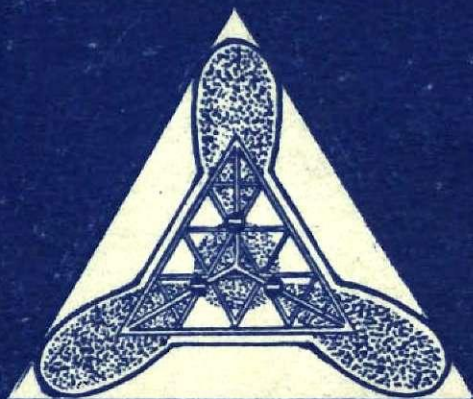


859 СФ1

«Контрольный экземпляр»



**ФИЗИКА И ХИМИЯ  
СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ  
СИСТЕМ**

4

Министерство высшего и среднего специального образования  
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки  
Проблемная лаборатория физики полупроводников

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Выпуск 4

Республиканский межвузовский сборник  
научных трудов



Латвийский государственный университет им. П.Стучки  
Рига 1976

## ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Выпуск 4. 1976.

Ввиду расширения сотрудничества между учеными вузов, научных институтов и учреждений, занимающихся исследованием проблемы физики и химии стеклообразующих систем, предлагаемый сборник начиная с четвертого выпуска будет именоваться как Межвузовский сборник научных трудов.

В настоящем выпуске публикуются результаты, полученные по данной проблеме сотрудниками Латвийского государственного университета им. П. Стучки, Римского политехнического института и Института неорганической химии Академии наук Латвийской ССР.

Сообщаются данные о примесных (гидроксил, серебро, медь) и собственных дефектах и электронных возбуждениях в кристаллической и стеклообразной двуокиси кремния, а также о взаимодействии фосфатов аммония и окислов переходных металлов при синтезе кристаллических и стеклообразных продуктов, о структурных изменениях при кристаллизации вольфрамфосфатных стекол. Обсуждается механизм электроокрашивания тонких слоев трехоксида вольфрама.

Сборник предназначен для научных работников - специалистов по физике и химии твердых тел, аспирантов, инженеров, а также для студентов старших курсов.

Редакционная коллегия:

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

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
ЛГУ им. П. Стучки от 23 апреля 1976 года

© Латвийский государственный университет им. П. Стучки, 1976

Ф 20405-053у 2II-76,  
М 8I2(II)-76

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛОБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОБЛЕМНОЙ  
ЛАБОРАТОРИИ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ЛАТВИЙСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА ИМ. ПЕТРА СТУЧКИ

(Обзор)

Изучением стекол в Проблемной лаборатории физики полупроводников Латвийского государственного университета им. Петра Стучки физики занимаются восемь лет. За это время значительно расширилась тематика научно-исследовательских работ.

Каковы пути развития основных направлений по исследованию стекол, какие результаты получены?

В первые годы существования лаборатории объектами исследований были только кристаллы. В то время физика неупорядоченных твердых тел делала лишь свои первые шаги и мы к ней не подключились. Однако к концу 60-х годов интерес к физике неупорядоченных (в основном стеклообразных) материалов резко возрос и это послужило стимулом начать такие исследования и у нас.

В чем же заключается причина столь позднего начала развития физики стеклообразных материалов? Несмотря на широкую распространенность в природе, разнообразные практические применения и достаточно хорошую изученность с точки зрения химии, физиков отпугивала сложность структуры этих материалов по сравнению с высокосимметричной структурой кристаллов.

Последнее обстоятельство сыграло решающую роль в развитии физики кристаллов, так как позволило легко перейти от квантовомеханической задачи многих сильно взаимодействующих частиц к задаче слабо взаимодействующих квазичастиц — элементарных возбуждений. К этим квазичастицам применимы классические корпускулярные представления.

Хорошая наглядность и широкая распространенность метода квазичастиц послужили поводом к тому, что при первых исследованиях по физике стекол эти представления были приняты и по отношению к стеклам, несмотря на явную необоснованность такого шага с точки зрения теории. В то же время эксперимент выявил довольно большое сходство между физическими свойствами стекол и кристаллов, что связано с наличием в стеклах ближнего порядка взаимного расположения частиц. Этот порядок одинаков как в кристаллах, так и в стеклах. Структура стекол от структуры кристаллов отличается в основном отсутствием дальнего порядка.

Однако граница между ближним и дальним порядками не резкая и, по-видимому, разная в разных типах твердого тела. Отсутствие дальнего порядка в твердом теле может по-разному сказываться на его физических свойствах. Поэтому перспективным научным методом в исследовании стекол является сравнение их физических характеристик с соответствующими характеристиками кристаллов.

Эта идея легла в основу наших первых экспериментов в области физики стекол, начатых в 1967 году по инициативе Научно-исследовательского института кварцевого стекла во главе с доктором технических наук С.М.Бреховских.

В качестве первого объекта была выбрана двуокись кремния. Этот материал представляет большой практический интерес и в отличие от ряда других стеклообразующих веществ имеет некоторые выгодные преимущества. Во-первых, для исследования двуокиси кремния могут быть использованы те же оптические методы, которые успешно были применены нами в изучении щелочно-галосидных кристаллов. Во-вторых, этот материал доступен как в виде стекла, так и в виде кристалла. В-третьих, структуры кристаллической и стеклообразной двуокиси кремния достаточно подробно изучены.

Первой задачей было изучение энергетического спектра электронов двуокиси кремния. Имеющиеся данные по поглощению и отражению в широкой области спектра [1, 2] свидетельствовали о большом сходстве энергетических спектров элект-

ронов в кристаллическом и стеклообразном материалах, несмотря на отличия в их геометрических структурах [3]. Это указывало на определяющее значение в формировании энергетического спектра электронов взаимодействий между ближайшими соседями, т.е. характера химических связей. Поэтому необходимо было на основе анализа химических связей между атомами разработать схему энергетических уровней электронов.

Известно, что основной структурной единицей кристаллической и стеклообразной двуокиси кремния является кремне-кислородный тетраэдр  $SiO_4$  (см., напр., [4]). Различные кристаллические структуры и структура стекла определяются различной взаимной ориентацией этих тетраэдров относительно общих атомов кислорода [5]. Было установлено, что, несмотря на шарнирный характер связи  $Si-O-Si$ , угол между связями  $Si-O$  имеет практически одинаковое значение во всех структурах [6, 7]. Кроме этого угла, взаимная ориентация двух тетраэдров характеризуется еще двумя параметрами.

Нами было показано, что все три параметра, характеризующие взаимную ориентацию двух кремне-кислородных тетраэдров, имеют почти одинаковые значения как в стекле, так и в  $\alpha$ -кварце [7]. Следовательно, одинаковы в обеих структурах не только химические связи, определяющие геометрию кремне-кислородного тетраэдра и угол связей  $Si-O-Si$ , но и связи, определяющие поворот тетраэдра вокруг оси  $Si-O$  ( $O$  - общий кислород для двух рассматриваемых тетраэдров) относительно плоскости, в которой находятся связи  $Si-O-Si$ .

На основе этого анализа была предложена схема энергетических уровней электронов. По этой схеме энергетические уровни потолка валентной зоны генетически связаны с  $\pi$ -молекулярными орбиталями кремне-кислородного тетраэдра, а энергетические уровни дна зоны проводимости - с  $\pi$  и  $(\pi^*)$ -молекулярными орбиталями.

Для установления связи между максимумами в электронном спектре поглощения (или отражения) двуокиси кремния и соответствующими им электронными переходами в полученной схеме необходимо было изучить типы электронных возбуждений, создаваемых облучением в различных областях спектра.

При исследовании кристаллов для этого используются чувствительные люминесцентные и фотоэлектрические методы. Но таким путем получаемые результаты существенно зависят от наличия в кристалле дефектов (собственных и примесных). Поэтому большое значение имеет вопрос о природе и свойствах дефектов в стеклообразном твердом теле.

Понятие дефекта кристалла определено достаточно четко, исходя из понятия структуры идеального кристалла. Из-за отсутствия понятия идеального стекла для определения дефекта стекла можно использовать наличие ближнего порядка взаимного расположения атомов в сетке стекла. Следовательно, дефектом стекла является нарушение ближнего порядка, но не является нарушением только дальнего порядка. Таким образом любой тип дефекта стекла имеет аналог в кристалле, но не любой дефект кристалла имеет аналог в стекле.

В работе [8] различия между нарушениями ближнего и дальнего порядков нами были рассмотрены с точки зрения энергии связи атома в твердом теле. В случае нарушения ближнего порядка дефект состоит из небольшого числа атомов с энергиями связей, резко отличающимися от соответствующих энергий связей в ненарушенных местах. В случае же нарушения дальнего порядка дефект состоит из большого числа атомов с незначительно измененными энергиями связей. Уже при относительно небольшом количестве таких нарушений их области могут перекрываться и следует говорить не о дефектах, а о новой структуре всего твердого тела [9]. Такой структурой является стеклообразная структура [10].

Уже ранее было установлено (обзор этих работ см., напр., в [11, 12, 13]), что радиацией в стеклообразной двуокиси кремния создаются центры окраски, свойства которых сходны со свойствами центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах. Поэтому исследования свойств наведенных радиацией центров окраски нами были использованы в качестве метода изучения дефектов в стеклообразной двуокиси кремния.

На разработанной в нашей лаборатории установке для комплексных оптических исследований твердых тел, управляемой по программе [15] электронной управляющей вычислитель-

ной машиной "Днепр-1", было проведено комплексное изучение кинетики наведения, термической и оптической стабильности центров окраски и люминесценции двуокиси кремния [15-19]. Для наведения центров окраски были использованы рентгеновские лучи (50 кВ) и электроны (25 кэВ).

Было выявлено, что центры окраски образуются в результате захвата электронов или дырок существующими в стекле дефектами, большинство из которых имеет примесную природу. Только центры, дающие поглощение в районе 5,7-5,8 эВ<sup>X</sup>, оказались связанными со структурным дефектом - кислородной вакансией.

Первые исследования показали, что стеклообразная двуокись кремния дает достаточно интенсивную люминесценцию с довольно сложным спектром излучения [17]. Однако использованию этой люминесценции для изучения дефектов препятствовали недостаточные данные о природе центров излучения.

В нашей лаборатории был развит метод введения люминесцентных зондов электродиффузией [22]. Наилучшие результаты были достигнуты при введении меди. Оказалось, что медь легко диффундирует в стеклообразную двуокись кремния при относительно невысоких температурах (650-900°C). При этом структура стекла практически не изменяется, так как медь диффундирует по междоузлиям и образует центры люминесценции путем замещения ионов щелочных металлов (в основном натрия) у нестиковых атомов кислорода.

Детальные исследования свойств стекол с медью [7,23-25] показали, что медь образует центры люминесценции, которые дают излучение с максимумом при 2,4 эВ и имеют следующую структуру:  $Cu^+ - O - Si -$ . Эти центры оказались аналогом ранее изученных нами центров люминесценции в щелочно-галогидных кристаллах с примесью меди и кислородсодержащих молекулярных анионов [26].

Методом электродиффузии нам удалось ввести медь также в кристаллы кварца [27]. При этом выяснилось, что в

<sup>X</sup> Позднее было установлено [20, 21], что эти центры имеют максимумы поглощения при 6,2 и 7,2 эВ и дают рекомбинационную люминесценцию с максимумом излучения при 2,7 эВ.



кристаллах медь образует преимущественно центры люминесценции, дающие излучение с максимумом при 3,4 эВ, которые, по-видимому, связаны с ионами  $Cu^+$ , заменившими ионы щелочных металлов около примесных атомов алюминия, находящихся в узлах кремния кремне-кислородного каркаса.

Центры меди оказались эффективными центрами захвата и рекомбинации носителей заряда [23, 24, 26-29]<sup>x</sup>. Это дало возможность использовать их для подавления процессов радиационного образования центров окраски и повышения радиационно-оптической устойчивости кварца.

Споставлением спектров поглощения, спектров возбуждения люминесценции центров меди, спектральных зависимостей фотопроводимости и эффекта Дембера удалось доказать [31-37], что при энергиях фотонов до 12 эВ возбуждаются экситоны, а при больших энергиях - электронно-дырочные пары.

Таким образом была получена полная картина электронного спектра двуокиси кремния. Некоторое недоразумение вызвала только природа небольшого плеча в спектре поглощения при 8,3 эВ. Первоначально [24] мы это связали с электронными переходами в бездефектных областях. Тщательными исследованиями края фундаментального поглощения кристаллической и стеклообразной двуокиси кремния с использованием правила Урбаха [38] была доказана дефектная природа поглощения при 8,3 эВ. Характер этих дефектов пока окончательно не выяснен.

Другим направлением наших исследований являлось изучение характеристик кварца с изоэлектронной примесью - германием [39, 40]. Установлено, что максимум поглощения при 7,8 эВ и полоса при 2,3 эВ в этих материалах связаны с присутствием примесных тетраэдров  $GeO_4$ . Кроме того, примесный германий образует центры захвата электронов.

Методом термолюминесценции и термостимулированного тока было обнаружено существование ряда мелких уровней захвата носителей заряда как в кристаллической, так и в стек-

<sup>x</sup> В работе [30] показано, что кроме обычной рекомбинации носителей заряда, в стеклообразной двуокиси кремния может наблюдаться также туннельная рекомбинация.

лообразной двуокиси кремния [15, 16, 41], Энергетические параметры этих уровней зависят от структуры материала (диоперсия глубин залегания уровней увеличивается при переводе двуокиси кремния от кристаллической структуры к стеклообразной). Таким образом, получены возможности для сравнительных исследований энергетического спектра кристаллической и стеклообразной двуокиси кремния.

Новые данные о дефектах в стеклообразной двуокиси кремния были получены методом ЭПР [42, 43, 44]. В этих работах показана возможность радиационного создания дефектов в результате разрыва ранее существовавших дефектных связей Si-Si и нормальных связей Si-O-Si. Образовавшиеся при этом радикалы охотно присоединяют водород, переходя в гидроксильные или силановые группировки.

Колебательный спектр двуокиси кремния достаточно подробно изучен в работах других авторов (см., [43]). Ряд авторов для интерпретации этих спектров исходит из колебательного спектра отдельной молекулы  $SiO_4$ .

Нами была предпринята попытка путем увеличения концентрации растворенных в ионной матрице (напр., в кристалле KBr) молекулярных ионов  $[SiO_4]^{4-}$  наблюдать изменение их колебательных спектров в результате образования пиросиликатов и более сложных силикатных группировок [46]. Для этого была использована методика, которую мы применяли при изучении щелочно-галогенных кристаллов с примесными молекулярными ионами [47]. Однако оказалось, что в случае силикатов метод введения примесных молекул в ионный кристалл путем растворения их в расплавленной щелочно-галогенной соли с последующим выращиванием из нее кристалла не давал возможности получить изолированные в ионной матрице ортосиликат-ионы  $[SiO_4]^{4-}$  [46].

Аналогичные результаты были получены также в случае введения фосфатов. Только в случае боратов удалось наблюдать одну из стадий агрегатизации, связанную с образованием иона  $[B_3O_6]^{3-}$  из трех ионов  $[BO_2]$ .

Оригинальный метод изучения колебательного спектра двуокиси кремния был рассмотрен в работе А.Силина и Т.Тюмуска [48]. Им удалось обнаружить сложные колебательные

полосы, являющиеся результатом взаимодействия валентного колебания примесного O-H с разными колебаниями кремне-кислородного каркаса двуокиси кремния.

Было показано<sup>X</sup>, что на фоне коротковолнового края колебательного спектра поглощения двуокиси кремния появляются максимумы, связанные с взаимодействием различных колебаний кремне-кислородного каркаса. Особый интерес представляет то, что в этих спектрах проявляется отличие в колебаниях кристалла и стекла, что может быть использовано в дальнейших исследованиях природы стеклообразного состояния.

В 1971 году Беркес, Инг и Хиллгас [49] показали, что при облучении стеклообразных  $As_2S_3$  и  $As_2Se_3$  в области края фундаментального поглощения наблюдается эффект потемнения образца. Это явление напоминает радиационное окрашивание твердых тел. Поэтому представляло интерес сопоставление этого явления с изученным нами радиационным окрашиванием двуокиси кремния.

Было обнаружено [9, 50, 51], что при освещении в спектре поглощения указанных стекол не возникает новые полосы поглощения, а наблюдается длинноволновый сдвиг края фундаментального поглощения. Это явление аналогично сдвигу края поглощения при нагреве образца. Удалось показать [9, 51, 52, 53], что до температуры плавления в случае кристаллических халькогенидов мышьяка и до температуры стеклования в случае стекла температурный сдвиг края поглощения определяется взаимодействием электронов с оптическими фонами. Выше температуры стеклования в случае стекла сдвиг края поглощения обусловлен также структурными изменениями, аналогичными тем, которые наблюдаются при освещении. Следовательно, освещение приводит к изменению структуры материала. Исходя из сказанного о различиях при образовании дефектов и изменении структуры, можно предполагать что при освещении стекол  $As_2S_3$  и  $As_2Se_3$ , по-видимому, образуются дефекты очень больших размеров, которые не выявляются на фоне неупорядоченной структуры всего стекла [9].

<sup>X</sup> См. наст. сб., с. 64.

Специфические свойства стеклообразного состояния проявляются не только в его оптических, но и электрических и других физических характеристиках. Одним из наиболее интересных электрических явлений в стеклах является эффект переключения проводимости.

Впервые эффект переключения был обнаружен в халькогенидных стеклах [54]. В работе [55] было показано, что такое же явление наблюдается и в меднофосфатных стеклах. В 1971 году к изучению этого явления подключились сотрудники нашей лаборатории.

В первую очередь необходимо было выяснить вопросы, связанные с синтезом и структурой меднофосфатных стекол с заданным составом. Нами были подробно изучены реакции взаимодействия отдельных компонент во время варки стекла [56, 57, 58], влияние условий синтеза на свойства стекол [59] и стеклообразование в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  в области, прилегающей к метафосфату кальция [60].

По линии изучения физических свойств меднофосфатных стекол основное внимание было уделено стеклам системы  $55\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (40-x)\text{CaO} \cdot x\text{CuO}$ , где  $x=0-40$ . Выбор стекол такого состава связан с тем, что в них хорошо наблюдаемы различные возможные варианты введения меди в сетку стекла. Добавлением окиси алюминия уменьшается гигроскопичность стекол. Однако при этом теряется их способность к переключению проводимости [61].

В меднофосфатных стеклах указанного состава было изучено изменение плотности [62], коэффициента термического расширения, магнитной восприимчивости [63], диэлектрической проницаемости, показателя преломления, электронных спектров поглощения [64] и спектров ЭПР [65] в зависимости от концентрации окиси меди (обзор этих исследований дан в [66]).

В результате комплексного исследования физических и физико-химических свойств меднофосфатных стекол было установлено, что эти материалы микронеоднородны. Они содержат микроробласти фаз, обогащенных  $\text{P}_2\text{O}_5$  или катионами-модификаторами. Основные структурные мотивы в этих стеклах метафос-

фатные и пирофосфатные. Кальций образует метафосфатные, а медь — как метафосфатные, так и пирофосфатные структурные мотивы. При содержании  $\text{CuO}$  0-5 мол.%, медь образует в основном метафосфаты, в области концентрации  $\text{CuO}$  5-10 мол.% постепенно возрастает доля пирофосфатов, а при больших концентрациях соотношение между метафосфатами и пирофосфатами остается постоянным.

Было также установлено, что окружение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в меднофосфатных стеклах во всем районе изменения концентрации  $\text{CuO}$  остается постоянным. Различие свойств этих стекол в области концентрации  $\text{CuO}$  0,1-10 мол.% и 10-40 мол.% связано с различием спин-спиновых взаимодействий ионов меди. При концентрации  $\text{CuO}$  выше 1 мол.% начинается образование парных центров меди. Предполагается [67], что основную роль в образовании парных центров играют обменные взаимодействия.

На основе результатов исследования электрических свойств меднофосфатных стекол показано [68], что во всей области концентрации  $\text{CuO}$  0,1-40 мол.% электропроводимость удовлетворительно описывается поляронно-прыжковой моделью Мотта.

Следовательно, за природу физических свойств меднофосфатных стекол ответственна была примесь окиси меди. Поэтому представляло интерес исследование фосфатных стекол с примесями других переходных металлов. С этой целью в течение последних лет были изучены вольфрамфосфатные стекла. Выбор вольфрама, в частности, был обусловлен тем, что нанесение испарением в вакууме тонкие пленки окиси вольфрама давали ярко выраженный электрохромный эффект [69].

Вольфрам в вольфрамфосфатные стекла внедряется как в виде октаэдров  $\text{WO}_6$ , так и в виде тетраэдров  $\text{WO}_4$  [70]. Методом ЭПР удалось показать [71], что октаэдрическое окружение вольфрама сжато вдоль тетраэдрической оси. Ионы вольфрама  $\text{W}^{5+}$  в окружении с симметрией искаженного октаэдра обуславливают окраску вольфрамфосфатных стекол [72]. В отличие от меднофосфатных стекол, при изменении концентрации окиси вольфрама в вольфрамфосфатных стеклах, меняет координация ионов вольфрама [67, 71, 72].

Рентгенизацией при низких температурах в этих стеклах создаются новые парамагнитные центры [73], природа которых пока окончательно не выяснена.

Из приведенных результатов следует, что фосфатные стекла с примесями ионов переходных металлов обладают физическими свойствами, открывающими новые возможности практических применений стеклообразных материалов. Наши исследования в этой области являются лишь первыми шагами.

В то же время фосфатные стекла с примесями ионов переходных металлов следует отнести к числу сложных стекол (в отличие от ранее рассмотренных стеклообразной двуокиси кремния и простейших халькогенидных стекол). Поэтому их изучение связано с большими трудностями и полученные результаты только с большой осторожностью могут быть использованы для развития наших общих представлений о стеклообразном состоянии.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Philipp H.P. Optical Transitions in Crystalline and Fused Quartz.- "Sol.Stat.Comm.", 1966, vol.4, No.1, p.73-75.
2. Brückner R. Properties and Structure of Vitreous Silica. 1.- "J.Non-Cryst.Solids", 1971, vol.5, p.123-175.
3. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., "Наука", 1968. 347 с.
4. Безбородов М.А. Синтез и строение силикатных стекол. Минск, "Наука и техника", 1968. 450 с.
5. Роусон Т. Неорганические стеклообразующие системы. М., "Мир", 1970. 312 с.
6. Smith G.S., Alexander L.E. Refinement of the Atomic Parameters of  $\alpha$ -Quartz.- "Acta cryst.", 1963, vol.16, p.462.
7. Силинь А.Р. Энергетические схемы электронов в кварце.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т182, с.20-35.
8. Закис Ю.Р. Возможность определения собственного дефекта.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т182, с.6-19.
9. Закис Ю.Р. Дефекты в кристаллах и стеклах.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т203, с.3-21.
10. Закис Ю.Р. Переход жидкость-твердое тело и структура твердого тела.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т231, с.170-177.

11. Бургановская Г.В., Варгин В.В., Лео Н.А., Орлов Н.Ф. Действие излучений на неорганические стекла. М., Атомиздат, 1968. 242 с.

12. Греховский С.М., Викторова Ю.Н., Гринштейн П.Л., Ланда Л.М. Основы радиационного материаловедения стекла и керамики. М., Стройиздат, 1971. 256 б.

13. Vlčekner R. Properties and Structure of Vitreous Silica, 2. - "J.Non-Cryst.Solids", 1971, vol.5, p.177-216.

14. Трухин А.Н., Витол И.К., Гайлитис А.А. Опыт программирования и предварительные результаты научно-исследовательской кибернетической системы Никс-1. - В кн.: Тезисы докладов 15-го совещания по люминесценции (дефекты в ионных кристаллах). Тбилиси, 1966, с.72.

15. Бреховских С.М., Плаудис А.Э., Закис Ю.Р., Зейкато В.П., Ланда Л.М., Русецкий Е.В., Силинь А.Р., Тале И.А., Трухин А.Н. Возможности комплексных исследований оптических и электрических свойств стекол. - В кн.: Тезисы докладов 12-й Научной сессии совета по проблеме "Физико-химические основы получения новых жаростойких неорганических материалов. Тбилиси, 1970, с.23-24.

16. Бреховских С.М., Витол И.К., Закис Ю.Р., Зирап В.Э., Ланда Л.М., Окулович В.Т., Силинь А.Р., Тале И.А., Трухин А.Н. Влияние условий предварительной термической обработки на радиационно-оптическую устойчивость кварцевых стекол, кинетика образования и термическая стабильность центров окраски. - В кн.: Тезисы докладов и сообщений 2-го Всесоюзного симпозиума по кварцевому стеклу. Л., 1968, с.14-15.

17. Трухин А.Н., Силинь А.Р., Ланда Л.М., Витол И.К., Закис Ю.Р., Зирап В.Э. Исследования люминесценции кварца. - "Изв.АН СССР.Сер. физ.," 1969, т.33, № 5, с.911-914.

18. Бреховских С.М., Витол И.К., Закис Ю.Р., Силинь А.Р., Тале И.А., Ланда Л.М., Трухин А.Н. Влияние примесных и структурных дефектов на электронные процессы в кварцевых стеклах. - "Оптика и спектроскопия", 1971, т.30, № 1, с.115-118.

19. Силинь А.Р. Исследование процессов создания и разрушения центров окраски и люминесценции в кварцевых стеклах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1971.

20. Трухин А.Н., Скуя Л.Н. Природа полосы люминесценции около 2,7 эВ в кристаллическом и стеклообразном кварце. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.231, с.36-43.

21. Закис Ю.Р., Трухин А.Н. Фотолюминесценция кварца при возбуждении вакуумным ультрафиолетом. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.182, с.50-54.

22. Шендрик А.В., Силинь А.Р. Электродиффузия меди в кварце. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.182, с.92-100.

23. Силинь А.Р., Трухин А.Н., Закис Ю.Р., Ланда Л.М. Исследования процессов миграции энергии в кварце. - В кн.: Материалы 19-го совещания по люминесценции, ч.2. Рига, 1970, с.191-192.

✓ 24. Закис Ю.Р., Ланда Л.М., Силинь А.Р., Трухин А.Н. Исследования процессов миграции энергии в кварце.- "Изв. АН СССР.Сер.физ.", 1971, т.35, № 7, с.1498-1500.

25. Попова М.Н., Эвергайтис В.В. Поляризационные исследования люминесценции легированных медью кварцевых стекол и активированных медью и йонами  $[SiO_4]^{2-}$  кристаллов KBr.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.203, с.63-72.

✓ 26. Закис Ю.Р. Исследования комплексных примесных центров в кристаллофосфорах KBr-Cu с примесью кислородсодержащих анионов.- "Изв.АН Латв.ССР.Сер.физ.", 1966, № 4, с.46-52.

27. Трухин А.Н., Мендзиня А.С., Силинь А.Р., Закис Ю.Р., Химов В.П. Оптические характеристики примесных центров и электронные процессы в кварце, активированном медью.- "Учен. зап.Латв.ун-та", 1974, т.203, с.52-62.

28. Руя И.Э., Силинь А.Р. Радиационные процессы в кварцевых стеклах, легированных медью.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.182, с.76-91.

29. Вишняков В.В., Попова М.Н. Запасание светосуммы в легированных медью кварцевых стеклах под действием мощного излучения рубинового лазера.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.231, с.44-54.

30. Мендзиня А.С., Тале И.А. Туннельная люминесценция в кварцевых стеклах.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.182, с. 64-75.

✓ 31. Закис Ю.Р., Силинь А.Р., Трухин А.Н. Электронные возбуждения в кварце.- В кн.: Тезисы докладов Международной конференции по люминесценции. Ленинград, 17-22 августа 1972 г. Черногловка, 1972, с.67-66.

✓ 32. Закис Ю.Р., Трухин А.Н., Химов В.П. Элементарные электронные возбуждения в кварце.- "Физ.твёрдого тела", 1973, т.15, № 1, с.216-219.

33. Трухин А.Н., Закис Ю.Р., Химов В.П. Элементарные электронные возбуждения в кварце.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.182, с.36-49.

34. Трухин А.Н., Химов В.П. Фотоэлектрические и фотолюминесцентные свойства кварца при возбуждении в области собственного поглощения.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.203, с.22-33.

✓ 35. Трухин А.Н. Фотолюминесцентные и фотоэлектрические свойства стеклообразного и кристаллического кварца в области фундаментального поглощения.- В.кн.: Оптические и спектральные свойства стекол. Тезисы докладов 3-го Всесоюзного симпозиума (21-25 октября 1974 г.). Л., 1975, с.3-5.

✓ 36. Трухин А.Н., Мендзиня А.С., Химов В.П. Электронные процессы в кристаллическом и стеклообразном кварце.- "Изв.АН СССР.Сер.физ.", 1974, т.36, № 6 с.1197-1200.

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



38. Трухин А.Н., Годманис И.Т. Природа длинноволнового края оптического поглощения стеклообразного кварца.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.231, с.55-60.

39. Балодис А.Ю., Валбис Я.А. Люминесценция кристаллического кварца с примесью германия.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.182, с.55-63.

40. Балодис А.Ю., Валбис Я.А., Мендзиня А.С. Рекомбинационная люминесценция кристаллов кварца с примесью германия.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.231, с.26-35.

41. Мендзиня А.С., Тале И.А. Энергетический спектр ловушек в кристаллическом и стеклообразном кварце. Оптические и спектральные свойства стекол.- В кн.: Тезисы доклада 3-го Всесоюзного симпозиума (21-24 октября 1975 г.). Л., 1974, с.178-180.

42. Силинь А.Р., Шендрик А.В., Юдин Д.М. Новые данные о парамагнитных радикалах в системе  $SiO_2$ .- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.203, с.34-51.

43. Васильев Б.А., Шендрик А.В., Юдин Д.М. Сверхтонкие взаимодействия в кварцевых стеклах, обработанных водородом и дейтерием.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.231, с.10-18.

44. Игнатъев Е.Г., Шендрик А.В., Юдин Д.М. Фотосинцированное свечение ЭПР в стеклообразном кварце.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.231, с.19-25.

45. Степанов В.И., Прима А.М. Колебательные спектры силикатов.

I. Расчет частот и интенсивностей линий спектров силикатов.- "Оптика и спектроскопия", 1958, 4, № 6 с.734-749.

II. Интерпретация спектров стекол.- "Оптика и спектроскопия", 1958, т.5, № 1, с.16-22.

46. Закис Ю.Р., Зейкате В.П., Москальонов А.В. Ассоциация стеклообразующих полиэдров в ионных матрицах.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.182, с.176-186.

47. Закис Ю.Р., Исследование молекулярных центров в щелочно-галогидных кристаллах с примесью меди и кислородсодержащих анионов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Тарту, 1966.

48. Силинь А.Р., Тимуск Т. Фононные крылья вибрационного спектра поглощения гидроксила в кварцевом стекле.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.231, с.3-9.

49. Berkes J.S., Ing S.W., Jr., Hillegas W.J. Photo-decomposition of Amorphous  $As_2Se_3$  and  $As_2S_3$ .- "J. Appl. Phys.", 1971, vol.42, p.4908-4916.

50. Zakis J.R. Light-Induced Darkening and Evaporation of Amorphous  $As_2Se_3$  Films.- "Bull.Amer.Phys.Soc.", 1973, vol.18, p.390.

51. Zakis J.R., Fritzsche H. Temperature Dependence of the Absorption Edge in Crystalline and Vitreous  $As_2S_3$ . -

"Phys. status solidi", 1974, vol. 64, p. 123-130.

52. Закис Ю.Р., Москальонов А.В. Исследование процесса аморфизации кристаллического  $As_2S_3$  оптическими методами. В кн.: Оптические и спектральные свойства стекол. Тезисы докладов 3-го Всесоюзного симпозиума (21-25 октября 1974 г.). Л., 1974, с. 8-9.

53. Закис Ю.Р., Москальонов А.В. Определение энергии фононов, обуславливающих зависимость края фундаментального оптического поглощения от температуры. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т. 231, с. 61-68.

54. Коломиец Б.Т., Лебедев Э.А. Вольтамперная характеристика точечного контакта со стеклообразными полупроводниками. - "Радиотехн. и электрон.", 1963, т. 8, № 12, с. 2097-2098.

55. Drake C.F., Scanlan I.F., Engel A. Electrical Switching Phenomena in Transition Metal Glasses under the Influence of High Electric Fields. - "Phys. status solidi", 1969, vol. 32, p. 193-208.

56. Миллере И.В., Брант И.В., Крастиня Г.Л. Взаимодействие  $(NH_4)_2HPO_4$  с  $CaO$  при нагревании. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1973, т. 182, с. 138-143.

57. Миллере И.В., Крастиня Г.Л. Взаимодействие  $NH_4H_2PO_4$  с  $CaO$  при нагревании. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т. 203, с. 104-114.

58. Миллере И.В., Биелис И.Я., Крастиня Г.Л. Взаимодействие  $(NH_4)_2HPO_4$  с  $CaCO_3$  при нагревании. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т. 203, с. 115-123.

59. Миллере И.В., Брант И.В., Крастиня Г.Л. Влияние условий синтеза на свойства меднофосфатных стекол. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1973, т. 182, с. 144-154.

60. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование в системе  $CaO-Al_2O_3-P_2O_5$  в области, прилегающей к метафосфату кальция. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т. 231, с. 126-135.

61. Лусис А.Р., Пиннис Я.Я., Клявинь Я.К., Замоздин Т.В. Электрофизические свойства тонких слоев меднофосфатных стекол. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1973, т. 182, с. 155-175.

62. Лусис А.Р. Особенности плотности меднофосфатных стекол при замене кальция медью. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т. 203, с. 73-79.

63. Лусис А.Р., Габрусенок Е.В., Цикмач П.Д. Магнитная восприимчивость меднофосфатных стекол при замене кальция медью. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т. 203, с. 80-87.

64. Лусис А.Р., Лагздонс Ю.Л., Закис Ю.Р. Электронные спектры поглощения меднофосфатных стекол. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1973, т. 182, с. 116-132.

65. Лусис А.Р., Клява Я.Г. Спектры электронного парамагнитного резонанса меднофосфатных стекол при замене кальция медью. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т. 203, с. 88-103.



66. Лусис А.Р. Электрофизические свойства меднофосфатных стекол. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1975.

67. Лусис А.Р. Роль обменных взаимодействий между ионами переходных металлов в формировании структуры фосфатных стекол. - В кн.: Оптические и спектральные свойства стекол. Тезисы докладов 3-го Всесоюзного совещания (21-24 октября 1974 г.). Л., 1974, с.72-74.

68. Лусис А.Р. Электрические свойства меднофосфатных стекол. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.231, с.111-125.

69. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Миколайтис В.А. Электрохимические свойства тонких слоев триоксида вольфрама. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.203, с.169-174.

70. Биеллис И.Я., Миллере И.В. Строение стекол в системе  $P_2O_5 - WO_3 - CaO$ . - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.231, с.136-150.

71. Клява Я.Г., Пуранс Ю.Я. Электронный парамагнитный резонанс вольфрама в стеклах состава  $CaO - P_2O_5 - WO_3$ . - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.231, с.69-85.

