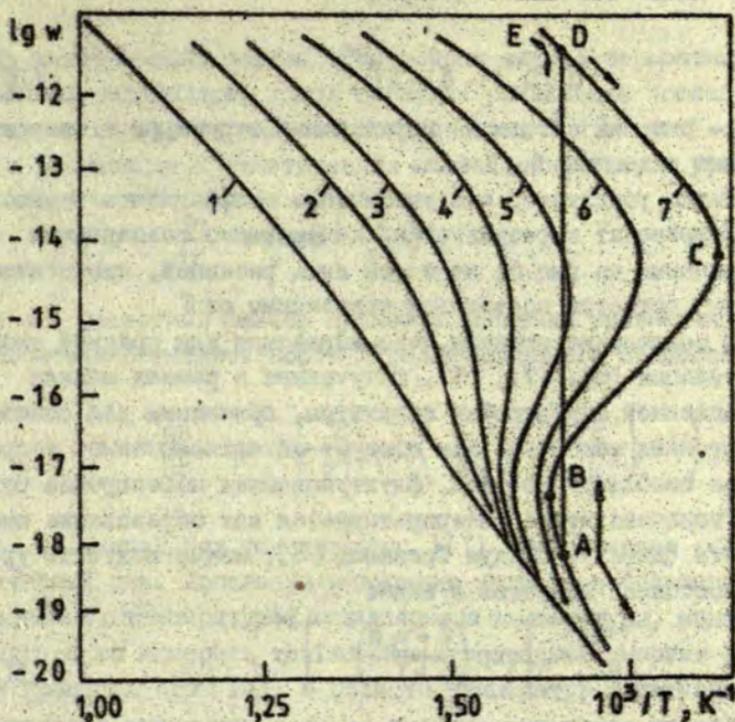
дельном случае изучаемый процесс становится составной частью самой перестройки структуры. К таким процессам, очевидно, относятся фазовые переходы.

Взаимозависимость атомного активационного процесса и флуктуационной перестройки структуры легко учесть. Необходимо полагать, что средняя свободная энергия активации \bar{E} и энергия активации перестройки структуры Q функционально связаны, т.е.

$$Q = f(\bar{E}). \quad (9)$$

Рассмотрим качественно следствия такого допущения применительно к переходу вещества из твердого в жидкое состояние. Предположим, что энергия активации перестройки структуры равна средней свободной энергии активации перескока атома в соседнюю позицию (переключения валентной связи). Другими словами, энергия активации для образования дырки (достаточно большого свободного объема) равна средней энергии активации перескока частицы в соседнее положение.

На рис.6 показаны теоретически рассчитанные температурные зависимости вероятности перескока кинетической частицы при различных разностях конечных энергий активации $(E_s - E_1)/E_s$ в предположении, что $Q = \bar{E}$. Начиная с определенной разности энергии $(E_s - E_1)/E_s$, температурная зависимость вероятности перескока претерпевает качественные изменения по сравнению с ранее рассмотренным случаем, когда флуктуационная перестройка структуры и рассматриваемый процесс независимы, т.е. Q является постоянной. С увеличением $(E_s - E_1)/E_s$ вероятность перескока круто возрастает во все более узком интервале температур, а затем переходит в многосвязную зависимость. Это означает, что структура вещества в некоторой области вероятностей перескока связей оказывается неустойчивой. Имеется определенная изотерма $T_{п1}$ AD (см.рис.6), вдоль которой вещество переходит из состояния, характеризующегося энергией активации E_s в состояние с энергией активации E_1 . Эта изотерма изображает двухфазное состояние вещества. Чем ближе состояние к верхней ветви DE, тем относительно больше в веществе жидкости. Ветвь DC соответствует метастабильному



Р и с. 6. Температурная зависимость вероятности перескока кинетических частиц над активационным барьером, рассчитанная согласно выражениям (3) и (7) при условии $Q = E$.

$E_2 = 1,0$ эВ, $w_0 = 10^7$, $(E_2 - E_1) / E_2 = 0,05$ эВ (кривая 1), 0,15 эВ (кривая 2), 0,2 эВ (кривая 3), 0,25 эВ (кривая 4), 0,3 эВ (кривая 5), 0,35 эВ (кривая 6), 0,4 эВ (кривая 7). AD - предполагаемая изотерма фазового перехода.

состоянию переохлажденной жидкости, ветвь АВ - перегретому нерасплавленному твердому телу. Ветвь ВС соответствует абсолютно неустойчивым состояниям вещества. Чем больше разность $(E_2 - E_1) / E_2$, тем больше отношение w_1 / w_2 при температуре плавления.

Наконец, вполне мыслим механизм размягчения или плавления, при котором средняя энергия активации процесса лишь частично влияет на энергию активации перестройки структуры Q. В линейном приближении

$$Q = Q_s(1 - \delta) + \delta \bar{E}, \quad (10)$$

г. Q_s — энергия активации перестройки структуры в твердом состоянии вещества. $0 \leq \delta \leq 1$.

Легко убедиться, что увеличение коэффициента взаимосвязи δ приводит к результатам, качественно совпадающим с изображенными на рис. 6, но с той лишь разницей, что отношение w_1/w_s остается постоянной независимо от δ .

В заключение отметим, что выражения для средней энергии активации (6), (7), (9), полученные в рамках модели флуктуационной перестройки структуры, применимы для описания состояния вещества. Как следует из активационной теории и теории свободно-го объема, флуктуационная перестройка структуры в конечном итоге интерпретируется как образование микропустоты (дырки). Следуя Френкелю [5], можно получить уравнение состояния вещества в виде:

$$V - V_0 = Nv_h \left[\exp \left(\frac{\bar{E} + v_h p}{kT} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad (11)$$

где N — концентрация атомов, V, V_0 — соответственно полный и занятый объемы, v_h — объем "дырки", p — давление. Очевидно, что скачок \bar{E} при $T = T_{пл}$ непосредственно проявляется в виде скачка объема.

Термоактивационные релаксационные электронные процессы

Каковы особенности релаксационных электронных процессов при наличии флуктуационных перестроек структуры? Термо-стимулированный релаксационный процесс возникает, если внешним воздействием (светом, ионизирующим излучением) в веществе возбуждается электронная подсистема и часть электронов переходит из допустимых состояний 2 в состояния 1 (см. рис. 1). Следовательно, структура вещества обеспечивает наличие таких состояний. Электроны в состоянии 1 в дальнейшем играют

роль кинетических частиц. Рассмотрим случай термостимулированной релаксации, когда кинетика релаксации исследуется в режиме линейного нагрева со скоростью $\dot{T} = \beta = \text{const}$. Кинетика релаксации n кинетических частиц описывается уравнением:

$$-\frac{dn}{dt} = ns \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (12)$$

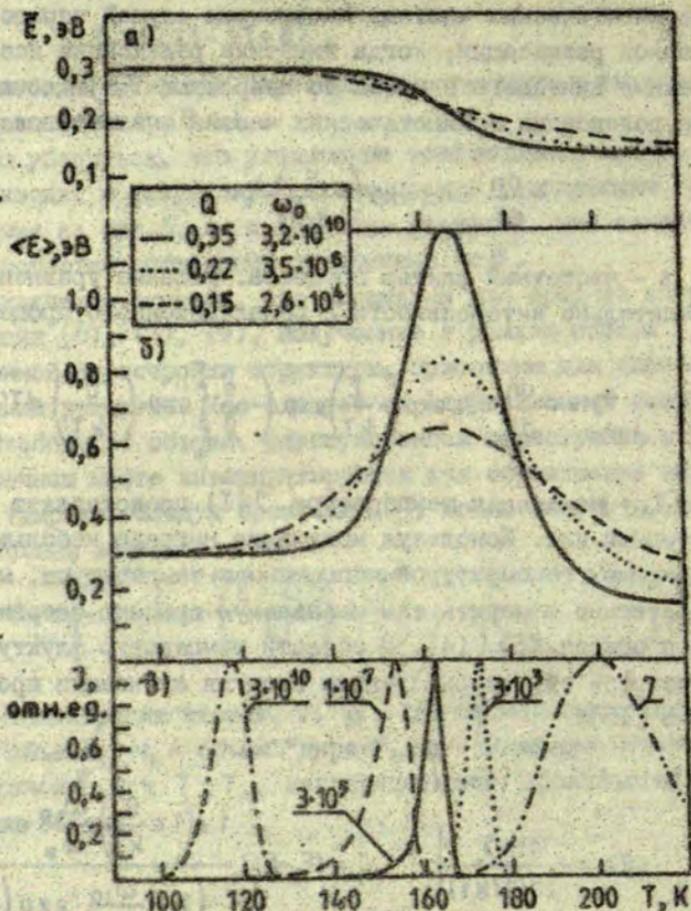
где s - частотный фактор процесса. Решение уравнения (12) относительно интенсивности J релаксационного процесса равно

$$J = -\frac{dn}{dt} = J_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right), \quad (13)$$

где T_0 - начальная температура. $J(T)$ представляет собой характерный пик. Используя модуляцию нагрева небольшими по сравнению с температурой осцилляциями температуры, можно непосредственно измерить так называемую среднюю энергию активации процесса $\langle E \rangle$ [14]. В области температур флуктуационных перестроек структуры средняя энергия активации процесса равна [15]:

$$\langle E \rangle = -\left. \frac{d \ln J}{d(1/kT)} \right|_{h=\text{const}} = (E_s - E_j) \frac{1 + \left(1 + \frac{Q}{kT}\right) \frac{\omega_{10}}{\omega_s} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)}{\left(1 + \frac{\omega_{10}}{\omega_s} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)\right)^2} + E_j, \quad (14)$$

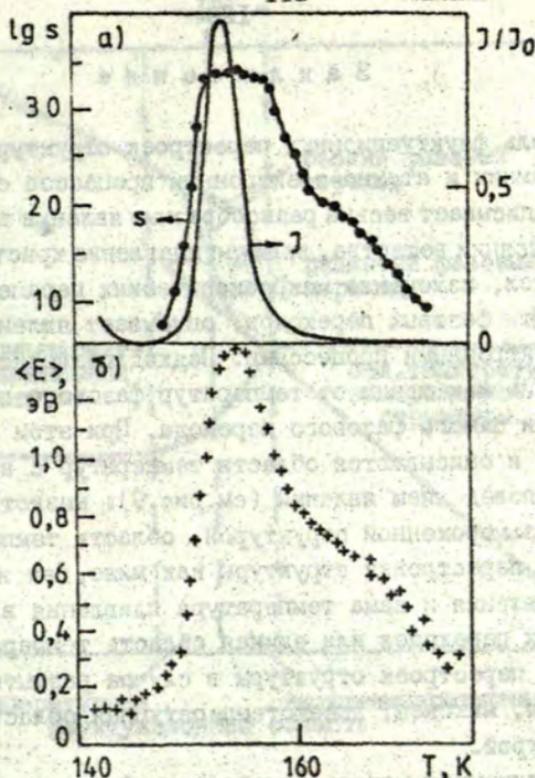
Результаты теоретического расчета $J(T)$ и $\langle E \rangle(T)$ при различных температурах, включая область температур флуктуационных перестроек структуры, показаны на рис. 7. Уменьшение энергии активации процесса с повышением температуры дополнительно стимулирует релаксационный процесс, что приводит к двум явлениям: а) пик $J(T)$ сужается; б) $\langle E \rangle(T)$ проходит через максимум. При этом измеряемые средние энергии активации $\langle E \rangle$ являются формальными, так как они превышают фактические E . Очевидно, понижение энергии активации является одной из причин так называемого компенсационного эффекта, который заключается



Р и с. 7. Влияние параметров Q , ω_0 , s на вид E , $\langle E \rangle$ и J как функций температуры стимуляции, рассчитанных согласно выражениям (7), (13) и (14).

а - $E(T)$; б - $\langle E \rangle(T)$; в - $J(T)$. $s = 0,3$ эВ. $E_1 = 0,1$ эВ.