72. Клеперис Я.Я., Латэдонс Ю.Л., Лусис А.Р. Вольфрам в кислородных соединениях и электронные спектры поглощения вольфрамфосфатных стекол. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.231, с.94-110.

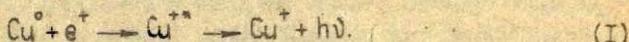
73. Клява Я.Г., Пуранс Ю.Я. Парамагнитные центры в облученных фосфатных стеклах. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.231, с.86-93.

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

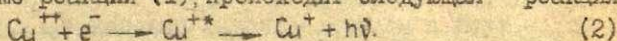
ЭЛЕКТРОННЫЕ И ДЫРОЧНЫЕ РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КВАРЦЕ,  
АКТИВИРОВАННОМ МЕДЬЮ

Методом фотостимулированной люминесценции определено, что центры люминесценции меди в кристаллическом кварце могут быть возбуждены как в электронном, так и дырочном рекомбинационном процессе.

Известно [1,2,3], что центр люминесценции меди в кварцевом стекле вызывает рекомбинационную люминесценцию при рекомбинации дырки с электроном, захваченным центром меди, т.е.

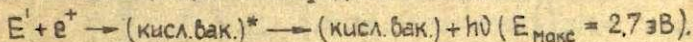


В работах [4-7] сделан вывод, что центр меди может возбуждаться и в электронном рекомбинационном процессе. Это означает, что, кроме реакции (1), происходит следующая реакция:



По [4-7] реакции (1) и (2) протекают как в кристаллическом, так и в плавленом кварце.

Однако доказательство реакции (1) в [1-3] основано на естественной, но не подтвержденной строго реакции возбуждения люминесценции кислородной вакансии:

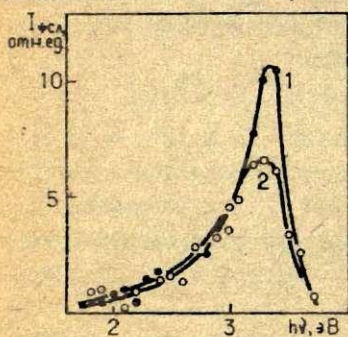


Опыты, выявляющие существование реакций (1) и (2), в [4-7] косвенны и содержат сопоставление кинетик накопления светосуммы в пике термовысвечивания при 244 К (пик обусловлен термическим разрушением  $\text{Cu}^{\circ}$ -центров) при возбуждении в коротковолновых полосах поглощения  $\text{Cu}^+$ -центра и в области фундаментального поглощения.

В настоящий момент комплекс исследований, проведенный с кристаллическим кварцем, активированным по методу электродиффузии, позволяет провести прямые эксперименты по

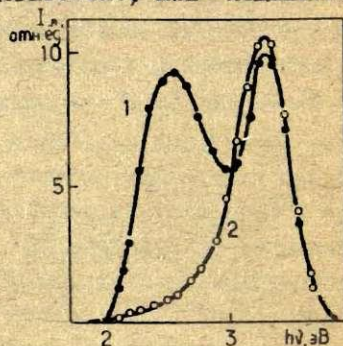
определению знака рекомбинационного процесса. Имеются данные по спектрам наведенного поглощения, фотовысвечивания полос наведенного поглощения, фотостимулированной проводимости [4-7], по спектрам электронного парамагнитного резонанса и измерению влияния подсветки на спектры ЭПР [8]. В спектре наведенного рентгеновскими лучами поглощения появляются полосы при 3,1 и 4,1 эВ. Эти полосы оптически высвечиваются. Фотоны с энергией 3,1 эВ почти полностью высвечивают полосу при 3,1 эВ и частично высвечивают полосу при 4,1 эВ. При подсветке на 4,1 эВ полностью высвечиваются обе полосы. В обоих случаях наблюдается фотостимулированная проводимость. За полосы наведенного поглощения при 3,1 и 4,1 эВ, по-видимому, ответственны центры разного знака, при оптическом разрушении которых освобождается заряд. Подсветки фотонами с энергиями 3,1 и 4,1 эВ уменьшают величину сигнала ЭПР  $\text{Cu}^{++}$  и  $\text{Cu}^{\circ}$ -центров [8]. При подсветке с энергией 3,1 эВ относительно больше падает интенсивность сигнала  $\text{Cu}^{++}$ -центра, а при подсветке на 4,1 эВ сильно уменьшается интенсивность сигнала обоих центров. Особенно четко это видно при наведении  $\text{Cu}^{++}$ - и  $\text{Cu}^{\circ}$ -центров подсветкой в коротковолновых полосах  $\text{Cu}^{+}$ .

Эти опыты позволяют считать полосу поглощения при 3,1 эВ обусловленной  $\text{Cu}^{++}$ -центром, а полосу при 4,1 эВ - обусловленной  $\text{Cu}^{\circ}$ -центром и, следовательно, при подсветке



Р и с. 1. Спектры фотостимулированной люминесценции кристаллического кварца, активированного медью.

Фотостимуляция линией ртутной лампы 405 нм (1) и 303 нм (2) при 80 К.



Р и с. 2. Спектры рентгенолюминесценции (1) и спектры послесвечения (2) кристаллического кварца, активированного медью.  $T = 80 \text{ K}$ .

на 3,1 эВ в зону освобождаются дырки, а при подсветке на 4,1 эВ в зону освобождаются электроны. Другими словами, мы имеем возможность отдельно регистрировать люминесценцию при рекомбинации дырок и электронов.

Эксперимент, проведенный автором настоящей статьи, заключался в следующем. Кристаллический кварц, активированный медью, облучали рентгеновскими лучами при температуре жидкого азота. По окончании возбуждения выжидали промежуток времени, по истечении которого послесвечение образца уменьшалось до уровня, позволяющего зарегистрировать фотовспышку на фоне послесвечения. Затем образец подсвечивали спектральными линиями ртутной лампы 405 и 303 нм через монохроматор БМС-1 и светофильтры для выделения линий ртутного спектра. Спектры люминесценции измеряли через монохроматор БРМ-1 на установке, управляемой ЭВМ "Днепр-1". Разрешающая способность по спектру была не хуже 0,02 эВ. Искомый спектр фотостимулированной люминесценции находили как разность измеренных в различные промежутки времени спектров люминесценции при фотостимуляции. (Интенсивность фотостимулированной люминесценции спадает со временем подсветки.) Этим исключались интенсивная линия подсветки, рассеянный свет подсветки, фотолюминесценция и послесвечение образца, которое мало изменялось от момента измерения первого спектра до момента измерения второго спектра.

В спектре фотостимулированной люминесценции (рис. 1) при подсветках обеими высвечивающими линиями в основном наблюдается полоса при 3,4 эВ, соответствующая излучению центра синей люминесценции меди, ядром которого является ион  $\text{Cu}^+$  [4-7]. Поскольку при подсветке на 405 и 303 нм в зоны освобождаются носители заряда разного знака, то процесс возбуждения рекомбинационного излучения при 3,4 эВ обусловлен как реакцией (1), так и реакцией (2).

Излучение в длинноволновой области (рис. 1), по-видимому, обусловлено центром зеленой люминесценции меди, ядром которого также является  $\text{Cu}^+$ .

В спектре рентгенолюминесценции кристаллического кварца, активированного медью, наблюдается полоса излучения кислородной вакансии (полоса при 2,6 эВ на рис. 2). Однако в спектре фотостимулированной люминесценции (см. рис. 1)

в спектре послесвечения эта полоса (см. рис.2) не наблюдается. Введение меди существенно не изменяет концентрацию кислородных вакансий (полоса при 2,6 эВ в рентгенолюминесценции почти не различается в обработанных и не обработанных электродиффузией образцах кристаллического кварца), поэтому отсутствие полосы при 2,6 эВ в спектрах фотостимулированной люминесценции указывает на то, что медь располагается в кварце на достаточно большом расстоянии от кислородной вакансии и носители, освобожденные подсветкой, не могут доходить до кислородных вакансий.

На основе проведенных экспериментов можно сделать предположение о том, что центры меди в кварце образуют скопления; такое заключение находится в согласии с известными данными о неравномерном распределении примесей в кристаллическом кварце.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Руя Н.Э., Силинь А.Р. Радиационные процессы в кварцевых стеклах, легированных медью. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1973, т.182, с.76-91.
2. Силинь А.Р. Исследование процессов создания и разрушения центров окраски и люминесценции в кварцевых стеклах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1971.
3. Закис Ю.Р., Ланда Л.М., Силинь А.Р., Трухин А.Н. Исследование процессов миграции энергии в кварце. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1971, т.35, №7, с.1498-1500.
4. Трухин А.Н., Мендзия А.С., Силинь А.Р., Закис Ю.Р., Химов В.П. Оптические характеристики примесных центров и электронные процессы в активированном медью кварце. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.203, с.52-62.
5. Трухин А.Н., Мендзия А.С., Закис Ю.Р., Химов В.П. Исследования электронных процессов в кристаллическом и стеклообразном кварце. - В кн.: Материалы XXI совещания по люминесценции. Ставрополь, 1973, с.35.
6. Трухин А.Н., Мендзия А.С., Химов В.П. Электронные процессы в кристаллическом и стеклообразном кварце. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1974, т.38, №6, с.1197-1200.
7. Трухин А.Н. Процессы миграции энергии в кварце. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1973.
8. Amanis I.K., Kliava J.G., Purans J.J., Truhin A.N. EPR of Copper Atoms in  $\alpha$ -Quartz. - "Phys. status solidi, a", 1975, vol.31, p.K165-K167.

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

### ЭПР $\alpha$ -КВАРЦА И КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

Исследованы спектры ЭПР  $\alpha$ -кварца и кварцевых стекол, легированных медью методом электродиффузии. В облученных при 77 К рентгеном или вакуумным ультрафиолетом кристаллах  $\alpha$ -кварца обнаружены два типа парамагнитных центров, связанных с медью:  $\text{Cu}^{\circ}$  и  $\text{Cu}^{++}$ . Путем сопоставления экспериментальных угловых зависимостей резонансных значений магнитных полей линий ЭПР  $\text{Cu}^{\circ}$ -центра с полученными нами теоретическими выражениями вычислены значения констант спин-гамма-тонна для этого центра. Обнаружены и исследованы температурные зависимости постоянных сверхтонкой структуры  $\text{Cu}^{\circ}$ -центра в  $\alpha$ -кварце. Обсуждены возможные механизмы этих зависимостей.

В облученных рентгеном кварцевых стеклах обнаружена линия ЭПР, которую можно связать с  $\text{Cu}^{\circ}$ -центрами.

Результаты воздействия температуры и подсветки с различными энергиями квантов на спектры ЭПР  $\text{Cu}^{\circ}$ - и  $\text{Cu}^{++}$ -центров использованы для объяснения ранее изученных оптических свойств  $\alpha$ -кварца.

### В в е д е н и е

Легирование кварца медью существенно изменяет его оптические свойства: появляется ряд полос поглощения и люминесценции [1-4]. Известно также, что медь в кварце может находиться в различных зарядовых состояниях:  $\text{Cu}^{\circ}$ ,  $\text{Cu}^{+}$  и  $\text{Cu}^{++}$ ; два из них —  $\text{Cu}^{\circ}$  и  $\text{Cu}^{++}$  являются парамагнитными. Поэтому применение метода ЭПР может существенно облегчить интерпретацию оптических спектров кварца с медью.

В работах [3, 4] опубликованы данные о спектрах  $\text{Cu}^{++}$  в  $\alpha$ -кварце, легированном медью. Авторы работы [3] указывают также на существование квартета линий ЭПР, расстояние между которыми соответствует значению постоянной сверхтонкой структуры (СТС) порядка 1700 Э. Они относят эти линии к парамагнитным  $\text{Cu}^{\circ}$ -центрам без каких-либо доказательств. Исследования нами спектры ЭПР  $\text{Cu}^{\circ}$ -центра в  $\alpha$ -кварце су-



щественно отличаются от спектров, приведенных в работе [3].

Данная статья посвящена вопросу изучения ЭПР  $\alpha$  - кварца, легированного медью методом электродиффузии. Дополнительной целью проведенных нами исследований была проверка предложенной сотрудниками нашей лаборатории [1, 2] интерпретации электронных переходов, обуславливающих оптические спектры  $\alpha$  -кварца с медью.

### М е т о д и к а

Были исследованы образцы  $\alpha$  -кварца и кварцевых стекол марок КИ и КВ. Медь в них вводили методом электродиффузии [17].<sup>х</sup>

Спектры ЭПР измеряли радиоспектрометром РЭ-1301, переоборудованным для работы при температурах от 77 К до комнатной. Образцы помещали в кварцевую трубку, проходившую через резонатор радиоспектрометра. По этой трубке к образцу поступали пары азота из сосуда Дьюара. Полость резонатора вне трубки вакуумировали с целью предотвращения оседания влаги на внутренних стенках резонатора и наружной стенке трубки. Изменением напряжения, подаваемого на находившийся в сосуде Дьюара испаритель, можно было получить любую температуру в интервале 120-293 К и поддерживать ее с точностью до одного градуса в течение времени, необходимого для снятия спектра (порядка несколько минут). Для проведения отдельных опытов в кварцевую трубку заливали жидкий азот, температура образца при этом была близка к 77 К. Температуру измеряли медьконстантановой термопарой, помещенной в резонатор рядом с образцом.

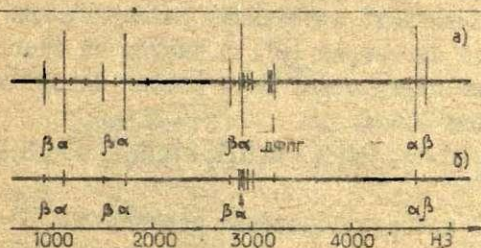
Резонансные значения магнитных полей для линий ЭПР измеряли с помощью эталонного образца дифенилпикрилгидразила или датчика ядерного магнитного резонанса от измерителя магнитной индукции Е II-2.

<sup>х</sup> Мы благодарны А.Н.Трухину за предоставление образцов для исследования и облучение их вакуумным ультрафиолетом.

Спектры ЭПР изучали до и после облучения образцов рентгеном (в некоторых случаях вакуумным ультрафиолетом). Наблюдали также воздействие подсветки с различными энергиями квантов на спектры наведенных радиацией парамагнитных центров. Для этого применяли ртутную лампу с фильтрами. На время облучения и подсветки образцы погружали в жидкий азот.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

В необлученных образцах в интервале температур 77-293 К линий ЭПР обнаружить не удалось. Это служит подтверждением предложенной в работах [1, 2] интерпретации, согласно которой оптические спектры необлученного  $\alpha$ -кварца обусловлены  $\text{Cu}^+$ .



Р и с.1. Спектры ЭПР легированного медью  $\alpha$ -кварца после облучения рентгеном (а) в течение 2 часов в режиме 50 кВ и 16 мА и вакуумным ультрафиолетом (б) в течение 1,5 часа. Плотность потока около  $10^9$  квантов/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ , площадь образца  $0,5 \text{ см}^2$ .  $\nu = 9020 \text{ МГц}$ ,  $\text{ННЗ}$ .

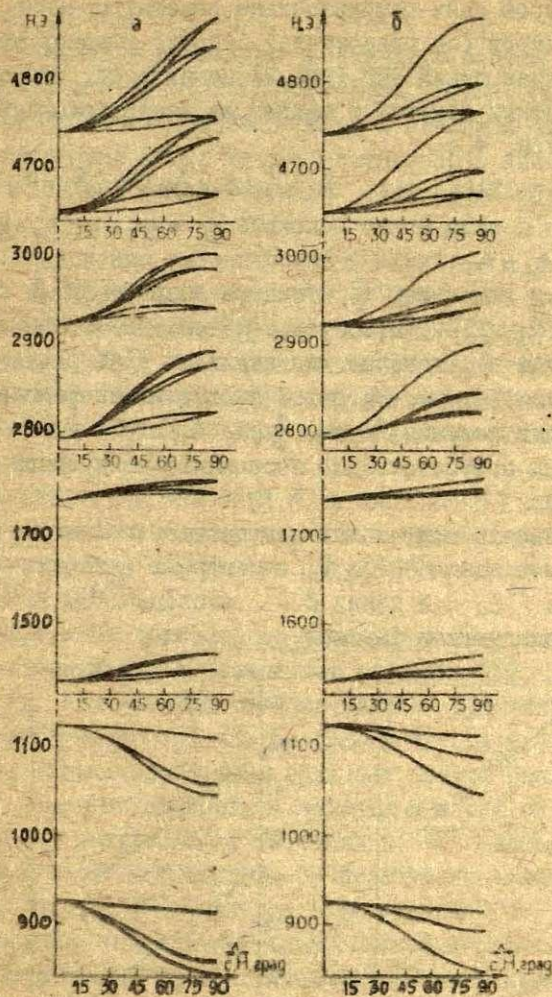
После рентгенизации или облучения вакуумным ультрафиолетом при температуре около 77 К наблюдали спектры ЭПР, представленные на рис.1. Одиночная линия около 3225 Э по своим параметрам соответствует линии E'-центра [5]. Параметры секстета линий в районе 3140 Э позволяют отнести их к парамагнитным центрам алюминия [6] (ядерный спин  $I = 5/2$ , число линий СТС  $2I+1=6$ ). Детальные исследования этих линий не проведены.

Спектры ЭПР  $\text{Cu}^{\circ}$ -центра в  $\alpha$ -кварце. Рассмотрим два квартета линий, обозначенные на рис.1  $\alpha$  и  $\beta$ . Эти линии наиболее интенсивны в спектрах образцов, облученных рентгеном. Их ширина составляет примерно 4 Э. Из угловых зависимостей резонансных значений магнитных полей для линий  $\alpha$  и  $\beta$  (рис.2) видно, что при произвольном направлении магнитного поля  $\vec{H}$  относительно кристаллографических осей каждая из этих линий расщепляется на несколько компонент (максимально на шесть). Такое поведение характерно для парамагнитного центра, занимающего в решетке  $\alpha$ -кварца шесть "магнитно-неэквивалентных" положений, различающихся только ориентацией их осей симметрии [6]. В каждом из этих положений парамагнитный центр может быть описан следующим спин-гамильтонианом:

$$\hat{H} = g_x \beta H_x S_x + g_y \beta H_y S_y + g_z \beta H_z S_z + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z,$$

где  $S = 1/2$ ,  $I = 3/2$  и все обозначения стандартны. Из анализа зависимостей, приведенных на рис.2, следует, что общие для  $\vec{g}$ - и  $\vec{A}$ -тензора главные оси  $x, y, z$  направлены следующим образом. Ось  $z$  близка к оси  $Y$  декартовой системы координат  $\alpha$ -кварца, оси  $x$  и  $y$  образуют с осью  $Z$  ( $c$ -осью) углы, близкие к  $\pm 45^\circ$ . Точечная группа симметрии  $\text{Cu}^{\circ}$ -центров в  $\alpha$ -кварце -  $D_2$  (по Шенфлису).

Для более точного определения ориентации осей  $x, y, z$  относительно кристаллографических осей необходимо провести измерения угловых зависимостей спектров ЭПР специальным образом ориентированных кристаллов. В настоящее время такими образцами мы не располагаем.



Р и с. 2. Угловые зависимости положения линий  $\alpha$  и  $\beta$  в плоскости, близкой к  $XZ$  (а) и близкой к  $YZ$  (б).  
 $T = 120$  К;  $\nu = 9020$  МГц.

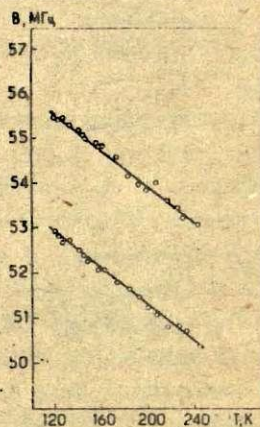
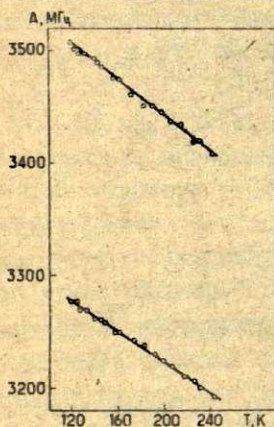
Исходя из экспериментальных угловых зависимостей резонансных значений магнитных полей, можно вычислить значения параметров спин-гамильтониана рассматриваемых парамагнитных центров (см. приложение). Анализ угловых зависимостей положения линий ЭПР (рис. 2) показывает, что симметрия парамагнитных центров в каждом из шести положений близка к аксиальной, т.е.

$$g_z - \frac{1}{2}(g_x + g_y) \gg (g_x - g_y); \quad A_z - \frac{1}{2}(A_x + A_y) \gg (A_x - A_y).$$

В связи с этим можно положить  $g_x \approx g_y = g_{\perp}, g_z = g_{\parallel};$   
 $A_x \approx A_y = A_{\perp}; A_z = A_{\parallel}.$

Значения компонент  $\tilde{g}$ -тензора линий  $\alpha$  и  $\beta$  совпадают и равны  $g_{\perp} = 2,000 \pm 0,005, g_{\parallel} - g_{\perp} = 0,002 \pm 0,0005.$  Значения компонент  $\tilde{A}$ -тензора для линий  $\alpha$  и  $\beta$  различны и зависят от температуры. На рис. 3 представлены температурные зависимости величин  $A = A_{\perp} + \frac{1}{3}(A_{\parallel} - A_{\perp})$  и  $B = \frac{1}{3}(A_{\parallel} - A_{\perp}),$  представляющих соответственно постоянные изотропной и анизотропной СТС.

Совокупность полученных результатов позволяет связать рассматриваемые линии ЭПР с  $\text{Cu}^{2+}$ -центрами (линии  $\alpha$  - с центрами изотопа  $^{63}\text{Cu}$ , а линии  $\beta$  - изотопа  $^{65}\text{Cu}$ ). Это подтверждается следующими фактами.



Р и с. 3. Температурные зависимости постоянных СТС для атомов изотопов  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  в  $\alpha$ -кварце.  $\nu = 9020$  МГц. (В расчетах использованы линии при  $H = 2800 - 3000$  Э.)

1. Число линий  $\alpha$  (и  $\beta$ ) равно четырем, что соответствует СТС, вызванной взаимодействием неспаренного электрона с ядром меди ( $I = 3/2$ ,  $2I + 1 = 4$ ).

2. Значения компонент  $\tilde{g}$  -тензора близки к значению  $g$  -фактора для свободного электрона,  $g_s = 2,0023$ . Сверхтонкое взаимодействие одного порядка с зеемановским, причем его анизотропная часть мала по сравнению с изотропной ( $A \gg B$ ). Все это указывает на  $S$  -состояние парамагнитных центров.

3. Отношение интенсивностей линий  $\alpha$  и  $\beta$  в пределах точности измерений составляет  $2,40 \pm 0,08$ , что близко к отношению распространенностей изотопов меди  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$   $2,235:1$ . Небольшое различие этих двух значений можно объяснить тем, что в процессе электродиффузии более тяжелые ионы  $^{65}\text{Cu}$  входят в образцы в относительно меньшей концентрации, чем более легкие ионы  $^{63}\text{Cu}$ .

4. Отношение значений  $A$  (и значений  $B$ ) для линий  $\alpha$  и  $\beta$  при одинаковых температурах в пределах точности измерений совпадает с отношением ядерных магнитных моментов  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$   $0,9335:1$ .

Нагревание образцов до температур выше  $244\text{ K}$  приводило к необратимому исчезновению спектров ЭПР  $\text{Cu}^{\circ}$ -центров. Кроме того, эти спектры обесцвечивались при облучении фотонами энергии около  $4,1\text{ эВ}$ . Поскольку такими же термическими и оптическими свойствами обладает полоса наведенного поглощения рентгенизованного  $\alpha$ -кварца при  $4,1\text{ эВ}$  [1], ЭПР-исследования подтверждают ее связь с  $\text{Cu}^{\circ}$ -центрами.

Рассмотрим наблюдаемые температурные зависимости постоянных СТС для  $\text{Cu}^{\circ}$ -центров в  $\alpha$ -кварце (см. рис.3). Для объяснения аналогичных зависимостей в различных случаях исследователями предлагались следующие механизмы: подмешивание возбужденных состояний парамагнитного центра к основному вследствие взаимодействия центра с колебаниями решетки [7, 8], модуляция кристаллического поля колебаниями решетки и локальными колебаниями парамагнитных центров [9].

увеличение среднего расстояния между парамагнитным атомом и окружающими атомами решетки вследствие ангармонизма локальных колебаний [10].<sup>x</sup>

Если зависимость  $A(T)$  обусловлена подмешиванием к основному состоянию атомов меди  $3d^{10}4s^1$  возбужденного состояния  $3d^94s^2$  или других возбужденных состояний с отличным от нуля орбитальным моментом, то, как нетрудно показать, уменьшение  $A$  при увеличении температуры должно сопровождаться значительным увеличением  $B$ , поскольку в таких состояниях взаимодействие электронного и ядерного спинов анизотропно (диполь-дипольное взаимодействие).<sup>xx</sup> В действительности же  $B$  не только не увеличивается, но, напротив, уменьшается приблизительно на 4,5 % в интервале 120-244 К (см. рис. 3). Можно заключить, что в рассматриваемом случае этот механизм не определяет зависимости  $A(T)$  и  $B(T)$ .

Оценки на основе данных по тепловому расширению кварца [13, с. 138] показывают, что ангармонизм колебаний решетки может привести к более слабой зависимости  $A$  от температуры по сравнению с наблюдаемой. Трудно ожидать, что учет ангармонизма локальных колебаний в случае  $Cu^{2+}$ -центров в  $\alpha$ -кварце существенно изменил бы этот результат.

Таким образом, наиболее вероятным механизмом температурных зависимостей  $A$  и  $B$  в данном случае является модуляция кристаллического поля колебаниями решетки и (или) локальными колебаниями.

Спектры ЭПР  $Cu^{2+}$ -центра в  $\alpha$ -кварце. Рассмотрим группу линий, расположенных в диапазоне магнитных полей 2800-3000 Э (см. рис. 1). По данным анализа эту группу можно представить как суперпозицию двух эквидистантных квартетов. При  $H$ , направленном вдоль оси  $\bar{C}$ , эти квартеты описываются спин-гамильтонианом  $\mathcal{H}_c = g_c \beta \bar{S} \bar{H} + A_c \bar{S} \bar{I}$ ,

<sup>x</sup> Наблюдаемое уменьшение постоянной СТС с ростом температуры исключает возможность стабилизации  $Cu^{2+}$ -центра при низких температурах во внецентровых положениях, которые характеризуются зависимостями противоположного знака [11, 12].

<sup>xx</sup> Это обстоятельство упускают из вида авторы работы [8] при интерпретации температурной зависимости постоянной СТС  $Cd^{2+}$  в  $KCl$ .

где  $S = 1/2$ ,  $I = 3/2$ ,  $g_c = 2,21 \pm 0,01$ , а значения  $A_c$  для обоих квартетов лежат в пределах 110-120 МГц.

Вотественно приписать рассматриваемую группу линий  $Cu^{++}$ -центрам. Такую интерпретацию подтверждает факт отсутствия подобных линий в образцах  $\alpha$ -кварца без меди и в необлученных образцах  $\alpha$ -кварца с медью, число линий, а также соответствие значения  $g_c$  дырочному парамагнитному центру ( $g_c > 2$ ).

В работе [4] даны значения компонент  $\tilde{g}$ - и  $\tilde{A}$ -тензора  $Cu^{++}$ -центра в  $\alpha$ -кварце. На основе результатов этой работы можно вычислить значения  $g_c$  и  $A_c$ . Расчет дает  $g_c = 2,213$  и  $A_c = 214$  МГц. Полученные нами значения  $g_c$  в пределах ошибок совпадают, а значения  $A_c$  существенно отличаются от вычисленных по данным из работы [4]. Причины такого расхождения неясны.<sup>X</sup> Интенсивности линий ЭПР  $Cu^{++}$ -центра в наших экспериментах были недостаточны для того, чтобы исследовать угловые зависимости их положения и определить отбоя значения компонент  $\tilde{g}$ - и  $\tilde{A}$ -тензора. Однако измерения показали, что амплитуды этих линий существенно возрастают с понижением температуры, что связано, по-видимому, с процессами спин-решеточной релаксации. При 77 К амплитуды линий были приблизительно в 3,5 раза большими, чем при 120 К. Это обстоятельство позволяет надеяться на получение более детальной информации об ЭПР  $Cu^{++}$ -центров в  $\alpha$ -кварце из продолжительных экспериментов при температурах ниже 77 К.

Облучение вакуумным ультрафиолетом приводит к более интенсивному созданию  $Cu^{++}$ -центров, а облучение рентгеном - к более интенсивному созданию  $Cu^{\circ}$ -центров.  $Cu^{++}$ -центры являются термически более стабильными, чем  $Cu^{\circ}$ -центры. При комнатных температурах они распадаются за время порядка нескольких десятков часов. При облучении фотонами энергий около 3 и 4,1 эВ амплитуды линий ЭПР  $Cu^{++}$ -центров умень-

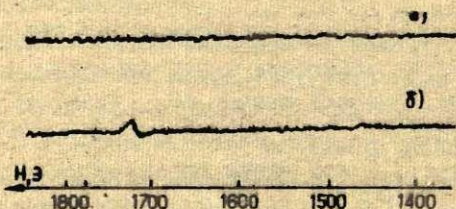
<sup>X</sup> Очевидно только то, что данные работы [4] для направлений главных осей  $\tilde{g}$ -тензора  $M^{+}$ -центра в  $\alpha$ -кварце не соответствуют действительности, так как сумма квадратов их направляющих косинусов равно 1,45.



шаются гораздо медленнее, чем амплитуды линий ЭПР  $\text{Cu}^{\circ}$ -центров. Это дополнительно подтверждает рассмотренную интерпретацию природы полосы наведенного поглощения в  $\alpha$ -кварце.

Спектры ЭПР кварцевых стекол, легированных медью. Обнаружение в  $\alpha$ -кварце линий ЭПР  $\text{Cu}^{\circ}$ -центров большой интенсивности наводит на мысль о возможности регистрации сигналов ЭПР от этих центров и в кварцевых стеклах. В необлученных стеклах линии ЭПР отсутствовали. После рентгенизации в стеклах марки КИ линии ЭПР зарегистрировать не удалось, в стеклах же марки КВ наблюдалась линия ЭПР, показанная на рис.4. (В области магнитного поля, соответствующей значению  $g = 2$ , мы наблюдали линии, которые нас в данном случае не интересуют.)

Сопоставляя экспериментальные данные (см.рис.4 и I), нетрудно убедиться в том, что положение центра линии ЭПР, обнаруженной в кварцевом стекле, в пределах точности измерений совпадает с положением второй со стороны малых значений магнитного поля ЭПР линии  $\text{Cu}^{\circ}$ -центра изотопа  $^{63}\text{Cu}$ . В связи с этим мы полагаем, что обнаруженная линия ЭПР в кварцевом стекле обусловлена  $\text{Cu}^{\circ}$ -центрами. То обстоятельство, что в стекле не были зарегистрированы линии ЭПР, соответствующие первой, третьей и четвертой линиям ЭПР  $\text{Cu}^{\circ}$ -цен-



Р и с.4. Участок спектра ЭПР кварцевого стекла марки КВ, легированного медью до рентгенизации (а) и после рентгенизации (б).  $T = 120 \text{ К}$ .  $\nu = 9020 \text{ МГц}$ .

ра изотопов  $^{63}\text{Si}$  и  $^{65}\text{Si}$  в  $\alpha$ -кварце, можно объяснить таким образом. Как следует из рис. 2, для разных линий ЭПР  $\text{Si}^\circ$ -центра в  $\alpha$ -кварце наблюдаются различные зависимости резонансных значений магнитного поля от ориентации; причем для второй линии изотопа  $^{63}\text{Si}$  эта зависимость наименьшая. Аналогичный вывод следует из анализа выведенных в приложении выражений (9) и (10). Поскольку в стекле имеет место хаотическая ориентация парамагнитных центров относительно направления  $\vec{H}$ , вторая линия ЭПР атомов изотопа  $^{63}\text{Si}$  должна иметь наименьшую ширину по сравнению с ширинами линий и, следовательно, наибольшую амплитуду. Это облегчает ее регистрацию; для регистрации остальных линий чувствительность спектрометра оказывается недостаточной.

Опыты показали, что распад парамагнитных центров, соответствующих обнаруженной в кварцевых стеклах линии ЭПР, происходит при более низких температурах, чем распад  $\text{Si}^\circ$ -центров в  $\alpha$ -кварце. Это согласуется с результатами опытов по термовысвечиванию кристаллического и стеклообразного кварца, описанных в работе [1].

### В ы в о д ы

1. В кристаллах  $\alpha$ -кварца, легированного медью методом электродиффузии, после облучения при температуре жидкого азота возникают парамагнитные центры двух типов:  $\text{Si}^\circ$  и  $\text{Si}^{++}$ . Для  $\text{Si}^\circ$ -центров характерна слабая, но заметная анизотропия зеемановского и сверхтонкого взаимодействий; постоянные сверхтонкой структуры  $\text{Si}^\circ$ -центров А и В уменьшаются с ростом температуры. Наиболее вероятным механизмом этих зависимостей является модуляция кристаллического поля тепловыми колебаниями атомов.

2. Результаты измерений ЭПР подтверждают предложенную ранее интерпретацию оптических спектров  $\alpha$ -кварца с медью, согласно которой полосы люминесценции обусловлены  $\text{Si}^\circ$ -центрами, а полоса наведенного поглощения при 4,1 эВ -  $\text{Si}^\circ$ -центрами.

3. В кварцевых стеклах, легированных медью методом электродиффузии, после рентгенизации при температуре жидкого азота наблюдается линия ЭПР, обусловленная, возможно,  $Cu^0$ -центрами.

## Приложение

### Вычисление компонент $\tilde{g}$ - и $\tilde{A}$ -тензоров

Для парамагнитного центра в состоянии  $^2S_{1/2}$  сверхтонкое расщепление обычно весьма велико и в условиях измерения ЭПР сравнимо по порядку величины с зеемановским расщеплением [8, 10-12]. В связи с этим для вычисления  $g$ -фактора и постоянной сверхтонкой структуры (СТС) парамагнитного центра в состоянии  $^2S_{1/2}$  используют формулу Брейта-Раби [4], полученную для изотропного парамагнитного центра. В общем случае, однако, зеемановское и сверхтонкое взаимодействие для парамагнитного центра в состоянии  $^2S_{1/2}$  в кристаллах могут быть анизотропными. К таким центрам формула Брейта-Раби неприменима. С другой стороны, для анализа их спектров ЭПР нельзя пользоваться обычными формулами для анизотропного случая [15, с. 190-201], поскольку эти формулы получены в предположении, что сверхтонкое взаимодействие мало по сравнению с зеемановским.

Если пренебречь ядерным зеемановским взаимодействием, то анизотропный парамагнитный центр в состоянии  $^2S_{1/2}$  может быть описан следующим спин-гамильтонианом [15]:

$$\hat{H} = \beta \tilde{H} \tilde{g} \tilde{S} + \tilde{S} \tilde{A} \tilde{I}. \quad (I)$$

Вычисление энергетического спектра парамагнитного центра с помощью спин-гамильтониана (I) сводится к решению секулярного уравнения степени  $2I + 1$  и не может быть выполнено аналитически при  $I > \frac{1}{2}$ . В литературе рассмотрен частный случай аксиального симметричного парамагнитного центра, для которого удается получить выражения для энергий уровней при  $\tilde{H}$ , направленном вдоль оси симметрии [16]. Но этого, очевидно, недостаточно для определения всех компонент  $\tilde{g}$ - и

$\tilde{A}$  -тензора даже в случае аксиальной симметрии.

Существует возможность вычислить значения компонент  $\tilde{g}$  - и  $\tilde{A}$  -тензора следующим образом. Можно считать, что для парамагнитного центра с основным состоянием  $^2S_{1/2}$  анизотропные части зеемановского и сверхтонкого взаимодействий малы по сравнению с их изотропными частями. Для зеемановского взаимодействия это обстоятельство обусловлено малостью спин-орбитального взаимодействия, для сверхтонкого - малым вкладом состояний, приводящих к анизотропии СТС. В таком случае можно положить  $\tilde{g} = g + \tilde{\gamma}$ ,  $\tilde{A} = A + \tilde{\alpha}$ , где

$$\tilde{\gamma} = \begin{pmatrix} \gamma_x & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_y & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_z \end{pmatrix}, \quad \tilde{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_x & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_y & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_z \end{pmatrix},$$

$x, y, z$  - главные оси  $\tilde{\gamma}$  и  $\tilde{\alpha}$  -тензора, которые мы считаем совпадающими;  $|\gamma_x|, |\gamma_y|, |\gamma_z| \ll g$ ;  $|\alpha_x|, |\alpha_y|, |\alpha_z| \ll A$ ;

$\gamma_x + \gamma_y + \gamma_z = 0$ ;  $\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z = 0$ . Тогда для вычисления энергетического спектра парамагнитного центра можно воспользоваться теорией возмущений. Выберем в качестве невозмущенного гамильтониана изотропную часть выражения (1):

$$\hat{H}_0 = \beta g \tilde{H} \tilde{S} + A \tilde{S} \tilde{I}. \quad (2)$$

Анизотропную часть (1) будем считать возмущением:

$$\hat{H}' = \beta \gamma_x H_x S_x + \beta \gamma_y H_y S_y - \beta (\gamma_x + \gamma_y) H_z S_z + \alpha_x S_x I_x + \alpha_y S_y I_y - (\alpha_x + \alpha_y) S_z I_z. \quad (3)$$

Собственные значения и собственные функции (2) можно получить из выражений (3-8) работы [16], положив в них  $B = A$ ;

$$g_H = g: \quad E(\mp \frac{1}{2}, m_I) = -\frac{A}{4} \mp \frac{A}{2} \left[ (I + \frac{1}{2})^2 + \frac{\beta g H}{A} (2m_I \mp 1) + \frac{\beta^2 g^2 H^2}{A^2} \right]^{1/2}. \quad (4)$$

$$\Psi(\mp \frac{1}{2}, m_I) = \sqrt{1 - \Phi^2(\mp \frac{1}{2}, m_I)} \cdot \Psi_0(\mp \frac{1}{2}, m_I) + \Phi(\mp \frac{1}{2}, m_I) \cdot \Psi_0(\pm \frac{1}{2}, m_I \mp 1), \quad (5)$$

где

$$\Phi(\mp \frac{1}{2}, m_{\pm}) = \frac{2[E(\mp \frac{1}{2}, m_{\pm}) - E_0(\mp \frac{1}{2}, m_{\pm})]}{\sqrt{A^2(I \pm m_{\pm})(I \mp m_{\pm} + 1) + 4[E(\mp \frac{1}{2}, m_{\pm}) - E_0(\mp \frac{1}{2}, m_{\pm})]^2}}$$

$\mp \frac{1}{2}$  — значения квантового числа проекции электронного спина,  $m_{\pm}$  — квантовое число проекции ядерного спина;  $\Psi_0(\mp \frac{1}{2}, m_{\pm})$ ,

$E_0(\mp \frac{1}{2}, m_{\pm}) = \mp \frac{1}{2}(\beta g H + m_{\pm} A)$  — волновые функции и значения энергии в сильных магнитных полях (при  $\beta g H \gg A$ ). Отметим, что

$$\Psi(-\frac{1}{2}, -I) = \Psi_0(-\frac{1}{2}, -I); \quad E(-\frac{1}{2}, -I) = E_0(-\frac{1}{2}, -I);$$

$$\Psi(\frac{1}{2}, I) = \Psi_0(\frac{1}{2}, I); \quad E(\frac{1}{2}, I) = E_0(\frac{1}{2}, I).$$

Перейдем в выражении (3) к новой системе координат  $x', y', z'$  с осью  $z'$ , направленной вдоль  $\vec{H}$ . Этот переход удобнее всего осуществить с помощью последовательных поворотов на эйлеровы углы: вокруг оси  $z$  на угол  $\varphi$ , вокруг нового положения оси  $y$  на угол  $\vartheta$  и вокруг нового положения оси  $z$  на угол  $\psi$ . Тогда  $H_z = H \cos \vartheta$ ,  $H_x = -H \sin \vartheta \cos \varphi$ ,  $H_y = H \sin \vartheta \sin \varphi$ . Формулы преобразования операторов  $S_x, S_y, S_z$  и  $I_x, I_y, I_z$  при этом будут следующими:

$$S_x(I_x) = (\cos \vartheta \cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi) S_x'(I_x') + (\cos \vartheta \cos \varphi \cos \psi + \sin \varphi \cos \psi) S_y'(I_y') - \sin \vartheta \cos \varphi S_z'(I_z'). \quad (6a)$$

$$S_y(I_y) = -(\cos \vartheta \sin \varphi \cos \psi) S_x'(I_x') - (\cos \vartheta \sin \varphi \sin \psi - \cos \varphi \cos \psi) S_y'(I_y') + \sin \vartheta \sin \varphi S_z'(I_z') - \cos \varphi \sin \psi S_x'(I_x'). \quad (6b)$$

$$S_z(I_z) = \sin \vartheta \cos \psi S_x'(I_x') + \sin \vartheta \sin \psi S_y'(I_y') + \cos \vartheta S_z'(I_z'). \quad (6b)$$

Подставим выражения (6a-6b) в (3) и учтем, что для вычисления поправок к уровням энергии в первом порядке теории возмущений требуются лишь диагональные матричные элементы операторов. Следовательно, те операторы, для которых они равны нулю, можно опустить. Путем непосредственной проверки нетрудно убедиться в том, что вычисленные с помощью волновых функций (5) диагональные матричные элементы операторов  $S_x', S_y', S_z', I_x', S_z', I_y', S_x', I_z', S_y', I_z', S_x', I_y', S_y', I_x'$  равны нулю, а операторов  $S_x', I_x'$  и  $S_y', I_y'$  — равны друг другу. С учетом этого после преобразований получим:

$$\hat{H}' = -\beta H S_z [\gamma_x (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) + \gamma_y (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi)] + (S_x I_x - S_y I_y) [\alpha_x (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) + \alpha_y (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi)]. \quad (7)$$

Отсюда для поправок к уровням энергии (4) в первом порядке теории возмущений получим следующие выражения:

$$E'(\mp \frac{1}{2}, m_I) = \pm \left[ \frac{1}{2} - \Phi^2(\mp \frac{1}{2}, m_I) \right] \beta H [\gamma_x (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) + \gamma_y (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi)] + \left\{ \frac{1}{2} \Phi(\mp \frac{1}{2}, m_I) \sqrt{[1 - \Phi^2(\mp \frac{1}{2}, m_I)] (I \pm m_I) (I \mp m_I + 1)} \pm \frac{m_I}{2} \mp (m_I \mp \frac{1}{2}) \times \right. \quad (8)$$

$$\left. \times \Phi^2(\mp \frac{1}{2}, m_I) \right\} [\alpha_x (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) + \alpha_y (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi)].$$

Следовательно, для переходов между уровнями, характеризующимися одинаковыми значениями квантового числа  $m_I$ , поправка к условиям резонанса  $\Delta h \nu(m_I) = E'(\frac{1}{2}, m_I) - E'(-\frac{1}{2}, m_I)$  равна:

$$\Delta h \nu(m_I) = -[1 - \Phi^2(\frac{1}{2}, m_I) - \Phi^2(-\frac{1}{2}, m_I)] \times$$

$$\times \beta H [\gamma_x (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) + \gamma_y (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi)] +$$

$$+ \left\{ \frac{1}{2} \Phi(\frac{1}{2}, m_I) \sqrt{[1 - \Phi^2(\frac{1}{2}, m_I)] (I - m_I) (I + m_I + 1)} - \right. \quad (9)$$

$$- \frac{1}{2} \Phi(-\frac{1}{2}, m_I) \sqrt{[1 - \Phi^2(-\frac{1}{2}, m_I)] (I + m_I) (I - m_I + 1)} - m_I +$$

$$+ (m_I + \frac{1}{2}) \Phi^2(\frac{1}{2}, m_I) + (m_I - \frac{1}{2}) \Phi^2(-\frac{1}{2}, m_I) \left. \right\} [\alpha_x (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) +$$

$$+ \alpha_y (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi)].$$

При измерениях ЭПР частота излучения остается постоянной, а магнитное поле меняется. При измерении углов между  $\vec{H}$  и главными осями  $\vec{g}$ - и  $\vec{A}$ -тензора резонансное значение  $H$  для линии ЭПР, соответствующей переходу между уровнями  $(\frac{1}{2}, m_I)$  и  $(-\frac{1}{2}, m_I)$  смещается на величину  $\Delta H(m_I)$ . В случае слабой анизотропии  $\Delta H(m_I)$  и  $\Delta h \nu(m_I)$  связаны следующим отношением:

$$\Delta h \nu(m_I) = \frac{\partial}{\partial H} [E(\frac{1}{2}, m_I) - E(-\frac{1}{2}, m_I)] \Delta H(m_I) =$$

$$= \frac{g\beta}{2} \left[ \frac{4E_0(\frac{1}{2}, m_I) + A}{4E(\frac{1}{2}, m_I) + A} + \frac{4E_0(-\frac{1}{2}, m_I) + A}{4E(-\frac{1}{2}, m_I) + A} \right] \Delta H(m_I) (IO)$$

Сопоставив выражения (9), (10) с измеренными угловыми зависимостями положения линий ЭПР, можно определить компоненты  $\hat{g}$ - и  $\hat{A}$ -тензора.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Трухин А.Н., Мендзиня А.С., Силин А.Р., Заки Ю.Р., Химов В.П. Оптические характеристики примесных центров и электронные процессы в активированном медью кварце. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.203, с.52-62.

2. Трухин А.Н., Мендзиня А.С., Химов В.П. Электронные процессы в кристаллическом и стеклообразном кварце. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1974, т.38, с.1197-1200.

3. Лысаков В.С., Солнцев В.П., Машковцев Р.И. Рентгенолюминесценция и ЭПР искусственного кварца, активированного ионами меди. - "Ж. прикл. спектроскопии", 1974, т.21, с.742-744.

4. Солнцев В.П., Машковцев Р.И., Шербакова И.Я. Центры меди и никеля в  $\alpha$ -кварце. - "Физ. твердого тела", 1974, т.16, с.1624-1625.

5. Амосов А.В., Вассерман И.М., Гладкий А.А., Приишников В.П., Юдин Д.М. Парамагнитные центры в стеклообразном кремнеземе. - "Ж. прикл. спектроскопии", 1970, т.13, с.142-146.

6. Mackey J.H., Boss J.W., Wood D.E. EPR Study of Substitutional-Aluminium-Related Hole Centers in Synthetic  $\alpha$ -Quartz. - "J. Magn. Res.", 1970, vol.3, p.44,54.

7. Simanek E., Orbach R. Temperature Dependence of Hyperfine Coupling of S-state Ions in Cubic Environment. - "Phys. Rev", 1966, vol.145, p.191-194.

8. Toyotomi Y., Onaka R. ESR Study of  $Cd^{+}$  Ions in  $KCl$ . - "J. Phys. Soc. Japan", 1972, vol.34, p.623-628.

9. Dreybrodt W. Temperature Dependence of Hyperfine Structure Tensors of Diatomic Halogen Centres in Alkali Halide Crystals. - "Phys. status solidi", 1967, vol.21, p.99-112.

10. Baranov P.G., Zhitnikov R.A., Melnikov N.I. Temperature Dependence of the Paramagnetic Resonance Spectra of  $Cu^0$  and  $Ag^0$  Stabilized in Alkali Halide Crystals. - "Phys. status solidi", 1969, vol.33, p.463-467.

11. Баранов П.Г., Житников Р.А., Мельников Н.И. Влецентровое положение анионных атомов серебра в кристалле

KCl. - "Физ.твёрдого тела", 1972, т.14, с.2168-2170.

12. Wegerle H. Temperature Dependence of the EPR Spectrum of  $\text{Cu}^0$  in KCl. - "Phys.Lett.", 1968, vol.27A, p. 87-88.

13. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники. М., "Наука", 1965. 335 с.

14. Breit G., Rabi I.I. Measurement of Nuclear Spin.- "Phys.Rev.", 1931, vol.38, p.2082.2083.

15. Абрагам А., Блина Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т.И. М., "Мир", 1972. 651 с.

16. Matta M.L., Sokheeja B.D., Narchal M.L. Exact Eigensolutions for Axially Symmetric Ions of  $S=1/2$ ,  $L \geq 1/2$  and  $L=1/2$ ,  $S \geq 1/2$ . - "J.Phys.Chem.Sol.", 1972, vol.33, p. 2179-2182.

17. Шендрик А.В., Силинь А.Р. Электродиффузия меди в кварцевом стекле. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.162, с.92-100.



И.К.Аманис, Я.Г.Клява

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

## СПЕКТРЫ ЭПР КВАРЦА, ЛЕГИРОВАННОГО СЕРЕБРОМ

Обнаружено, что под действием рентгеновского излучения в кристаллах  $\alpha$ -кварца, легированных серебром, появляются новые линии ЭПР. Показано, что эти линии обусловлены четырьмя типами парамагнитных центров, связанных с нейтральными атомами серебра и характеризующихся различными значениями  $g$ -факторов и постоянных сверхтонкого расщепления.

Серебро, как правило, вводится в различные матрицы в виде однократно заряженных катионов  $Ag^+$ . Путем захвата электронов или дырок эти ионы могут переходить в парамагнитные зарядовые состояния  $Ag^0$  и  $Ag^{2+}$ . Исследование спектров ЭПР нейтральных атомов и двукратно заряженных катионов серебра позволяет получить информацию об их положении в решетке и взаимодействиях с ближайшим окружением (см., напр., [1, 2, с. 167-168, 181]).

Нами были впервые изучены спектры ЭПР  $\alpha$ -кварца и кварцевого стекла, легированных серебром методом электродиффузии.<sup>x</sup> В необлученных кристаллах  $\alpha$ -кварца с серебром наблюдалось большое количество слабых неидентифицированных линий ЭПР (в отличие от ранее изученного случая  $\alpha$ -кварца с медью, в котором до облучения линии ЭПР отсутствовали [3]). После рентгеновского облучения при температуре жидкого азота в спектре ЭПР  $\alpha$ -кварца с серебром появились интенсивные линии, обозначенные нами  $\alpha_1$ - $\alpha_4$  и  $\beta_1$ - $\beta_4$  (см. рис. 1). Эти линии, во-первых, наблюдались только в образцах, легированных серебром, и, во-вторых, интенсивности линий  $\alpha$  и  $\beta$  с одинаковыми индексами относились как  $(I, II \pm 0,03):I$ , что

<sup>x</sup> Методику см. наст. об., с. 23.

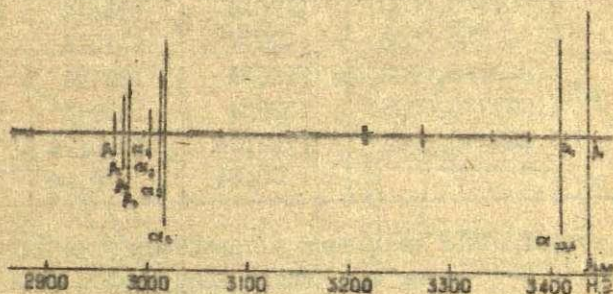
близко к отношению распространенностей изотопов  $^{107}\text{Ag}$  и  $^{109}\text{Ag}$ , т.е.  $1,056:1$  <sup>XX</sup>, поэтому их можно приписать парамагнитным центрам, связанным с серебром (линии  $\alpha$  - с изотопом  $^{107}\text{Ag}$ , и линии  $\beta$  - с изотопом  $^{109}\text{Ag}$ ).

Сопоставление температурных зависимостей амплитуд линий ЭПР  $\alpha_1 - \alpha_4$  и температурных зависимостей концентраций соответствующих парамагнитных центров показывает, что при изменении температуры формы линий ЭПР  $\alpha_1 - \alpha_4$  ведут себя различным образом. Следовательно, можно заключить, что линиям  $\alpha_1 - \alpha_4$  соответствуют четыре физически различных типа парамагнитных центров, которые мы обозначим  $\text{Ag}(1) - \text{Ag}(4)$ . Аналогичный вывод можно сделать относительно линий  $\beta_1 - \beta_4$ .

Спектр ЭПР каждого парамагнитного центра  $\text{Ag}(1) - \text{Ag}(4)$  описывается спин-гамильтонианом

$$H = \beta \vec{S} \vec{g} \vec{H} + \vec{S} \vec{A} \vec{I}.$$

Значения параметров спин-гамильтониана для случая, когда направление магнитного поля совпадает с осью третьего порядка  $Z$ , вычисленные путем сопоставления эксперименталь-



Р и с. 1. Спектр ЭПР  $\alpha$ -кварца, легированного серебром, после облучения рентгеном при 77 К в течение 2 часов на установке УРС-55 (напряжение на аноде 50 кВ, ток 16 мА). Температура 130 К, частота измерения 9020 МГц, магнитное поле параллельно оси  $Z$ .

<sup>XX</sup> Некоторое различие этих двух значений можно объяснить, по-видимому, различием значений коэффициентов диффузии для двух изотопов серебра.

ных значений резонансных магнитных полей с формулой Брауна [4], приведены в таблице.

Значения параметров спин-гамильтониана для парамагнитных центров Ag(1)–Ag(4) обладают слабой анизотропией. Значения g-факторов и постоянных сверхтонкого расщепления этих центров указывают на то, что неспаренный электрон в них находится в  $\bar{S}$ -состоянии. Итак, окончательно мы можем приписать рассматриваемые парамагнитные центры нейтральным атомам серебра.

Сопоставление спектров ЭПР атомов серебра в  $\alpha$ -кварце со спектрами атомов меди (см. наст. сб., с. 23) приводит к

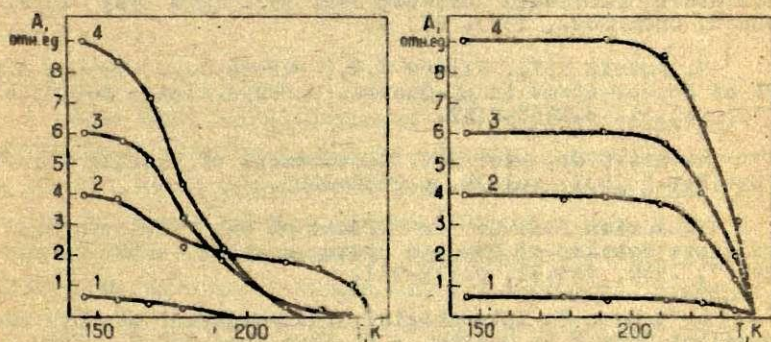
Т а б л и ц а

Значения параметров спин-гамильтониана парамагнитных центров Ag(1)–Ag(4) и свободных атомов серебра

Парамагн. центр	g	A ( $^{107}\text{Ag}$ ), МГц	A ( $^{109}\text{Ag}$ ), МГц	$\frac{A(^{107}\text{Ag})}{A(^{109}\text{Ag})}$
Ag (1)	2,0014±0,0003	1170±4	1350±4	0,867
Ag (2)	2,0016±0,0003	1139±4	1311±4	0,869
Ag (3)	1,9991±0,0003	1110±4	1284±4	0,864
Ag (4)	1,9977±0,0003	1096±4	1268±4	0,864
Своб. атом	2,0022±0,0002	1712,56 ±0,04	1976,94 ±0,04	0,866268

выводу о существенных различиях в поведении этих двух атомов в кварце. В то время как нейтральным атомам меди в  $\alpha$ -кварце соответствует единственный парамагнитный центр, т.е.  $\text{Cu}^2+$ -центр, нейтральным атомам серебра соответствуют четыре физически различных центра. Кроме того, ширины линий ЭПР, соответствующих центрам Ag(1)–Ag(4) при температуре около 120 К составляли приблизительно 0,4 Э (это значительно меньше, чем в случае  $\text{Cu}^2+$ -центра), и для этих линий наблюдалось дополнительное расщепление порядка 0,5–0,8 Э, связанное, по-видимому, с суперсверхтонким взаимодействием. Природа всех этих различий требует дополнительных исследований.

Обращает на себя внимание факт существенного уменьшения постоянных сверхтонкого расщепления для  $Ag^{\circ}$  в  $\alpha$ -кварце по сравнению со значением этой постоянной для свободного атома серебра (см. табл.). Аналогичное явление имеет место и для нейтральных атомов меди (см. наст. сб., с. 23). Согласно представлениям, развитым в работе [5], уменьшение постоянной сверхтонкого расщепления внедренного в матрицу атома по сравнению с ее значением свободного атома означает, что растяжение электронной оболочки атома силами связи преобладает над сжатием оболочки силами отталкивания Паули, действующими на рассматриваемый атом со стороны окружающих атомов решетки. Такое преобладание свидетельствует о том, что атомы серебра и меди в  $\alpha$ -кварце находятся в полостях достаточно больших размеров, т. е., вероятнее всего, в межтетраэдрических пустотах. В таком случае не исключено, что различие некоторых типов  $Ag^{\circ}$ -центров заключено в том, что атомы серебра располагаются в физически различных



Р и с. 2. а - температурные зависимости амплитуд линий ЭПР  $\alpha_1, -\alpha_4$ ;

б - температурные зависимости концентраций парамагнитных центров, соответствующих линиям  $\alpha_1, -\alpha_4$ , определенных по амплитудам линий ЭПР, измеренными при 145 К после выдерживания при различных температурах в течение 6 мин.

Номера кривых соответствуют индексам линий ЭПР.

междоузельных позициях. Всего в решетке  $\alpha$ -кварца имеются три таких возможных позиции [6].

Исследование температурной стабильности центров  $\text{Ag}(1)$ - $\text{Ag}(4)$  показало, что они полностью распадаются при температуре около 240 К (см. рис. 2).

В кварцевом стекле, легированном серебром, линий ЭПР, которые могли бы быть отождествлены с  $\text{Ag}^+$ -центрами, обнаружить не удалось. В этом стекле наблюдалась лишь группа линий, расположенных в районе значений  $g$ -фактора около 2, амплитуда которых возрастала при рентгенизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Катников Р.А., Орбели А.Л. Параманитный резонанс свободных атомов серебра, образующихся в замороженных растворах его солей, облученных при 77 К. - "Физ. твердого тела", 1965, т. 7, с. 1926-1943.

2. Electron Spin Resonance. Vol. I. A Review of the Literature Published between Jan. 1971 and May 1972. London, Chem. Soc., 1973. 273 p.

3. Amanis I.K., Kliava J.G., Purans J.J., Truhin A.N. EPR of Copper Atoms in  $\alpha$ -Quartz. - "Phys. status solidi, a", 1975, vol. 31, p. K165-K167.

4. Breit G., Rabi I.I. Measurement of Nuclear Spin. - "Phys. Rev." 1931, vol. 38, p. 2082-2083.

5. Adrian F.I. Matrix Effects on the Electron Spin Resonance Spectra of Trapped Hydrogen Atoms. - "J. Chem. Phys.", 1960, vol. 32, p. 972-981.

6. Lehman G. Interstitial Incorporation of Di- and Trivalent Cobalt in Quartz. - "J. Phys. Chem. Sol.", 1969, vol. 30, p. 395-399.

А.Н.Трухин, С.С.Эпин

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

## ЦЕНТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И РАДИАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КВАРЦЕ, АКТИВИРОВАННОМ СЕРЕБРОМ

Продолжен анализ свойств центров люминесценции и окраски, возникающих в кристаллическом и плавленном кварце после активирования их ионами благородных металлов. Введение ионов серебра в кварц методом электродиффузии вызывает появление по меньшей мере трех новых центров люминесценции, ядром двух из которых является  $Ag^+$ . Центр, дающий в спектре люминесценции полосу при 3,4 эВ, обусловлен  $Ag^+$ , связанным с нестостиковым кислородом. Центр, дающий в спектре люминесценции полосу при 4,75 эВ, обусловлен  $Ag^+$ , являющимся компенсатором заряда у четырехкоординированного примесного иона алюминия, замещающего кремний в решетке кварца.

Действие рентгеновского излучения приводит, по всей вероятности, к трансформации  $Ag^+$ -центров в  $Ag^0$ - и  $Ag^{2+}$ -центры.

### В в е д е н и е

Ионы благородных металлов ( $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ) образуют центры люминесценции во многих матрицах. Кварц сравнительно просто может быть активирован ионами благородных металлов по методу электродиффузии. Введение меди в кварц таким методом позволяет иметь люминесцентный зонд для исследования дефектов и электронных возбуждений. Выявлено, что в кварце имеется два типа дефектов, к которым может пристраиваться  $Cu^+$ , образуя два типа центров люминесценции. С помощью люминесцентного зонда в кварце определены области оптического создания экситонов и электронно-дырочных пар, а также процессы взаимодействия центров меди с электронными возбуждениями [2-6].

Известно, что с введением серебра в плавленный кварц появляется новая полоса люминесценции с максимумом при

3,4 эВ, которая по аналогии со стеклами, активированными медью, была приписана  $Ag^+$ , связанному с немостиковым кислородом [2]. Однако вопрос об образовании центров люминесценции серебра в кристаллическом кварце остался невыясненным и литературных данных о влиянии облучения на образцы активированных серебром плавленного и кристаллического кварца не имелось. Поэтому мы исследовали центры люминесценции и радиационные явления в плавленном и кристаллическом кварце, в которые электродиффузией вводили серебро.

Комплекс проведенных исследований аналогичен предыдущим работам [1-6]. Интерпретация результатов во многом опирается на аналогию данных по серебру и по меди в кварце; главным образом она проведена на основе данных по центрам люминесценции меди и серебра в щелочно-галогидных кристаллах [2-6].

#### Центры люминесценции серебра в кварце

##### Результаты исследований кристаллического кварца.

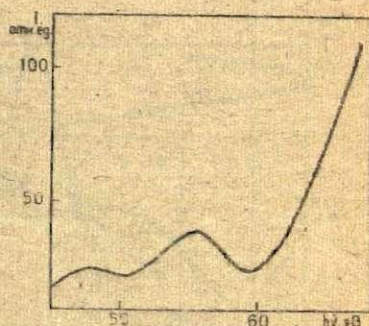
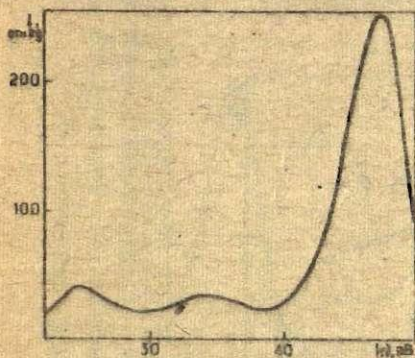
Выбранные для активирования образцы кристаллического кварца были срезаны перпендикулярно оптической оси. Образец помещали в печь и через серебряные электроды перпендикулярно оптической оси к нему прикладывали электрическое поле. Электродиффузия проводилась при  $900^{\circ}C$ .

В спектре рентгенолюминесценции активированных образцов обнаружены полосы люминесценции (рис.1), максимумы которых расположены при 2,4; 3,4; 4,75 эВ. Соотношение интенсивностей люминесценции в максимумах этих полос для разных образцов оказалось разным; следовательно, эти полосы обусловлены различными центрами. Те же полосы появляются и в спектре фотолюминесценции. Достаточно точно удалось измерить спектры возбуждения полос излучения при 3,4 и 4,75 эВ (рис.2 и 3, соответственно), поэтому далее рассмотрены характеристики центров, дающих такое излучение. Из рис. 4,а видно, что положение основных полос спектра поглощения можно сопоставить с положением полос спектра воз-

буждения наиболее интенсивной полосы излучения при 4,75 эВ. Поэтому для полосы излучения при 4,75 эВ можно оценить спектр относительного квантового выхода (см. кривую 2 на рис. 3). Видно, что наибольший выход люминесценции соответствует полосе поглощения при 5,9 эВ. Этот спектр выхода, однако, нельзя считать точным из-за влияния поглощения центров, дающих излучение при 3,4 и 2,4 эВ. Поглощение этих центров менее интенсивно, поэтому можно полагать, что спектр 2 на рис. 3 передает основной характер выхода люминесценции при 4,75 эВ.

Охлаждение образца вызывает изменение поглощения. Величина поглощения в районе полос при 5,6; 5,9; 6,4 и 7,2 эВ уменьшается. Эти полосы, очевидно, соответствуют частично запрещенным переходам.

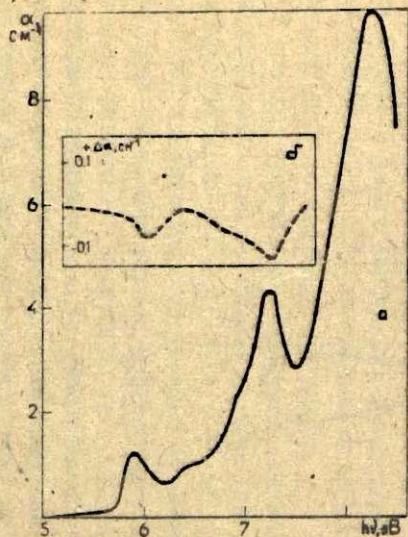
Измерив время затухания фотолюминесценции при возбуждении короткими импульсами фотонов с энергией 5,6 эВ, мы получили величину постоянной времени затухания  $\tau = 1,6 \cdot 10^{-5}$  с; это указывает на частично запрещенный характер излучательных переходов.



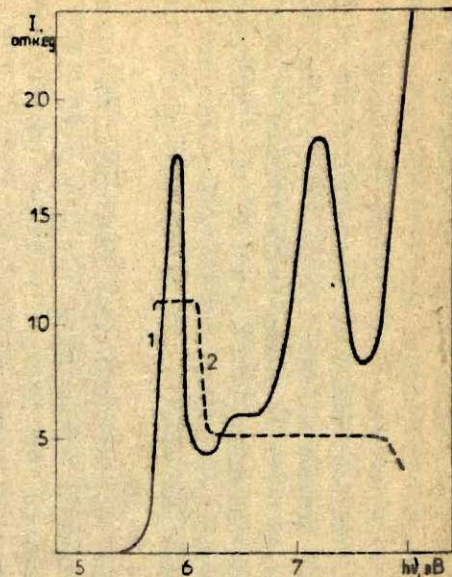
Р и с. 1. Спектр рентгенолюминесценции кристаллического кварца, активированного серебром методом электродиффузии. Температура комнатная.

Р и с. 2. Спектр возбуждения полосы люминесценции при 3,4 эВ кварца, активированного серебром. Температура комнатная.



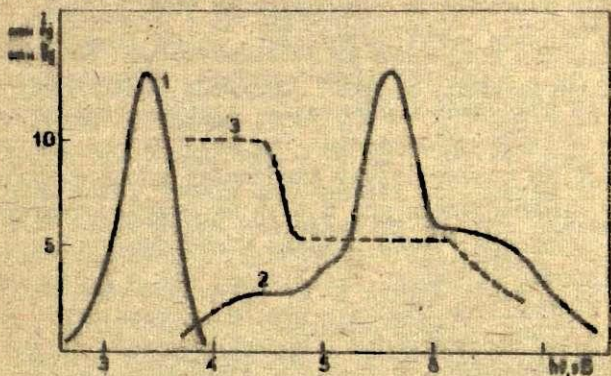


Р и с. 4. Спектр поглощения кристаллического кварца, активированного серебром; температура комнатная (а). Изменение поглощения с понижением температуры до 100 К (б).



Р и с. 3. Спектры возбуждения полосы люминесценции при 4,75 эВ (1) и относительного квантового выхода люминесценции (2) кварца, активированного серебром. Температура комнатная.

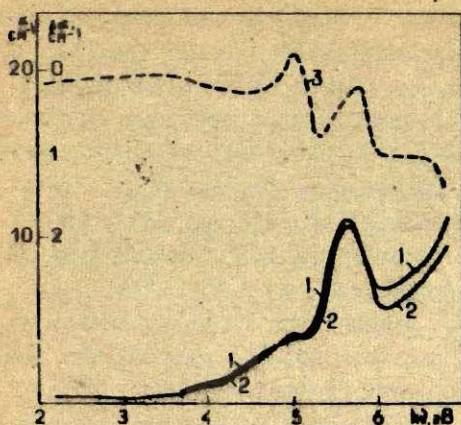
Результаты исследований плавленого кварца. В кварцевых стеклах, активированных серебром, наблюдается полоса люминесценции при 3,4 эВ (рис.5), а в спектре возбуждения этого излучения имеется группа полос, из которых наиболее выраженная полоса при 6,6 эВ [2]. Эти данные схожи с данными о кристаллическом кварце, активированном серебром (см.рис.2). Спад интенсивности излучения при 3,4 эВ, возбуждаемого выше 6,0 эВ, для плавленого кварца, по сравнению с кристаллическим, по-видимому, вызван конкурирующим поглощением других дефектов. Спектры поглощения имеют полосы (рис.6), которые можно сопоставить со спектром возбуждения, что дает возможность оценить спектр относительного квантового выхода излучения при 3,4 эВ (рис.5, кривая 3). Из спектра относительного квантового выхода следует, что полосы поглощения в районе 4,3-4,8 эВ и 4,8-6,2 эВ обусловлены переходами различной природы. При понижении температуры наблюдается уменьшение поглощения (кривые 2,3 на рис.6). Основным полосам поглощения, очевидно, соответствует частично запрещенные переходы.



Р и с. 5. Спектры: 1 - фотолюминесценции; 2 - возбуждения полосы люминесценции при 3,4 эВ; 3 - относительного квантового выхода люминесценции кварцевого стекла, активированного серебром. Температура комнатная.