в наблюдении anomalно высоких энергий активации процесса, превышающих энергии разрыва межатомных связей, и anomalно высоких частотных факторов, на многие порядков превышающих предельную частоту колебаний атомов в твердом теле.



Р и с. 8. Зависимость интенсивности термостимулированной люминесценции J (а) и частотного фактора s , а также средней энергии активации $\langle E \rangle$ (б) от температуры стимуляции силиконового каучука, возбужденного рентгеновскими лучами при 80 К.

На рис. 8 даны результаты измерения кинетики термостимулированной люминесценции силиконового каучука, возбужденного при 80 К рентгеновскими лучами. Резкий пик термостимулированной люминесценции при 150 К соответствует температуре перехода силиконового каучука из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Средняя энергия активации, определенная по наклону $d(\ln J)/d(1/kT)$, имеет резкий максимум, составляющий 1,4 эВ, а частотный фактор достигает величины 10^{35} с^{-1} . Результаты эксперимента полностью согласуются с зависимостями $J(T)$ и $\langle E \rangle(T)$, следующими из модели флуктуационной перестройки структуры.

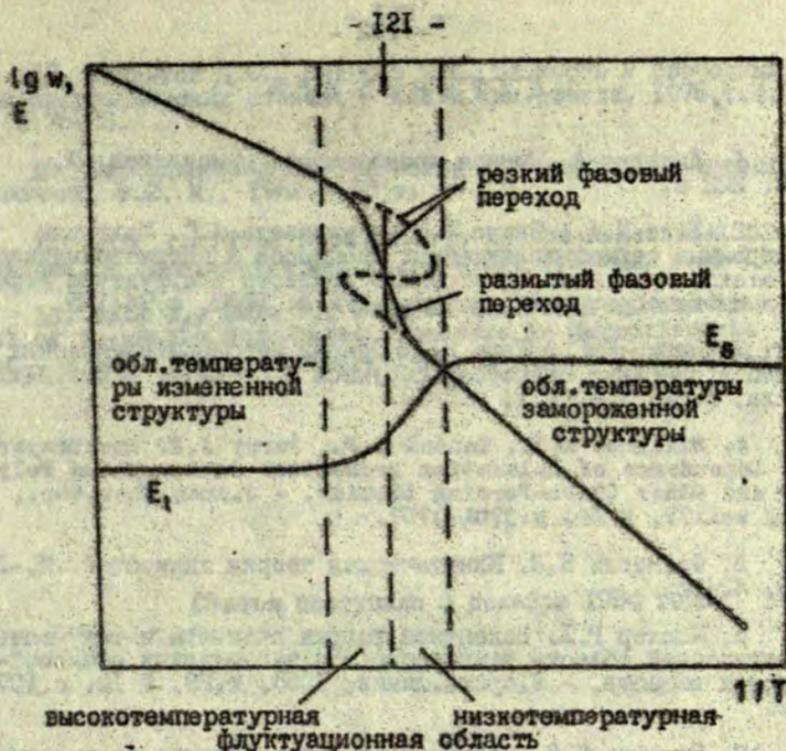
З а к л ю ч е н и е

Модель флуктуационных перестроек структуры в случае атомно-атомных и атомно-электронных процессов с единой точки зрения описывает весьма разнообразные явления в конденсированном состоянии вещества, включая плавление кристаллов и размягчение стекол, изменение макроскопических параметров вещества в области фазовых переходов, описывает явления, обусловленные электронными процессами. Подход позволяет едино описать явления как вдали от температур фазового перехода, так и в области самого фазового перехода. При этом отчетливо выделяются и описываются области температур с качественно различным поведением явлений (см. рис. 9): низкотемпературная область с замороженной структурой, области температур флуктуационной перестройки структуры как ниже, так и выше температуры плавления и сама температура плавления в случае резких фазовых переходов или единая область температур флуктуационных перестроек структуры в случае размытых фазовых переходов и, наконец, высокотемпературная область с измененной структурой.

Приближенная модель одного вида флуктуационных перестроек структуры передает не только качественные особенности процесса, но дает удовлетворительное количественное описание термоактивационных процессов в области температур фазовых переходов.

Согласно модели флуктуационных перестроек структуры при атомно-атомных процессах причиной появления резких фазовых переходов и, в частности, плавления вещества становится самостабилизация флуктуации, заключающаяся в том, что перестройка структуры сводится к уменьшению барьера γ для перескока атома в соседнее равновесное положение или для переклочения валентной связи, а сама флуктуационная перестройка структуры содержит перескоки атомов в новые равновесные положения с пониженной энергией активации.

Наиболее вероятными механизмами флуктуационной перестройки структуры являются следующие:



Р и с. 9. Схематическое изображение изменения энергии активации и вероятности надбарьерного процесса как функции температуры при наличии фазового перехода.

- 1) миграция структурных дефектов (включая вакансии и междоузельные атомы) и миграция примесей;
- 2) перескоки атомов между различными минимумами потенциальной энергии в пределах элементарной ячейки (центрально-симметричное и нецентрально-расположение атома);
- 3) перескоки между различными ориентациями дефекта в структурах с низкой симметрией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. М., 1962. 222 с.
2. Тале И.А., Закис Ю.Р., Гурджиела А.С. Механизм электронных термоактивационных процессов в натриевосиликатном стекле. - В кн.: Электронные процессы и структура дефектов в стеклообразующих системах. Рига, 1982, с.94-115.
3. Закис Ю.Р., Тале И.А. Основы метода кинетических частиц в описании процессов переноса в стеклах. - Физ.и хим. стекла, 1982, т.8, № 1, с.3-10.
4. Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids. - J.Amer.Chem.Soc., 1955, vol.77, № 14, p.3701-3707.
5. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.-Л., 1945. 424 с.
6. Мюллер Р.Д. Валентная теория вязкости и текучесть в критической области температур для тугоплавких стеклообразующих веществ. - Ж.прикл.химии, 1955, т.28, № 10, с.1077-1087.
7. 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.
8. Филипович В.М. Вакансионно-диффузионная теория вязкости стекол и применение к кварцевому стеклу. - Физ.и хим. стекла, 1975, т.1, № 3, с.256-264.
9. Batschinski A.T. Über die innere Reibung der Flüssigkeiten. - Z.Phys.Chem., 1913, Bd.84, № 6, S.643-706.
10. Cohen M.H., Turnbull O. Molecular Transport in Liquides and Glasses. - J.Chem.Phys., 1959, vol.31, № 5, p.1164-1168.
11. Барташев Г.И., Щеглова Н.Н., Сандитов Д.С. О механизмах релаксации напряжения в силикатных стеклах при высоких температурах. - Физ.и хим.стекла, 1980, т.6, № 2, с.195-202.

12. Саидитов Д.С., Цыдыпов Ш.П. Вязкость и свободный объем неорганических стекол. - Физ.и хим.стекла, 1978, т.4, № 1, с.75-83.

13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник, т.2. М., 1962. 916 с.

14. Tale I.A. Trap Spectroscopy by the Fractional Glow Technique. - Phys.status solidi, a, 1981, vol.66., p.65-75.

15. Tale I., Tale V., Rosa J. The Field Fluctuation Model of Thermally Stimulated Processes in Ferroelectric LiNbO_3 . - Solid State Comm., 1983, vol.48, № 2, p.135-137.

Статья поступила 5 декабря 1984 года.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕКОГО И СТЕКЛООБРАЗНОГО
ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И НЕЙТРАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МОЛЕКУЛ SiO_2 А. Л. Шлягер, Е. А. Котомин, В. Р. Зюкис
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

Фундаментальным свойством пространственной структуры многих силикатов является близкое к тетраэдрическому окружение атома кремния четырьмя атомами кислорода. Эта структура силикатов связывается с представлением о sp^3 -гибридизации в них атома кремния аналогично той же в кристаллическом кремнии. Представление о ней основано на предположении о сильной ковалентности связи Si-O [1]. Анализ экспериментальных и теоретических оценок величин эффективного заряда кислорода в кристаллических модификациях диоксида кремния (заряд Si вдвое больше заряда O) свидетельствует [2], что практически во всех случаях заряд кислорода превышает -1 e. Несмотря на некоторую неопределенность понятия "эффективный заряд атома в кристалле" [2], эти результаты свидетельствуют о значительной доле ионности связи в диоксиде кремния.

Важно отметить, что в природе, за исключением β -кristобалита, все тетраэдры SiO_4 , образующие структуру силикатов, являются более или менее искаженными [3]. В частности, в случае кристаллов, где известны длины связей и углы между ними, этот факт хорошо установлен. Например, в α -кварце длины связей Si-O равны 1,60 Å и 1,62 Å [3]. В случае же неупорядоченного диоксида кремния известна лишь радиальная функция распределения, свидетельствующая о заметной дисперсии расстояний Si-O ($\approx 0,03$ Å) [4]. Существуют структуры, в которых кремний даже шестикоординирован атомами кислорода (стишовит).

Обычно в теоретических расчетах структур SiO_2 рассматривается один или два "совершенных" тетраэдра SiO_4 , заряд которых, как правило, выбирается -4 e, что соответствует чисто ионному характеру химической связи [2]. Электронная структура такого тетраэдра, зависящая от эффективных зарядов ионов,

плохо передает характеристики кристаллического диоксида кремния [2]. Видимо, тетраэдр SiO_4 является только удобным модельным фрагментом для построения идеализированной структуры силикатов. Однако его использование в моделировании реальной структуры стекол и других систем с дисперсией длин связей и углов может приводить к чрезмерной "идеализации" указанных систем. Это хорошо видно, например, из статистического моделирования стеклообразного диоксида кремния [4], где рассматривалась дисперсия длин связей Si-O и появлялись андер-эновские состояния, связанные с удлинёнными связями Si-O. Подобный результат невозможно получить в модели совершенных тетраэдров.

В настоящее время трудно сделать выбор между моделью стеклообразного диоксида кремния как системы жестких тетраэдров с дисперсией только угла Si-O-Si и моделью нежестких тетраэдров, допускающей дисперсию всех длин связей и углов. Вторая модель, очевидно, является более общей. В частности, она позволяет, помимо статических характеристик силикатов, рассматривать и процессы в них. Мысль о разделении моделей статистических и динамических характеристик силикатов была высказана впервые Н.В.Беловым [5]. Им было отмечено, что если тетраэдр SiO_4 является несомненно основой статической единицей всех силикатных построек, "их силикатным кирпичом", то он образуется лишь в результате взаимодействия дискретных, нейтральных, сравнительно легко подвижных молекул SiO_2 .

В терминах представлений, развитых в [6, 7], "основной статической единицей... силикатных построек" является структурная частица, а легко подвижной частицей - кинетическая частица. В связи с различными функциями этих двух типов частиц в структуре твердого тела они выделяются различными способами и поэтому в общем случае не являются идентичными. Так, одним из основных принципов выделения структурных частиц является поиск наиболее симметричных аддитивных составляющих макроструктуры твердого тела. Именно из этих соображений в качестве такой частицы в стеклообразном диоксиде кремния был выбран кремнийкислородный тетраэдр состава $SiO_{4/2}$. Однако из-за содержания "дробных" атомов эта частица не может играть самостоятельной роли единицы, т.е. выступать в качестве кинетической частицы

различных процессах переноса.

Несоответствие состава структурных и кинетических частиц существенно затрудняет разработку простых и наглядных моделей процессов в твердых телах. Поэтому особое значение имеет поиск возможностей сведения обоих типов частиц к единой по составу и общей по структуре частице, играющей одновременно как роль структурной, так и кинетической частицы. В случае диоксида кремния упомянутая выше дисперсия длин связей Si-O может служить отправной точкой для отказа от представления о тетраэдрических структурных частицах в пользу, хотя и менее симметричных, но лучше выполняющих роль кинетических частиц, единиц состава SiO_2 .

Из-за отсутствия надежных однозначных экспериментальных методов определения микроструктуры твердого диоксида кремния особый интерес представляют теоретические исследования особенностей взаимодействия атомов на молекулярном уровне.

Цель настоящей работы заключалась в теоретическом исследовании некоторых характеристик электронной и пространственной структуры кристаллического и стеклообразного диоксида кремния на основе модели взаимодействующих молекул состава SiO_2 . Впервые нами выполнены расчеты электронной и пространственной структуры нескольких взаимодействующих молекул SiO_2 , сопоставляются характеристики таких фрагментов и различных кристаллических модификаций диоксида кремния. Обсуждается возможная роль молекулярного фрагмента SiO_2 в понимании строения дефектов в кристаллическом и стеклообразном диоксиде кремния. В заключение предлагается конкретная модель фрагментов структуры стеклообразного диоксида кремния, ответственных за низкотемпературные аномалии теплоемкости.

Расчеты проведены неэмпирическим методом *ab initio* по программе GAUSSIAN-70 и модифицированным методом INDO, параметры которого обсуждались в нашей работе [8]. Расчет возбужденных состояний выполнен методом электронно-дырочного потенциала [9].

Результаты расчета молекул

Молекула SiO_2 . Как следует из экспериментальных данных [10], свободная молекула SiO_2 линейна (симметрия $D_{\infty h}$) и имеет равновесное расстояние $R_e = 2,93$ ат.ед. Несмотря на большой интерес теоретиков к силикатам, известны только два эмпирических расчета электронной структуры этой молекулы [10,11]. Нами выполнены расчеты ее электронной структуры эмпирическим методом МОЛКАО с использованием двух различных базисных наборов ОСТ-6G и 6-2IG [12] на кремнии и полуэмпирическим методом INDO с параметрами [8].

Результаты наших расчетов, а также работы [10] приведены в табл.1. Видно, что стандартный базисный набор ОСТ-6G, не включающий поляризационных функций, слишком узок для кремния.

Т а б л и ц а 1

Характеристики электронной структуры молекулы SiO_2 , рассчитанные методами ab initio и INDO (энергии - в ат.ед.)

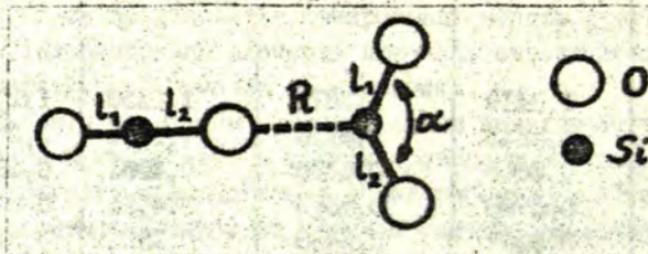
| Характеристики | ab initio | | | INDO |
|---------------------------------|-----------|-------------|----------------------|--------|
| | [10] | GAUSSIAN-70 | | |
| | | базис 6-2IG | ОСТ [*] -6G | |
| Полная энергия | -438,5656 | -438,4712 | -436,8441 | ---- |
| Равновесное расст. (ат.ед.) | 2,81 | 2,95 | 2,92 | 2,95 |
| Заряд атома кислорода (в ед. e) | 0,74 | 0,84 | 0,47 | 0,94 |
| Одноэлектронные энергии | | | | |
| 4 σ_g | 1,3410 | 1,3324 | 1,1900 | 1,2749 |
| 3 σ_u | 1,3145 | 1,3116 | 1,1661 | 1,2636 |
| 5 σ_g | 0,6605 | 0,6475 | 0,4961 | 0,6909 |
| 4 σ_u | 0,5798 | 0,5554 | 0,4020 | 0,6174 |
| 2 π_u | 0,5597 | 0,5438 | 0,3511 | 0,5768 |
| 1 π_g | 0,5178 | 0,4918 | 0,2879 | 0,5462 |

*ОСТ - орбитали слейтеровского типа

Это проявляется, в первую очередь, в сильно завышенных одно-электронных энергиях и неправильном распределении электронной плотности в молекуле. Существенное понижение полной энергии в расчете с расширенными базисами было получено нами без включения d -функций. Небольшое отличие полученной полной энергии от полученной в работах [10, 11] показывает, что включение d -функций, возможно, не является принципиально необходимым в расчете основного электронного состояния.

Энергии нижних разрешенных переходов в молекуле SiO_2 ($D_{\infty h}$) составляют, соответственно, для ${}^1\Sigma_g^- \rightarrow {}^1\Pi_u$ -перехода 9,3 эВ, а для ${}^1\Sigma_g^- \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ -перехода 12,3 эВ. Отметим также, что одноэлектронные энергии, полученные нами и авторами работы [10], полностью попадают в энергетические зоны кристаллов SiO_2 , образуя ту же последовательность состояний, что и последовательность зон в этих кристаллах. Соответствующая распределению электронной плотности гибридизация кремния близка к sp^2 .

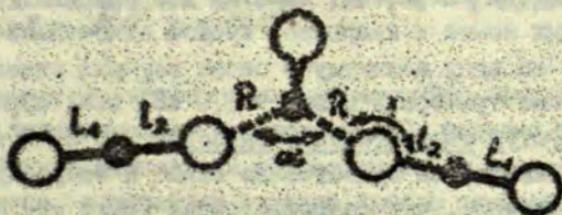
Димер (SiO_2)₂. Расчеты димера (SiO_2)₂ (как и все последующие) проведены методом INDO. Рассматривалась T-образная конформация молекул, наиболее стабильная в случае CO_2 [10] (рис. I). Параметры конформации, полученные в результате минимизации полной энергии системы, приведены в подрисуночной подписи. Энергия связи димера равна 2,7 эВ. Изгиб молекулы SiO_2 вызван сильным взаимодействием Si-O двух молекул. Видно, что обусловленное взаимодействием перераспределение электронной плотности происходит внутри самих молекул, а электронная плотность в пространстве Si-O между молекулами невелика (по-



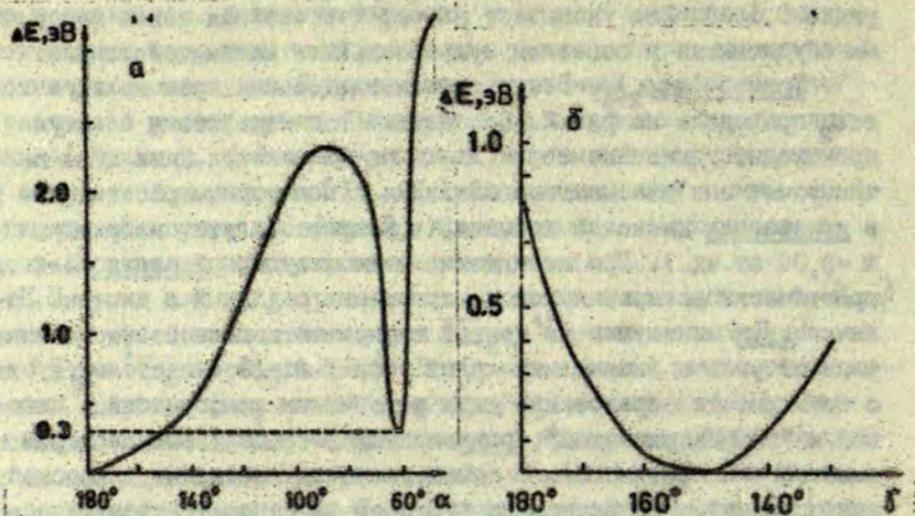
Р и с. I. Равновесная T-конформация комплекса (SiO_2)₂.
Оптимизированные параметры (в ат.ед.): $l_1 = 2,95$; $l_2 = 2,98$; $R = 3,27$; $\alpha = 176^\circ$.

рядка 0,1 e). Это указывает на то, что сильная связь между ними обусловлена в основном мультипольными взаимодействиями.

Тример (SiO_2)₃. Результаты исследования трех молекул SiO_2 приведены на рис.2. Вследствие взаимодействия молекул происходит удлинение связи Si-O внутри молекул до такой величины, что они оказываются близкими к межатомным расстояниям в кристаллах диоксида кремния (в β -кristобалите, например, $R = 3,04$ ат.ед.). При этом длина межмолекулярной связи Si-O практически не изменяется по сравнению с длин l_1 в димере. Наличие двух минимумов на кривой зависимости полной энергии системы от угла α (межмолекулярный угол O-Si-O) свидетельствует о возможности образования двух устойчивых конформаций - плоской и "тетраэдрической", разделенных потенциальным барьером высотой ≈ 2 эВ (рис.3). В наших расчетах состояние с плоской конформацией оказывается на $\approx 0,5$ эВ выгоднее "тетраэдрического", однако угол α далек от тетраэдрического ($109,5^\circ$). Угол γ Si-O-Si между молекулами, равный 148° , хорошо согласуется с его наиболее вероятным значением в кварцевом стекле, полученным в экспериментальных и теоретических работах [13, 14]. Таким образом, взаимодействие трех молекул SiO_2 , при котором один из атомов кремния оказывается четырехкоординированным, не приводит к образованию правильного тетраэдра SiO_4 . При этом, однако, большая часть электронной плотности (примерно 0,4 e) оказывается локализованной на связи Si-O между молекулами. Энергия связи на одну молекулу составляет $\approx 1,8$ эВ, что существенно больше, чем для димера ($\approx 1,0$ эВ).



Р и с. 2. Равновесная конформация комплекса $(SiO_2)_3$.
 Оптимизированные параметры (в ат.ед.): $l_1 = 2,96$; $l_2 = 3,04$;
 $R = 3,3$.

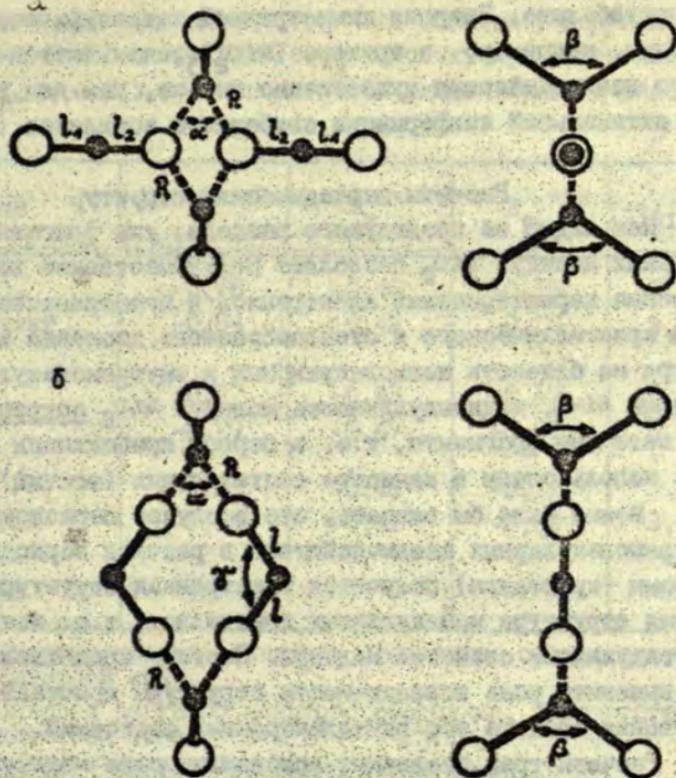


Р и с. 3. Сечения потенциальной поверхности комплекса $(SiO_2)_3$ в зависимости от изменения углов.

а - α , б - γ .

Тетрамер $(SiO_2)_4$. Для четырех молекул исследованы потенциальные поверхности образования двух разных кольцевых структур - открытой и замкнутой (рис.4). В обоих случаях наблюдается сильный изгиб молекул SiO_2 , обусловленный в первом случае отталкиванием атомов кислорода, а во втором - кремния. Таким образом, именно сильное отталкивание одноименных ионов является основной причиной изгиба молекул при образовании больших комплексов (см.рис.4). Сильная корреляция в расположении одноименных ионов в кварцевом стекле отмечалась в [15]. Энергия связи на одну молекулу в обоих случаях оказывается выше, чем в случае тримера и равна $\approx 1,9$ эВ, т.е. образование кольцевых структур энергетически выгодно. При этом конформация системы оказывается существенно ближе к тетраэдрической, чем в случае тримера, что сопровождается также увеличением электронной плотности на связях Si-O между молекулами.