### Обсуждение результатов

В кварце после введения серебра возникают новые центры люминесценции. И в кристаллическом и в плавленом кварце при 3,4 эВ появляется полоса излучения, причем ее характеристики в обоих случаях имеют сходный характер. По-видимому, природа центра, ответственного за эту полосу, в кристаллическом и плавленом кварце одинакова. Для выяснения вопроса о природе полосы при 3,4 эВ рассмотрим комплексы данных. Положительный ион серебра заменяет однозарядные ионы щелочных металлов по эстафетному механизму (см. [1]). Однако наименее интенсивные (4,3-4,8 эВ) длинноволновые полосы поглощения (им соответствуют меньшие силы осцилляторов) обусловлены частично запрещенными переходами. Эти переходы можно сопоставить с запрещенными  $d^{10} \rightarrow d^9s$  - переходами в свободном  $Ag^+$ . Переход будет частично разрешен при нахождении  $Ag^+$  в поле без центра инверсии либо по динамическим причинам (колебания решетки), либо по статическим причинам (положение иона). В нашем случае наблюдается слабая зависимость поглощения от температуры, поэтому снятие запрета может происходить из-за асимметричного положения  $Ag^+$ . В центрах люминесценции, образованных  $Ag^+$ , наблюдается излучение с переходов, которые генетически произошли от  $d^9s \rightarrow d^{10}$ -перехода. Так как полосам поглощения при 4,3-4,8 эВ соответствует наибольший выход излучения, то полосу люминесценции при 3,4 эВ мы можем сопоставить с  $d^9s \rightarrow d^{10}$ -переходом. Таким образом можно считать, что ядро центра, дающего излучение при 3,4 эВ, как в кристаллическом, так и в плавленом кварце - это  $Ag^+$ . Такой центр образуется в малой концентрации в кристаллическом кварце и является преобладающим в плавленом. Ионы щелочных металлов, заменяемые серебром, в плавленом кварце связаны с немостиковым кислородом и поэтому центр, дающий излучение при 3,4 эВ, образован  $Ag^+$ , связанным с немостиковым кислородом. Немостиковый кислород менее вероятный дефект в кристаллическом кварце, поэтому в последнем излучение серебра при 3,4 эВ слабее.



Р и с. 6. Спектры поглощения кварцевого стекла, активированного серебром.

1 - 239 К; 2 - 100 К; 3 - изменение спектра поглощения после охлаждения до 100 К.

можно сопоставить с  $d^{10} \rightarrow d^9$ -переходами в свободном  $Ag^+$ , так как этой относительно малоинтенсивной полосе соответствуют запрещенные переходы. Большое время жизни центра в возбужденном состоянии ( $\tau = 1,6 \cdot 10^{-5}$  с) позволяет сопоставить полосу излучения при 4,75 эВ с  $d^9s \rightarrow d^9$ -переходами в свободном ионе. Слабая зависимость поглощения в полосе при 5,9 эВ от температуры указывает на то, что снятие запрета с  $d^{10} \rightarrow d^9s$ -переходов происходит вследствие статически асимметричного положения  $Ag^+$  в центре люминесценции. Таким образом, мы предлагаем следующую модель: центр люминесценции с полосой излучения при 4,75 эВ образован  $Ag^+$ , находящимся рядом с четырехкоординированным алюминием. Следовательно,  $Ag^+$  в кварце образует по крайней мере два типа центров люминесценции, отличающихся внешним окружением; один из них характерен для плавленого кварца, а другой - для кристаллического. Поведение серебра в кварце в этом отношении аналогично поведению меди в кварце.

На основе полученных данных рассмотрим природу полосы излучения при 4,75 эВ, которая в настоящий момент выявлена только в кристаллическом кварце. Введение серебра в кристаллический кварц происходит по эстафетному механизму, и  $Ag^+$  заменяет ионы щелочных металлов, которые являются компенсаторами у примеси алюминия.

Длинноволновую полосу поглощения при 5,9 эВ, которой соответствует наибольший квантовый выход излучения при 4,7 эВ,

Центры люминесценции, которые образованы ионом меди или серебра с немостиковым кислородом, имеют аналоги в щелочно-галогидных кристаллах с кислородсодержащими анионами [7,8], так что характеристики этих центров в щелочно-галогидных кристаллах и кварце сходны. Следовательно, связь  $Cu^+$  или  $Ag^+$  с кислородом преобладает по сравнению с влиянием атомов в высших координационных сферах. Эти обстоятельства, судя по всему, должны быть использованы при расчете электронной структуры центров.

На основе полученных результатов мы можем объяснить характер других электронных переходов рассматриваемых центров. Из спектра относительного квантового выхода обоих центров (кривая 2 на рис.3 и кривая 3 на рис.5) следует, что полосы поглощения, которым соответствует меньший выход люминесценции, имеют иную природу, нежели  $d^{10} \rightarrow d^9s$ -переходы в свободном  $Ag^+$ . Это не могут быть  $d^{10} \rightarrow d^9p$ -переходы, так как поглощение в этих полосах при понижении температуры уменьшается. Их, очевидно, можно отнести к переходам с переносом заряда между  $Ag^+$  и лигандами.

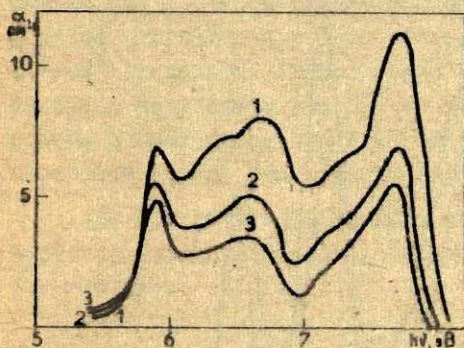
#### Радиационные явления в кварце, активированном серебром

При облучении кристаллического кварца, активированного серебром, рентгеновскими лучами интенсивность излучения при 4,75 эВ уменьшается. При этом величина коэффициента поглощения в районе энергии выше 5,8 эВ (рис.7) уменьшается и в районе 3,0-5,8 эВ (рис.8) возрастает. Следовательно, уменьшается концентрация  $Ag^+$ -центров и, вероятно, возрастает концентрация  $Ag^0$ - и  $Ag^{++}$ -центров. Вопрос о том, какие полосы соответствуют  $Ag^0$ , а какие -  $Ag^{++}$  (см.рис.8), изучить нужно особо.

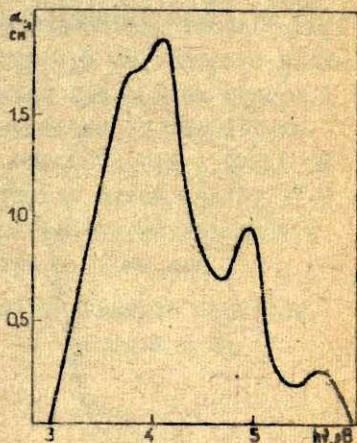
Следует отметить, что в отношении электронных процессов кристаллический кварц, активированный серебром, отличается от кристаллического кварца, активированного медью. Даже при длительных временах облучения концентрация ионов  $Cu^+$

так сильно не снижается. Это мы объясняем тем, что медь — эффективный центр как дырочной, так и электронной рекомбинации, хотя она является и центром захвата [2-6]. Серебро же, по-видимому, более эффективно в роли центра захвата.

При облучении кварцевых стекол, активированных серебром, рентгеновскими лучами также появляются полосы наведенного поглощения (рис.9). В результате подсветки около 4,0 эВ происходит высвечивание полос поглощения при



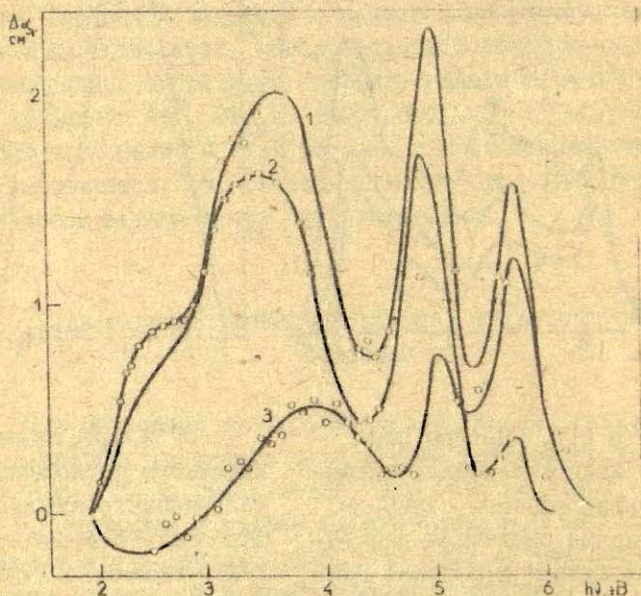
Р и с.7. Спектры поглощения кристаллического кварца, активированного серебром. Сняты после облучения рентгеновскими лучами в течение различного времени. Измерения проведены методом двух образцов относительно чистого кристаллического кварца. 1 — без облучения; 2 — 1 час; 3 — 2 часа.  $T=100$  К.



Р и с.8. Спектр наведенного поглощения кристаллического кварца, активированного серебром. Рентгенизация в течение 1 часа (45 кВ, 20 мА) при  $T=100$  К.

4,0; 5,0; 5,7 эВ и возрастание интенсивности полосы при 2,4 эВ, которую следует отнести к дырочным центрам [2]. По-видимому, оптически высвечиваются дырочные центры, дающие полосу при 4,0 эВ.

При этом разрушается электронный  $E_1'$ -центр за счет рекомбинации освободившейся дырки с электроном  $E_1'$ -центра ( $E_1'$ -центр имеет полосу поглощения при 5,7 эВ). В результате при подсветке наблюдается излучение кислородной вакансии (полоса излучения при 2,7 эВ). Возможно, что высвечиваемая полоса поглощения при 4,0 эВ соответствует  $Ag^{++}$ -центрам. Полоса поглощения при 5,0 эВ может быть приписана



Р и с. 9. Спектры поглощения кварцевых стекол, активированных серебром.

1 - спектр наведенного поглощения; 2 - спектр наведенного поглощения после подсветки в районе 4,0 эВ; 3 - уменьшение поглощения в результате подсветки.  $T=100$  К.

$Ag^+$ -центрам, так как величина поглощения в ней уменьшается при освобождении дырок с других центров в зону.

## В в о д н ы

1. В кристаллическом и плавном кварце  $Ag^+$  образует два типа центров люминесценции. Центр, в котором  $Ag^+$  связан с немостиковым кислородом, дает полосу излучения при 3,4 эВ. Центр, в котором  $Ag^+$  является компенсатором заряда у примесного алюминия, дает полосу излучения при 4,75 эВ.

2. Группе полос поглощения при 4,3 эВ центра с излучением при 3,4 эВ и полосе поглощения при 5,9 эВ центра с полосой излучения при 4,75 эВ генетически соответствуют  $d^{10} \rightarrow d^9s$ -переходы. Группе полос поглощения при 4,8-6,2 эВ центра с излучением при 3,4 эВ и группе полос при 6,2-7,6 эВ центра с излучением при 4,75 эВ соответствуют переходы с переносом заряда между ионом серебра и лигандами.

3. При облучении кварца, активированного серебром, вероятно происходит трансформация  $Ag^+$ -центров в  $Ag^{++}$ - и  $Ag^0$ -центры.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Шендрик А.В., Силинь А.Р. Электролиффузия меди в кварц. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1973, т.182, с. 92-101.
2. Закио Ю.Р., Ланда Л.М., Силинь А.Р., Трухин А.Н. Исследование процессов миграции энергии в кварце. - "Изв. АН СССР, Сер. физ.", 1971, т. 7, с. 1498-1500.
3. Силинь А.Р. Исследование процессов образования и разрушения центров окраски и люминесценции в кварцевых стеклах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1971.
4. Трухин А.Н., Мендзиня А.С., Силинь А.Р., Закио Ю.Р., Химов В.П. Оптические характеристики примесных центров и электронные процессы в активированном медью кварце. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т. 203, с. 52-62.



5. Трухин А.Н., Мендзяня А.С., Химов В.П. Электронные процессы в кристаллическом и стеклообразном кварце. - "Изв.АН СССР.Сер.физ.", 1974, т.38, №6, с.1197-1200.

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

7. Закис Ю.Р. Исследование комплексных примесных центров в кристаллофосфорах  $KBr-Cu$  с примесью кислородосодержащих андонов. - "Изв.АН Латв.ССР.Сер.физ. и техн.наук", 1966, № 4, с.46-52.

8. Kaiser R., Ludewig K., Müller W. Absorption and Emission Spectra of  $NaCl:Ag$  Crystals Containing Oxygen and Calcium Impurities. - "Phys.status solidi,b", 1971, vol.46, p.613.

32

Б.А.Васильев<sup>X</sup>, А.В.Мендрик, Д.М.Юдин<sup>X</sup>

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТЕКЛООБРАЗНОГО КРЕМНЕЗЕМА  
И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И СПЕКТРЫ ЭПР**

Исследовано влияние термической обработки при 1100°C на оптические и ЭПР-спектроскопические характеристики кварцевых стекол. Показано, что дублет линий Н(I), характерный для спектров ЭПР кварцевых стекол, наплавленных в пламени кислородно-водородной горелки, не связан с наличием в структуре стекла гидроксильных групп. В то же время подтвердилась связь дублета Н(II) с локализованной гидроксильной группы около алюминиевого центра. Установлено, что гидроксильная группа в центре Н(II) является метастабильной.

Для выяснения характера вхождения гидроксильных групп в структуру стеклообразного кремнезема проведены исследования образцов кварцевых стекол, содержащих гидроксильные группы. Наряду с промышленными стеклами марки КСТ, которые получены путем гидрслиза паров SiCl<sub>4</sub> в пламени кислородно-водородной горелки, были изучены также стекла, наплав которых проводился в электронечах в атмосфере водорода (стекла марки КВВ). Образцы исследованных стекол подвергали термической обработке на воздухе при температуре 1100°C с различным временем выдержки. До и после термообработки образцов регистрировались спектры ЭПР и поглощение в инфракрасной области спектра в районе полосы с максимумом 2,73 мк, связанной с наличием в структуре стекла гидроксильных групп OH.

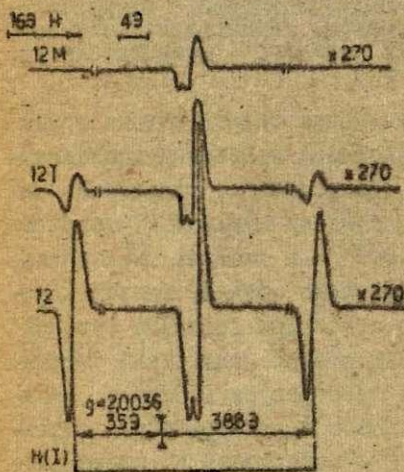
Спектры поглощения обработанных и необработанных образцов кварцевых стекол записывались на спектрометре ИКС-22. Парамагнитное поглощение наведенное в образцах стекол гамма-излучением Co<sup>60</sup>, регистрировалось на трехсантиметровом спектрометре JES-3BS-х.

**Сотрудники Ордена Ленина государственного оптического института имени С.И.Вавилова.**

Результаты эксперимента

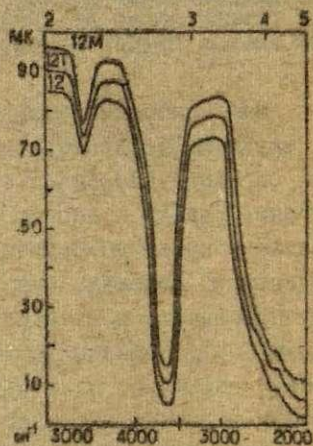
Для спектров ЭПР необработанных образцов кварцевых стекол марки КСТ (рис. 1) характерно наличие двух сигналов. Центральный, более интенсивный асимметрично-симметричный сигнал с  $g_{\parallel} = 2,0020$  и  $g_{\perp} = 2,000$  связан с  $E'$ -центром. Второй сигнал с  $g = 2,002$ , состоящий из двух линий сверхтонкой структуры с расщеплением 74 Э, приписывается центру  $H(I)$ . Дублет сверхтонкой структуры  $H(I)$  возникает в результате взаимодействия неспаренного электрона с протоном гидроксильной группы, локализованной около кремне-кислородного тетраэдра [1].

Значительные изменения в спектрах ЭПР образцов кварцевых стекол марки КСТ наблюдаются после термообработки при



Р и с. 1. Спектры ЭПР образцов газоплавленных стекол марки КСТ, облученных дозой  $10^7$  р. при 300 К.

Образцы: I2 - не термообработаны; I2T - термообработаны при  $1100^\circ C$  в течение 24 часов; I2M - переплавлен в вакуум-компрессионной печи при температуре  $1750-1850^\circ C$ .



Р и с. 2. Спектры пропускания образцов газоплавленных стекол марки КСТ в ИК-области спектра в районе полос с максимумом  $2,73$  мк. Обозначения образцов соответствуют приведенным на рис. 1.

1100°C. Как следует из рис.1, после термообработки в спектрах ЭПР наблюдается уменьшение интенсивности сигналов от центров  $H(I)$  и  $E'$ . А после переплава образцов стекол марки КСТ в вакуум-компрессионной печи при температуре 1750-1850°C дублет линий  $H(I)$  вообще не регистрируется в спектрах ЭПР. Таким образом, термообработка и особенно переплав парафазного стекла в вакуум-компрессионной печи в значительной степени уменьшает концентрацию радиационных парамагнитных центров.

Измерения спектров поглощения в районе полосы 2,73 мк в обработанных и необработанных образцах кварцевых стекол марки КСТ показали, что после термообработки, которую проводили в течение 24 часов, никакого уменьшения этой полосы не происходит (рис.2). Более того, по данным инфракрасной спектроскопии, концентрация гидроксильных групп в стекле сохраняется неизменной даже после переплава образцов.

Влияние предварительной термической обработки было исследовано также в специально синтезированных образцах кварцевых стекол марки КВВ. Образцы наплавлились в печи ТВВ-5 при температуре 1750-1830°C в атмосфере водорода (давление водорода изменялось от 5 до 170 мм рт.ст.) из крупки природных кристаллов кварца. Все образцы наплавлены в одинаковых условиях (исходная шихта, чистота подаваемого водорода, режим наплавления) с изменением только одного исследуемого параметра - давления водорода.

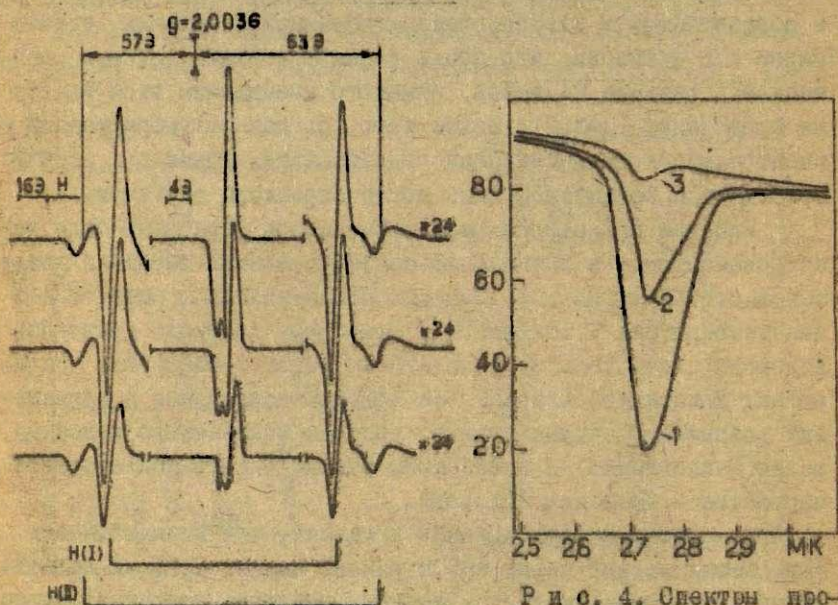
Проведенные исследования показали, что интенсивность поглощения стекол марки КВВ в районе полосы 2,73 мк существенным образом зависит от давления водорода при наплавлении стекла. Поглощение в районе полосы 2,73 мк тем больше, чем выше давление водорода в печи.

На рис.3 приведены спектры ЭПР гамма-облученных образцов кварцевых стекол марки КВВ, наплавленных при различном давлении водорода в печи. Прежде всего следует отметить, что с увеличением давления водорода при наплавлении в образцах этих стекол наблюдается увеличение интенсивности сигнала  $E'$ -центра и дублета линий центра  $H(I)$ . Интенсивность дублета линий центра  $H(I)$  с расщеплением 120 Э и  $g = 2,000$  в спектрах ЭПР всех образцов одинакова. Предполагается [1], что

центры  $\text{H(II)}$  образуются при локализации гидроксильных групп около алюмо-кислородных узлов.

Наряду с дублетами  $\text{H(I)}$  и  $\text{H(II)}$  в спектрах ЭПР кварцевых стекол марки КВВ регистрируются также дублеты линий с расщеплениями 432 и 12,6 Э. Ранее [2] эти дублеты были зарегистрированы в образцах кварцевых стекол, обработанных в автоклавах водородом.

Для стекол марки КВВ характерно то, что в процессе термообработки на воздухе при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$  полоса поглощения с максимумом 2,73 мк может быть полностью



Р и с. 3. Спектры ЭПР образцов кварцевых стекол марки КВВ, облученных дозой  $10^7$  р при 300 К.

Образцы: 1, 2, 3 наплавлены при давлении водорода в печи соответственно 3-5 мм рт.ст.; 75-80 мм рт.ст.; 150-170 мм рт.ст.

Р и с. 4. Спектры пропускания в ИК-области в районе полос с максимумом 2,73 мк образцов кварцевых стекол марки КВВ, наплавленных при давлении водорода в печи 3-5 мм рт.ст.

Образцы: 1 - не термообработаны; 2 - термообработаны при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 6 часов; 3 - термообработаны при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 24 часов.

удалена. Эксперименты показали, что оптимальная температура термообработки -  $1100^{\circ}\text{C}$ . Наиболее интенсивное разрушение центров, ответственных за поглощение в районе полосы  $2,73$  мк, происходит в начальный период термообработки, который составляет около шести часов.

На рис.4 представлены спектры пропускания в районе по-



Р и с. 5. Спектры ЭПР образцов кварцевых стекол марки КВВ, наплавленных при давлении водорода в печи 3-5 мм рт.ст. и облученных дозой  $10^6$  р при  $300\text{ K}$ . Обозначения образцов соответствуют приведенным на рис.4.

Сигналы Н(І) и Н(ІІ). Аналогичные изменения оптических спектров ЭПР наблюдаются в образцах стекол, наплавленных при более высоких давлениях водорода.

лоси  $2,73$  мк одного из образцов стекла марки КВВ, наплавленного при давлении водорода в печи 3-5 мм рт.ст. Этот образец был обработан при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$  в течение различного времени. Характерно, что термообработка в течение 24 часов приводит к тому, что практически полностью удаляется полоса в районе  $2,73$  мк. В спектре ЭПР этого образца (рис.5) при увеличении времени термообработки пропорционально уменьшению интенсивности полосы с максимумом  $2,73$  мк происходит увеличение интенсивности шести компонент сверхтонкой структуры с расщеплением  $8,4$  Э, возникающих в результате взаимодействия неспаренного электрона с ядром  $^{27}\text{Al}$ . Наряду с этим после термообработки в течение 24 часов в спектрах ЭПР полностью подавляются дублетные

### Обсуждение результатов

Установлено, что термообработка парафазных кварцевых стекол марки КСГ влияет на интенсивность дублета линий центра  $H(I)$ , уменьшая ее. В то же время влияние термообработки совершенно не сказывается на интенсивности полосы в районе 2,73 мк, которая связана с наличием в стекле гидроксильных групп. Таким образом, центр  $H(I)$  не связан с наличием полосы в районе 2,73 мк инфракрасного спектра поглощения. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными результатами, приведенными в работе [3].

Эксперименты по термообработке кварцевых стекол подтверждают, что характер вхождения гидроксильных групп в структуру стеклообразного кремнезема существенным образом зависит от технологических особенностей его получения. Так, кварцевые стекла (марки КВВ), наплавленные по вакуум-водородной технологии и путем гидролиза паров тетрахлорида кремния, в отдельных случаях могут иметь одинаково интенсивную полосу в районе 2,73 мк инфракрасного спектра поглощения. Однако поведение этой полосы в процессе термообработки совершенно различно. Это связано с тем, что в кварцевых стеклах марки КСГ практически все гидроксильные группы стабильны, а в стеклах марки КВВ почти все гидроксильные группы метастабильны.

Вероятно, различие в поведении стекол при термообработке необходимо искать в их структуре. Как отмечает Орлов [4], электроплавленные стекла состоят из областей с более или менее упорядоченной структурой, обусловленной неполнотой проявления кристаллических зерен. Размер зерен при наплавлении синтетических стекол составляет, по-видимому, доли микрона. Таким образом линейные размеры зерна синтетического кремнезема во много раз меньше размеров крупки кристаллического кварца. Естественно, что зерна такого небольшого размера легко расплавляются и при сплавлении в блок дают стекло с почти идеально беспорядочной структурой.

## В ы в о д и

1. Характер вхождения гидроксильных групп в структуру кварцевого стекла тесным образом связан с особенностями технологии его получения. В стеклах марки КСГ почти все гидроксильные группы стабильны, а в стеклах марки КВВ - метастабильны.

2. Дублет сверхтонкой структуры Н(II) связан с наличием в стекле метастабильных гидроксильных групп, а дублет сверхтонкой структуры Н(I) с наличием в стекле гидроксильных групп не связан.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Амосов А.В., Вассерман И.М., Гладкий А.А., Прянишников В.П., Юдин Д.М. Парамагнитные центры в стеклообразном кремнеземе. - "Прикл. спектроскопия", 1970, т.13, с.142-148.

2. Васильев Б.А., Шендрик А.В., Юдин Д.М. Сверхтонкие взаимодействия в кварцевых стеклах, обработанных водородом и дейтрием. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.231, с. 10-18.

3. Силинь А.Р., Шендрик А.В., Юдин Д.М. Новые данные о парамагнитных радикалах в системе  $\text{SiO}_2$ . - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.203, с.34-51.

4. Орлов Н.Ф. Роль примесей и кристалличности сетки в явлениях окрашивания кварцевого стекла под действием гаммалучей. - В кн.: Стеклообразное состояние. М., Изд-во АН СССР, 1960, с.346-350.



Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

## ДВУХФОНОННОЕ ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

Исследованы спектры инфракрасного поглощения кристаллической ( $\alpha$ -кварц) и стеклообразной двуокиси кремния в районе от 1300 до 2400  $\text{см}^{-1}$ , в которых имеются выраженные полосы (отчетливей в  $\alpha$ -кварце) с коэффициентом поглощения порядка 200  $\text{см}^{-1}$ . Порядок величины коэффициента поглощения и близкое положение максимумов полос к сумме частот двух максимумов (или удвоенной частоте одного максимума) в спектре инфракрасного поглощения фундаментальных колебаний атомов основного вещества указывает на то, что инфракрасное излучение в этом районе поглощается в двухфононном процессе. Оценены вероятности возбуждения двух фононов разной природы одним квантом инфракрасного излучения.

### В в е д е н и е

Экспериментально [1-7] и теоретически [4-9] установлено, что однофононный спектр двуокиси кремния простирается в сторону больших энергий примерно до 1200  $\text{см}^{-1}$ . В то же время величина инфракрасного поглощения двуокиси кремния остается существенной (коэффициент поглощения порядка 200  $\text{см}^{-1}$ ) также в районе от 1300 до 2400  $\text{см}^{-1}$ , при этом поглощение в этом районе имеет сложный спектр [12, с. 144; 13, 14]. Однако информацию о природе полос поглощения в данном районе эти работы не содержат.

Дополнительное поглощение высокоэнергетического края фундаментального поглощения решетки теоретически рассмотрено только для щелочно-галогидных кристаллов и характеризуется как многофононный процесс [10, 11]. Теоретический расчет проведен для взаимодействующих двухатомных молекул. Эксперимент показывает плавно экспоненциально спадающее

в сторону больших энергий поглощения, а теория предсказывает ряд полос поглощения с частотами  $\omega_n = n\omega_0$  ( $\omega_0$  - частота фундаментального колебания двухатомной молекулы,  $n = 2, 3, 4, \dots$ ). Сходство наблюдается в том, что интенсивность поглощения последующих теоретических полос спадает по закону, очень близкому к экспоненциальному. Развитый в работе [II] молекулярный подход рассмотрения многофононного поглощения, очевидно, больше соответствует случаю твердых тел с выраженным молекулярным строением, в частности двуокиси кремния, в котором как первичный элемент строения вещества можно выделить кремне-кислородный тетраэдр.

Цель настоящей работы - сравнение инфракрасного поглощения кристаллической ( $\alpha$ -кварца) и стеклообразной двуокиси кремния в районе от 1300 до 2400  $\text{см}^{-1}$  с интерпретацией имеющихся в этом спектральном районе полос.

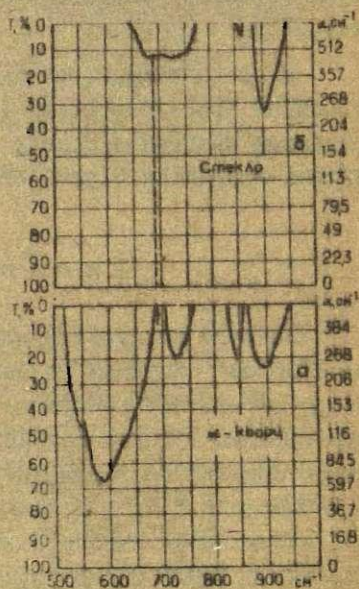
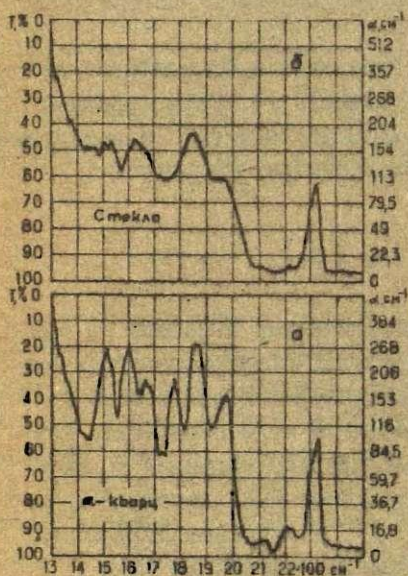
### Э к с п е р и м е н т

Спектры поглощения двуокиси кремния в районе от 500 до 2500  $\text{см}^{-1}$  изучены на стандартном инфракрасном спектрометре UR-20 при комнатной температуре. Использованы тонкие образцы - полированные пластинки кристаллической двуокиси кремния ( $\alpha$ -кварца) минимальной толщиной до 60  $\mu$  и площадью в 1  $\text{см}^2$ , а также стеклообразной двуокиси кремния минимальной толщиной до 45  $\mu$ , полученные выдуванием больших пузырей с радиусом кривизны порядка 10 см.

Измерения в основном были проведены по схеме с одним образцом, кроме нескольких контрольных измерений, когда для устранения поверхностных эффектов экспериментировали с другим образцом меньшей толщины в опорном луче. Расположение максимумов в спектре определено с точностью  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ , а коэффициент поглощения, пересчитанный из величины пропускания и толщины образца в диапазоне пропускания от 10 до 90%, имеет точность  $\pm 8\%$ .

## Результаты

Спектры инфракрасного поглощения двуокиси кремния в районе от 1300 до 2400  $\text{см}^{-1}$  имеют ряд выраженных максимумов (см. рис. 1). В целом спектры похожи один на другой. Спектр кристаллической двуокиси кремния (а - кварца) (рис. 1, а) более отчетлив и имеет еще один (дополнительный) максимум при 1780  $\text{см}^{-1}$ , тогда как в спектре стеклообразной двуокиси кремния (рис. 1, б) в том же районе имеется широкий минимум.



Р и с. 1. Двухфазное поглощение (справа) и пропускание (слева) кристаллической (а) и стеклообразной (б) двуокиси кремния.

Р и с. 2. Фундаментальное инфракрасное поглощение кристаллической (а) и стеклообразной (б) двуокиси кремния.

Для выяснения причин указанных различий был снят спектр фундаментального поглощения двуокиси кремния в районе от 500 до 1000  $\text{см}^{-1}$  (см. рис. 2). Видно, что в спектре  $\alpha$ -кварца (рис. 2, а) есть полоса поглощения при 695  $\text{см}^{-1}$ , а в спектре стеклообразной двуокиси кремния (рис. 2, б) в этом районе полос поглощения не имеется.

### Об о у ж д е н и е

Коэффициент исследованного инфракрасного поглощения двуокиси кремния в районе от 1300 до 2400  $\text{см}^{-1}$  имеет величину порядка 200  $\text{см}^{-1}$ , что по теоретическим данным [10, 11] соответствует процессу, в котором при поглощении одного фотона возбуждаются два фундаментальных колебания основного вещества (двухфононное поглощение). Если исходить из такого предположения, то расположение максимумов в спектре инфракрасного поглощения фундаментальных колебаний атомов основного вещества должно соответствовать сумме частот двух максимумов (или удвоенной частоте одного максимума).

В спектре фундаментального инфракрасного поглощения  $\alpha$ -кварца можно выделить 12 максимумов [3-6], которые соответственно находятся при 1162 (а), 1080 (б), 1072 (с), 795 (д), 778 (е), 697 (ф), 495 (г), 450 (h), 394 (i), 364 (к), 265 (l) и 128 (m)  $\text{см}^{-1}$ . Фундаментальные колебания, дающие поглощение при 1080, 778, 495 и 364  $\text{см}^{-1}$ , относятся к симметрии типа  $A_1$ , остальные - к симметрии типа E [3].

В спектре фундаментального инфракрасного поглощения стеклообразной двуокиси кремния проявляются 5 максимумов [1-2], которые находятся соответственно при 1165 (А), 1061 (В), 811 (С), 568 (D) и 443 (Е)  $\text{см}^{-1}$ . Теоретический расчет показывает, что максимумы при 1165 и 1061  $\text{см}^{-1}$  связаны с валентными колебаниями мостиковых кислородов, а максимум при 811  $\text{см}^{-1}$  вызван движением кремния и изгибанием мо-

стикового кислорода; максимумы при 568 и 443  $\text{см}^{-1}$  объяснены изгибанием и качением мостиковых кислорода.

Максимумы или совокупности максимумов до  $h$  в  $\alpha$ -кварце можно сопоставить с соответствующими максимумами стеклообразной двуокиси кремния ( $a \leftrightarrow A; b, c \leftrightarrow B; d, e \leftrightarrow C; g \leftrightarrow D; h \leftrightarrow E$ ), близкими по положению, за исключением максимума при 697  $\text{см}^{-1}$  ( $f$ ) в  $\alpha$ -кварце, для которого в спектре фундаментального инфракрасного поглощения стеклообразной двуокиси кремния (см. рис. 2) нет соответствующего максимума.