Вышеприведенные результаты свидетельствуют о возможности образования тетраэдрического окружения кремния (т.е. тетраэдра $(SiO_{4/2})$) вследствие взаимодействия нейтральных молекул SiO_2 .



Р и с. 4. Открытая (а) и замкнутая (б) кольцевые структуры комплекса $(\text{SiO}_2)_4$.

Оптимизированные параметры (в ат.ед.): $a-l_1 = 2,98$; $l_2 = 3,04$; $R = 3,23$; $\alpha = 63^\circ$; $\beta = 130^\circ$; $\delta-l = 3,04$, $R = 3,23$, $\alpha = 63^\circ$, $\beta = 160^\circ$, $\gamma = 144^\circ$.

В то же время структура стишовита может быть представлена состоящей из линейных молекул состава SiO_2 подобно TiO_2 и CO_2 . В случае свободных комплексов тетраэдрическая структура существенно искажена, а молекулы состава SiO_2 в сильной степени сохраняют свою индивидуальность. Образование же структуры, близкой к тетраэдрической, происходит, видимо, в результате взаимодействия с другими молекулами. Об этом свидетельствуют результаты наших расчетов аналогичных комплексов с учетом взаимодействия образующих их атомы с другими атомами решетки типа

β -кристобалита. Энергия симметричной тетраэдрической конфигурации, например, в тримере $(\text{SiO}_2)_3$, оказывается с учетом этого взаимодействия существенно меньше, чем для несимметричной оптимальной конформации свободного комплекса (см. рис.2).

Расчеты периодических структур

Как видно из предыдущего раздела, уже фрагмент из нескольких молекул SiO_2 позволяет полукачественно воспроизвести основные характеристики электронной и пространственной структуры кристаллического и стеклообразного диоксида кремния. Несмотря на близость межмолекулярных и внутримолекулярных расстояний Si-O , индивидуальность молекул SiO_2 сохраняется с ростом величины фрагмента, т.е. в первом приближении они могут быть использованы в качестве составляющих (частиц) структуры.

Можно было бы ожидать, что в случае переоценки нами внутримолекулярных взаимодействий в расчете периодической системы (кристалла) получится электронная структура, аналогичная структуре молекулярных кристаллов, т.е. сохранятся индивидуальные свойства молекул. Поэтому представляет интерес выяснить роль периодичности структуры кристаллов в формировании спектра его одноэлектронных состояний.

Расчеты трех различных кристаллических модификаций диоксида кремния были выполнены модифицированным методом ИМО в рамках модели расширенной элементарной ячейки [2], учитывающей периодические граничные условия. Элементарные ячейки β -кристобалита, α -кварца и низкотемпературного кристобалита образованы, соответственно, из двух, трех и четырех молекул состава SiO_2 . Для β -кристобалита, кроме элементарной, нами также рассматривалась четверо расширенная ячейка [2].

Описанные выше спектры одноэлектронных энергий фрагментов $(\text{SiO}_2)_n, n = 2, 3, 4$, есть смысл сопоставлять с аналогичными спектрами кристаллов, имеющих ту же элементарную ячейку, в $\Gamma (\vec{k} = 0)$ -точке зоны Бриллюэна. Результаты приведены в табл.2.

Видно, что одноэлектронные энергии, образующие границы спектров занятых и свободных состояний кристалла и молекулярных комплексов, оказывается близкими. Однако распределения электронной плотности существенно различаются. Так, эффективные заряды ионов в кристалле значительно больше, чем в молекулах.

Т а б л и ц а 2

Энергии границ одноэлектронного спектра различных кристаллических модификаций SiO_2 и молекулярных комплексов $(SiO_2)_n$, $n = 2, 3, 4$ с аналогичной элементарной ячейкой (энергии в ат.ед.)

| Система | E_V^b ^ж | E_V^t ^{жж} | E_C ^{жжж} | $-I_{Si}$, e |
|---|----------------------|-----------------------|----------------------|---------------|
| $(SiO_2)_2$ β -кристобалит | -0,78 | -0,48 | -0,18 | 2,1 |
| | -0,84 | -0,49 | -0,10 | 3,0 |
| α -кварц | -0,77 | -0,43 | -0,17 | 2,3 |
| | -0,77 | -0,47 | -0,09 | 3,0 |
| $(SiO_2)_4$ Низкотемпера- турный кристобалит | -0,81 | -0,48 | -0,12 | 2,2 |
| | -0,86 | -0,48 | -0,09 | 3,0 |

^ж Энергия нижнего занятого состояния, соответствующего верхней валентной зоне.

^{жж} Энергия верхнего занятого состояния, соответствующего верхней валентной зоне.

^{жжж} Энергия первого свободного состояния.

Это связано с тем, что при образовании кристалла из-за полярности связи Si-O на узлах кристаллической решетки возникает электростатическое поле, создающее потенциальную яму для электронов на атоме кислорода и горб на атоме кремния. В свою очередь, электростатическое поле приводит к увеличению эффективных зарядов атомов кремния и кислорода. Увеличение электронной плотности на атоме кислорода приводит к росту межэлектронного отталкивания, что стабилизирует величины эффективных зарядов и приблизительно компенсирует влияние поля на одноэлектронный энергетический спектр.

Взаимная компенсация эффектов электростатического поля и связанного с ним межэлектронного отталкивания и приводит к отмеченной выше близости одноэлектронных спектров молекулярных

комплексов и кристаллов. В то же время величины поля при полученных эффективных зарядах составляли ≈ -30 эВ на атоме кислорода и 20 эВ на атоме кремния. Заметим, что в неупорядоченной сетке стекла (например в модели [16]) средние значения электростатических потенциалов оказываются примерно теми же. Аналогичное заключение о неизменности эффективных зарядов в кристаллическом и стеклообразном диоксиде кремния было сделано также в [4].

Анализ природы одноэлектронных состояний кристалла (кристаллических орбиталей) показывает, что как и в других расчетах 2-го валентной зоны имеет смешанную природу (линейная комбинация атомных 3s-орбиталей Si и 2p-орбиталей O) выше следует подзона σ -кристаллических орбиталей атомов кислорода, а вершина зоны определяется их π -кристаллическими орбиталями. В то же время для молекулярных комплексов $(\text{SiO}_2)_n$ взаимодействия атомов достаточно для расщепления одноэлектронных состояний на величину, приблизительно равную ширине валентной зоны кристалла (см. табл. 2). Однако энергии этих молекулярных состояний - в отличие от энергий в кристалле - образуют "сэндвич" из состояний различных молекул.

В кристалле в силу его трансляционной симметрии состояния неэквивалентных атомов обобщены в кристаллические орбитали, которые не содержат отдельных молекулярных состояний. Это означает отсутствие таких кристаллических орбиталей, в которые с доминирующим весом вкладывали бы атомные орбитали двух атомов кислорода одной и той же молекулы SiO_2 .

Итак, рассмотренные молекулярные фрагменты правильно описывают только эффекты, связанные с ближним порядком в кристалле и стекле (например, ширины валентных зон). Можно ожидать, что при нарушении его периодичности, например, при образовании дефекта, могут проявиться электронные состояния молекулярной природы, обусловленные атомом кремния и двумя соседними атомами кислорода. В случае же неупорядоченных (стеклообразных) систем в модели жестких тетраэдров из-за отсутствия периодичности следует ожидать появления структуры зон, аналогичной описанной выше для молекулярных комплексов.

Как следует из табл.2, экспериментально это не должно проявляться в существенном изменении ширин зон.

Обсуждение результатов

Приведенные выше результаты исследования конформации молекулярных фрагментов $(\text{SiO}_2)_n$ убедительно свидетельствуют в пользу высказанной в [5] идеи о возможности образования статических тетраэдрических структур силикатов вследствие сильного взаимодействия нейтральных молекул состава SiO_2 . С этой точки зрения становится понятной, с одной стороны, возможность появления неэквивалентных связей Si-O в различных кристаллических модификациях диоксида кремния, а с другой стороны структуры типа рутила (стишовит).

Сосуществование структур, состоящих (условно) из линейных (стишовит) и изогнутых молекул SiO_2 , в нашем подходе следует из наличия двух минимумов зависимости полной энергии комплексов $(\text{SiO}_2)_n$, $n = 3, 4$ от угла O-Si-O . Интересно отметить, что "экстремальным" аналогом диоксида кремния является диоксид углерода. Для последнего характерна более ковалентная связь C-O [10, 11] и наличие единственной кристаллической модификации, имеющей структуру рутила.

Менее очевидной может показаться аналогия с H_2O , образующей молекулярный кристалл льда, по количеству модификаций (девять), тетраэдрическому характеру координации и другим структурным характеристикам во многом напоминающей диоксид кремния. В то же время для жидкой стеклообразной формы H_2O давно устоявшимися являются представления о наличии в них колец связей и возможности их переключения. В последнее время эти соображения используются и при исследовании стеклообразного диоксида кремния.

В работах [17, 18] высказана идея о возможности интерпретации рамановских спектров оксидных стекол (включая стеклообразный кремнезем) с помощью представления о существовании в этих системах $\approx 1\%$ плоских кольцевых структур связей Si-O . Результаты наших расчетов молекулярных комплексов $(\text{SiO}_2)_n$ из более общих соображений подтверждают энергетическую выгодность образования колец и конкретизируют их структуру.

Другим выводом, следующим из предлагаемой модели, является возможное направление релаксации томов вблизи свободной поверхности стеклообразного и кристаллического диоксида кремния и пустот в объеме первого [17]. Такая релаксация должна иметь не характер симметричного искажения тетраэдра, как обычно предполагается во многих работах по дефектообразованию, а характер выпрямления связей O-Si-O как наиболее выгодной конформации в свободном пространстве. Это соображение косвенно подтверждается результатами моделирования методом молекулярной динамики структуры поверхности стеклообразного диоксида кремния [19], где полученные максимумы функции распределения угла Si-O-Si вблизи поверхности соответствуют тем же, что и для стишовита (III⁰). Поэтому представляют значительный интерес экспериментальные исследования структуры поверхности кристаллического и стеклообразного диоксида кремния.

С приведенной точки зрения на реальной поверхности диоксида кремния можно ожидать появления близких к линейным структур типа двухкоординированного атома кремния, которые, тем не менее, сильно взаимодействуют с поверхностью. При нагреве диоксида кремния в вакуум испаряются в основном молекулы состава SiO и O₂, а молекул SiO₂ примерно на два порядка меньше [20, 21]. Это, по-видимому, связано с высокой эффективностью реакции диссоциации $SiO_2 \rightarrow SiO + \frac{1}{2}O_2$.

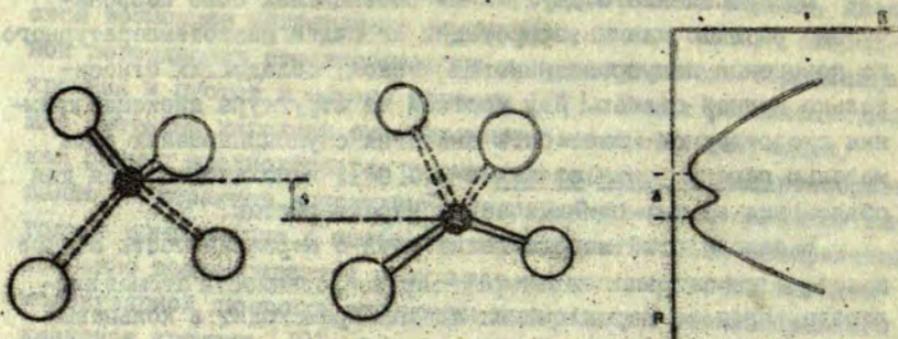
По результатам наших расчетов свободная молекула SiO₂ имеет полосу поглощения при ≈ 5 эВ, запрещенного в свободной линейной конформации. Возмущение молекулы кристаллом может приводить к снятию запрета. Совпадение энергии поглощения с аналогичной энергией предложенного недавно Д.Скуей нового [22] центра - так называемого двухкоординированного атома кремния может являться аргументом в пользу правильности этой модели. Однако ее окончательное подтверждение требует дополнительных теоретических исследований. Согласно современным представлениям о структуре стеклообразного диоксида кремния она должна сочетать в себе относительную жесткость ближнего порядка [1] и возможность существования двухъямных потенциалов для движения атомов, как одной из моделей аномального поведения теплоемкости стекол при низких температурах [23].

Представление о двухъямных потенциалах было первоначально развито для интерпретации аномалий низкотемпературного поведения полупроводниковых стекол, обладающих относительно мягкой связью. Для жесткой же структуры диоксида кремния плодотворной может быть аналогия с упоминавшейся выше моделью переключения связей в H_2O [24], использовавшейся для объяснения ее термодинамических характеристик.

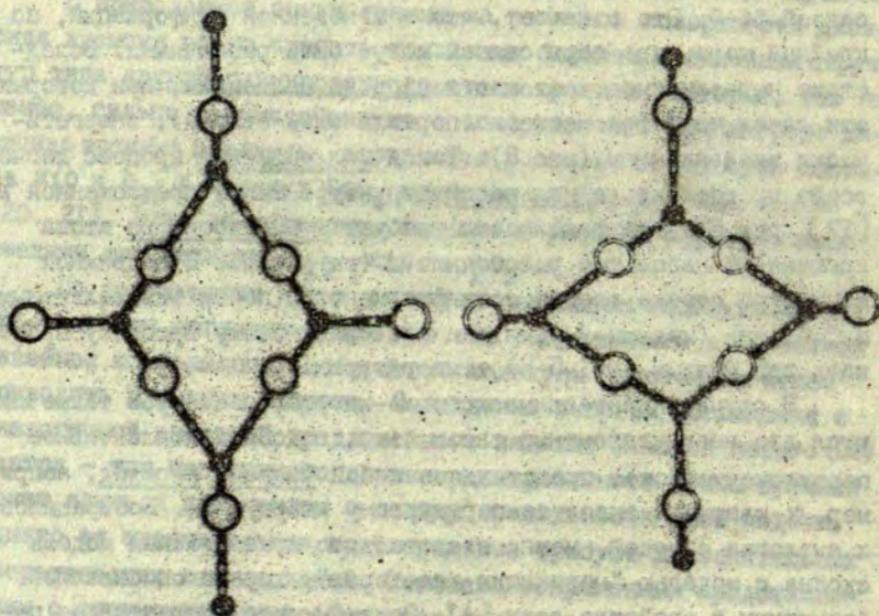
В основе этой модели лежит идея о неразличимости атомов водорода при сохранении четырехкоординированности атомов кислорода. Процесс переключения связей происходит в кольцевых структурах, приводя к образованию, например, из пары колец $(\text{H}_2\text{O})_6$ структур $(\text{H}_2\text{O})_4$ и $(\text{H}_2\text{O})_8$ [25].

Согласно концепции нежестких тетраэдров (образованных, например, в результате взаимодействия молекул SiO_2) в стеклообразном диоксиде кремния должна быть дисперсия по длинам связей Si-O. Это означает, что в мгновенной конформации, по крайней мере, две пары связей могут быть различными. Вследствие неразличимости атомов кислорода состояния, при которых эти связи меняются местами (переключение связей), энергетически эквивалентны (рис.5). Такой коллективный процесс легче всего представить в кольцевой структуре типа, предложенной в [17] (рис.6). Это фактически требует туннелирования атома кремния на небольшое расстояние Δ (см.рис.6). В подвижной структуре стекла всегда есть фрагменты с почти эквивалентными ми связями (малыми Δ), что и позволяет этому процессу протекать при низких ($\approx 1-5$ K) температурах.

В случае кристаллического α -кварца, в котором также имеются две неэквивалентные связи Si-O, подобное коллективное переключение может представлять собой фазовый переход, например, α -кварца к высокотемпературному кварцу [3]. Возвращаясь к аналогии с водой, можно сказать, что предлагаемая модель сходна с моделью "мерцающих кластеров", хорошо описывающей структуру и свойства воды [4]. Отметим, что коллективное переключение связи типа, изображенной на рис.6, феноменологически можно рассматривать и как кинетические частицы [6, 7] (подобно фононам в кристалле).



Р и с. 5. Переключение связей Si-O как возможная причина появления двухъямных потенциалов в стеклообразном SiO_2 (схематически).



Р и с. 6. Возможная реализация переключения связей (см. рис. 5) в кольцевой структуре.

С точки зрения изложенного интересно отметить, что в моделировании электронной структуры стеклообразного диоксида кремния [4] андерсоновские локализованные состояния оказались обусловленными парой удлинённых связей Si-O. Аналогичным результатом нашей модели может являться локализация электронов в стеклах на кольцевых структурах $(SiO_2)_n$. Как видно из табл.2. соответствующие им состояния лежат вблизи границ энергетического спектра кристаллического диоксида кремния

Выводы

1. Взаимодействие отдельных молекул SiO_2 приводит к появлению структур, подобных наблюдаемым в конденсированных формах диоксида кремния.
2. Анализ природного взаимодействия молекул SiO_2 и конформации полученных комплексов позволяет качественно объяснить происхождение неэквивалентности связей Si-O, присущей всем силикатам.
3. Предложенный подход к описанию свойств кристаллических и стеклообразных силикатов, основанный на представлении о жестких тетраэдрах, возникающих при взаимодействии нейтральных молекул SiO_2 , позволяет провести аналогию в строении и свойствах ряда кислородсодержащих систем (напр., $H_2O - SiO_2$) и предложить модели кинетических частиц, фазовых переходов в кристаллическом диоксиде кремния и модель низкотемпературной аномалии теплоемкости в его стеклообразной форме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Закис Д.Р. Простейшие термические дефекты в стеклах. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1980, с.3-38.
2. Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига, 1983. 263 с.
3. Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К. Минералы кремнезема. М., 1966. 430 с.
4. Ching W.Y. Theory of Amorphous SiO_2 and SiO_2 . II. Electron States in an Amorphous Glass. - Phys.Rev.B; 1982, vol.26, N12, p.6622-6632.

5. Белов Н.В. Элементарные силикатные кирпичи SiO_2 - SiO - Si . - В кн.: Проблемы современной кристаллографии. М., 1975, с.9-11.
6. Закис Д.Р., Тале И.А. Основы метода кинетических частей в описании процессов переноса в стеклах. - Физ. и хим. стекла, 1982, т.8, №1, с.3-10.
7. Закис Д.Р. Дефекты в стеклообразном состоянии вещества. Рига, 1984. 160 с.
8. Shluger A. Use of Molecular Models In Properties of Oxides. - Theor. Chim.Acta, 1985, vol.66, N 2, p.355-363.
9. Morokuma K., Iwata S. Extended Hartree-Fock Theory for Excited States. - Chem.Phys.Lett., 1972, vol.7, N1, p.192-197.
10. Pacansky J., Hermann K. Ab Initio SCF Calculations on Molecular Silicon Dioxide. - J.Chem.Phys., 1978, vol.69, N3, p.963-967.
11. Cooper D.L., Wilson S. Theoretical Study of SiO_2^- . - Mol.Phys., 1981, vol.44, N4, p.799-802.
12. Gordon M.S., Binkley J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Method. 25. Small Split Valence Basis Sets For Third-Row Elements. - J.Amer.Chem.Soc., 1982, vol.104, N8, p.2797-2806.
13. Займан Дж. Модели беспорядка. М., 1980. 530 с.
14. Mitra S.K. Molecular Dynamics Simulation of Silicon Dioxide Glass. - Philos.Mag., 1982, vol.45, N5, p.529-548.
15. Thathachari Y.T., Tiller W.A. Steric Origin of the Silicon-Oxygen-Silicon Angle Distribution in Silica. - J.Appl. Phys., 1982, vol.53, N12, p.8615-8619.
16. Bell R.J., Dean P. Optical Phonons in Amorphous Silicon Oxides. - Phys. status solidi, b, 1983, vol.117, N2, p.689-698.
17. Galeener P.L. Planar Rings in Glasses. - Solid State Commun., 1982, vol.44, N7, p.1037-1040.
18. Galeener P.L., Thorpe M.F. Rings in Central Network Dynamics. - Phys.Rev.B, 1983, vol.28, N10, p.5802-5813.
19. Carofalini S.H. A Molecular Dynamics Simulation of the Vitreous Silica Surface. - J.Chem.Phys., 1983, vol.78, N4, p.2069-2072.
20. Shick H.L. A Thermodynamic Analysis of the High-Temperature Vaporization Properties of Silica. - Chem.Rev., 1960, vol.60, N4, p.331-362.
21. Altemose V.O., Tong S.S.C. Evaporation from Binary Glasses by High Temperature Mass Spectrometry. - J.Non-Cryst. Solids, 1980, vol.38-39, p.587-592.

22. Skuja L.N., Streletski A.N., Pakovich A.B.
New Intrinsic Defect in Amorphous SiO₂: Two-Fold-Coordinated Silicon. - Solid State Commun., 1984, vol.50, N 12, p.1069-1072.

23. Клингер М.И. Атомная структура, электронные процессы и радиационное дефектообразование в стеклообразных неметаллических материалах. - В кн.: 5-е Всесоюзное совещание по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Тез. докладов. Рига, с.84-87.

24. Rice S.A., Belch A.C. Conjecture Concerning Collective Excitations in Liquid Water. - Chem.Phys.Lett., 1981, vol.84, N 2, p.245-247.

25. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. М., 1975. 279 с.

Статья поступила 18 июля 1984 года.

ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЗНЕГО ПОРЯДКА В ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ МЕТОДАМИ EXAFS И XANES: ПРИМЕРЫ С ДЕФЕКТАМИ МАГ АИДА И НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВАНАДИЯ

Е.Я. Пулинс, А.Баддзаротти*, А.Мотта*
НИИ физики твердого тела ИГУ им. Петра Стучки
* Институт физики Римского университета II

В в е д е н и е

Метод далекой тонкой структуры в рентгеновских спектрах поглощения (EXAFS - Extended X-ray Absorption Fine Structure) относят к новому структурному методу исследования твердых тел [1]. В отличие от методов рассеяния рентгеновских лучей, электронов и нейтронов метод EXAFS может с равным успехом применяться как к кристаллическим, так и некристаллическим твердым телам. В последние годы исследования в области EXAFS а также ближней структуры в рентгеновских спектрах поглощения (XANES - X-ray Absorption Near Edge Structure), проводимые с использованием синхронного излучения от накопителей электронов на высокие энергии (порядка и выше 1 ГэВ), стали существенно дополнять наши представления о ближнем порядке в стеклах [1, 2].

Модели ближнего порядка в стеклах основаны главным образом на данных метода диффузного рассеяния рентгеновских лучей, электронов и нейтронов [3]. Особенно большой прогресс достигнут в изучении ближнего порядка в однокомпонентных стеклах [3]. Однако этот метод имеет ряд ограничений, связанных с тем, что функция радиального распределения (ФР) атомов содержит всевозможные парные расстояния между атомами

$$F(R) = \sum_i F_i(R), \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем типам атомов, а $F_i(R)$ является парциальной ФР, в начале координат которой расположен i -й тип атома. В многокомпонентных стеклах "разпутать" такую ФР почти невозможно [3]. Применение метода EXAFS, селек-

тивно возбуждающего i -й тип атомов рентгеновским излучением, позволяет получить парциальную ФРР. Так исследование натрий- и кальцийсиликатных стекол позволило заключить о неадекватности модели Захаревича для ионов модификаторов [2]. Показано, что ионы модификаторов имеют высоко упорядоченное ближнее окружение с малым разбросом расстояний металл-кислород и образуют собственную неупорядоченную сетку. Высокая разрешающая способность метода EXAFS позволяет намного детальнее изучить распределения расстояний в первых координационных сферах (определить различные типы расстояний в низкосимметричных комплексах, статический и динамический разброс расстояний). Таким образом, можно попытаться восстановить некоторую трехмерную картину ФРР. Однако метод EXAFS мало чувствителен к дальним координационным сферам [1, 2].