Т а б л и ц а

Суммарные частоты двух максимумов спектра инфракрасного поглощения фундаментальных колебаний ( $\Sigma$ ) и расположение максимумов в спектре двухфонного поглощения (Экспер.) кристаллической ( $\alpha$ -кварца) и стеклообразной двуокиси кремния

$\alpha$ -кварц		Стеклообразная $\text{SiO}_2$	
$\Sigma, \text{см}^{-1}$	Экспер., $\text{см}^{-1}$	$\Sigma, \text{см}^{-1}$	Экспер., $\text{см}^{-1}$
$2a = 2324$	2330	$2A = 2330$	2330
$a + b = 2242$	-	-	-
$a + c = 2234$	2215	$A + B = 2226$	2220
$2b = 2160$	-	-	-
$b + c = 2152$	-	-	-
$2c = 2144$	2110	$2B = 2122$	2120
$a + d = 1957$	1980	$A + C = 1976$	1975
$a + e = 1940$	-	-	-
$b + d = 1875$	-	-	-
$c + d = 1867$	-	-	-
$a + f = 1859$	1860	$B + C = 1872$	1855
$b + c = 1858$	-	-	-
$c + e = 1850$	-	-	-

$b + f = 1777$	1780	-	-
$c + f = 1769$	-	-	-
$a + g = 1657$	1670	$A + D = 1733$	1680
$a + h = 1912$	1605	$A + E = 1608$	1605
$2d = 1590$	-	$20 = 1622$	1640
$b + g = 1575$	-	-	-
$d + e = 1573$	-	-	-
$c + g = 1567$	-	-	-
$a + i = 1556$	-	-	-
$2e = 1556$	-	-	-
$b + h = 1530$	1535	-	1535
$a + k = 1526$	-	-	-
$c + h = 1522$	1520	$B + E = 1504$	1520
$a + f = 1492$	1490	-	-
$e + f = 1475$	-	-	-
$b + i = 1474$	-	-	-
$e + i = 1466$	-	-	-
$b + k = 1444$	-	-	-
$c + k = 1436$	-	-	-
$a + l = 1427$	-	-	-

На основе приведенных данных (см. табл.) можно выявить, какие фундаментальные колебания и в какой степени одновременно возбуждаются одним фотоном инфракрасного излучения.

В спектре двухфотонного поглощения  $\alpha$ -кварца отсутствует ряд полос. Анализ показывает, что максимумы отсутствуют там, где в сумму входят колебания, относящиеся к симметрии типа  $A_2$ . Следовательно, фундаментальные колебания симметрии типа  $A_2$  в  $\alpha$ -кварце имеют существенно меньшую вероятность возбуждения в двухфотонном процессе, чем колебания симметрии типа  $E$ . Этот факт требует дальнейшего теоретического рассмотрения.

В стеклообразной двуокиси кремния почти всем суммарным частотам соответствуют пики в спектре двухфотонного поглоде-

ний. Это может быть обусловлено тем, что из-за отсутствия дальнего порядка сняты запреты, связанные с симметрией. Можно проследить, что с большей вероятностью одновременно возбуждаются два фундаментальных колебания, вызванных движением мостиковых кислорода.

Отсутствие пика при  $1780 \text{ см}^{-1}$  в спектре двухфононного поглощения стеклообразной двуокиси кремния объясняется непосредственно тем, что в районе  $700 \text{ см}^{-1}$  спектра фундаментального инфракрасного поглощения не имеется максимума. Фундаментальные колебания, дающие поглощение при  $695 \text{ см}^{-1}$  в кристаллической двуокиси кремния ( $\alpha$ -кварце), относятся к симметрии типа E и возбуждаются только ординарным лучом [4]. Это указывает на существенную связь фундаментальных колебаний с отсутствием центра симметрии в элементарной ячейке  $\alpha$ -кварца.

#### В ы в о д ы

1. Инфракрасное поглощение в двуокиси кремния в районе от  $1300$  до  $2400 \text{ см}^{-1}$  обусловлено двухфононным процессом.

2. В кристаллической ( $\alpha$ -кварц) двуокиси кремния с большей вероятностью одновременно возбуждаются моды, относящиеся к симметрии типа E.

3. В стеклообразной двуокиси кремния отсутствуют структурные элементы без центра симметрии, подобные элементарной ячейке  $\alpha$ -кварца.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Miler M. Infrared Absorption of Glassy Silicon Dioxide. - "Czech. J. Phys.", 1968, vol. 18B, p. 354-362.

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

3. Spitzer W.G., Kleinman D.A. Infrared Lattice Bands of Quartz. - "Phys.Rev.", 1961, vol.121, No 5, p.1324-1335.

4. Scott J.F., Porto P.S. Longitudinal and Transverse Optical Lattice Vibrations in Quartz. - "Phys.Rev.", 1967, vol.161, No 3, p.903-910.

5. Bates I.B. Dynamics of  $\beta$  Quartz Structures of Vitreous  $\text{SiO}_2$  and  $\text{BeF}_2$ . - "J.Chem.Phys.", 1972, vol.56, No 5, p.1910-1917.

6. Etchepare I., Merian L., Smetankins L. Vibrational Normal Modes of  $\text{SiO}_2$ .  $\alpha$  and  $\beta$  Quartz. - "J.Chem.Phys.", 1974, vol.60, No 5, p.1873-1876.

7. Wadia W., Balloomal L.S. On the Interpretation of the Vibrational Spectra of Fused Silica. - "Phys.Chem.Glasses", 1968, vol.9, No 4, p.115-124.

8. Bell R.J., Dean P. Localization of Phonons in Vitreous Silica and Related Glasses. - "Amorphous Materials". Papers presented to the III International Conference on the Physics of Non-crystalline Solids Held at Sheffield Univ., September 1970 edit. by R.W Douglas and Bellis, 1972, p.443-452.

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

10. Sparks M., Sham L.J. Exponential Frequency Dependence of Multiphonon-Summed Infrared Absorption. - "Sol. State Com.", 1972, vol.11, p.1451-1456.

11. Mills D.L., Maradudin A.A. Theory of Infrared Absorption by Crystals in the High-Frequency Wing of Their Fundamental Lattice Absorption. - "Phys.Rev.", 1973, vol.8, No 4, p.1617-1630.

12. Воронкова Е.М., Гречушкин Б.Н., Листлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники. М., "Наука", 1966, 336 с.

13. Wentik T., Martin C.E. Infrared Transmission of Trifluorochloroethylene. - "J.Opt.Soc.Am.", 1960, vol.50, No 7, p.741-742.

14. Leikin M. Optical Properties of Synthetic Quartz. - "J.Opt.Soc.Am.", 1961, vol.51, No 2, p.238.



Я.Я.Гедровиц, Э.А.Констант, В.В.Красников

Институт неорганической химии АН Латвийской ССР

СТЕКЛОБРАЗНЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ  
ТЕРМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИГИДРОФСФАТА  
АММОНИЯ И ОКСИДА ВАНАДИЯ (V)

Рентгенофазовым, дифференциальным, термическим и химическим методами анализа в сочетании с измерением относительной электропроводности проведено исследование взаимодействия дигидрофосфата аммония и оксида ванадия (V). Установлено образование кристаллических фосфатов ванадия  $V_2O_5$ ,  $V_4O_{13}$ ,  $V(PO_3)_2$ ,  $V(PO_3)_3$  и соединения состава  $V_2O_5 \cdot 2P_2O_5$ . По данным измерения относительной электропроводности определена линия ликвидуса-слидуса для составов с содержанием  $V_2O_5$  от 30 до 100 мол.% (по синтезу), представлены термограммы ряда исходных смесей и рентгеновские дифрактограммы кристаллических фосфатов ванадия. Определены концентрационно-температурные пределы образования отдельных стеклообразных и кристаллических продуктов.

Возникший в последние два десятилетия повышенный интерес к материалам на основе фосфатов переходных металлов вызван определенными структурно-чувствительными свойствами этих соединений, благодаря которым они применяются в качестве катализаторов, полупроводниковых материалов и т.д. Это, в частности, относится и к материалам на основе различных фосфатов ванадия, в особенности к ванадийфосфатным стеклам, из свойств которых следует выделить эффект памяти и эффект переключения [1]. Но не меньший интерес вызывают и кристаллические фосфаты ванадия, особенно с точки зрения открытия закономерностей образования соединений с различной степенью окисления ванадия. Именно поэтому применен оксид ванадия (V) и дигидрофосфат аммония для синтеза ванадийфосфатных материалов наиболее удобно как для экспериментального выполнения синтеза, так и для изу-

чения влияния различных восстановителей ( $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ). Следует отметить, что имеется несколько работ, в которых рассматриваются некоторые аспекты взаимодействия дигидро- и моногидрофосфатов аммония с оксидом ванадия (V) [2,3], однако в этих работах мало общего. Поэтому была предпринята попытка изучения термического взаимодействия оксида ванадия (V) с дигидрофосфатом аммония в диапазоне изменения концентраций реагирующих веществ от 2,5:97,5 до 97,5:2,5 мол.% (рассчитаны в мол.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) в температурном интервале от 870 до 1500 К.

Исходные смеси приготавливали из дигидрофосфата аммония и оксида ванадия (V) марки ч.д.а. Компоненты растирали и смешивали в фарфоровой ступке. Приготовленные смеси нагревали в воздушной атмосфере, в корундовых тиглях в электрической печи сопротивления с карборундовыми нагревательными элементами. Скорость повышения температуры - 4-6 градусов в минуту. После достижения заданной температуры образцы выдерживали в печи в течение времени, необходимого для установления равновесного состава продуктов синтеза. После этого образцы быстро охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Температуру в печи измеряли Pt - Pt/Rh-термопарой. Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового, термического, химического анализов и методами ЭПР и ИК-спектроскопии.

Рентгенографическое исследование предварительно растертых в порошок образцов проведено на дифрактометре "ДРОН-1". Рентгеновская трубка ВСВ-8 с медным анодом. Ток трубки - 20 мА, напряжение - 34 кВ. Для частичной монохроматизации излучения использовали фильтр из NiO. Детектор - оцинтилляционный счетчик СРС-1-0. Скорость вращения счетчика - 4 град/мин. Межплоскостные расстояния определены по таблицам из работы [4, с. 93-160].

Термический анализ проведен с целью:

а) установления наличия эндо- и экзотермических эффектов при термическом взаимодействии исходных веществ в температурном интервале от комнатной температуры до 1000 К;

б) уточнения температур ликвидуса и солидуса (на основе изменения относительной электропроводности).

Для проведения термического анализа использована печь с программным управлением ПРТ-1000м и регистратор НТР-73. Навески образцов нагревали со скоростью 20 град/мин в кварцевых тиглях в воздушной атмосфере. В качестве термически инертного вещества (эталоны) применяли прокаленный до 1300 К оксид алюминия. Для определения температур плавления образцов выше 1200 К была использована печь с максимальной рабочей температурой 1800 К, с подключением выводов Pt - Pt/Rh-термопары и платиновых электродов системы измерения относительной электропроводности к двухкоординатному самопишущему потенциометру ПДС-021. Скорость повышения температуры в этом случае достигала 25 град/мин.

Исходные смеси во время термического анализа теряют большую часть общей массы (улетучивание  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , а при высоких температурах частично  $\text{P}_2\text{O}_5$  и, возможно, кислорода — из-за самовосстановления  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), что приводит к оголению электродов системы измерения относительной электропроводности и вызывает тем самым ложный эффект резкого уменьшения электропроводности. Поэтому для уточнения температур ликвидуса и солидуса применена следующая методика: исходные смеси со скоростью 4-6 град/мин нагревали в электрической печи сопротивления до 770 К, чем достигалось удаление большей части газообразных продуктов. После этого синтезированные по такой методике образцы были подвергнуты термическому анализу с измерением относительной электропроводности.

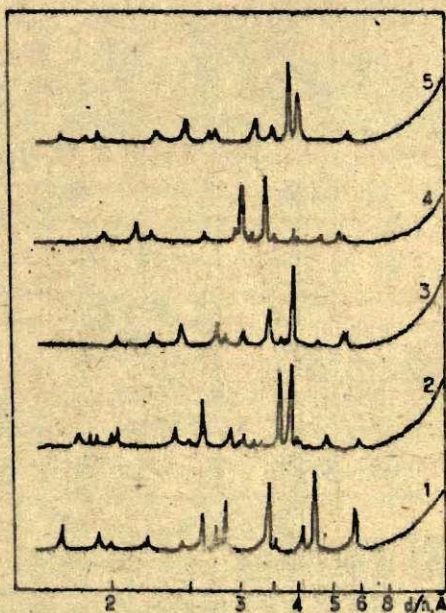
Химический анализ проведен на основе предложенной Китайгородским и Фроловым методики селективного определения ванадия в различной степени окисления [5]. Сущность определения состоит в переводе ванадийсодержащего стекла в раствор (48%-ный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в случае отекол группы  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  и смесь  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в случае отекол группы  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ ) с последующим волкметрическим определением ванадия по реакциям взаимодействия с растворами  $\text{KMnO}_4$  и соли Морэ с использованием индикаторов пирокатехинфиолетового и дифениламинсульфоната натрия. Для определения общего содержа-

ния ванадия в продуктах, не растворяющихся в вышеуказанных растворах кислот, использовали оплавление с  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

Кроме того, в качестве вспомогательного метода использовано измерение весовых потерь, что с некоторой условностью все же позволяет судить о степени взаимодействия компонентов.

### Результаты и их обсуждение

Исследования показывают, что фазовый состав продуктов синтеза при различных температурах довольно разнообразен (см. табл. и рис. I). В синтезированных образцах обнаружены следующие кристаллические фосфаты ванадия:



Р и с. I. Рентгенограммы кристаллических продуктов взаимодействия  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

1 - исходное вещество  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 2 - образец 28 ( $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ ); 3 - образец 9 ( $\text{V}(\text{PO}_3)_3$ ); 4 - образец 36 ( $\beta\text{-VOPO}_4$ ); 5 - образец 29 ( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Фазовый состав продуктов синтеза

Исходный состав, мол. %	Температура синтеза, К				
	873	973	1073	1273	1473
2,5:97,5	1 вязкий расплав	2 вязкий расплав	3 вязкий расплав	4 $V(PO_3)_3$	5 $V(PO_3)_3$
7,5:92,5	6 вязкий расплав	7 вязкий расплав	8 вязкий расплав	9 $V(PO_3)_3$	10 $V(PO_3)_3$
15:85	11 вязкий расплав	12 вязкий расплав	13 $V(PO_3)_3$	14 $V(PO_3)_3$	15 $V(PO_3)_3$
20:80	16 $V(PO_3)_3$	17 $V(PO_3)_3$	18 $V(PO_3)_3$	19 $V(PO_3)_3$	20 $V(PO_3)_3$
30:70	21 рентгено-аморфный порошок	22 $V_2O_4 \cdot 2P_2O_5$	23 $V_2O_4 \cdot 2P_2O_5$ $VO(PO_3)_2$	24 $V(PO_3)_3$ $V_2O_4 \cdot 2P_2O_5$	25 $V(PO_3)_3$
40:60	26 рентгено-аморфный порошок	27 $V_2O_4 \cdot 2P_2O_5$ $\beta - VOPO_4$	28 $VO(PO_3)_2$	29 $V_2O_4 \cdot 2P_2O_5$	30 стекло
50:50	31 $\beta - VOPO_4$	32 $V_2O_4 \cdot 2P_2O_5$ $\beta - VOPO_4$	33 $VO(PO_3)_2$ стекло	34 стекло	35 стекло
60:40	36 $\beta - VOPO_4$	37 стекло	38 стекло	39 стекло	40 стекло
70:30	41 стекло	42 стекло	43 стекло	44 стекло	45 стекло
80:20	46 $V_2O_5$ стекло	47 стекло	48 стекло	49 стекло	50 стекло
90:10	51 $V_2O_5$ стекло	52 $V_2O_5$ стекло	53 $V_2O_5$ стекло	54 стекло	55 стекло
95:5	56 $V_2O_5$	57 $V_2O_5$	58 $V_2O_5$	59 $V_2O_5$	60 $V_2O_5$

Примечания. 1. В верхнем левом углу указаны порядковые номера образцов.  
2. Все кристаллические фазы в таблице обозначены химической формулой; наряду с кристаллической в образцах присутствует определенное количество аморфной фазы.

- фосфат оксованадия  $\beta$ - $VOP_2O_6$ , содержащий  $V^{5+}$ ;
- пиррофосфат ванадия (IV) -  $V_2P_2O_7$  (он же метафосфат ванадила  $V_2O_5(PO_3)_2$  [6]);
- метафосфат ванадия (III) -  $V(PO_3)_3$ .

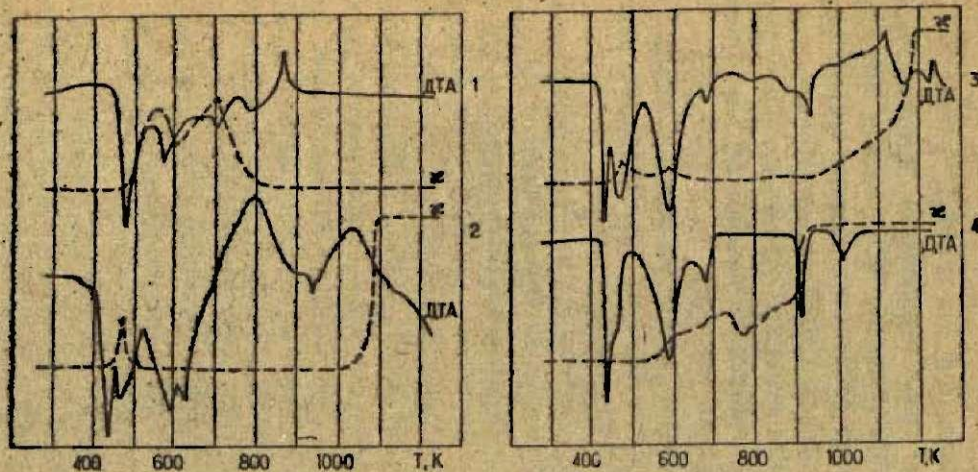
Кроме того, обнаружено также образование кристаллической фазы, данные химического анализа, ИКС и метода ЭПР которой показывают, что получено соединение состава  $V_2O_5 \cdot 2P_2O_5$ . Подробное изучение строения и свойств этого соединения продолжается. Следует также отметить, что соединение  $V(PO_3)_3$  в продуктах взаимодействия оксида ванадия (V) и дигидрофосфата аммония обнаружено впервые.

Ввиду того, что состав продуктов реакции сильно зависит от соотношения  $V_2O_5$  и  $NH_4H_2PO_4$ , целесообразно рассматривать несколько концентрационных областей.

2,5-20 мол. %  $V_2O_5$ . (Здесь и далее состав указан в молярных процентах по синтезу.) На термограммах (рис. 2-1) после плавления дигидрофосфата аммония в интервале 470-820 К видно несколько эндотермических эффектов, обусловленных реакциями в расплаве с последовательным образованием и разложением промежуточных продуктов, состав и строение которых к настоящему времени полностью еще не установлены. При 878 К в смеси с 20 мол. %  $V_2O_5$  происходит экзотермическая реакция образования  $V(PO_3)_3$ . При понижении исходного содержания до 7,5 мол. % соответствующий экзосигнал на термограмме смещается в область более высоких температур, вплоть до 1023 К. Метафосфат ванадия (III) в условиях проведенного синтеза является термически устойчивым соединением, однако известно, что выше 1570 К заметно отщепление  $P_2O_5$  [6].

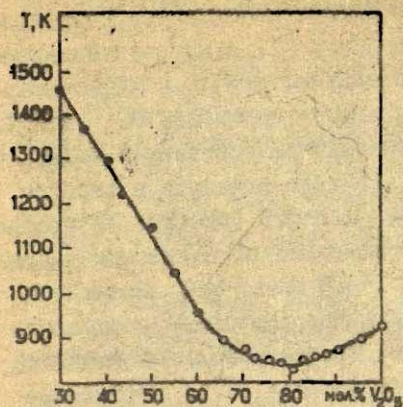
В интервале более низких температур (ниже 870 К) получены прозрачные вязкие расплавы зеленого цвета, представляющие собой продукты пиролиза дигидрофосфата аммония с растворенными в них некоторыми соединениями восстановленного ванадия (IV).

30-40 мол. %  $V_2O_5$ . На термограммах исходных смесей этого состава (рис. 2-2) участок температур от 470 до 770 К заметно отличается от кривых ДТА рассмотренных составов. Однако эти эндосигналы, видимо, обусловлены процессами восстановления  $V_2O_5$ . Синтезирование при температуре 870 К



Р и с. 2. Кривые ДТА и относительной электропроводности исходных смесей  $V_2O_5 + NH_4H_2PO_4$ .

Соотношение  $V_2O_5 : P_2O_5$  (в мол.%): 1 - 20:80; 2 - 40:60; 3 - 50:50; 4 - 80:20. Навеска: 1 - 0,1 г; 2,3,4 - 0,2 г.



Р и с. 3. Линия ликвидуса-солидуса.

- по данным ДТА;
- измерения относительной электропроводности в высокотемпературной печи.

$V_2O_5$ ), а именно  $\beta-VPO_4$ .

50-60 мол.%  $V_2O_5$  (рис. 2-3). Экзотермические эффекты в интервале температур 820-870 К обусловлены образованием  $\beta-VPO_4$ ; характерные дифракционные максимумы четко видны на дифрактограммах всех синтезированных при этих температурах образцов с данным исходным составом. При повышении температуры до 970-1070 К происходит разложение  $\beta-VPO_4$  с выделением кислорода [3]. Полученный при этих температурах расплав способен образовывать стекло.

70-90 мол.%  $V_2O_5$  (рис. 4). Эти составы легче всего образуют стекла (см. табл. ). Следует добавить, что эти ванадийфосфатные стекла являются неустойчивыми как по отношению к кислотам и щелочам, так и к воде, в соприкосновении с которой они довольно легко растворяются. Цвет этих растворов меняется от грязнозеленого до коричневого. После обработки этих растворов катионитом КУ-22 они почти полностью обезвечиваются, что свидетельствует о наличии поливалентных ионов ванадия преимущественно катионного типа.

образцы представляют собой рентгеносаморфные вещества. Наблюдаемый же при более высоких температурах (930 К) эффект - следствие образования новой кристаллической фазы состава  $V_2O_5 \cdot 2P_2O_5$ . Установлено, что на положение этого экзотермического эффекта очень влияют условия нагревания (главным образом скорость подъема температуры). Рентгенфазовым методом анализа в продуктах синтеза, проведенного при 970 К в электрической печи сопротивления, обнаружено соединение ванадия высшей валентности в случае данного исходного состава (40 мол.%



В составе, содержащем 95 мол.%  $V_2O_5$ , стеклообразование в условиях проведения синтеза не наблюдается, что подтверждается и литературными данными [7, с.53], указывающими, что максимально возможное количество  $V_2O_5$  и  $V_2O_4$  (суммарно) в ванадийфосфатных стеклах может достигать 90 мол.%.

На основе данных об изменении относительной электропроводности построена линия ликвидуса-солидуса в широком интервале концентраций исходных веществ (рис.3). Из графика видно, что наиболее низкие температуры плавления наблюдаются у составов, содержащих 75-80 мол.%  $V_2O_5$ . Практически все составы при резком охлаждении (закалке) способны образовать стекла; исключения составляют лишь расплавы с наибольшим содержанием оксида ванадия ( $\bar{V}$ ). Необходимо заметить, что составы с 50 и менее мол.%  $V_2O_5$  дают стекла группы  $V^{3+}/V^{4+}$ , которые, в отличие от стекол группы  $V^{4+}/V^{5+}$ , труднорастворимы в кислотах. По данным Надора [8], эту систему не следует считать эвтектической, так как процессы восстановления ванадия являются необратимыми.

### В ы в о д ы

1. Определены концентрационные и температурные границы синтеза кристаллических и стеклообразных продуктов при взаимодействии дигидрофосфата аммония и оксида ванадия ( $\bar{V}$ ).
2. Установлено образование метафосфата ванадия ( $\bar{V}$ ), неизвестного ранее в продуктах рассмотренной реакции.
3. Построена линия ликвидуса-солидуса для интервала концентраций  $V_2O_5$ ;  $P_2O_5$  от 30:70 до 95:5 мол.%.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Regan M., Drake C.F. Vanadium Phosphate Glass Threshold Switching Devices. - "Mat. Res. Bull.", 1972, vol.7, No.12, p.1559-1562.
2. Nador B. Electron Spin Resonance Investigations in the System Vanadium Pentoxide - Phosphorus Pentoxide. - "Acta chim. Hung.", 1964, vol.40, No.1, p.1-7.

3. Bordes E., Courtine P., Pannetier G. Propriétés cristallochimiques de  $\text{VOPO}_4$ , - "Ann. chim.", 1973, vol. 8, No. 2, p. 105-113.

4. Гиллер Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т. 2. М., "Недра", 1966, 362 с.

5. Китайгородский И. И., Фролов В. К. Определение окислов ванадия в стекле методами оксидиметрии. - "Заводская лаборатория", 1960, т. 26, № 4, с. 418-422.

6. Лавров А. В., Гусева Л. С., Федоров П. Н. Образование фосфатов ванадия (III) и ванадила (IV) в расплавах фосфорных кислот. - "Изв. АН СССР. Неорг. материалы", 1974, т. 10, № 2, с. 2180-2183.

7. Аппен А. А. Химия стекла. Л., "Химия", 1974, 352 с.

8. Надор Б. Свойства стекол системы  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$ . "Стекло и керамика", 1960, т. 17, № 10, с. 18-21.

С.Е.Лагздиня, У.Я.Седмалис, Д.К.Петерсоне, Я.А.Вайвад

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
политехнический институт

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ  
 $Ba(PO_3)_2 - Al(PO_3)_3 - LaF_3$

При помощи метода электронной микроскопии с использованием результатов дифференциально-термического, рентгенографического, химического анализов и инфракрасной спектроскопии исследована структура стекол на основе метафосфатов бария и алюминия. Изучена роль F и  $SiO_2$  в образовании структуры стекол. Выявлено, что стекла на основе метафосфатов бария и алюминия имеют микрогетерогенную структуру расслаивания, что обусловлено присутствием тетраметафосфатных кольцевых группировок. Введение  $LaF_3$  в небольших количествах приводит к гомогенизации структуры стекла в результате разрушения кольцевых группировок, но при большем содержании  $LaF_3$  наблюдается вторичное расслаивание. Добавка  $SiO_2$  во фторфосфатные стекла способствует гомогенизации структуры стекла образованием взаимопроникающих структур.

Стеклообразование в системе  $Ba(PO_3)_2 - Al(PO_3)_3 - LaF_3$  и некоторые свойства стекол этой системы уже изучены [1].

В настоящей работе отражены результаты исследования структуры этих стекол при помощи метода электронной микроскопии с привлечением результатов рентгенографического, дифференциально-термического и химического анализов, а также данных инфракрасной спектроскопии.

Электронно-микроскопическое исследование проведено на электронном микроскопе "Tesla BS-242" по методу реплик, оттененных смесью угля и палладия, при увеличении в 8500 раз.

Рентгенограммы получены с порошков закристаллизованного стекла на установке ДРОН-1 с использованием  $Cu_K$ -излучения и никелевого фильтра.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на сконструированной нами установке с записью на двухкоординат-

ном самопишущем потенциометре. В качестве образца использовали тонкорастертый порошок стекла ( $6400 \text{ ств/см}^2$ ) весом 1 г. Эталонном служила свежепрокаленная  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Скорость нагрева - 10 град/мин. ИК-спектры отражения в районе  $400-1400 \text{ см}^{-1}$  записаны на приборе "Spectromaster МК-3" с плоско-параллельных полированных поверхностей образцов стекла и закристаллизованного стекла.

Полный химический анализ стекол проведен по методикам, описанным в работах [2-5].

В табл. I приведены расчетные и определенные химическим анализом составы исследованных стекол. Выбраны составы с постоянным молярным соотношением:  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 : \text{Al}(\text{PO}_3)_3 = 2:1$  и с возрастающим содержанием  $\text{LaF}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , вводимых в метафосфатные стекла с целью устранения кристаллизации. При синтезе стекол в процессе нагревания омесей заметно улетучивается F (см. табл. I), в связи с чем в составе образцов увеличивается доля содержания остальных компонентов.

Исследованные образцы стекол имеют микрогетерогенное строение (см. рис. I). Исходное двухкомпонентное стекло  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 : \text{Al}(\text{PO}_3)_3 = 2:1$  (рис. I, а) характеризуется наличием каплеобразных областей несмешиваемости размером  $0,03-0,07 \text{ мкм}$  в неоднородной матрице стекла. После введения небольшого количества ( $0,5 \text{ мол.}\%$ ) третьего компонента -  $\text{LaF}_3$  капли практически исчезают (рис. I, б); увеличение содержания  $\text{LaF}_3$  до  $10-15 \text{ мол.}\%$  снова вызывает появление капель, но с меньшими размерами -  $0,01-0,03 \text{ мкм}$ .

Далее было исследовано воздействие добавки  $\text{SiO}_2$  на структуру фторофосфатного стекла, получаемого в результате ввода  $\text{LaF}_3$  в состав исходного метафосфатного стекла. При введении  $\text{SiO}_2$  во фторофосфатное стекло в количестве от 5 до 20 мол.% наблюдается постепенная гомогенизация структуры стекла (рис. I, г, д).

Согласно современным представлениям [6], в основе образования каплеобразной структуры ликвидующих стекол лежит нуклеационный механизм распада. Капли, по мнению некоторых исследователей (см., напр., [7]), образуются фаза с большим поверхностным натяжением.

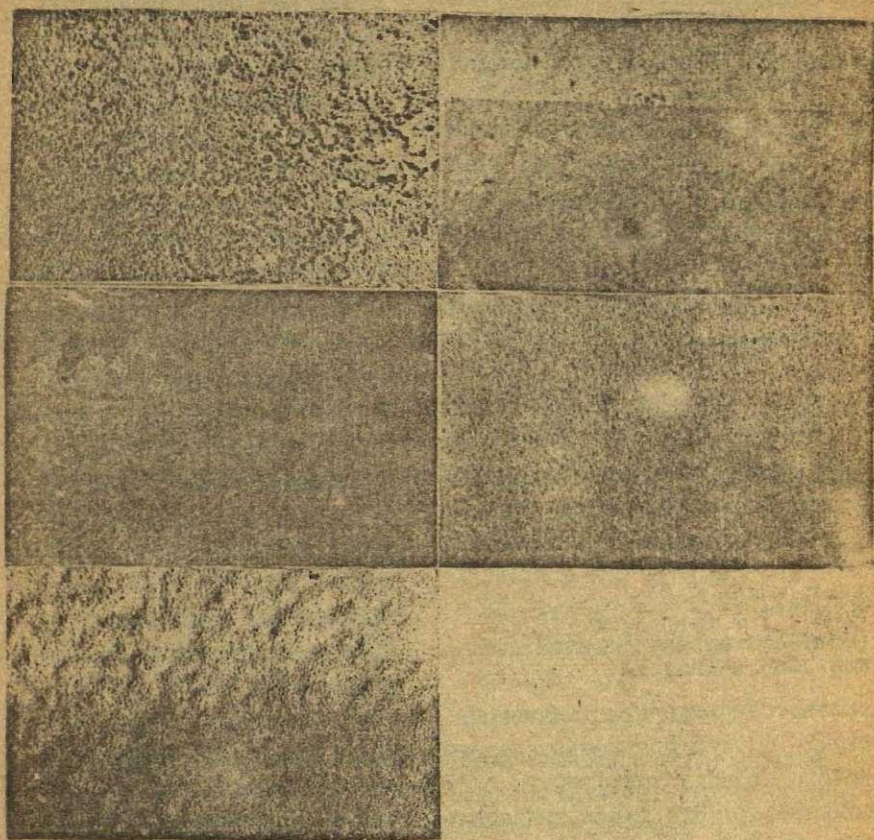
В случае исходного стекла двухфазность подтверждается также данными ДТА (рис. 2-2). На кривой 2 четко выделяются

Таблица I

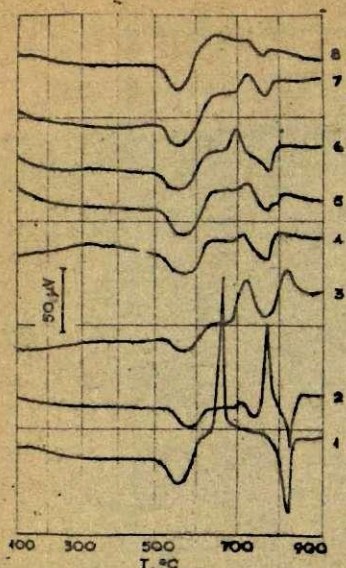
Составы исследованных стекол

Об- ра- зец	Мол. %					Вес. %												$\Sigma$
						по расчету						по анализу						
	Ba(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	LaF	SiO <sub>2</sub>	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	La	F	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	La	F	
F <sub>0</sub>	2:1	66,67	33,33	—	—	35,94	5,87	58,19	—	—	—	36,32	5,75	58,36	—	—	—	100,47
F <sub>1</sub>	"	63,30	31,70	5,0	—	34,67	5,67	56,17	—	2,48	1,01	34,69	6,06	56,37	—	2,52	0,36	100,00
F <sub>2</sub>	"	60,00	30,00	10,0	—	33,39	5,45	54,06	—	5,04	2,06	34,96	5,91	53,77	—	4,82	0,44	99,90
F <sub>3</sub>	"	56,70	28,30	15,0	—	32,06	5,23	51,88	—	7,69	3,14	33,64	5,37	52,84	—	7,53	0,51	99,89
F <sub>2-5</sub>	"	57,00	28,50	9,5	5,0	33,01	5,39	53,46	1,13	4,98	2,03	34,22	5,36	54,22	0,96	4,75	0,46	99,97
F <sub>2-10</sub>	"	54,00	27,00	9,0	10,0	32,60	5,33	52,79	2,36	4,91	2,01	33,32	5,03	53,86	2,21	4,82	0,56	99,80
F <sub>2-20</sub>	"	48,00	24,00	8,0	20,0	31,67	5,17	51,26	5,15	4,79	1,96	32,92	5,08	51,67	4,95	4,49	0,66	99,78

Примечания. Точность определения компонентов (абсолютный процент): BaO $\pm$ 0,5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\pm$ 0,3;  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> $\pm$ 0,7; SiO<sub>2</sub> $\pm$ 0,2; La $\pm$ 0,5; F $\pm$ 0,1.



Р и с. I. Микроструктура стекол системы  
 $Ba(PO_3)_2 - Al(PO_3)_3 - LaF_3 - SiO_2$ .  
а -  $F_0$  ; б -  $F_1$  ; в -  $F_3$  ; г -  $F_2 - 5$  ; д -  $F_2 - 20$ .  
Состав стекол, соответствующий буквенным обозначениям,  
дан в табл. I.



Р и с. 2. Кривые дифференциально-термического анализа.

1 -  $Ba(PO_3)_2$ ; 2 -  $F_0$ ; 3 -  $F_1$ ; 4 -  $F_2$ ; 5 -  $F_3$ ; 6 -  $F_2-5$ ; 7 -  $F_2-10$ ; 8 -  $F_2-20$  (соответствующие составы стекла даны в табл. I).

соответствующие кристаллизации и плавлению стекла. Видно (ср. рис. 2-1), что произошло смещение экзотермического максимума кристаллизации метафосфата бария в сторону более высоких температур. Это также свидетельствует о двухфазности стекла. Одна из фаз, по-видимому, кристаллизуется при температуре выше  $665^\circ C$ , т.е. при температуре кристаллизации метафосфата бария. Эндозффект при  $820-825^\circ C$  (рис. 2-1, 2) соответствует плавлению метафосфата бария.