Особый интерес вызывает использование флуоресцентного метода EXAFS для исследования структуры примесных дефектов [4]. Чувствительность флуоресцентного метода достигает $10^{-4}\%$, что достаточно для исследования примесных дефектов в стеклах и кристаллах, т.е. при концентрациях дефектов ниже 10^{19} см^{-3} [5]. Даже столь минимальные сведения, как расстояния в первой координационной сфере примеси, являются важными априорными данными для расчета различных свойств и выбора моделей примесных центров в стеклах.

С этой целью нами исследованы примесные дефекты марганца (при концентрациях 10^{19} см^{-3}) в германийфосфатных стеклах. Низкосимметричные центры комплексов ванадия исследованы в германийфосфатных стеклах. На наш взгляд, недостающие сведения для интерпретации данных по EXAFS (число различных типов центров, симметрия центров) можно получить по данным структурно-чувствительных спектроскопических методов [6]. С этой целью были проведены также измерения спектров ЭПР.

Методика эксперимента и обработка экспериментальных спектров

Под тонкой структурой и спектре рентгеновского поглощения подразумевают осцилляции коэффициента поглощения за главным краем, составляющие обычно около 10% амплитуды скачка.

Область спектра поглощения (EXAFS), простирающаяся далее 50 эВ от края поглощения, соответствует области однократного рассеяния фотоэлектрона. Область спектра (XANES), простирающаяся на 50 эВ от края поглощения, соответствует области многократного рассеяния фотоэлектрона соседними атомами.

Синхронное излучение от накопителя на электронах ADOME выводилось в канал, заполненный гелиевой атмосферой при вакууме 10^{-4} торр, через бериллиевое окно. Эксперименты проводились при энергии электронов 1,5 ГэВ и токах 40-5 мА. Монохроматизация пучка излучения осуществлялась двухкристалльным монохроматором Si с рабочей плоскостью (220) или (111) и разрешающей способностью 0,5 и 0,2 эВ, соответственно. Нормировка на интенсивность рентгеновского пучка после монохроматора осуществлялась с помощью пролетной ионизационной камеры, а интенсивность прошедшего через образец излучения регистрировалась ионизационной камерой полного поглощения. Сигналы на ионизационных камерах измерялись с помощью вольтметров. Образцы ванадийфосфатных стекол приготавливались в виде спрессованного порошка толщиной несколько микрон, нанесенного на липкую ленту типа "Скош". Флуоресцентные измерения проводились с помощью скинтиллятора LaBr_3 помещенного в камеру под определенным углом. Образцы германийфосфатных стекол с примесью марганца изготавливались в виде прессованных таблеток толщиной несколько миллиметров. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Более детально методика эксперимента описана в работе [7].

Зависимость осциллирующей части коэффициента поглощения $\chi(k)$ от волнового вектора фотоэлектрона, выбитого рентгеновским квантом, в приближении однократного рассеяния задавалась формулой [1]:

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} f_i(k) \sin(2kR_i + 2\varphi_i(k)) \exp(-\sigma_i^2 k^2 - R_i/\lambda), \quad (2)$$

где N_i - координационное число i -й сферы, R_i - ее радиус, σ_i - среднеквадратичные величины смещений атомов (фактор Дебая - Валлера), $\varphi_i(k)$ и $f_i(k)$ - соответственно, сдвиг фаз и фактор обратного рассеяния соседними атомами фотоэлектрона, λ - коэффициент неэластичного рассеяния.

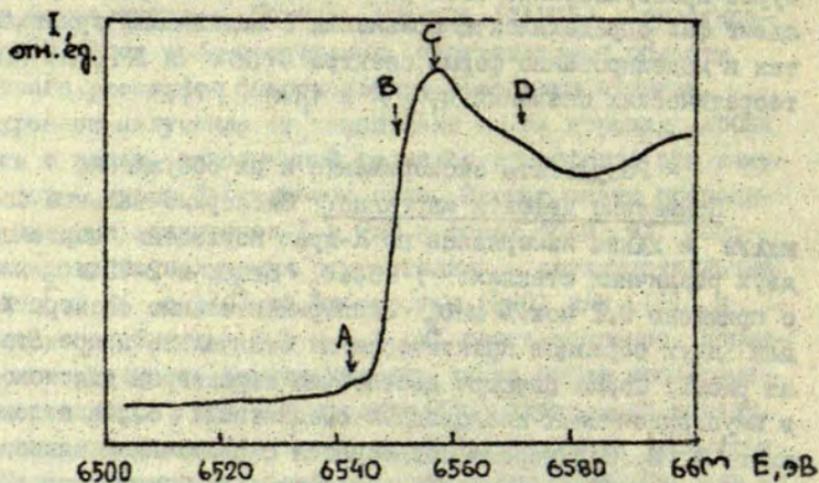
Для анализа экспериментальных кривых использовалось как Фурье-преобразование экспериментальных спектров (при этом сдвиг фаз определялся из сравнения с модельными кристаллами), так и моделирование формы спектра $\chi(k)k^2$ и ФРП, на основе теоретических значений $\varphi_i(k)$ и $f_i(k)$ [7].

Результаты эксперимента и их обсуждение

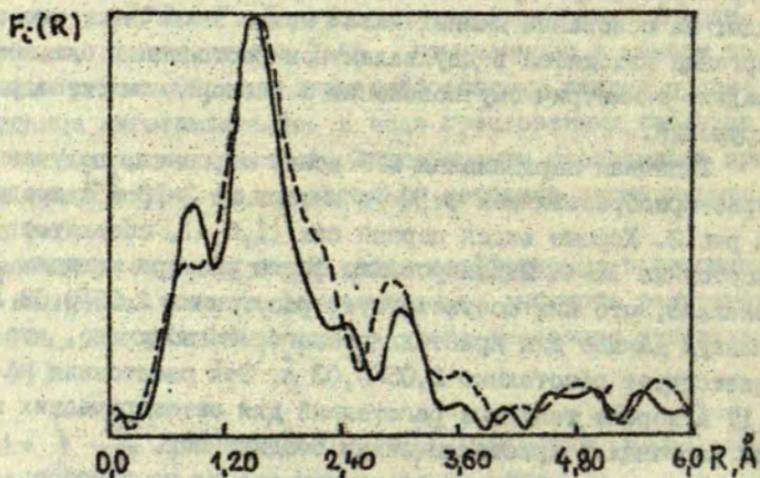
Примесные дефекты марганца. Экспериментальные спектры EXAFS и XANES измерялись по К-краю поглощен. марганца в двух различных стеклах: $1-95\text{GeO}_2 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$ и $2-75\text{GeO}_2 \cdot 25\text{P}_2\text{O}_5$ с примесью 0,1 мол.% MnO_2 . Экспериментальные спектры XANES для двух образцов практически не отличались и представлены на рис.1. Форма спектра достаточно характерна для ионов Mn^{2+} в неупорядоченных кислородных соединениях [8], а положение пиков А, В, С, D хорошо согласуется с положением пиков Mn^{2+} в MnO , где Mn^{2+} находится в октаэдрическом окружении. Известно [8], что амплитуда пика А, соответствующего запрещенному переходу $s \rightarrow d$, в нецентрально-симметричной позиции марганца, например в тетраэдре, должна быть существенно большей амплитуды. На основании данных XANES можно заключить, что ионы марганца находятся в двухвалентном состоянии вблизи центрально-симметричному положению в кислородном октаэдрическом окружении.

Типичная парциальная ФРП ионов марганца, полученная Фурье-преобразованием $\chi(k)$ в интервале $2-10 \text{ \AA}^{-1}$ представлена на рис.2. Хорошо виден первый пик ($1,5 \text{ \AA}$), соответствующий расстоянию $\text{Mn}-\text{O}$. Моделирование формы спектра методом EXAFS показало, что пик соответствует расстоянию $2,03 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Используя данные для кристаллического MnO получено, что пик соответствует расстоянию $2,05 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Эти расстояния на $0,15-0,17 \text{ \AA}$ короче типичных расстояний для октаэдрических комплексов марганца в кристаллических соединениях.

В спектрах ЭПР исследованных стекол нами наблюдался типичный спектр ионов Mn^{2+} с широкой линией в районе g-фактора 2,0, "плечом" в районе $g \sim 3$ и слабо разрешенной сверхтонкой структурой при $g \sim 2,0$ и 4,3. Несомненно, что основная часть ионов марганца дает широкую линию при $g \sim 2,0$ и 3. Следова-



Р и с. 1. Спектр λ_{max} К-края поглощения марганца в германийфосфатном стекле.



Р и с. 2. Парциальная ФРП ионов марганца в стеклах с содержанием P_2O_5 .
--- 5%; — 25%.

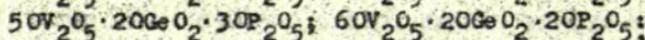
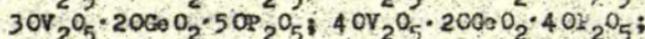
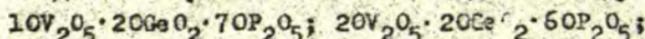
тельно, неоднократно обсуждавшаяся ранее широкая линия обусловлена ионами Mn^{2+} , находящимися в центрально-симметричных октаэдрических позициях. Другие типы центров ионов марганца, которые дают острые пики при $\rho \sim 2,0$ и $4,3$ и которые мы интерпретировали как ромбические центры со слабым и сильным кристаллическим полем, составляет незначительную часть от общего числа ионов марганца. В дальнейшем представляет интерес применить методы EXAFS и XANES при исследовании стекол, в которых ромбические центры с $\rho \sim 2,0$ или $4,3$ преобладают над другими центрами.

Полученные данные о ближнем окружении примесного дефекта ионов марганца хорошо согласуются с данными о ближнем окружении ионов марганца в оксидных стеклах при больших концентрациях MnO [9]. По-видимому, имеется некоторая характерная тенденция к уменьшению расстояния $Mn-O$ в оксидных стеклах по сравнению с расстоянием в кристаллах. Интересно отметить, что при уменьшении расстояния $Mn-O$ должна уменьшаться константа сверхтонкой структуры (A) в спектрах ЭПР марганца [10]. По-видимому, ранее наблюдавшееся нами в работе [6] уменьшение констант A при переходе от кристалла к стеклу можно связать с уменьшением расстояния $Mn-O$.

Применение метода EXAFS позволяет сделать ряд выводов о вхождении кислородных октаэдров марганца в сетку стекла. С одной стороны, наличие пика при $3,0 \text{ \AA}$ в ЭПР (см. рис. 2) указывает на хорошо определенные расстояния во второй координационной сфере марганца. В то же время в многокомпонентных германатных стеклах в работе [11] не наблюдался пик, соответствующий расстояниям $Ge-P$, $Ge-Ge$, т.е. из-за композиционной неупорядоченности второй пик полностью размывается. С другой стороны, широкая линия в спектре ЭПР марганца указывает на кластеризацию ионов марганца. Поэтому мы предполагаем, что пик при $3,0 \text{ \AA}$ может соответствовать расстоянию $Mn-Mn$. Наилучшее согласие при моделировании формы спектра методом EXAFS достигнуто при $N = 2$ и $\sigma^2 = 0,05 \text{ \AA}^2$.