На кривой 3 рис. 2 (термограмма образца, в состав которого вводили 5 мол. %  $LaF_3$ ) наблюдается только один эндотермический эффект, соответствующий температуре стеклования ( $T_g$   $520^\circ C$ ). Следовательно, стекло однофазное. Это подтверждается также данными электронной микроскопии. Но имеются два экзотермических максимума, при  $725$  и  $820^\circ C$ , соответствую-

два эндозффекта, соответствующие температурам стеклования двух фаз ( $T_g$   $540$  и  $720^\circ C$ ). (В соответствии с теорией стеклования [8] при нагревании стекол в районе  $T_g$  наблюдается резкое изменение теплоемкости, что и проявляется на кривой ДТА в виде эндозффекта.) Сравнение кривой 2 с кривой 1 на рис. 2 (термограмма стеклообразного метафосфата) показывает, что первая температура стеклования соответствует температуре стеклования метафосфата бария. Эта фаза, по-видимому, и образует каплеобразные области несмешиваемости. На кривой ДТА (рис. 2-2) еще наблюдаются один экзо- и один эндозффекты соответственно при  $770$  и  $825^\circ C$ .

щие кристаллизации двух фаз. Рентгенографически установлено, что это метафосфат и тетраметафосфат бария.

При введении 10-15 мол.%  $\text{LaF}_3$  наблюдается повторное расслаивание (см. рис. 1). На кривых ДТА (см. рис. 2-4, 5) это проявляется в виде пологих экзотермических максимумов при 720-725°C и расщепления эндотермических максимумов, соответствующих плавлению.

При введении  $\text{SiO}_2$  в количестве от 5 до 20 мол.% происходит постепенная гомогенизация структуры стекла (см. рис. 1). На кривых ДТА (см. рис. 2-6, 7, 8) это проявляется в постепенном уменьшении экзотермического максимума, соответствующего повторному расслаиванию.

Были сняты ИК-спектры отражения стеклообразных и некоторых кристаллических образцов (рис. 3). Частоты колебаний представлены в табл. 2.

ИК-спектры кристаллического и стеклообразного метафосфата бария (рис. 3) подобны указанным в литературе [9, 10].

Можно выделить интервалы частот следующих видов колебаний [11]:

$\nu_{as}$	$\text{PO}_2$	1180-1350 $\text{cm}^{-1}$ ;
$\nu_s$	$\text{PO}_2$	1060-1180 $\text{cm}^{-1}$ ;
$\delta$	$\text{PO}_2$	490-580 $\text{cm}^{-1}$ ;
$\nu_{as}$	$\text{POP}$	900-1080 $\text{cm}^{-1}$ ;
$\nu_s$	$\text{POP}$	600-820 $\text{cm}^{-1}$ ;
$\delta$	$\text{POP}$	400 $\text{cm}^{-1}$ .

Как установлено также другими методами исследования [9], в структуре кристаллического метафосфата бария преобладают тетраметафосфатные кольцевые группировки  $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ , которые разрушаются с переходом в стеклообразное состояние и с повышением температуры.

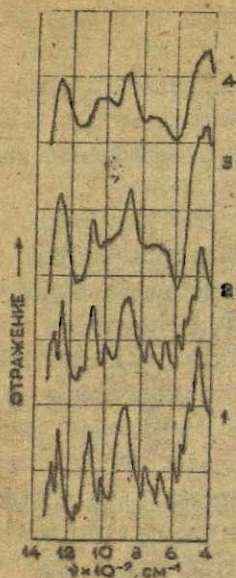
В ИК-спектре отражения стеклообразного метафосфата бария (рис. 3-3), по сравнению с кристаллическим, отсутствуют полосы поглощения около 1290-1310, 505, 550, 595  $\text{cm}^{-1}$  и происходит расщепление полос при 470  $\text{cm}^{-1}$ . ИК-спектр кристаллического образца  $\text{F}_0$  (рис. 3-2) совершенно аналогичен спектру кристаллического метафосфата бария, но ИК-спектр стеклообразного образца (рис. 3-4) характеризуется большей размытостью основных полос, чем спектр метафосфата, что, очевидно, обусловлено большим разрушением тетраметафосфат-



Таблица 2

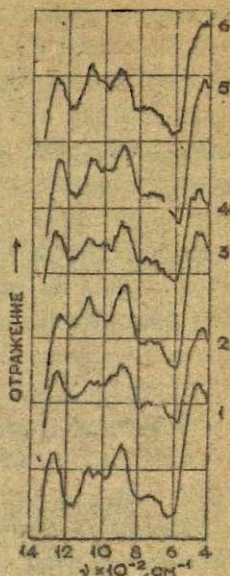
Частоты в ИК-спектрах стекол исследованных систем

	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (крист.)	$\text{F}_0$ (крист.)	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (стекло)	$\text{F}_0$ (стекло)	$\text{F}_1$ (стекло)	$\text{F}_2$ (стекло)	$\text{F}_3$ (стекло)	$\text{F}_2 - 5$ (стекло)	$\text{F}_2 - 10$ (стекло)	$\text{F}_2 - 20$ (стекло)
Частоты, см <sup>-1</sup>	470 о.с.	470 о.с.	400-520 о.с.	400-520 о.с.	400-520 о.с.	400-520 о.с.	400-530 о.с.	400-520 о.с.	400-520 о.с.	420-530 о.с.
	505 см.	505 см.	650-780 см.	650-780 см.	650-780 о.с.см.	600-780 о.с.см.	650-780 о.с.см.	640-780 о.с.см.	620-780 о.с.см.	650-780 о.с.см.
	550 см.	550 см.	850 о.с.	850-920 о.	880 см.	840-920 см.	870 о.	800-950 о.	800-950 см.	840-960 см.
	596 см.	596 см.	980-1000 см.	950-1010 см.	1000 см.	1025 см.	1080 о.	950-1050 см.	1010 см.	1040 о.
	665 см.	665 см.	1050 см.	1060 см.	1060 см.	1070 см.	1230 см.	1050-1130 см.	1065 см.	1065 о.
	750 см.	750 см.	1130 о.с.см.	1260 о.	1260 о.	1260 о.		1160 см.	1095 см.	1260 о.
	860-880 о.с.	860-880 о.с.	1250 о.					1260 о.	1265 о.	
	1000 см.	1000 см.								
	1080 о.	1080 о.								
	1130 о.с.см.	1130 о.с.см.								
	1250 о.	1250 о.								
	1290 см.	1290 см.								
	1310 см.	1310 см.								



Р и с. 3. ИК-спектры отражения.

1 -  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  (кристал.);  
 2 -  $\text{F}_0$  (кристал.); 3 -  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$   
 (стекло); 4 -  $\text{F}_0$  (стекло).



Р и с. 4. ИК-спектры отражения.

1 -  $\text{F}_1$ ; 2 -  $\text{F}_2$ ; 3 -  $\text{F}_3$ ;  
 4 -  $\text{F}_2$ ; 5 -  $\text{F}_2$ -10;  
 6 -  $\text{F}_2$ -20.

ных кольцевых группировок. Этот процесс усиливается в образцах, содержащих фтор. ИК-спектры этих образцов имеют более диффузный характер (рис.4). Но при максимальном содержании фтора -  $\text{LaF}_3$  15 мол.% (рис.4-3) - полосы отражения становятся более отчетливыми, причем значительно уменьшается интенсивности основной полосы стеклообразного метафосфата бария при  $1260 \text{ см}^{-1}$  и возрастает интенсивность полос при  $1080$  и  $870 \text{ см}^{-1}$ .

ИК-спектры фторофосфатных стекол, содержащих  $\text{SiO}_2$  (рис.4), характеризуются большей размытостью полос отражения по сравнению со спектрами фторофосфатных стекол. Это указывает на меньшую упорядоченность структуры стекла.

Фазовый состав закристаллизованных стекол изучен при

помощи рентгенографического анализа. Во всех образцах основными фазами является мета- и тетраметафосфат бария, за исключением образца  $F_3$ , в котором обнаруживается только метафосфат и новая фаза, которая нами не идентифицирована.

Наблюдается, что с увеличением количества  $LaF_3$  и  $SiO_2$  в стеклах происходит постепенное уменьшение содержания тетраметафосфата бария.

Результаты проведенных исследований дают возможность высказать предположения о роли  $F$  и  $SiO_2$  в образовании структуры стекол на основе метафосфатов алюминия и бария.

При введении небольших количеств  $LaF_3$  (5 мол.%) в метафосфатные стекла наблюдается гомогенизация структуры ликвирующих стекол. Можно полагать, что  $F$  встраивается в фосфорно-кислородные радикалы, образуя связи  $P-F$ , этим деполимеризуя структуру стекла. Это подтверждается также рентгенографическим фазовым анализом. При введении  $LaF_3$  возрастает количество метафосфата и уменьшается количество тетраметафосфата, который образован кольцевыми группировками  $[P_4O_{12}]^{4-}$ .

При введении  $LaF_3$  в больших количествах (15 мол.%) наблюдается повторное расслаивание стекол исследованной системы. Можно предположить, что подобно тому, как в силикатных расплавах [12], фтор находится в виде простых анионов в координационной сфере катионов-модификаторов. Это способствует микрогетерогенизации расплава на области, обогащенные катионами-модификаторами и группами со связями  $P-O-P$ . Катионы-модификаторы, по-видимому, координируются не только вокруг ионов  $F$ , но также вокруг вакансий, которые образуются после улетучивания  $F$ .

Микрогомогенизацию структуры стекла при введении  $SiO_2$  во фторфосфатные стекла можно объяснить образованием взаимепроникающих фосфорно- и кремнекислородных структур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лагедина С.Е., Седмалко У.Я., Петерсоне Д.К., Вайвад Я.А. Стеклообразование в системе  $Ba(PO_3)_2-Al(PO_3)_3-LaF_3$  и некоторые свойства стекол этой системы. - В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы, вып. 2, Рига, 1976, с. 79-88.

2. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1961. 414 с.
3. Guhard Dr., Müller O. Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. Leipzig, 1959. 412 S.
4. Гросс А. Анализ силикатов. М., ИЛ, 1953. 96 с.
5. Окнина В.А. Методы химического анализа фосфатных руд. М., Госхимиздат, 1961. 142 с.
6. Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Косиц В.А., Роснова Г.П., Филипович В.Н. Явления ликвации в стеклах. Л., "Наука" (Ленинград. отд.), 1974. 220 с.
7. Vogel W. Struktur und Kristallisation der Gläser. Leipzig, 1965. 252 S.
8. Kühne K., Skatulla W. Physikalische und chemische Untersuchungen an Gläser vom Vycor-Typ. - "Silikatechnik", 1959, Bd. 10, No. 3, S. 105-119.
9. Петровская М.Л. Исследование метафосфата бария и фторсодержащих стекол на его основе. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Л., 1974.
10. Полетаев Э.В., Кушнинов Ю.А., Шалапов А.Е. ИК-спектры метафосфатов щелочноземельных металлов. - "Тр. института химических наук АН Каз.ССР", 1967, т. 16, с. 99-105.
11. Полетаев Э.В. Колебательные спектры и отрезные аннонов кристаллических метафосфатов. "Изв. АН Каз.ССР". Сер. хим., 1968, № 1, с. 42-49.
12. Рогинская Ю.Е., Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д., Матвеев Т.С., Лисовская Г.П., Черняк Н.С. Влияние фтора на кристаллизацию стекол в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . "Изв. АН СССР. Неорганические материалы", 1976, т. 11, № 1, с. 140-143.

32  
И. Я. Биелис, Г. Л. Крастиня, И. В. Милдере

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ С $\text{CaO}$ В ПРИСУТСТВИИ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Методом дифференциально-термического анализа, определением потери веса при прокаливании и рентгенофазовым анализом полученных после прокаливания продуктов изучено взаимодействие  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при нагревании до  $800^\circ\text{C}$ . Установлено, что в отличие от подобных смесей без  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после прокаливания уже при  $100^\circ\text{C}$  во всех образцах наблюдается присутствие кристаллических фаз; кроме того, оксид алюминия интенсифицирует выделение летучих компонентов в температурном интервале до  $450^\circ\text{C}$ .

Присутствие даже нескольких весовых процентов окиси алюминия в фосфатных стеклах значительно улучшает их физико-химические свойства, в первую очередь химическую устойчивость [1-3]. Известно также, что окись алюминия в состав указанных стекол поступает не только с исходными материалами, но также и в результате взаимодействия расплава с материалом тигля во время синтеза стекла [4]. Поэтому важно подобрать количество вводимой с исходными материалами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  таким образом, чтобы влияние добавочного количества, поступающего при указанном взаимодействии, было относительно небольшим. Желаемые результаты на практике достигаются при вводе 5-10 мол.% окиси алюминия в смесь исходных материалов.

Кроме того, в последнее время ведутся работы по синтезу и исследованию меднофосфатных полупроводниковых стекол, содержащих окись алюминия в количестве 5 мол.% (напр., [5]), следовательно, изучение влияния  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на взаимодействие исходных материалов указанных стекол при нагревании их смесей представляет собой не только теоретический, но и в известной степени и практический интерес.

Как и в предыдущих работах (напр., [6]), исследование проводили методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с одновременной записью относительной электропровод-

ности, последующим прокаливанием до постоянного веса смесей исходных материалов при заданных температурах и рентгенографическим анализом полученных в результате прокаливания продуктов.

Исходные материалы для составления смесей - двузамещенный фосфат аммония, окиси алюминия и меди марки ч.д.а. - смешивали в расчете на состав (в мол. %):  $(90 - \gamma) P_2O_5$ ;  $\gamma CuO$ ;  $10 Al_2O_3$ , где  $\gamma = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$ .

ДТА проводили на приборе ФИК-55 с одновременной записью электропроводности по методике [7]; навеска в 0,5 г, скорость повышения температуры около  $10^\circ C/мин$ .

Потерю веса при температурах 190, 450, 620, 650 и  $800^\circ C$ , выбранных по наиболее характерным эффектам на кривых ДТА, определяли по результатам прокаливания, закалки на воздухе и периодического взвешивания предварительно измельченных и смешанных в ступке смесей, рассчитанных таким образом, чтобы их вес после прокаливания был около 2 г.

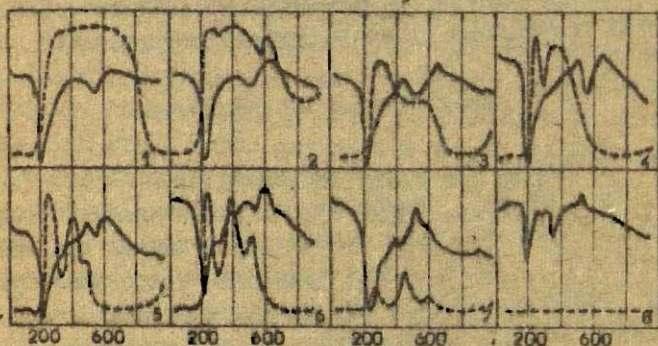
Качественный рентгенофазовый анализ образцов, полученных прокаливанием до постоянного веса, после их закалки и измельчения проводили на дифрактометре УРС-50 ИМ с использованием  $Fe K_\alpha$  -излучения. Кристаллические фазы идентифицировали сравнением экспериментально определенных межплоскостных расстояний с литературными данными [8].

### Результаты и их обсуждение

Судя по кривым ДТА и записи электропроводности (рис. 1, кривые 1а-3а и 1б-3б), жидкая фаза, обусловленная плавлением двузамещенного фосфата аммония, появляется при температуре до  $200^\circ C$ . В присутствии жидкой фазы протекает реакция между окисью алюминия и двузамещенным фосфатом аммония с вытеснением летучих компонентов, о чем свидетельствует наличие ортофосфата алюминия в прокаленных при  $190^\circ C$  образцах, содержащих не более 50 мол. % окиси меди (см. табл., образцы 1-5). Одновременно происходит частичное выделение воды и аммиака из двузамещенного фосфата аммония и реакция с окисью меди, в результате которой образуется пирофосфат меди в образцах с содержанием 10-70 мол. %  $CuO$ . Выделяющийся в реакциях обмена (образцы с избытком  $Al_2O_3 + CuO$ ) аммиак

действует как восстановитель по отношению к  $\text{CuO}$  и в результате в образцах с 10-40 мол. %  $\text{P}_2\text{O}_5$  после прокаливании при  $190^\circ\text{C}$  была обнаружена закись меди. При этом, судя по потере при прокаливании, летучие компоненты удаляются из различных образцов на 68-92% от окончательной величины, достигаемой прокаливанием до  $300^\circ\text{C}$ .

Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению экзотермического эффекта при  $450-500^\circ\text{C}$  на кривых ДТА (рис. 1, кривые 1а-8а). Анализ кристаллических фаз, обнаруженных в прокаленных при  $450^\circ\text{C}$  образцах, показывает, что реакции, связанные с указанным эффектом, могут быть различными в зависимости от состава смесей. Так, при содержании 50-80 мол. %  $\text{P}_2\text{O}_5$  образуются метафосфаты алюминия и меди в результате взаимодействия избытка  $\text{P}_2\text{O}_5$  с образовавшимися при более низких температурах  $\text{AlPO}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . При содержании  $\text{P}_2\text{O}_5$  всего 10-40 мол. %, т.е. при значительном избытке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $(\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O})$  увеличивается количество пирофосфата меди  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и начинается образование ортофосфата меди, причем в образце с 40 мол. % окиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  исчезает. Во всех образцах, содержащих избыток окиси меди, начиная с 50 мол. % наблюдается присутствие ее непрореагировавшего остатка (см. рис. 2).



Р и с. 1. Кривые ДТА и изменения электропроводности смесей  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  с  $\text{CuO}$  в присутствии 10 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с содержанием  $\text{CuO}$  (мол. %) соответственно; 1 - 10; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 40; 5 - 50; 6 - 60; 7 - 70; 8 - 80; а — ДТА; б — электропроводность.

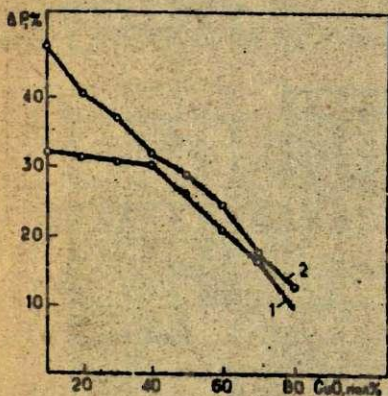
Темп прокал., °C	Крист. фазы	Содержание CuO, мол. %							
		10	20	30	40	50	60	70	80
800	Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C'	XXXXXX							
	Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -II	XXXXXX							
	Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	XXXXXX							
	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX
	Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>					XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX
	CuO					XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX
650	Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C'	XXXXXX							
	Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -II	XXXXXX							
	Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -B	XXXXXX							
	Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	XXXXXX							
	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX
	Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>					XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX
	CuO					XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX
450	Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C'	X							
	Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -II	XXXXXX							
	Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -B	XXXXXX							
	Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	XXXXXX							
	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX
	Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>					XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX
	CuO					XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX
Cu <sub>2</sub> O						XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	
190	Al PO <sub>3</sub> -E	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX				
	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX				
	CuO					XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX
	Cu <sub>2</sub> O					XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX	XXXXXX
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	X							

Р и с. 2. Содержание кристаллических фаз в прокаленных до постоянного веса смесях CuO с (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, содержащих 10 мол. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



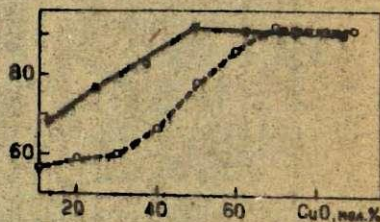
Одновременно с образованием вышеперечисленных кристаллических соединений при температуре до  $450^{\circ}\text{C}$  заканчивается выделение летучих компонентов (см. рис. 2).

На кривых ДТА образцов, содержащих 30-60 мол.%  $\text{CuO}$ , кроме вышеуказанного, наблюдается экзотермический эффект при  $600-650^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 1, кривые 3а-6а). Однако сопоставление кристаллических фаз, обнаруженных в прокаленных при  $450^{\circ}\text{C}$  образцах, с кристаллическими фазами, наблюдаемыми после прокалывания при 620, 650 и  $800^{\circ}\text{C}$ , не дает возможности объяснить указанный эффект образованием новых кристаллических соединений. По округлой форме эффектов на кривых ДТА видно, что кристаллизация и все реакции в смесях, кроме плавления двузамещенного фосфата аммония с одновременным выделением летучих компонентов, происходят сравнительно медленно (рис. 1, кривые 1а-8а). Необходимо отметить, что в образцах, содержащих 50-80 мол.%  $\text{CuO}$ , рентгенографическим анализом не обнаружено присутствие фосфатов алюминия. По-видимому, при значительном избытке  $\text{CuO}$  (начиная с



Р и с. 3. Потеря веса при прокалывании смесей  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  с  $\text{CuO}$  в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от содержания  $\text{CuO}$  в образцах.

1 - при  $190^{\circ}\text{C}$ ; 2 - при  $400, 620, 650$  и  $800^{\circ}\text{C}$ .



Р и с. 4. Потеря веса (в процентах) прокаленных при  $190^{\circ}\text{C}$  образцов, отнесенная к потере веса при  $450$  и  $400^{\circ}\text{C}$  (в присутствии 10 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в зависимости от содержания  $\text{CuO}$ .  
— с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ---- без  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

соотношения  $\text{CuO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5:1$  в условиях реакции получают кристаллы фосфатов алюминия недостаточных для рентгенографического анализа размеров.

Сопоставление результатов, полученных при исследовании взаимодействия смесей двузамещенного фосфата аммония с окисью меди без добавки окиси алюминия [6] с результатами настоящей работы дает возможность в общих чертах оценить влияние окиси алюминия на взаимодействие исходных материалов в них. Такое сопоставление показывает, что окись алюминия способствует образованию кристаллических фаз на начальных этапах нагревания. Так, если из составов с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10,  $\text{CuO}$  10 и  $\text{P}_2\text{O}_5$  80 мол.%(образец с 10 мол.%  $\text{CuO}$ , рис.2) вычислить, сколько  $\text{CuO}$  приходится на  $\text{P}_2\text{O}_5$  после связывания фосфорного ангидрида в виде ортофосфата алюминия, то получается соотношение  $\text{CuO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 12,5:87,5$ . При таком соотношении в образце, прокаленном при  $190^\circ\text{C}$ , кроме  $\text{AlPO}_4$ , уже существуют кристаллические соединения меди (см.рис.2). Если же смеси составлены без окиси алюминия, то кристаллические фазы не обнаруживаются даже после прокаливания образцов с соотношением  $\text{CuO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 3:7$  [6, с.137] при температуре  $400^\circ\text{C}$ . Кроме того, присутствие окиси алюминия ускоряет выделение летучих компонентов из смесей в начальных стадиях нагрева. Это видно из сопоставления кривых, на которых изображено соотношение потерь (в процентах) при прокаливании при  $190^\circ\text{C}$  к потерям при прокаливании при  $400^\circ\text{C}$  (в образцах с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $450^\circ\text{C}$ ) (рис.4). При конструировании упомянутых кривых соотношение  $\text{CuO} : \text{P}_2\text{O}_5$  было откорректировано с учетом количества  $\text{P}_2\text{O}_5$ , вступившего в реакцию с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом из общего количества  $\text{P}_2\text{O}_5$  введенного в смесь, вычитали эквивалентное  $\text{Al}_2\text{O}_3$  количество фосфорного ангидрида. Состав образца с содержанием 10 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 мол.%  $\text{CuO}$  и 80 мол.%  $\text{P}_2\text{O}_5$  пересчитали следующим образом. По данным рентгенографического анализа в прокаленных при  $190^\circ\text{C}$  образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  присутствует в виде  $\text{AlPO}_4$  (см.рис.2); следовательно, 10 мол.% окиси алюминия поглощает из смеси 10 мол.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Поэтому на 10 мол.%  $\text{CuO}$  приходится оставшееся 70 мол.%  $\text{P}_2\text{O}_5$  или, что то же самое, при пересчете на 100 получаем соотношение  $\text{CuO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 12,5:87,5$ .

Способность окиси алюминия интенсифицировать выделение летучих компонентов из сырьевых смесей наблюдается в составах, содержащих  $P_2O_5$  в пределах от 35 до 90 мол.% во всей метафосфатной области, наиболее важной для разработки фосфатных стекол специального назначения. Указанное свойство сырьевых смесей, содержащих окись алюминия, учтено при разработке режимов синтеза полупроводниковых фосфатных стекол [9].

### В ы в о д ы

Сопоставление результатов, полученных при исследовании взаимодействия окиси меди с двузамещенным фосфатом аммония в присутствии 10 мол.% окиси алюминия и без нее, показало, что влияние  $Al_2O_3$  проявляется главным образом в температурном интервале 190-400° С и выражается в:

- 1) интенсификации выделения летучих компонентов;
- 2) понижении температуры образования кристаллических соединений и снижении минимального необходимого для этого содержания окиси меди в образцах.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Седмалис У.Я., Швинка В.Э., Эйдук Ю.Я. Физико-химические свойства стекол на основе системы  $Nd_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ . В кн.: Стеклообразные системы и материалы, Рига, "Зинатне", 1987, с.169-178.

2. Такахаси К. Структура и свойства двухкомпонентных фосфатных, силикофосфатных, борфосфатных и алюмофосфатных стекол. - Доклады на 6-м Международном конгрессе по стеклу 1962 г., т.8-14. М., 1963, с.366-376.

3. Пат. США, № 2031958, кл.106-47 от 29.03.36.

4. Витиня И.А., Красилов Ю.И., Седмалис У.Я., Цапкин В.В., Эйдук Ю.Я. Стеклообразование в системе  $LiPO_3-Al_2O_3-Nd_2O_3$  и физико-химические свойства стекол этой системы. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.203, с.124-137.

5. Лусис А.Р., Пиннис Я.Я., Клявинь Я.К., Замоздик Т.В. Электрофизические свойства тонких слоев меднофосфатных стекол. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.182, с.155-175.

6. Миллере И.В., Брант И.В., Крастия Г.Л. Взаимодействие  $(NH_4)_2HPO_4$  с  $SiO_2$  при нагревании. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.182, с.133-143.

7. Миллер Т.Н., Берзинь Р.Я., Вайвад А.Я. Исследования силикатных систем при помощи ДТА. - В кн.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, "Зинатне", 1969, с.75-83.

8. Powder Diffraction file. Chicago, 1969. ASTM F.

9. Миллере И.В., Крастия Г.Л. Способ синтеза фосфатных стекол. Авторское свидетельство № 453361. - "Открытия, изобретения, промышленные образцы и товарные знаки", 1974, № 46.

И.А.Беллис

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

### ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ $WO_3$ ИЗ ВОЛЬФРАМОФOSФАТНЫХ СТЕКОЛ

Исследованы структурные превращения в процессе кристаллизации трехоксида вольфрама из вольфрамфосфатных стекол восьми различных составов с катионами-модификаторами в виде магния, кальция и бария. Показаны общие закономерности последовательного изменения структур по мере роста зерен  $WO_3$ , а также особенности, наблюдаемые у различных составов. Образование метастабильных структур при кристаллизации  $WO_3$  из вольфрамфосфатных стекол объяснено с точки зрения гетерофазного равновесия в рассматриваемых стекло-кристаллических системах.

Фазовое равновесие в реальной гетерофазной системе, которая образуется в результате превращений в твердом состоянии, как известно, существенно отличается от фазового равновесия в системе, состоящей из изолированных макроскопических фаз.

Для расчета диаграммы равновесия гетерофазной системы необходимо вычислить ее полную свободную энергию, состоящую из объемной химической энергии фаз, поверхностной энергии межфазных границ и энергии дальнедействующих полей (электрических или магнитных, если в системе образуются электрические или магнитные фазы, а также полей внутренних напряжений, которые возникают при любых превращениях в твердом теле и являются специфической особенностью гетерофазных систем в твердом состоянии) [1]. Варьируя полную свободную энергию по фазовому составу гетерофазной системы, структуре, объему и форме фаз, а также по их взаимному расположению, при определенных дополнительных условиях относительно исследуемой системы можно найти равновесное состояние, отвечающее минимуму свободной энергии. Дополнительные условия представляют собой, во-первых, кинетические параметры процесса установления равновесия (напр., скорость

зарождения и роста центров превращения) и кинетические особенности системы вообще (напр., соотношение скоростей диффузии атомов разных сортов), во-вторых, условия релаксации внутренних напряжений и релаксации локальной структуры в системе после изменения химического состава в данной области.

Теоретические расчеты фазового равновесия в твердых гетерофазных системах проведены только для сравнительно простых случаев, таких как мартенситные превращения, двойникование, упорядочение и распад металлических твердых растворов [1, 2, 3 и др.] .

Твердофазные превращения в процессе кристаллизации стекла теоретически рассматривали с точки зрения кинетики образования и роста кристаллических зерен [5-9]. Термодинамика фазовых равновесий этими авторами использована лишь для оценки работы образования зародыша и его критических размеров.

Такой кинетический подход не может объяснить всю последовательность структурных превращений, осуществляющихся при кристаллизации трехокси вольфрама из вольфрамфосфатных стекол (ВФС). Поэтому в настоящей работе предпринимается попытка объяснить структурные изменения, наблюдаемые в процессе кристаллизации  $WO_3$  из этих стекол, с точки зрения гетерофазного равновесия, учитывая при этом термодинамические и кинетические факторы, условия релаксации в системе и используя общие представления, развитые при рассмотрении подобных равновесий в более простых, твердых кристаллических системах [1, 2, и др.] .

### М е т о д и к а

Для варки стекол применяли реактивы марки ч.д.а.: 85%-ную ортофосфорную кислоту, трехокись вольфрама и карбонат магния, кальция или бария. Стекла варили в корундовых тиглях порциями по 100 г в силитовой печи при темпера-

туре  $1200^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа, после чего производилась за-  
калка на воздухе.

Кристаллизацию ВФС осуществляли путем нагревания от  
низких температур оледующим образом. Кусочки исследуемого  
стекла помещали в муфельную печь на плоскопараллельную  
платиновую подложку и нагревали со средней скоростью 5 гра-  
дусов в минуту. Температуру на подложке измеряли Pt-Pt/Rh-  
термопарой. С появлением первых визуальных признаков кри-  
сталлизации через каждые 10 градусов кусочки стекла по  
очереди вынимали из печи и охлаждали на металлической пли-  
те.

Полученные таким способом стекло-кристаллические об-  
разцы подвергали рентгенографическому исследованию на ди-  
фрактометре ДРОН-0,5. Использовалось  $\text{Fe K}_{\alpha}$ -излучение,  
 $\beta$ -линии отфильтровывались. Дифракционные профили в ин-  
тервале углов отражения  $29-32^{\circ}$  снимали методом просчета по  
точкам. Время подсчета импульсов в каждом положении счет-  
чика - 100 с. После выделения из дифракционного профиля  
ярко выраженных максимумов, положение которых определялось  
по положению максимума интенсивности, определяли центр тя-  
жести остальной части дифракционного профиля, представляю-  
щей собой размытый максимум или суперпозицию максимумов.  
При таком способе выделения элементарных максимумов точ-  
ность определения их положения составляла 3 минуты, что  
приводит к ошибке в определении межплоскостного расстояния,  
не превышающей 0,005 Å, т.е. 0,1 %.

Образцы для рентгенографического исследования приго-  
товляли в виде плоских шлифов.

Кристаллизация  $\text{WO}_3$  из стекол систем  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{MeO}$  ( $\text{Me}-\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ )

Составы изученных стекол приведены в таблице.  
Для краткости стекла системы  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{MgO}$  будут обо-  
значены стеклами PWM, системы  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{CaO}$  - стеклами PWC  
и системы  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{BaO}$  - стеклами PWB.

Таблица

Составы исследованных стекол и параметры решетки первичной структуры  $WO_3$ 

№ со- става	Содержание, мол.%			MeO			Параметр решетки первичной структуры $WO_3$ , Å
	$P_2O_5$	$WO_3$	MeO	MgO	CaO	BaO	
1	24	60	16	• <sup>***)</sup>	•	— <sup>***)</sup>	$\left. \begin{array}{l} 3,740 \pm 0,005 \\ 3,770 \pm 0,005 \\ 3,740 \pm 0,005 \\ 3,765 \pm 0,005 \\ 3,745 \pm 0,005 \\ 3,765 \pm 0,005 \\ 3,745 \pm 0,005 \\ 3,740 \pm 0,005 \\ 3,760 \pm 0,005 \\ 3,600 \pm 0,005 \\ 3,610 \pm 0,01 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ BaO \end{array}$
2	25	50	25	•	•	—	
3	24	40	36	•	•	+ <sup>***)</sup>	
4	28	30	42	— <sup>*)</sup>	•	+	
5	20	50	30	—	•	—	
6	10	65	25	—	—	•	
7	7	65	28	—	—	•	
8	8	60	32	—	—	•	

\*) Стекло не образуется, состав кристаллизуется при закалке.

\*\*) При выбранном режиме термообработки стекло не кристаллизуется.

\*\*\*) Стекло начинает кристаллизоваться при температуре, намного выше  $T_g$ , и для данного исследования непригодно.\*\*\*\*) Составы стекол, использованных для исследования процесса кристаллизации  $WO_3$ .



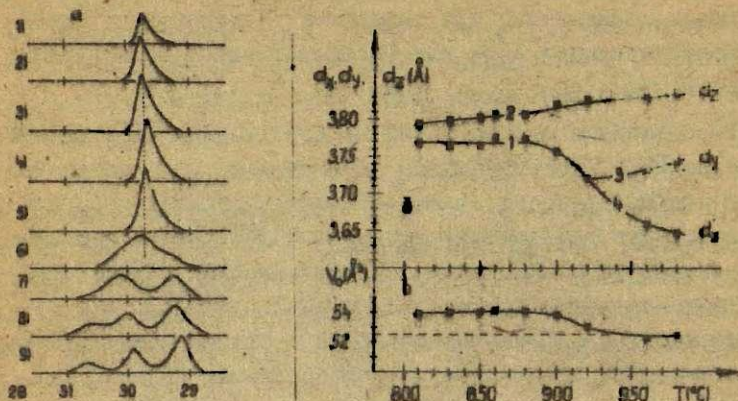
Все составы стекол PWM расположены в поле первичной кристаллизации  $WO_3$ . То же самое относится и к стеклам PWC, за исключением состава 4, который находится в районе пограничной линии между полем  $WO_3$  и полем  $Ca_2P_2O_7$ . Из стекол PWB состав 6 находится в поле кристаллизации  $WO_3$ , составы 7 и 8 - в районе пограничной линии между полем  $WO_3$  и полем  $BaWO_4$ .

Во всех стеклах PWM и в стеклах PWB составов 6, 7 и 8 кристаллизация начинается задолго до температуры размягчения ( $T_g$ ). Поэтому у этих стекол в широком температурном интервале преобладает процесс зарождения кристаллических зерен  $WO_3$  при незначительной скорости их роста. В стеклах PWC и в стеклах PWB составов 1, 2 и 5 зарождение кристаллических зерен  $WO_3$  начинается только при температуре выше  $T_g$ , когда скорость роста зерен сравнительно большая, а образование зародышей, наоборот, происходит медленно [10]. Поэтому, когда кристаллическая фаза  $WO_3$  образуется в количестве, достаточном для рентгенографического анализа, размеры зерен  $WO_3$  уже превосходят величину, при которой первичная кристаллическая структура начинает подвергаться изменениям. По этой причине стекла PWB составов 1, 2 и 5 далее нами не рассматриваются. Чтобы наблюдать первичную кристаллическую структуру  $WO_3$  у стекол PWC составов 1, 2 и 3, необходимо было понизить температуру образования зародышей; это достигалось путем увеличения неоднородности стекла при более низкой температуре синтеза.

Для анализа структурных изменений в процессе кристаллизации триоксида вольфрама выбран интервал углов отражения на дифракционной картине, в котором содержатся отражения, соответствующие межплоскостным расстояниям непосредственно вдоль кристаллографических осей  $x, y, z$ ;  $d_x, d_y, d_z$ . В таком случае при однозначных величинах параметров решетки число элементарных максимумов в профиле рассматриваемой дифракционной линии характеризует симметрию структуры, а изменение соотношения интенсивностей максимумов свидетельствует о возникновении различий в отражающей способности разных кристал-

логографических плоскостей. Скалярное произведение упомянутых межплоскостных расстояний, в свою очередь, характеризует объем, занимаемый при комнатной температуре одной формульной единицей  $WO_3$  или одним октаэдром  $[WO_6]$  (удельный объем,  $V_0$ ).

Рассмотрение особенностей кристаллизации  $WO_3$  начнем со стекол РВМ. По визуальным наблюдениям при выбранном режиме термообработки кристаллизация стекла состава I начинается при температуре примерно  $800^\circ C$ . После достижения температуры  $810^\circ C$  стекло-кристаллический образец уже дает отчетливую дифракционную картину (см. рис. I, а, кривую 1). Рассматриваемый дифракционный профиль слегка асимметричен, однако положение его максимума интенсивности (пунктирная линия на рис. I, а) остается постоянным в температурном интервале кристаллизации примерно  $100^\circ C$ . Это обстоятельство дает основание считать этот "главный" элементарный максимум принадлежащим к кубической структуре с параметром решетки  $a = 3,765 \pm 0,005 \text{ \AA}$  (параметр решетки в данном случае совпадает с величиной межплоскостных расстояний вдоль кристаллографических осей  $x, y, z$ ). Асимметричность рассматриваемого профиля, как показывает анализ других дифракционных профилей, вызывается не присутствием кубических структур с различными параметрами решетки, а некоторой долей тетрагональной компоненты с постепенно изменяющейся вдоль оси  $z$  величиной межплоскостного расстояния. Имея в виду, что упорядоченность кристаллического зародыша при его образовании увеличивается от периферии к центру [7], естественно допустить, что так же в направлении к центру кристаллического зерна увеличивается и тетрагональность его структуры. На рис. I, б, где показано изменение межплоскостных расстояний вдоль осей  $x, y, z$ , упомянутая выше тетрагональность отражается как среднее значение межплоскостных расстояний вдоль оси  $z$  (кривая 2). Это среднее значение определяется по положению центра тяжести той части дифракционного профиля, которая остается после выделения максимума, соответствующего межплоскостному расстоянию вдоль осей  $x$



Р и с. 1. Изменение дифракционного профиля (а), межплоскостных расстояний вдоль осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  (б) и удельного объема (в) в процессе кристаллизации  $WO_3$  из стекла РММ состава I.

Максимальная температура нагрева образца: 1) 810, 2) 830; 3) 850; 4) 860; 5) 880; 6) 900; 7) 920; 8) 960; 9) 980°C.

и  $y$  тетрагональной структуры и совпадающего с максимумом кубической структуры (кривая 1).

Начиная с температуры 920°C межплоскостное расстояние вдоль оси  $z$  уже вполне определенное, поскольку оно отражается одним элементарным максимумом в дифракционном профиле. В то же время значения межплоскостных расстояний вдоль осей  $x$  и  $y$  становятся различными (рис. 1, а, кривые 8, 9; б - кривые 3 и 4). Метод определения положения элементарного максимума по положению центра тяжести соответствующей части дифракционного профиля теперь применяется для определения межплоскостного расстояния вдоль оси  $x$  (рис. 1, а, кривая 8).

Таким образом, в процессе кристаллизации  $WO_3$  из стекла РММ состава I наблюдается следующая последовательность

структурных изменений. Первичная кубическая элементарная ячейка начинает растягиваться вдоль кристаллографической оси  $z$ . Структура становится тетрагональной. Однако межплоскостное расстояние вдоль оси  $z$  не достигает значения, характерного для высокотемпературной модификации, стабильной в температурном интервале, в котором осуществляется кристаллизация, а устанавливается значение межплоскостного расстояния, свойственного низкотемпературной модификации. <sup>x</sup> Дальнейшее понижение симметрии структуры путем образования отличающихся значений межплоскостных расстояний вдоль осей  $x$  и  $y$  приводит к установлению вдоль всех кристаллографических осей межплоскостных расстояний, свойственных низкотемпературной структуре. Величина удельного объема, характерная для низкотемпературной структуры и приведенная к комнатной температуре, показана на рис. 1 пунктирной линией. Результат упомянутых структурных изменений можно интерпретировать как смещение температуры фазового перехода между высокотемпературной и низкотемпературной модификациями  $WO_3$  в сторону более высоких температур. Такое смещение температуры фазового перехода осуществляется под влиянием внешнего давления в том случае, если удельный объем высокотемпературной структуры больше удельного объема низкотемпературной структуры [16].

К анализу дифракционных картин, получаемых в процессе кристаллизации  $WO_3$  из  $WCl_6$ , необходимо добавить следующее. Для тетрагональной структуры рассматриваемого типа, если все кристаллографические плоскости имеют одинаковую отражательную способность, соотношение интенсивностей максимумов, соответствующих  $d_x = d_y$  и  $d_z$ , согласно фактору повторяемости, должно приблизительно равняться двум. В

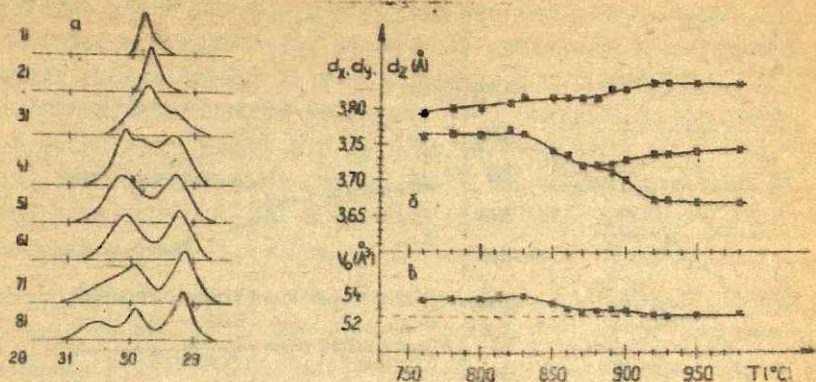
<sup>x</sup> Под высокотемпературной модификацией, или структурой  $WO_3$ , в настоящей работе подразумевается тетрагональная структура [11], устойчивая при температурах выше  $+740^\circ C$  [12]. Под низкотемпературной модификацией, или структурой  $WO_3$ , подразумевается ромбическая структура [13], устойчивая в температурном интервале от  $+330$  до  $+740^\circ C$  [14] и незначительно отличающаяся от моноклинной структуры [15].

настоящем случае это соотношение не реализуется (рис. 1, а, кривая 7) Можно предполагать (подробно этот вопрос будет рассматриваться в отдельной статье), что здесь имеют место статистически centrosимметричные смещения атомов вдоль направлений типа  $110$ , в результате чего плоскости, перпендикулярные осям  $x$  и  $y$ , как бы уширяются. При этом расстояния вольфрам-кислород в среднем увеличиваются, однако тетрагональная симметрия не нарушается и межплоскостные расстояния не изменяются.

Низкотемпературная структура  $WO_3$  характеризуется тем, что цепочки вольфрам-кислород-вольфрам вдоль оси  $z$  практически не изогнуты, а вдоль осей  $y$  и  $x$  - изогнуты; в первом случае в одной плоскости, во втором - в двух кристаллографических плоскостях. При этом интенсивность трех дифракционных максимумов в рассматриваемом интервале углов отражения для нормальной структуры должна быть примерно одинаковой [15]. Соотношение интенсивностей этих максимумов в настоящем случае (см. рис. 1, а, кривые 8, 9) показывает, что в результате дополнительных смещений атомов уширяются больше всего плоскости, перпендикулярные оси  $x$ , т.е. деформируются те вольфрамкислородные цепочки, которые уже сами по себе наиболее изогнуты, деформация которых, следовательно, связана с наименьшим увеличением энергии упругих искажений.

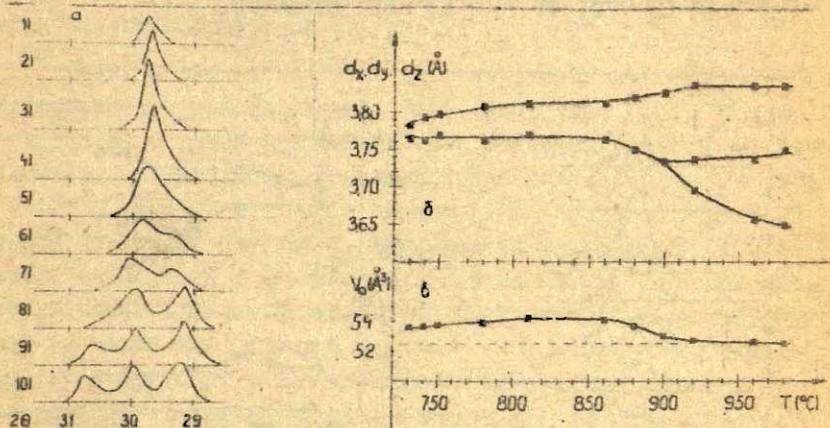
Аналогичные случаю стекла PWC состава I кривые для стекол PWC составов 2 и 3 изображены на рис. 2 и 3. Параметр решетки первичной кубической структуры  $WO_3$  для этих составов укладывается в те же пределы, что и для состава I (см. табл.). Последовательность дальнейших изменений структуры  $WO_3$  не отличается от рассмотренного случая, что подтверждает закономерность процесса.

При кристаллизации стекол PWC разных составов характер изменений структуры триоксида вольфрама также сохраняется. Поэтому стекла PWC здесь представлены только составом 5 (рис. 4). Различия в структурных изменениях при кристаллизации  $WO_3$  по сравнению со стеклами PWC незначительны.



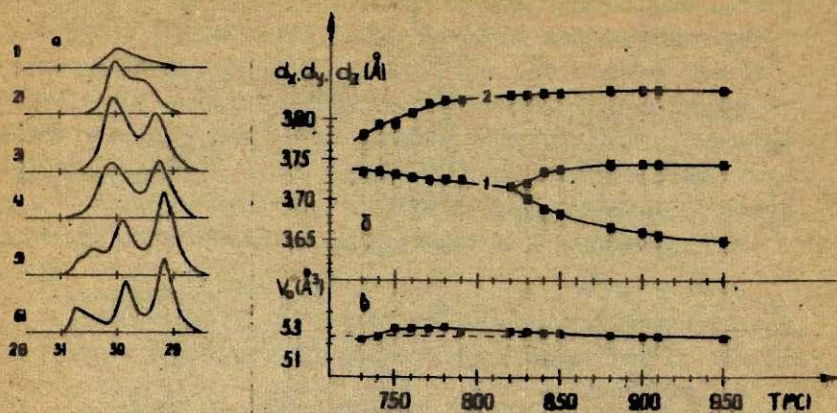
Р и с.2. Изменение дифракционного профиля (а), межплоскостных расстояний вдоль осей  $x, y, z$  ( $d$ ) и удельного объема (в) в процессе кристаллизации  $WO_3$  из стекла PWM состава 2.

Максимальная температура нагрева образца: 1) 760; 2) 820; 3) 830; 4) 850; 5) 870; 6) 890; 7) 920; 8) 960°C.



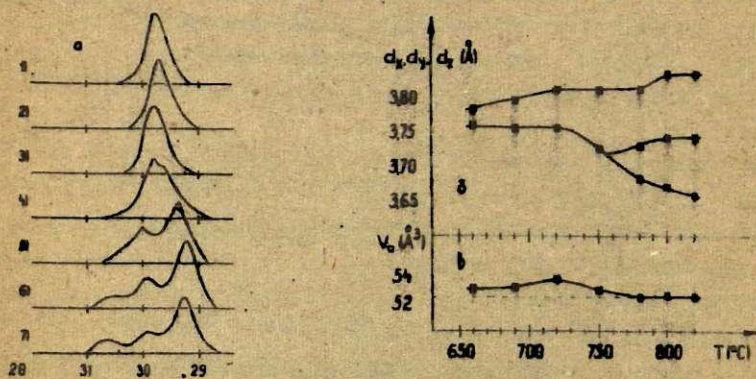
Р и с.3. Изменение дифракционного профиля (а), межплоскостных расстояний вдоль осей  $x, y, z$  ( $d$ ) и удельного объема (в) в процессе кристаллизации  $WO_3$  из стекла PWM состава 3.

Максимальная температура нагрева образца: 1) 730; 2) 250; 3) 780; 4) 810; 5) 860; 6) 880; 7) 900; 8) 920; 9) 960; 10) 960°C.



Р и с.4. Изменение дифракционного профиля (а), межплоскостных расстояний вдоль осей  $x, y, z$  (б) и удельного объема (в) в процессе кристаллизации  $WO_3$  из стекла РВС состава 5.

Максимальная температура нагрева образца: 1) 730; 2) 750; 3) 770; 4) 790; 5) 880; 6) 950°C.



Р и с.5. Изменение дифракционного профиля (а), межплоскостных расстояний вдоль осей  $x, y, z$  (б) и удельного объема (в) в процессе кристаллизации  $WO_3$  из стекла РВВ состава 6.

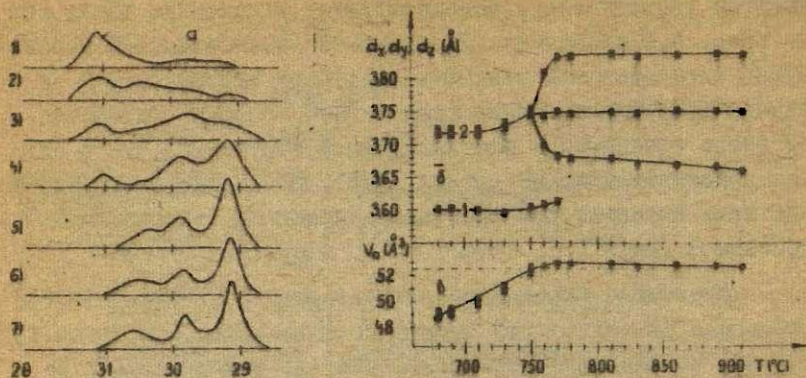
Максимальная температура нагрева образца: 1) 660; 2) 670; 3) 690; 4) 720; 5) 780; 6) 800; 7) 820°C.

Быстрее увеличивается межплоскостное расстояние вдоль оси  $z$  (рис. 4, б, кривая 2). Соотношение интенсивностей максимумов окончательной низкотемпературной структуры  $WO_3$  в случае кристаллизации из стекол PWC больше отличается от этого соотношения для нормальной структуры, чем в случае кристаллизации из стекол PWM. Последняя особенность еще ярче выражена при кристаллизации  $WO_3$  из стекла PWB состава 6 (рис. 5, а, кривые 6, 7), а также составов 7 и 8.

Отчетливо выраженный элементарный максимум при угле отражения  $2\theta = 31^\circ 6'$  для стекла состава 7 (рис. 6, а, кривые 1, 2, 3), не меняющий свое положение до температуры кристаллизации  $750^\circ C$ , можно отнести к первичной кубической структуре с параметром решетки  $a = 3,600 \pm 0,005 \text{ \AA}$  (рис. 6, б, кривая 1). Для остальной части дифракционного профиля определено усредненное значение межплоскостного расстояния (рис. 6, б, кривая 2). Начиная с температуры  $750^\circ C$ , максимум, соответствующий кубической структуре, исчезает и вместо него на дифракционном профиле выделяются три максимума низкотемпературной структуры.

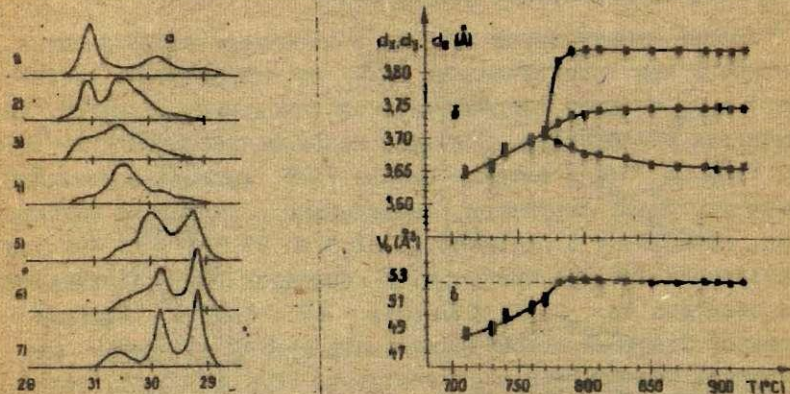
Более существенное отличие в характере структурных изменений при кристаллизации  $WO_3$  из стекол PWB составов 7 и 8, с одной стороны, и всех остальных, с другой, заключается в следующем. Если при кристаллизации  $WO_3$  из стекол PWM и PWC, а также стекла PWB состава 6 удельный объем первичной структуры, приведенный к комнатной температуре, колеблется в пределах от  $52,3$  до  $53,8 \text{ \AA}^3$ , то при кристаллизации  $WO_3$  из стекол PWB составов 7 и 8 соответствующее значение  $V_0$  гораздо меньше -  $49$  и  $48,5 \text{ \AA}^3$ , соответственно. Удельный объем низкотемпературной структуры при комнатной температуре в свою очередь  $52,5 \text{ \AA}^3$ . Соотношение значений  $V_0$  для первичной и низкотемпературной структур при комнатной температуре не соответствует этому соотношению для температуры, при которой осуществляется процесс кристаллизации, потому что различные структуры имеют отличающиеся коэффициенты термического расширения ( $\alpha$ ). Однако не вызывает сомнений, что в случае стекол PWB составов





Р и с.6. Изменение дифракционного профиля (а), межплоскостных расстояний вдоль осей  $x, y, z$  (б) и удельного объема (в) в процессе кристаллизации  $W O_3$  из стекла РВВ состава 7.

Максимальная температура нагрева образца: 1) 680; 2) 710; 3) 750; 4) 770; 5) 810; 6) 860; 7) 910°C.



Р и с.7. Изменение дифракционного профиля (а), межплоскостных расстояний вдоль осей  $x, y, z$  (б) и удельного объема (в) в процессе кристаллизации  $W O_3$  из стекла РВВ состава 8.

Максимальная температура нагрева образца: 1) 710; 2) 730; 3) 740; 4) 760; 5) 780; 6) 830; 7) 920°C.

7 и 8 переход от первичной структуры к окончательной низкотемпературной связан с гораздо большим изменением удельного объема, чем во всех других случаях. Изменение удельного объема практически осуществляется во время перехода от первоначальной кубической структуры к тетрагональной. Поэтому процесс образования тетрагональной структуры становится чувствительным к различного рода посторонним влияниям: технологической неоднородности стекла, внутренним напряжениям, образовавшимся во время закалки, а также влиянию других кристаллических фаз в случае совместной кристаллизации. Так, изменение структуры  $WO_3$  в стекле PWB состава 8 в начальном этапе кристаллизации (когда  $WO_3$  выделяется совместно с другой фазой) настолько неопределенное (рис. 7, а, кривые 1, 2, 3), что может быть показано только качественно при помощи нахождения центра тяжести всего дифракционного профиля (рис. 7, б). В стекле PWC состава 4 также реализуется совместная кристаллизация. Однако в последнем случае в процессе превращений структуры  $WO_3$  не происходит такое заметное изменение ее удельного объема, процесс структурных изменений  $WO_3$  осуществляется вполне определенно и практически не отличается от случая, показанного на рис. 4.

Хотя существует некоторое различие в величине параметра первичной структуры в зависимости от катиона-модификатора ( $Mg$ ,  $Ca$  или  $Ba$ ) (см. табл.), оно гораздо меньше, чем различие между параметрами решетки первичной структуры трехокси вольфрама, выкристаллизовавшейся из стекла PWB состава 6, с одной стороны, и составов 7 и 8 - с другой. Предлагается следующее объяснение этого явления. Во всех случаях, кроме двух последних,  $WO_3$  выделяется из стекла, стеклообразующий каркас которого строится из тетраэдров  $[PO_4]$  и октаэдров  $[WO_6]$ . У стекол PWB составов 7 и 8 в стеклообразующем каркасе присутствует также и значительное количество тетраэдров  $[WO_4]$ , что несомненно должно существенным образом повлиять на расстояния вольфрам-кислород в соседнем октаэдре. А величина расстояния вольфрам-кислород в стекле, как будет показано в следующем разделе, отражается на величине параметра первичной кристаллической структуры  $WO_3$ .

В заключение следует добавить, что такие же кристаллические структуры  $WO_3$ , какие наблюдаются в рассмотренных здесь случаях при непрерывном повышении температуры стекла, в принципе образуются и при любой постоянной температуре в зависимости от времени выдержки. Однако при самых низких температурах кристаллизации для достижения заметных изменений структуры  $WO_3$  необходимо время выдержки порядка десяти часов. При более высоких температурах, к моменту установления этой температуры во всем объеме образца, последний уже в значительной мере закристаллизовался, что лишает возможности наблюдать первичные структуры.

### Обсуждение результатов

Если принять, что различные кристаллические структуры  $WO_3$ , наблюдаемые при ее выделении из ВФС, есть результат гетерофазного равновесия в рассматриваемых стеклокристаллических системах, то в первую очередь предстоит оценить, в какой степени это равновесие считать результатом действия кинетических и в какой степени - действием чисто термодинамических факторов.

При кристаллизации из ВФС триоксид вольфрама выделяется как первичная фаза в своем собственном поле кристаллизации, т.е. выделяется как стабильное соединение, на химический состав которого кинетические особенности системы не оказывают влияние. Метастабильными с точки зрения изолированной макроскопической фазы являются структуры  $WO_3$ , последовательно сменяющие одна другую в процессе кристаллизации. Однако кинетические факторы не оказывают непосредственное влияние на образование различных кристаллических структур  $WO_3$ , поскольку одну и ту же структуру можно получить как путем менее продолжительной кристаллизации при более высокой температуре, так и более продолжительной кристаллизации при температуре, ниже предыдущей, а помимо этого - при кристаллизации как от низких, так и от высоких температур. Таким

образом, влияние кинетических факторов при установлении фазового равновесия в рассматриваемых стеклокристаллических системах можно считать второстепенным. Оно сводится к следующему. Во-первых, так как скорости диффузии атомов вольфрама и, например, кальция в одной и той же структуре сильно отличаются [17], естественно предполагать, что химический состав стекла в непосредственной близости от зерна  $WO_3$  отличается от среднего химического состава всей стеклообразной матрицы. Следовательно, в дальнейшем обсуждении под понятием межфазной границы будет подразумеваться именно граница раздела кристалл-его стеклообразная оболочка, точный состав последней в каждом отдельном случае предстоит установить. И, во-вторых, от соотношения скоростей зарождения и роста кристаллических зерен  $WO_3$ , которое в конечном итоге определяет их размеры, зависит, как будет показано в дальнейшем, скорость процесса последовательной смены структур при кристаллизации  $WO_3$  из стекла.

Таким образом, фазовое равновесие в изучаемых стеклокристаллических системах следует рассматривать в первую очередь с точки зрения его термодинамики.

Изменение конфигурационной свободной энергии системы (энергии в отсутствие напряжений) при образовании кристаллического зерна содержит объемную и поверхностную составляющие, которые по-разному зависят от размеров этого зерна [10]. Энергия упругих искажений, непременно возникающих при кристаллизации  $WO_3$  из стеклообразной матрицы, также имеет объемный и поверхностный члены, которые складываются с соответствующими членами конфигурационной свободной энергии [2].

В начальном этапе кристаллизации, когда размеры зерна минимальны, т.е. при образовании первичной структуры, решающую роль в изменении полной свободной энергии играет поверхностный член, состоящий из энергии поверхностного натяжения и энергии упругих искажений. В тонких пленках  $WO_3$ , где имеет место практически только энергия поверхностного натяжения, образуется кубическая структура с параметром решетки  $a = 3,84 \text{ \AA}$  [18]. При кристаллизации  $WO_3$  из ВФС

параметр решетки кубической структуры существенно меньше и, как видно из таблицы, определенным образом зависит от химического состава стекла. Следовательно, первичная кристаллическая структура триоксида вольфрама образуется с таким расчетом, чтобы обеспечить не только минимум энергии поверхностного натяжения (что выражается в кубической симметрии), но и минимум энергии упругих искажений на границе стекло-кристалл (что, в свою очередь, выражается в параметре кристаллической решетки, равном расстоянию вольфрам-кислород в окружающем стекле). Таким образом, чтобы обеспечить минимум полной поверхностной свободной энергии, работа сил поверхностного натяжения переходит в объемную конфигурационную энергию зерна, вызывая образование кубической структуры (для чего, как известно, необходима дополнительная свободная энергия по сравнению с высокотемпературной структурой, стабильной в данном температурном интервале). Вторая часть поверхностной свободной энергии — энергия упругих искажений, в свою очередь, трансформируется в объемную энергию упругих искажений этой кубической структуры. Таким образом, в начальном этапе кристаллизации основная часть свободной энергии зерна  $WO_3$  сконцентрирована в его объеме.

По мере увеличения размеров зерна  $WO_3$  объемный член в изменении полной свободной энергии приобретает решающее значение в общем энергетическом балансе. Это вызывает перераспределение свободной энергии с целью уменьшения величины удельной объемной энергии зерна, следовательно, является причиной дальнейших изменений структуры  $WO_3$ . Однако любое уменьшение удельной объемной энергии зерна  $WO_3$  влечет за собой увеличение его удельной поверхностной энергии. В результате баланса этих двух противоположных влияний структурные изменения реализуются довольно медленно и можно проследить все этапы этого процесса (см. рис. 1, кривую 7).

В стеклах PWM, где кристаллизация  $WO_3$  начинается при температурах гораздо ниже  $T_g$  и в большом температурном интервале преобладает процесс зарождения зерен  $WO_3$  без значительного увеличения скорости их роста, превращение

структуры из кубической в тетрагональную задерживается, так как отсутствует движущая сила такого процесса. Быстрое увеличение удельного объема структуры с одновременным понижением ее симметрии в случае стекол РВВ составов 7 и 8 в подобных условиях, в свою очередь, объясняется относительно обильшей объемной деформацией, следовательно, обильшей энергией упругих искажений первичной структуры. Такая деформация даже при незначительном росте размеров зерна приводит к заметному увеличению всей объемной свободной энергии, что и вызывает смену структур.

В случае изолированной фазы трехоксида вольфрама, если при выборе структуры  $WO_3$  решающее значение имеет объемный член полной свободной энергии, в данном температурном интервале образуется высокотемпературная структура. Образование низкотемпературной структуры при кристаллизации  $WO_3$  из стекол следует связать с взаимодействием фаз в рассматриваемых стекло-кристаллических системах, а именно - с характером релаксационных процессов в них.

Относительно условий релаксации имеющих в стекле и возникающих при кристаллизации внутренних напряжений можно предварительно предполагать следующее: в ряде случаев пластическая релаксация, т.е. нарушение сплошности среды отсутствует. В тех случаях, когда во время кристаллизации  $WO_3$  в стекле все же образуются внутренние пустоты и трещины, можно считать, что разрыв среды происходит, как это предполагается и в других случаях [6], не по границе стекло-кристалл.

Скорость релаксации локальной структуры стекла, т.е. скорость установления межатомных расстояний, соответствующих измененному в результате диффузии химическому составу в данной области, определяется подвижностью атомных групп и ионов в структуре [19] и изменяется с температурой среды подобно ее вязкости [20]. Такая структурная релаксация стекла может являться фактором, оказывающим на выделяющееся кристаллическое зерно влияние, подобное внешнему давлению.

нию, не разрешая зерну занимать желаемый удельный объем. Иными словами, каждый октаэдр  $[WO_6]$ , вновь обретенный зерном  $WO_3$ , может занять только такой объем, какой он занимает в стекле, поскольку данный октаэдр находится на границе кристалла с окружающим его стеклом. Остальной объем зерна тоже не может увеличиваться, поскольку во время диффузии упомянутого атома вольфрама его прежнее место уже занято атомом фосфора и прежние расстояния катион-кислород сокращаются до величины, соответствующей длине связи P-O.

Если стекло начинает кристаллизоваться при температуре ниже  $T_g$ , при которой структурная релаксация стекла практически отсутствует, удельный объем структуры  $WO_3$  может довольно сильно увеличиваться, как это видно на примере стекол PWB составов 7 и 8 (см. рис. 6, в и 7, в). (У стекло PWM в подобных условиях заметное увеличение удельного объема структуры не происходит, так как отсутствует движущая сила процесса увеличения размера зерен  $WO_3$ ). Следовательно, влияние структурной релаксации стеклообразной матрицы на выделяющееся кристаллическое зерно  $WO_3$  действительно можно сравнивать с воздействием внешнего давления.

В условиях, когда влияние стеклообразной матрицы лимитирует удельный объем структуры кристаллического зерна  $WO_3$ , должна образоваться структура с таким  $V_0$ , который соответствует определяемому этим влиянием значению, независимо от того, является ли подобная структура стабильной в данном температурном интервале или нет. Отсюда следуют два вывода.

Во-первых, при переходе от высокотемпературной структуры  $WO_3$  к низкотемпературной удельный объем должен уменьшаться. Единого мнения по этому вопросу в литературе пока не имеется.

Во-вторых, поскольку значения  $V_0$  рассчитаны при комнатной температуре, кривые  $V_0(T)$  являются определенным

образом деформированными. При этом ход кривых  $V_0(T)$  показывает, что самым низким значением  $\alpha$  обладают кубическая и тетрагональная структуры, что представляет определенный интерес с точки зрения ситаллообразования в рассматриваемых системах. Таким образом, сравнение значений  $V_0$  на одной и той же кривой  $V_0(T)$  не может дать однозначной информации, однако сравнение значений  $V_0$  для одной и той же структуры (напр., кубической) на разных кривых вполне правомерно, что в настоящем анализе неоднократно использовано.

Дополнительная деформация низкотемпературной структуры, которая обнаруживается во всех рассмотренных случаях, объясняется балансом между конфигурационной свободной энергией, с одной стороны, и энергией упругих искажений, с другой.

Рассматривая кристаллографическую структуру низкотемпературной модификации [15], легко убедиться, что подобная деформация приводит к наибольшему уменьшению конфигурационной свободной энергии структуры при наименьшем увеличении в то же время энергии ее упругих искажений.

Таким образом, различные структуры трехоксида вольфрама, наблюдаемые в процессе кристаллизации из стекла, являются результатом довольно сложного баланса между поверхностной и объемной составляющими в изменении полной свободной энергии системы, с одной стороны, и конфигурационной энергии и энергии упругих искажений - с другой.

Процесс смены структур, как уже отмечено, определяется кинетическими факторами совместно с характером структурной релаксации в системе. Скорость увеличения размеров зерна  $WO_3$  как движущая сила процесса смены структур определяет быстроту структурных изменений. Условия релаксации стеклообразной матрицы, в свою очередь, лимитируют удельный объем структуры и таким образом определяют вид этих изменений. Так как оба упомянутых фактора - скорость зарождения и роста кристаллических зерен и скорость структурной релаксации



по сути дела определяются одними и теми же параметрами структурного состояния стекла, вполне естественно, что для разных составов последовательность изменений кристаллической структуры триоксида вольфрама сохраняется, а для разных стеклообразующих систем (с катионами-модификаторами Mg, Ca или Ba) отличается незначительно.

Как видно, практически во всем процессе кристаллизации зерно  $WO_3$  подвергается напряжению сжатия: сначала под влиянием собственной поверхности, затем - в результате структурной релаксации стеклообразной матрицы. В матрице, в свою очередь, при недостаточно эффективной структурной релаксации не исключено возникновение напряжений растяжения, что может привести к появлению внутренних пустот и трещин, не нарушая при этом сплошности границы стекло-кристалл.

При закалке стеклокристаллического образца вместе с температурой быстро уменьшается также и скорость структурной релаксации стекла. Структурная релаксация в объеме стекла и на его границе с кристаллическим зерном в данном случае является единственным фактором, способным изменить равновесие в системе, так как состояние объема зерна всецело определяется его границей раздела со стеклом и силами воздействия со стороны матрицы, и какое-либо изменение в объеме зерна  $WO_3$  может осуществляться только после соответствующих изменений в матрице. Таким образом, можно предполагать, что высокотемпературное состояние в стеклокристаллической системе замораживается и при помощи закаленных образцов исследуется именно предполагаемое равновесие.

### В а к л ю ч е н и е

Различные структуры в процессе кристаллизации  $WO_3$  из ВФС возникают в результате смещения гетерофазного равновесия в стеклокристаллической системе по мере роста кристаллических зерен  $WO_3$ . В установлении этого равновесия принимают участие объемная и поверхностная составляющие в

изменении полной свободной энергии системы, которые, в свою очередь, состоят из конфигурационной энергии и энергии упругих искажений.

Во всем процессе кристаллизации из стекла  $WO_3$  находится в метастабильном состоянии с избыточной свободной энергией по сравнению с изолированной макроскопической фазой. В начальном этапе кристаллизации избыточная свободная энергия зерна  $WO_3$  проявляется как результат минимализации поверхностной свободной энергии, состоящей из энергии поверхностного натяжения (конфигурационной) и энергии упругих искажений. Параметр решетки первичной кристаллической структуры определяется из условия минимума поверхностной составляющей энергии упругих искажений. В дальнейшем процессе кристаллизации наличие избыточной свободной энергии связано с односторонней структурной релаксацией в стеклокристаллической системе, благодаря чему растущее зерно  $WO_3$  испытывает воздействие со стороны стеклообразной матрицы, подобное давлению.

Избыточная свободная энергия системы при кристаллизации триоксида вольфрама из ВФС проявляется главным образом в виде конфигурационной свободной энергии метастабильных структур  $WO_3$ , а кроме этого, но в меньшей мере - как энергия их упругих искажений.

Характер смены метастабильных структур  $WO_3$  при кристаллизации из ВФС определяется, с одной стороны, скоростью увеличения размеров кристаллического зерна как движущей силой процесса структурных изменений, и, с другой, скоростью структурной релаксации стеклообразной матрицы как фактором, лимитирующим удельный объем вновь образованной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ройтбурд А.Л. Теория формирования гетерофазной структуры при фазовых превращениях в твердом состоянии. - "Успехи физ.наук", 1974, т.113, вып. 1, с. 69-104.
2. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М., "Наука", 1974. 384 с.
3. Ройтбурд А.Л. О некоторых особенностях роста кристаллов в конденсированных системах. - "Кристаллография", 1962, т.7, вып.2, с. 291-299.
4. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев, "Наукова думка", 1970. 557 с.
5. Филипович В.Н. О связи между структурами расплава, стекла и ситалла. - В кн.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.-Л., "Наука", 1965, с. 15-29.
6. Филипович В.Н. Особенности кристаллизации стекол при образовании ситаллов. - В кн.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.-Л., "Наука", 1965, с. 30-43.
7. Филипович В.Н. О некоторых особенностях зарождения новой фазы в расплавах и стеклах. - В кн.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.-Л., "Наука", 1965, с. 49-58.
8. Turnbull D., Cohen M.H. Concerning Reconstructive Transformation and Formation of Glass. - "J.Chem.Phys.", 1958, vol.29, No5, p. 1049-1054.
9. Nordwall H.J., Staveley L.A.K. The Formation and Crystallization of Simple Organic and Inorganic Glasses. - "Trans.Farad.Soc.", 1956, vol.52, p.1207-1215.
10. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М., "Металлургия", 1972. 480 с.
11. Kehl W.L., Hay R.G., Wahl D. The Structure of Tetragonal Tungsten Trioxide. - "J.Appl.Phys.", 1952, vol.23, No.2, p. 212-215.
12. Chang L.L.Y., Scroger M.G., Phillips B. Alkaline-Earth Tungstates: Equilibrium and Stability in the M - W - O Systems. - "J.Amer.Ceram.Soc.", 1966, vol.49, No7, p.385-390.