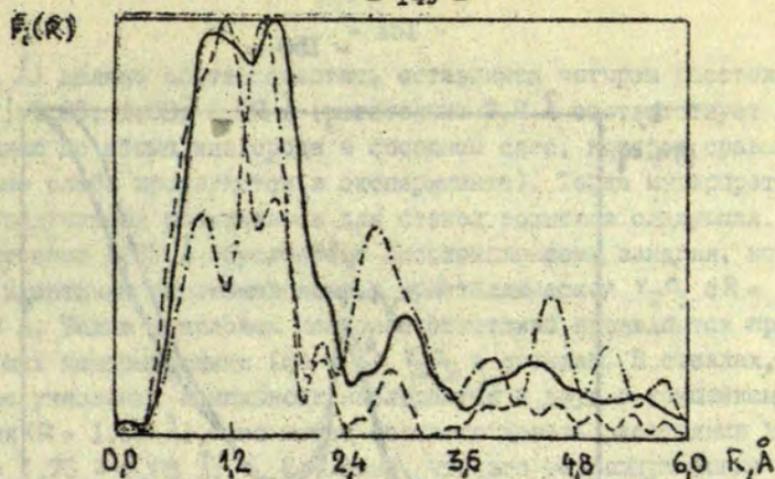
Ванадийфосфатные стекла

Возможности методов EXAFS и XANES для исследования низкосимметричных центров, имеющих в первой координационной сфере несколько различных расстояний, можно продемонстрировать на ионах ванадия в германийфосфатных стеклах. Нами исследован К-край поглощения ванадия в следующих стеклах:

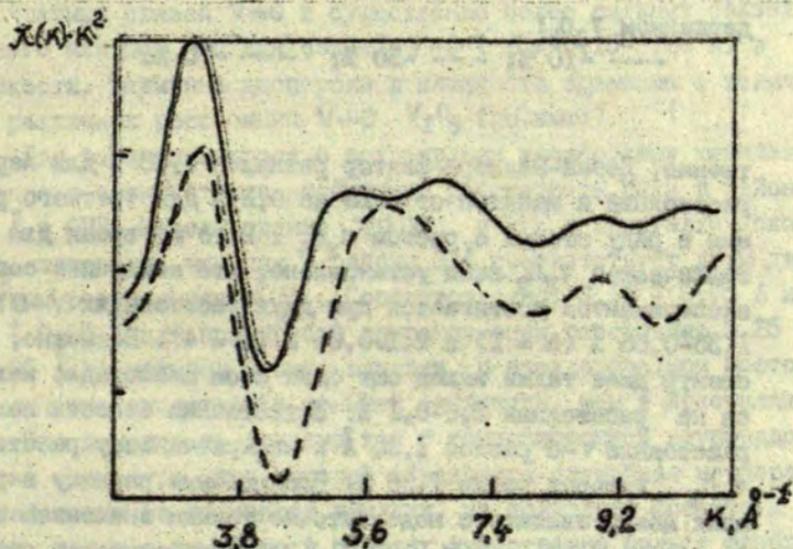


$70V_2O_5 \cdot 20GeO_2 \cdot 10P_2O_5$. Для сравнения исследовалась кристаллическая V_2O_5 . Парциальные ФРП, полученные из экспериментальных спектров $\chi(k) \cdot k^2$ путем Фурье-преобразования в диапазоне 2-11 Å, представлены на рис.3. Спектры EXAFS, полученные обратным Фурье-преобразованием в диапазоне расстояний 0,3-2,1 Å (характеризующие первую координационную сферу ионов ванадия) показаны на рис.4. Характерный пик (рис.5) перед основным К-краем поглощения связывается с нецентрально-симметричным положением ванадия [12]. В частности, наличие оксокомплексов ванадия с короткой двойной связью $V=O$ приводит к появлению этого пика [12]. Кроме того, его форма описывается суперпозицией двух пиков, соответствующих двум валентным состояниям V^{4+} и V^{5+} . Таким образом, на основании спектров XANES можно заключить, что в исследуемых стеклах ионы ванадия находятся в нецентрально-симметричной позиции с одной или с двумя укороченными связями $V=O$.

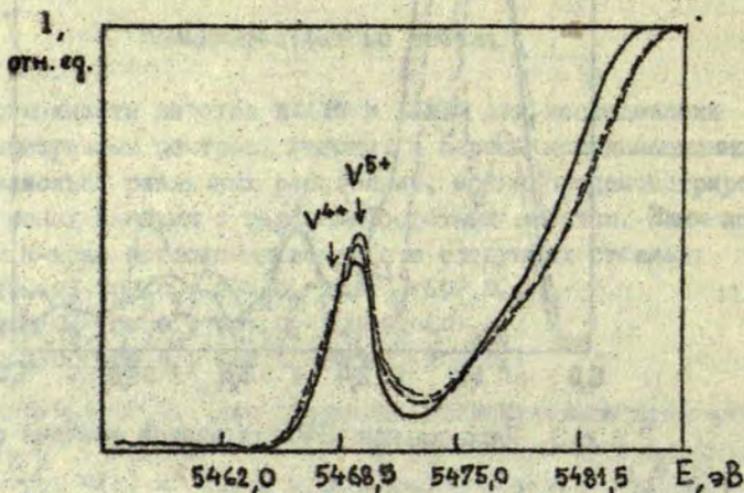
Рассмотрим результаты EXAFS. Как это хорошо видно из формы ФРП (рис.4) в области расстояний, соответствующих первой координационной сфере, наблюдаются три хорошо выраженных пика. Более детальные результаты получены путем моделирования формы спектров $\chi(k) \cdot k^2$ и ФРП. Наилучшее согласие достигается при трех различных расстояниях $V-O_0: 1,35 \pm 0,05$ Å (до 0,3 атомов кислорода), $1,55 \pm 0,05$ Å (до 0,7 атомов кислорода) и $2,25 \pm 0,05$ Å (до 4,0 атомов кислорода). Соответс-



Р и с. 3. Парциальная EXAFS для атомов ванадия с содержанием V_2O_5 :
 — 20 %; - - - 70 % - в стеклах и - - - - кристаллах.



Р и с. 4. Спектры EXAFS, полученные обратным Фурье-преобразованием EXAFS в диапазоне 0,3-2,4 Å, для стекла с содержанием V_2O_5 :
 — 20 %; - - - 70 %.



Р и с. 5. Спектр XANES атомов ванадия в стеклах с содержанием V_2O_5 :
 — -10 %; - - - -50 %; ······-70 %.

твенно, Дебая-Валлера-фактор равнялся $0,08 \text{ \AA}$ для первых двух расстояний и менялся от $0,15$ до $0,2 \text{ \AA}$ для третьего расстояния в ряду стекол с ростом V_2O_5 . В то же время для кристаллической V_2O_5 нами установлено, что наилучшее согласие с экспериментом достигается при двух расстояниях $V-O$: $1,35 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ($N = 1$) и $2,1 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ($N = 4$). Возможно, что в спектр дает также вклад еще один атом кислорода, находящийся на расстоянии $2,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Естественно отнести полученное расстояние $V-O$ равное $1,35 \text{ \AA}$ к наикратчайшему расстоянию в V_2O_5 , которое равно $1,58 \text{ \AA}$. Наблюдаемую разницу в расстояниях можно связать с недостаточно точным значением сдвига фаз $\varphi_i(k)$ для связи $V=O$ [7]. Действительно, в связи $V=O$ значительная электронная плотность может быть сосредоточена между атомами, поэтому в приближении сферического распределения электронной плотности [7] (при расчете сдвига фаз) мы наблюдаем более короткое расстояние. Другое расстояние $V-O$

(2,1 Å) должно соответствовать оставшимся четырем расстояниям: 1,77; 1,88; 1,88; 2,02 Å (расстояние 2,7 Å соответствует расстоянию до атома кислорода в соседней слое, которое сравнительно слабо проявляется в эксперименте). Тогда интерпретация полученных результатов для стекол возможна следующая. Расстояние 1,35 Å обусловлено оксокомплексами ванадия, которые идентичны оксокомплексам в кристаллической V_2O_5 с $R = 1,58$ Å. Такие комплексы наиболее отчетливо проявляются при больших концентрациях (60-70%) V_2O_5 в стеклах. В стеклах, кроме указанных комплексов, наблюдаются и другие комплексы ванадия ($R = 1,55$ Å), что может соответствовать расстоянию V-O $R = 1,75 \pm 0,05$ Å. Возможно, что это тетраэдрические кислородные комплексы ванадия. Расстояние 2,25 Å в ФРП может соответствовать расстояниям до четырех атомов кислорода, находящихся в одной плоскости.

Интересно отметить, что дисперсия расстояний ($b = 0,08$ Å) для кратных связей $V=O$ и существенно более сильных связей намного меньше, чем для связей $V-O$ ($b = 0,15-0,20$ Å) в плоскости. Величина дисперсии в плоскости сравнима с величиной различных расстояний $V-O$ V_2O_5 (см. выше).

Для решения вопроса о встраивании кислородных комплексов ванадия в сетку стекла необходимо рассмотреть пики в районе 3-4 Å в ФРП. Моделирование $\chi(k)k^2$ и ФРП в кристаллической V_2O_5 показало, что пик в районе 3 Å соответствует двум двукратным расстояниям V-V. Соответственно, $3,15 \pm 0,05$ Å и $3,4 \pm 0,05$ Å или при грубой аппроксимации расстоянию $3,25 \pm 0,05$ Å до четырех атомов ванадия. В стеклообразном состоянии этот пик существенно меньшей амплитуды, чем в кристаллическом. Это может быть связано как с композиционной неупорядоченностью структуры, при которой образуется случайная неупорядоченная сетка из полиэдров ванадия, из полиэдров фосфора и германия, так и с тем, что в стеклах существенно больше разброс расстояний V-V, чем в кристалле. Однако, несомненно, что в стеклах соединение полиэдров ванадия между собой через ребра преобладает.

В спектрах ЭПР ванадиевых стекол нами наблюдался интенсивный сигнал от ионов V^{4+} в районе $g \sim 2,0$ лоренцевой формы с

$\Delta H_{pp} \approx 250$ Гс. Такой сигнал могут дать обменносвязанные группы ионов ванадия. Это подтверждает вывод о хорошо определенных расстояниях V-V в стеклах. При малых концентрациях V_2O_5 в стеклах, помимо широкой линии в спектрах ЭПР, наблюдаются острые линии, которые обычно приписываются изолированным ионам V^{4+} в аксиальном окружении. Однако их относительное число мало и, по-видимому, они не проявляются в спектрах EXAFS и XANES.

Выводы

Применение методов EXAFS и XANES позволяет получить детальную информацию о ближнем окружении примесных дефектов в стеклах и их вхождении в сетку стекла. Установлено, что примесные дефекты марганца входят в сетку германийфосфатных стекол в двухвалентном состоянии в виде кислородных октаэдров с расстоянием Mn-O $2,05 \text{ \AA}$ (существенно меньшим расстояния Mn-O для октаэдров в кристаллах) и занимают центрально-симметричную позицию.

Методы EXAFS и XANES дают возможность детально исследовать структуру низкосимметричных центров в стеклах и определить несколько различных расстояний в первой координационной сфере. Установлено, что в ванадийфосфатных стеклах присутствуют октаэдрические кислородные комплексы ванадия, эквивалентные комплексам ванадия в кристаллической V_2O_5 с одной короткой двойной связью и расстоянием V-O $1,6 \text{ \AA}$, а среднее расстояние V-O до четырех атомов кислорода, находящихся в плоскости, на $0,15 \text{ \AA}$ больше, чем среднее расстояние в кристаллической V_2O_5 . Кроме того, в стеклах присутствуют тетраэдрические кислородные комплексы ванадия с расстоянием V-O $1,75 \text{ \AA}$. Кислородные полиэдры ванадия соединяются между собой через ребра и среднее расстояние V-V равно $3,25 \text{ \AA}$.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам группы PULS за возможность проведения эксперимента на X-линии в Национальных лабораториях Фраскати. Авторы благодарны А.Бианколи, И.Даволи, С.Мобильо, М. де Крешенцы за обсуждение результатов и представленные программы для обработки спектров на ЭВМ. Авторы благодарны В.Клаэкозу за любезно предоставленные образцы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lee R.A., Citrin P.H., Eisenberger P., Kincaid B.M. Extended x-Ray Absorption Fine Structure - Its Strength and Limitations as a Structural Tool. - Rev.Mod.Phys., 1981, vol. 53, p.769-801.
2. Greaves G.N., Fontaine A., Lagrde F. Local Structure at Silicate Glasses. - Nature, 1961, v.293, p.611-616.
3. Займан Дж. Модели беспорядка. М., 1982. 591 с.
4. Jaklevic J., Kirkby J.A., Klein M.P., Robertson A.S., Brown G.S., Eisenberger P. Fluorescence Detection of EXAFS: Sensivity Enhancement for EXAFS Species and Thin Films. - Solid State Commun., 1977, vol.23, p.679-682.
5. Закис Ю.Р. Простейшие термические дефекты в стеклах. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1980, с.3-36.
6. Клява Я.Г., Луранс Ю.Я. Неупорядоченность структуры стекла: Исследования ЭПР Mn^{2+} в стеклах. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем, Рига, 1980, с.36-55.
7. Teo Boon-Keng, Lee P.A. Ab Initio Calculations of Amplitude and Phase Function for Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. - Am.Chem.Soc., 1979, vol.101, p.2615-2832.
8. Belli, Bianconi A., Burattini E., Mobilio S, Paladino I, Paale A, Scafati A. X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) in Simple and Complex Mn Compounds. - Solid State Commun., 1980, vol.35, p.335-361.

9. Calas G., Petiau J. Short-Range Order Around Fe(II) and Mn(II) in Oxide Glasses Determined by x-Ray Absorption Spectroscopy in Relation with Other Spectroscopic and Magnetic Properties. - In: Struct.Non-Cryst. Mat., 1982. 2 Intern.Conf. Cambridge. London-New York, 1982, p.18-28.

10. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. М., 1972. 672 с.

11. Lapeyre C., Petiau J., Calas G. - Germanium Environment GeO_2 and Binary Glasses Containing Ge: an EXAFS Approach. - In: Struct.Non-Cryst.Mat., 1982, 2 Intern.Conf. Cambridge. London-New York, 1982, p.42-52.

12. Wong J., Lytle F.W. K-Edge Absorption Spectra of Selected Vanadium Compounds. - Phys.Rev.B, 1984, vol.30, N 10, p.5596-5610.

Статья поступила 3 мая 1984 года.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

| | | |
|----|--|-----|
| 1. | ШВАРЦ К.К., ШУНИН Б.Н. Методы расчета электрон- ной структуры неупорядоченных веществ..... | 5 |
| 2. | ЗАКИС Ю.Р., КЛЯВА Я.Г. Дискретные и континуальные нарушения структуры твердых тел..... | 51 |
| 3. | СИЛИНЬ А.Р. Точечные дефекты и процессы их созда- ния в стеклособразном диоксиде кремния..... | 74 |
| 4. | ТАЛЕ И.А. Термоактивационные процессы в конденса- рованном состоянии вещества, стимулированные не- рестройками структуры..... | 101 |
| 5. | ШЛОГЕР А.Л., КОТОМАН Б.А., ЗАКИС Ю.Р. Исследова- ние связи свойств кристаллического и стеклооб- разного диоксида кремния и нейтральных взаимо- действующих молекул SiO_2 | 124 |
| 6. | ПУРАНС Ю.Я., БАЛДЗАРОТТИ А., МОТТА Н. Исследова- ние ближнего порядка в оксидных стеклах методами XTPS и XAES : примесные дефекты марганца и низкосимметричные комплексы ванадия..... | 142 |
| 7. | Р е ф е р а т ы..... | 155 |

ВПРОСЫ ФИЗИКИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ
Сборник научных трудов
(межвузовский)

Рецензенты:

- Ю.Калнинь - д-р физ.-мат.наук,
старший научный сотрудник
ин-та физики АН
ЛатвССР;
- А.Брокс - канд.физ.-мат.наук,
декан физико-математи-
ческого ф-га ЛГУ им.
П.Стучки;
- Я.Карисс - канд.физ.-мат.наук,
заведующий кафедрой
технической физики
ЛГУ им. П.Стучки;
- Л.Чугунов - старший преподаватель
кафедры технической
физики ЛГУ им.П.Стучки

Редакторы Ю.Закис, Т.Фадеева
Технический редактор В.Полмане
Корректор М.Дреймане

Подписано к печати 11.05.85 ЯТ09118 Ф/б 60x84/16.
Бум. М1. 10,5 физ.печ.л. 9,8 усл.печ.л. 7,8 уч.-изд.л.
Тираж 400 экз. Зак. № 635 Цена 1 р. 20 к.

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

УДК 539.2

Шварц К.К., Шунин Ю.Н. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ВЕЩЕСТВ.

Работа состоит из двух частей. В первой части сделан обзор существующих методов расчета электронной структуры твердых тел и проводится анализ возможностей их применения к веществам с неупорядоченной структурой. Вторая часть посвящена кластерной модели неупорядоченной структуры конденсированного вещества в приближении когерентного потенциала. В частности, представлено сравнение полученной плотности электронных состояний для кремния, мышьяка и селена с результатами экспериментов и расчетами других авторов.

Показана решающая роль ближнего порядка для электронной структуры аморфных и кристаллических твердых тел. Обсуждаются также возможности применения кластерной модели к бичарным соединениям типа $As_x S_{1-x} As_x Se_{1-x}$.

УДК 539.213.1:537.635

Закис Д.Р., Клява Я.Г. ДИСКРЕТНЫЕ И КОНТИНУАЛЬНЫЕ НАРУШЕНИЯ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.

Предложена классификация твердых тел, основанная на выделении двух крайних видов структурных нарушений - дискретных (дефектов структуры) и континуальных (флуктуации межатомных расстояний и углов между направлениями на различные атомы). Рассмотрены механизмы возникновения континуальной неупорядоченности в различных типах твердых тел. Приведены данные о количественных характеристиках континуальных нарушений ближнего порядка в стеклах. Рассмотрены информационные возможности ЭПР-спектроскопии в исследовании континуальных нарушений структуры твердых тел. Даны оценки степени сохранения ближнего порядка в стеклах, полученные с помощью метода ЭПР.

Всего в 1922 году в СССР было произведено 100 миллионов рублей.

Всего в 1922 году в СССР было произведено 100 миллионов рублей. В 1923 году в СССР было произведено 100 миллионов рублей. В 1924 году в СССР было произведено 100 миллионов рублей.

Всего в 1922 году в СССР было произведено 100 миллионов рублей. В 1923 году в СССР было произведено 100 миллионов рублей. В 1924 году в СССР было произведено 100 миллионов рублей.

Всего в 1922 году в СССР было произведено 100 миллионов рублей. В 1923 году в СССР было произведено 100 миллионов рублей. В 1924 году в СССР было произведено 100 миллионов рублей.

Всего в 1922 году в СССР было произведено 100 миллионов рублей. В 1923 году в СССР было произведено 100 миллионов рублей. В 1924 году в СССР было произведено 100 миллионов рублей.

УДК 539.213

Силинь А.Р. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ПРОЦЕССЫ ИХ СОЗДАНИЯ В СТЕКЛООБРАЗНОМ ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ.

Рассмотрены общие особенности структуры и процессов создания точечных дефектов в стеклообразном состоянии вещества. Приведены фундаментальные характеристики структуры, химических связей и элементарных электронных возбуждений стеклообразного диоксида кремния, которые определяют характерные черты дефектов в этом материале. На основе экспериментальных результатов по изучению спектроскопических характеристик разработаны и уточнены модели собственных и примесных точечных дефектов в стеклообразном диоксиде кремния. Изучены процессы генерации элементарных дефектов как в непрерывной сетке стекла, так и из существующих агрегатных и примесных дефектов. Показана важность локального колебания немостикового атома кислорода в подпороговых процессах генерации дефектов.

УДК 666.11.01

Тале И.А. ТЕРМОАКТИВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ ВЕЩЕСТВА, СТАБИЛИРОВАННЫЕ ПЕРЕСТРОЙКАМИ СТРУКТУРЫ.

Предложено статистическое описание атомно-атомных и атомно-электронных процессов в конденсированном состоянии вещества, учитывающее влияние флуктуационных перестроек структуры вещества в переходах с преодолением энергетического барьера. Показано, что флуктуационные перестройки структуры могут быть причиной фазовых переходов, в том числе размытых. Рассматривается прием единого расчета температурной зависимости вероятности надбарьерных процессов в широком интервале температур, включая область температур

Содержание книги "История и география СССР" (С. П. Павлов)

Введение. 1. Географическое положение СССР. 2. История СССР. 3. География СССР. 4. Экономика СССР. 5. Культура СССР. 6. Заключение.

Содержание книги "История и география СССР" (С. П. Павлов)

Введение. 1. Географическое положение СССР. 2. История СССР. 3. География СССР. 4. Экономика СССР. 5. Культура СССР. 6. Заключение.

фазового перехода. Предложенная модель количественно сопоставлена с экспериментальными данными по исследованию вязкости и механической релаксации в стеклах, по исследованию термостимулированной электронной рекомбинационной люминесценции в области температур стеклования.

УДК 539.213:535.343

Шлюгер А.И., Котомин Е.А., Закис Ю.Р. ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И СТЕКЛООБРАЗНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И НЕЙТРАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МОЛЕКУЛ SiO_2 .

Впервые выполнены расчеты электронной и пространственной структуры молекул состава SiO_2 , $(SiO_2)_2$, $(SiO_2)_3$ и $(SiO_2)_4$. Сопоставлены результаты их расчета и электронной структуры различных кристаллических модификаций диоксида кремния, полученной в рамках тех же приближений с учетом периодических граничных условий. Проанализирована возможная роль модели неэкстких тетраэдров $SiO_{4/2}$, возникающих при взаимодействии нейтральных молекул SiO_2 , в понимании свойств дефектов и природы локальных и туннельных состояний в диоксиде кремния. На основе этой модели обсуждается конкретная природа коллективных эффектов, ответственных за низкотемпературную аномалию теплоемкости в стеклообразном диоксиде кремния.

УДК 539.213:535.343.2

Пуранс Д.Я., Валдзаротти А., Мотта Н. ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЗНЕГО ПОРЯДКА В ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ МЕТОДАМИ EXAFS И XANES : ПРИМЕСНЫЕ ДЕФЕКТЫ МАРГАНЦА И НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВАНАДИЯ.

Анализируются возможности применения методов EXAFS и XANES для исследования структуры примесных дефектов и низкосимметричных центров в многокомпонентных стеклах. По К-краю примесных ионов марганца (0,1 мол.%) установлено, что в германийфосфатных стеклах они находятся в двухвалентном состоянии в хорошо упорядоченных кислородных октаэдрах с расстоянием Mn-O 2,05 Å, существенно меньшим, чем в кристаллах. Эти центры дают широкую линию с g-фактором 2,0 в спектрах ЭПР. По К-краю поглощения ванадия в стеклах $V_2O_5-GeO_2-P_2O_5$ установлено нецентрально-симметричное положение атомов ванадия. В стеклах оксокомплексы ванадия (V=O) дают пик в функции радиального распределения, аналогичный пику в кристаллическом V_2O_5 при 1,6 Å, а атомы кислорода, расположенные в плоскости, имеют среднее расстояние на 0,15 Å больше, чем в кристаллическом V_2O_5 . В стеклах наблюдаются также кислородные комплексы ванадия с расстоянием V-O 1,75 Å, соответствующим тетраэдрической координации ванадия. Показано, что кислородные полондры ванадия соединяются между собой через ребра с расстоянием V-V, равным 3,25 Å.

LU bibliotēka



958008479

1 р. 20 к.

86