13. Rosen C, Banks B., Post B. Thermal Expansion and Phase Transitions of  $WO_3$ . - "Acta crystallogr.", 1956, vol. 9, p. 475-476.

14. Gado P. Crystal Structure of Rhombic Variety of  $WO_3$ , Stable Between  $330^{\circ}$  and  $740^{\circ}C$ . - "Magy. Fiz. Folyoirat", 1982, vol. 10, No 5, p. 347-349.

15. Tanisaki S. Crystal Structure of Monoclinic Tungsten Trioxide at Room Temperature. - "J. Phys. Soc. Japan", 1960, vol. 15, No. 4, p. 573-581.

16. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1948. 462 с.

17. Ващук В.В., Кононюк И.Ф. Самодиффузия металлических компонентов в моно- и поликристаллическом вольфрамите кальция. - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного совещания по химии твердого тела, ч. I. Свердловск-Первоуральск, 1975, с. 103-106.

18. Палатник Л.С., Обольянинова О.А., Набока М.Н., Гладких Н.Т. О новых модификациях окислов вольфрама. - "Изв. АН СССР. Неорг. материалы", 1973, т. 9, № 5, с. 801-804.

19. Берштейн В.А., Емельянов Ю.А., Степанов В.А. Строение, молекулярная подвижность и прочность стекла. - В кн.: Тезисы докладов и сообщений VI Всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию. Л., 1975, с. 12-15.

20. Мазурин О.В., Рехсон С.М., Старцев Ю.К. О температурной зависимости сдвиговой и объемной вязкости стекла в интервале стеклования. - В кн.: Тезисы докладов и сообщений VI Всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию. Л., 1975, с. 87-90.

Ю.Л.Лагздонс, Я.Я.Клеперис

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ БАРИЙВОЛЬФРАМОФOSФАТНЫХ СТЕКЛ

Исследованы электронные спектры поглощения барийвольфрамфосфатных стекол системы  $P_2O_5 - BaO - WO_3$  в широком интервале концентраций триоксида вольфрама (1,0-60 мол.%) и в спектральной области 0,5-5,0 эВ. При всех концентрациях  $WO_3$  в спектрах этих стекол в области 1,0-2,5 эВ наблюдаются две полосы поглощения с максимумами при 1,5 и 2,0 эВ; при содержании  $WO_3$  в стекле выше 30 мол.% максимумы полос сдвигаются в сторону меньших энергий. Интенсивность поглощения в этих полосах растет линейно в зависимости от содержания триоксида вольфрама в стекле вплоть до содержания ее 10 мол.%, а при содержании  $WO_3$  выше 10 мол.% интенсивность растет сверхлинейно. Полосы поглощения при 1,5 и 2,0 эВ соответствуют внутрицентровым  $d-d$ -переходам в ионе  $W^{5+}$ , находящемся в тетрагонально искаженном октаэдрическом поле лигандов, а сверхлинейная зависимость коэффициента поглощения, по-видимому, связана с появлением при 1,0-2,0 эВ новой полосы поглощения на поляронах, связанных с вольфрамом.

### В в е д е н и е

Основная задача исследований электронных свойств кислородных полиэдров вольфрама — определить место локализации электрона в полиэдре в результате восстановления вольфрама, симметрию окружения и энергетический спектр иона вольфрама, а также выявить процессы, вызывающие изменение соотношения разновалентных ионов вольфрама в стекле. Данная работа продолжает начатые [1] исследования и посвящается вопросам изучения энергетического спектра вольфрама в барийфосфатных стеклах.

### М е т о д и к а

Вольфрамфосфатные стекла системы  $P_2O_5 - BaO$  с содержанием  $WO_3$  от 1,0 до 60 мол.% синтезировали (условия вар-

ки и режим синтеза фосфатных стекол подробнее рассмотрены в работе [2]) в двух сериях (см. табл. I и 2). В стеклах первой серии при введении  $WO_3$  мы сохраняли метафосфатное соотношение остальных компонент, т.е.  $P_2O_5:BaO = 1$ . В стеклах второй серии  $WO_3$  вводили эквимольным замещением оксида модификатора ( $BaO$ ), удерживая постоянной концентрацию  $P_2O_5 = 45$  мол.%. Образцы были изготовлены в виде полированных плоскопараллельных пластинок разной толщины, а также в виде пленок, полученных методом выдувания пузыря. Спектры в области 0,5-5,0 эВ были сняты на автоматическом спектрофотометре АСТА МУП фирмы "Бекман".

### Результаты и их обсуждение

В электронных спектрах поглощения всех исследованных стекол (на рис. I показаны некоторые из спектров) выделяются две полосы поглощения с максимумами при 1,5 и 2,0 эВ (при содержании  $WO_3$  выше 30 мол.% максимумы сдвигаются в сторону меньших энергий). В области энергий выше 3,4 эВ наблюдается поглощение, по величине отвечающее фундаментальному, причем край фундаментального поглощения сдвигается в сторону меньших энергий при повышении концентрации триоксида вольфрама в стекле.

Исходные компоненты шихты можно считать слабо окисляющими или восстанавливающими, поэтому восстановление вольфрама ограничивается созданием ионов  $W^{5+}$  [1]. Ранее [1] было высказано предположение о том, что полосы поглощения при 1,5 и 2,0 эВ в ВФС соответствуют внутрицентровым  $d-d$  - переходам в ионе  $W^{5+}$ , находящемся в тетрагонально искаженном октаэдрическом поле лигандов.

При увеличении концентрации  $WO_3$  коэффициент поглощения в полосах при 1,5 и 2,0 эВ растет в равной мере. Одинаковое увеличение интенсивности обеих полос происходит также:

1) при дополнительном прогреве стекла ( $T = 1000^\circ C$ ) в присутствии восстановителя;

2) при облучении стекол быстрыми электронами ( $\approx 3$  МэВ). Эти факты свидетельствуют о принадлежности обеих полос одному центру вольфрама. Концентрация парамагнитных центров

Таблица I

Состав стекол I-й серии

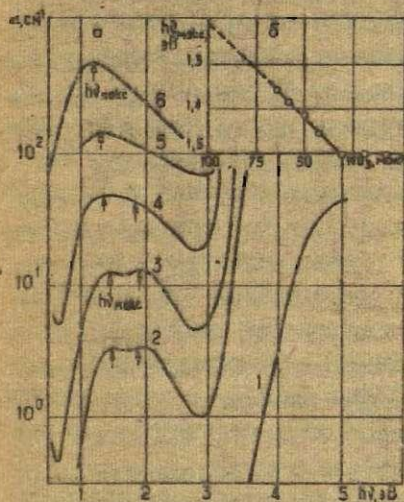
Шифр образца	Компоненты, мол. %			$\gamma = \frac{P_2O_5}{WO_3}$
	$P_2O_5$	BaO	$WO_3$	
ЗВ-0	50	50	-	-
ЗВ-01,0	49,5	49,5	1,0	49,5
ЗВ-02,5	48,75	48,75	2,5	19,5
ЗВ-05,0	47,5	47,5	5,0	9,5
ЗВ-08,0	46,0	46,0	8,0	5,75
ЗВ-10	45	45	10	4,5
ЗВ-20	40	40	20	2,0
ЗВ-30	35	35	30	1,17
ЗВ-40	30	30	40	0,75
ЗВ-50	25	25	50	0,5
ЗВ-60	20	20	60	0,33

Таблица 2

Состав стекол 2-й серии

Шифр образца	Компоненты, мол. %			$\gamma = \frac{P_2O_5}{WO_3}$
	$P_2O_5$	BaO	$WO_3$	
ЗЗВ-10	45	45	10	4,5
ЗЗВ-20	45	35	20	2,25
ЗЗВ-30	45	25	30	1,5
ЗЗВ-40	45	15	40	1,12

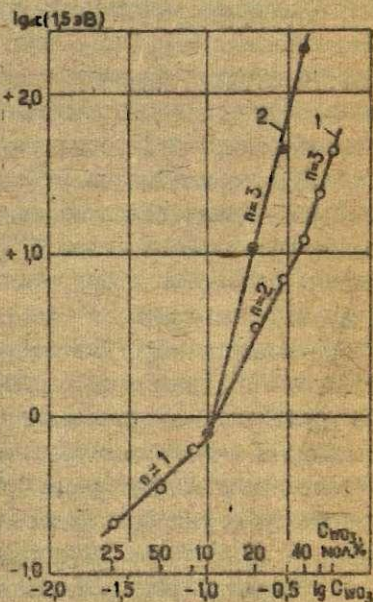
в образце Зв-0в,0 по данным ЭПР равна  $3 \cdot 10^{18}$  ионов  $W^{5+}$  на один кубический сантиметр. О характере полос поглощения можно судить по величине силы осциллятора, которую обычно определяют по формуле Смакулы. Для полос поглощения при 1,5 и 2,0 эВ получено значение силы осциллятора  $f \approx 10^{-4}$ , что соответствует по порядку значению силы осциллятора d-d-переходов ( $10^{-6}-10^{-4}$ ) [3].



Р и с.1. а - спектры поглощения вольфрамфосфатных стекол.

1 - Зв-0; 2 - Зв-20; 3 - Зв-40; 4 - Зв-60; 5 - ВСС (67 мол.%  $WO_3$  [4]); 6 - аморфная пленка  $WO_3$ .

б - сдвиг полос поглощения при повышении концентрации триоксида вольфрама.



Р и с.2. Зависимость коэффициента поглощения полосы при 1,5 эВ при разных концентрациях  $WO_3$  в стекле.

1а - образцы Зв;  
2о - образцы ЗЗв.



В зависимости от коэффициента поглощения в полосах при 1,5 и 2,0 эВ стекол метафосфатной серии от общей концентрации  $W_2O_3$  (рис.2) можно выделить несколько участков: линейный (содержание  $W_2O_3$  до 10 мол.%) и сверхлинейный (содержание  $W_2O_3$  выше 10 мол.%) с показателем степени, близким к 2 ( $W_2O_3$  от 10 до 30 мол.%) и 3 ( $W_2O_3$  выше 30 мол.%). Для стекол второй серии эта зависимость близка к кубической уже при содержании  $W_2O_3$  выше 10 мол.%

Линейная зависимость говорит о том, что при малых концентрациях  $W_2O_3$  (до 10 мол.%) спектр поглощения определяют переходы в одиночных центрах  $W^{5+}$ , концентрация которых зависит от общей концентрации вольфрама в стекле и от состава стекла (соотношения компонент). Было показано [1], что концентрация ионов  $W^{5+}$  зависит от соотношения  $\gamma = P_2O_5 : W_2O_3$ . Теперь мы можем более четко определить роль пятиоксида фосфора в образовании ионов  $W^{5+}$ , а именно: электроны на 5d-уровнях вольфрама появляются из некоторых связей между полиэдрами вольфрама и фосфора [4], и концентрация электронов зависит от "свободной" доли пятиоксида фосфора (избыток  $P_2O_5$  над метафосфатным соотношением  $P_2O_5$  к  $W_2O_3$ ). Это можно наглядно показать при сравнении коэффициента поглощения  $\alpha$  и  $\gamma$  стекол 3в-40 и 33в-40:  $\gamma$  этих стекол отличается всего в 1,5 раза ( $\gamma' = 0,75$  и 1,12), а коэффициенты поглощения в полосе 1,5 эВ (или 2,0 эВ) отличаются на порядок.

Сверхлинейная зависимость коэффициента поглощения от концентрации  $W_2O_3$  говорит о том, что при увеличении содержания трехоксида вольфрама в стекле выявляется новый механизм поглощения, который совместно с d-d-переходами определяет характер спектра. Из результатов по кристаллизации ВФС [2] следует, что из стекол, содержащих  $W_2O_3$  выше 30 мол.%, первой кристаллизуется фаза  $W_2O_3$  и октаэдры вольфрама выступают уже как стеклообразователи и имеют возможность соединиться между собой; при соединении некоторых октаэдров ребрами, как это встречается в нестехиометрических кристаллах  $W_2O_3$  [5, с.129], могут появиться электроны на 5d-уровнях вольфрама [1].

Хотя электронные спектры поглощения ионов вольфрама в фосфатных стеклах [4,6] и комплексных соединениях [7,8,9] близки, существуют весьма различные их интерпретации. Сойер [4], например, рассматривая влияние примесей на электрические и оптические свойства ВФС, интерпретирует размытую полосу поглощения бинарного стекла, содержащего 67 мол.%  $WO_3$ , в районе энергий 1,0-2,0 эВ с максимумом при 1,36 эВ как полосу поглощения поляронами малого радиуса. Никаких доказательств такому предположению, однако, Сойер не дает.

По расчету, приведенному рядом автором, максимум оптического поглощения на поляронах малого радиуса должен находиться при энергиях  $W_{эм} \approx 4W_p$ , т.е. при 1,56 эВ для вольфрамфосфатных стекол (термическая энергия активации прыжков поляронов малого радиуса  $W_p$  в бинарном ВФС равна 0,39 эВ [4]).

При концентрации  $WO_3$  выше 30 мол.% в стеклах мы наблюдаем сдвиг полос поглощения при 1,5 и 2,0 эВ в сторону меньших энергий (см. рис. 1). На рис. 1 изображены также спектры поглощения пленки  $WO_3$ , полученной термическим испарением порошка  $WO_3$  в вакууме, и ВФС, содержащего 67 мол.%  $WO_3$  и 33 мол.%  $F_2O_5$  [4]. Экстраполируя экспериментальную прямую зависимости положения максимумов от концентрации  $WO_3$  до 100 %-ного содержания  $WO_3$  в стекле, получаем значение энергии максимума 1,2 эВ, которое соответствует энергетическому положению максимума в спектре аморфной пленки  $WO_3$ . Это означает, что при больших концентрациях  $WO_3$  спектр характеризуется новой полосой поглощения с максимумом при 1,2 эВ; можно предположить, что поглощают поляроны малого радиуса, связанные с вольфрамом и созданные соединением полиэдров вольфрама ребрами.

Исходя из этих соображений, сверхлинейную зависимость коэффициента поглощения от концентрации  $WO_3$  и сдвиг полос в сторону меньших энергий можно объяснить именно появлением этой полосы. Так как межвалентные переходы (поглощение на поляронах) имеют большую силу осциллятора (порядка 0,1 [4]), чем  $d-d$ -переходы ( $10^{-6}-10^{-4}$ ), эта полоса при увеличении концентрации  $WO_3$  в стекле растет быстрее и "вытя-

тывает" полосы при 1,5 и 2,0 эВ, а также сдвигает их в сторону меньших энергий.

## Выводы

1. Электроны на  $5d$ -уровнях вольфрама в фосфатном стекле появляются из некоторых связей между полиэдрами вольфрама и фосфора и концентрация электронов зависит от содержания "свободного"  $P_2O_5$  в стекле.

2. В спектрах ВФС существуют два вида полос поглощения, связанных с вольфрамом:

а) полосы при 1,2 и 2,0 эВ, соответствующие внутри-центровым  $d-d$ -переходам в одиночных центрах  $W^{5+}$ , находящихся в тетрагонально искаженном октаэдрическом поле лигандов;

б) вырастающая при концентрации  $WO_3$  выше 10 мол.% полоса, положение которой при экстремальной концентрации  $WO_3$  стремится к значению 1,2 эВ; ее, по-видимому, можно отнести к поглощению на поляронных состояниях, связанных с вольфрамом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Клеперис Я.Я., Лагздонс Ю.Л., Лусис А.Р. Вольфрам в кислородных соединениях и электронные спектры поглощения вольфрамфосфатных стекол. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т. 231, с. 94-110.

2. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе  $MgO-P_2O_5-WO_3$ . - В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы, вып. I. Рига, 1975, с. 67.

3. Берсукер И.Б. Строение и свойства координационных соединений. Л., "Химия", 1971. 312 с.

4. Sayer M., Lunch G.F. Impurity Effects in Tungsten Phosphate Glasses: II Electrical and Optical Properties. - "J. Phys. C.: Solid-State Phys.", 1973, vol. 6, p. 3674-3688.

5. Нестехиометрические соединения. Под ред. Л. Манделькорна. М., "Химия", 1971. 607 с.

6. Махлина Г.А. Изучение спектров поглощения ионов молибдена и вольфрама в фосфатных стеклах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Л., 1967.

7. Novak J., Podlaha J. Tungsten (V) Complexes of Ethylenediaminetetracetic Acid.- "J.Inorg.Nucl.Chem.", 1974, vol.36, p.1061-1065.

8. Brunette J.P., Leroy M.J.F. Characterisation des ions  $MoOCl_4, Br^{2-}$  et  $WOCl_4, Br^{2-}$ . - "J.Inorg.Nucl.Chem.", 1974, vol.36, p.289-293.

9. Sabat H., Rudolf M.F., Ježovska-Trzeblatovska B. The Synthesis and Electronic Structure of Oxoisothiocyanatomolybdates (V) and - Tungstates (V).- "Inorg.Chem.acts", 1973, vol.7, p.365-369.

22

Я.Я.Клеперис, А.Р.Лусис

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

### СПЕКТРЫ ТЕРМОМОДУЛИРОВАННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ ТРЕОКИСИ ВОЛЬФРАМА И ВОЛЬФРАМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Методом термомодулированного поглощения (ТМП) исследованы вольфрамфосфатные стекла (ВФС) и тонкие рентгеноаморфные слои треокиси вольфрама, полученные термическим испарением  $WO_3$  в вакууме.

В спектрах ТМП на краю фундаментального поглощения ВФС и тонких слоев  $WO_3$  обнаружен интенсивный положительный пик при энергиях 3,2-3,5 эВ, который в спектре ВФС сдвигается в сторону меньших энергий при увеличении концентрации  $WO_3$  в стекле. В спектрах ТМП вольфрамфосфатных стекол появляются также отрицательные пики при энергиях 1,5 и 2,0 эВ, а слоев  $WO_3$  - при 1,2 эВ.

Проведены теоретические расчеты спектров ТМП. Отрицательные пики в спектрах ТМП, снятых экспериментально, довольно хорошо аппроксимируются аналитическими выражениями, полученными из зависимостей формы полос поглощения поляронов малого радиуса и  $d-d$  -переходов от температуры.

### В в е д е н и е

При изучении природы разных оптических переходов электронов в твердых телах целесообразно применять модуляционные методы, один из которых - метод термомодулированного поглощения (ТМП) - представляет собой модуляцию коэффициента поглощения твердого тела малыми периодическими изменениями температуры образца [1,3]; он дает информацию о роли фононов в оптических переходах.

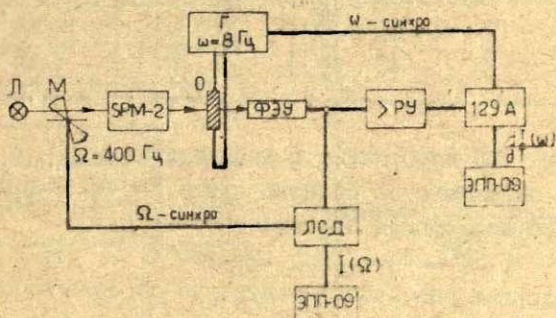
Мы применили метод ТМП с целью получения дополнительной информации о природе оптических переходов в довольно размытых электронных спектрах поглощения тонких слоев  $WO_3$  и вольфрамфосфатных стекол (ВФС) [4].

### М е т о д и к а

Образец для измерения спектров ТМП тонких слоев  $WO_3$  был приготовлен следующим образом: на стеклянную подложку

с проводящим слоем  $\text{SnO}_2$  был нанесен рентгеноаморфный слой  $\text{WO}_3$  толщиной 1-10 мкм. Температуру образца (см. блок-схему установки на рис. 1) модулировали пропусканием импульсов тока частотой 8 Гц от генератора Г через косвенный нагреватель - слой  $\text{SnO}_2$ , который прозрачен в рассматриваемом районе спектра от 0,5 до 3,5 эВ [5].

Эксперименты проведены также с вольфрамфосфатными стеклами системы  $\text{WO}_3\text{-BaO-P}_2\text{O}_5$  (состав дан в таблице).



Р и с. 1. Блок-схема установки для получения спектров термомодулированного поглощения:

- Л - лампа накаливания или ксеноновая лампа;
- М - модулятор света частотой 400 Гц;
- SPM-2 - монохроматор света с кварцевой призмой;
- Г - генератор тока частотой 8 Гц для нагрева образца;
- ФЭУ - фотоэлектронный умножитель;
- РУ - резонансный усилитель сигнала частотой 8 Гц;
- 129А - фазочувствительный синхродетектор (фирмы PAR.TM)
- ЛСД - синхродетектор;
- ЭПН-09 - электронный автоматический потенциометр.

Исследуемый образец вольфрамфосфатного стекла был сделан в виде плоскопараллельной пластинки толщиной 0,1-0,2 мм, зажатой между двумя стеклянными пластинками, на одну из которых нанесен слой  $\text{SnO}_2$  и алюминиевые электроды.

При измерении ТМП регистрировались два сигнала: один из них характеризовал интенсивность  $I$  прошедшего через образец света при 400 Гц, а второй - изменение интенсивности под воздействием импульсов температуры на образец  $dI/dT$  при 8 Гц.

Состав вольфрамфосфатных стекол

№ стекла	Концентрация компонент, мол.%		
	WO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O
1	30	35	35
2	40	30	30
3	50	25	25
4	60	20	20
5	40	45	15

Спектры ТМП изображены в координатах  $d\alpha/dT$  и  $h\nu$ , где  $h\nu$  — энергия падающего на образец света,  $d\alpha/dT$  — производная коэффициента поглощения по температуре:

$$\frac{d\alpha}{dT} = -\frac{1}{I \cdot l} \frac{dI}{dT} \quad (1)$$

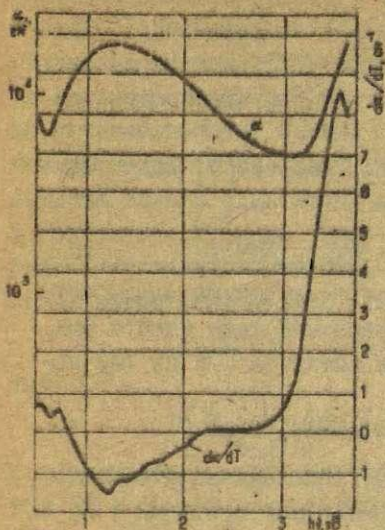
которая содержит все экспериментально определяемые величины:  $I$ ,  $dI/dT$  и толщину образца  $l$ .

#### Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения и термомодулированного поглощения ВЭС и пленок WO<sub>3</sub>. Спектры поглощения  $\alpha$  и ТМП  $d\alpha/dT$  слоев WO<sub>3</sub> представлены на рис.2, а спектры ТМП разных ВЭС — на рис.3. В спектре поглощения ВЭС полосы при 1,5 и 2,0 эВ соответствуют внутрицентровым d-d-переходам в одиночных центрах W<sup>5+</sup>, находящихся в тетрагонально искаженном октаэдрическом поле лигандов.<sup>х</sup> В спектрах поглощения пленок WO<sub>3</sub> наблюдается одна широкая полоса с максимумом около 1,2 эВ, которую можно отнести к поглощению на поляронных состояниях, связанных с ионами вольфрама.

Поглощение в ВЭС и пленках WO<sub>3</sub> в районе энергий фотонов выше 3,2 эВ по величине соответствует фундаментальному и связано с ионами W<sup>6+</sup> [4].

<sup>х</sup> См. наст. сб., с. 124.



Р и с. 2. Спектр поглощения и спектр термомодулированного поглощения слоя  $WO_3$  толщиной 1,2 мкм.



Р и с. 3. Спектры термомодулированного поглощения вольфрамфосфатных стекол.

Надо отметить, что в исследованиях соединений переходных металлов метод ТМП еще мало применен. Отрицательные пики, связанные с  $d-d$ -переходами в центрах  $Fe^{2+}$  и межвалентными переходами ( $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ), в спектрах ТМП наблюдали авторы работы [6]. Переход с переносом заряда от кислородных лигандов к центральному иону, т.е.  $\bar{\pi} \rightarrow 4^+$  в этой же работе характеризовался положительным пиком.

Полученные спектры ТМП (рис.2 и 3) характеризуются отрицательными пиками в районе энергий 1-2 эВ (для стекол с метафосфатным соотношением<sup>X</sup> пики не выражены - стекла слабо окрашены) и интенсивным положительным пиком в районе энергий 3,2-3,5 эВ. Спектры ТМП вольфрамфосфатных стекол и пленок  $WO_3$  отличаются только энергетическим положением пиков.

<sup>X</sup> См.наст.об., с. 124.



Теория спектров термомодулированного поглощения. Теория поляронов малого радиуса (ПМР) и теория поля лигандов дают выражения для разных механизмов поглощения. Для интерпретации экспериментальных спектров ТМП рассмотрим некоторые из этих выражений и найдем для них производные по температуре  $d\alpha/dT$ .

Поляроны малого радиуса. Авторы работы [8] дают следующее выражение для поглощения на ПМР:

$$\alpha = C_1 (h\nu)^{-1} \left( \frac{\pi \hbar^2}{16 W_H K T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[ - \frac{(h\nu - 4 W_H)^2}{16 W_H K T} \right], \quad (2)$$

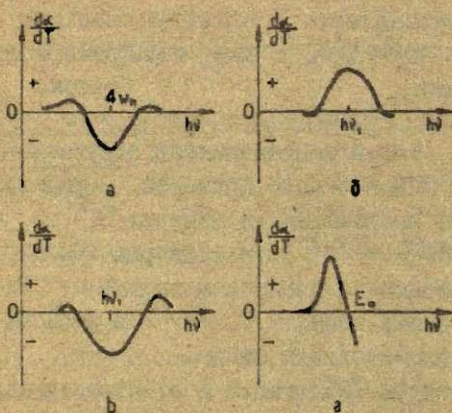
где  $C_1$  - константа, не зависящая от температуры,  $W_H$  - термическая энергия активации перескоков ПМР (для пленок  $WO_3$

$W_H = 0,14-0,7$  эВ)<sup>x</sup>. Тогда для спектров ТМП из (2) получаем следующее выражение:

$$\frac{d\alpha}{dT} \sim (h\nu)^{-1} \left[ \frac{(h\nu - 4 W_H)^2}{16 W_H K T} - 1 \right] \exp \left[ - \frac{(h\nu - 4 W_H)^2}{16 W_H K T} \right]. \quad (3)$$

Кривая, описываемая выражением (3), показана на рис.4,а.

Максимум отрицательного пика находится при энергиях  $4 W_H$ , т.е. при 1,56 эВ в случае ВФС с содержанием 67 мол.%  $WO_3$  [9] и в пределах 0,6-2,8 эВ в случае тонких слоев  $WO_3$ .



Р и с. 4. Теоретически рассчитанные (при разных механизмах поглощения света) спектры термомодулированного поглощения.

<sup>x</sup> См. наст. сб., с. 142.

d-d-переходы. По четности d-d-переходы запрещаются как переходы между уровнями с одним орбитальным квантовым числом [10]. Если ион металла с  $5d^1$ -электроном находится в окружении лигандов, образующих фигуру с центром симметрии, то в случае взаимодействия с нечетными колебаниями, частично перемешивающими четные и нечетные состояния, запрет по четности снимается. Предполагая, что в разрешении перехода активна только одна нечетная колебательная частота и что в возмущении функции основного состояния с заметным весом участвует только один дополнительный электронный уровень, можно вывести следующую зависимость [10]:

$$\alpha = A \cdot (N_p' + \frac{1}{2}) \exp \left[ - \frac{h\nu - h\nu_1}{2kT} \right], \quad (4)$$

где

$$N_p' = \left[ \exp (h\omega/kT) - 1 \right]^{-1} \quad (5)$$

средняя заселенность уровня нечетного колебания с частотой  $\omega'$ , разрешающей переход; A - медленно в зависимости от температуры меняющаяся величина (особенно при  $h\omega > kT$  и  $h\omega' > kT$ , где  $\omega$  - частота колебаний, уширяющая разрешенный переход);  $\nu_1$  - частота максимума полосы поглощения. Нужно отметить, что выражение (4) применимо при небольших частотах  $\omega'$  (по сравнению с  $\omega$ ). Поскольку температурная зависимость A сложная, из выражения (4) получается приближенная зависимость для спектров ТМЛ (рис. 4, б):

$$\frac{d\alpha}{dT} \sim \left[ C_2 + \frac{C_3(h\nu - h\nu_1)}{kT^2} \right] \exp \left( - \frac{h\nu - h\nu_1}{2kT} \right), \quad (6)$$

где  $C_2$  и  $C_3$  - константы.

Если окружение иона переходного металла с  $5d^1$ -электроном не имеет центра симметрии, то происходит смещение  $5d$ - и  $6p$ -орбиталей (гибридизация) и d-d-переходы разрешаются [10]. Интенсивность перехода приблизительно пропорциональна степени гибридации  $W_{dp}$ :

$$\alpha_{d-d} \sim W_{dp} \cdot \alpha_{d-p}, \quad (7)$$

где  $\alpha_{d-d}$  - коэффициент поглощения d-d-перехода;  $\alpha_{d-p}$  - коэффициент поглощения  $5d$ - $6p$ -перехода, а  $W_{dp}$  - степень гибридации. Тогда  $W_{dp} \sim \int \Psi_d W \Psi_p dt$ , (8)

где  $\Psi_d$  и  $\Psi_p$  - соответствующие волновые функции  $5d$ - и  $6d$ -состояний;  $W$  - возмущение, возникающее из-за образования нецентросимметричного расположения лигандов. В области высоких температур ( $kT > \hbar\omega$ ) выражение для  $\alpha_{d-p}$  упрощается [10]:

$$\alpha_{d-p} \sim \frac{\hbar\nu}{\sqrt{kT}} \exp\left[-\frac{C_4(\hbar\nu_1 - \hbar\nu)^2}{kT}\right], \quad (9)$$

где  $C_4$  - константа;  $\nu_1$  - частота максимума полосы поглощения. Для этого случая в спектрах ТМГ получаем отрицательный пик (рис. 4, в):

$$\frac{d\alpha}{dT} \sim \hbar\nu \left[-\frac{1}{T} - \frac{C_4(\hbar\nu_1 - \hbar\nu)^2}{kT^2}\right] \exp\left[-\frac{C_4(\hbar\nu_1 - \hbar\nu)^2}{kT}\right]. \quad (10)$$

Фундаментальное поглощение. Для фосфатных стекол с переходными металлами [11] и тонких слоев  $WO_3$  при  $\alpha \leq 10^{-4}$  см $^{-1}$  [12] на краю фундаментального поглощения (выше 3 эВ) выполняется правило Урбаха, которое записывается в виде

$$[13]: \quad \alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_0 - \hbar\nu}{kT^*}\right], \quad (11)$$

где  $E_0$  - энергия максимума первой полосы фундаментального поглощения;  $\alpha_0$  - величина коэффициента поглощения, превышающая  $\alpha$  при  $\hbar\nu = E_0$ ;  $T^*$  - эффективная температура. В трюокси вольфрама край фундаментального поглощения образует переход "валентная зона (несвязывающие  $\pi$ -орбитали кислорода)  $\rightarrow$  зона проводимости" ( $5d_{t_2g} - 2p_{t_2g}$ ) $^*$  [7]. В зонах здесь можно говорить лишь условно, поскольку имеются в виду некристаллические материалы.

Структурный беспорядок в стеклах и тонких олях образуют хаотически распределенные внутренние микрополя [12], создающие "хвосты" функции плотности состояний в валентной зоне. "Хвосты" функции плотности состояний ответственны за появление экспоненциального края поглощения (края Урбаха).

В зависимости (11) эффективная температура  $T^*$  неизвестна; она найдена лишь для щелочно-галогидных кристаллов в виде [13]:

$$T^* \sim \coth(\hbar\Omega_0/2kT), \quad (12)$$

где  $h\Omega_0$  - энергия оптических фононов. Функция  $T^*(T)$  имеет существенное значение только при низких температурах, а при комнатных можно с достаточной точностью принять  $T^* \approx T$ , поэтому спектр ТМП описывается выражением (рис.4,г):

$$\frac{d\alpha}{dT} \sim (E_0 - h\nu) \exp \left[ -\frac{(E_0 - h\nu)}{kT} \right]. \quad (13)$$

Интерпретация экспериментальных данных. Спектр ТМП слоя  $WO_3$  и ВФС (рис.2 и 3) в районе энергий 1-2 эВ можно построить при наложении нескольких кривых (см.рис.4,а и 4,б). Следовательно, можно предположить, что поглощение в этом районе связано с ПМР или d-d -переходами, разрешенными нецентросимметричным расположением лигандов. Метод ТМП, примененный в данных условиях, не позволяет разделить эти два случая, так что поставленную в начале статьи задачу нельзя считать полностью решенной. (Применение метода ТМП при низких температурах (ниже 100 К) решило бы этот вопрос, поскольку ниже некоторого критического значения (< 100 К) поглощение на ПМР не зависит от температуры.)

Так как кривая ТМП (рис.4,г) должна при  $h\nu = E_0$  пересекать нулевую линию  $d\alpha/dT = 0$ , что в экспериментальных спектрах не наблюдается (см.рис.3), край фундаментального поглощения, очевидно, описывается зависимостью Урбаха лишь до некоторых значений  $\alpha$  ( $\alpha < 10^4 \text{ см}^{-1}$  для слоев  $WO_3$  и  $\alpha < 10^3 \text{ см}^{-1}$  для ВФС).

По перемещению положительного пика (см.рис.3) можно судить о том, что край фундаментального поглощения ВФС перемещается в сторону меньших энергий с ростом концентрации  $WO_3$  в стекле.

## Выводы

1. d-d-переходы в вольфрамфосфатных стеклах и тонких слоях  $WO_3$  разрешаются нецентросимметричным расположением лигандов вокруг центрального иона, т.е.  $W^{5+}$  (возможно тетрагональное искажение).

2. Отрицательные пики в спектрах термомодулированного поглощения в вольфрамфосфатных стеклах и слоях  $WO_3$  в районе энергий 1-2 эВ связаны с d-d -переходами в  $W^{5+}$  и, возможно,

с поляронными состояниями. Положительный пик при энергиях 3,2-3,5 эВ связан с краем фундаментального поглощения, который описывается выражением Урбаха.

3. Край фундаментального поглощения вольфрамодобавленных стекол перемещается в сторону меньших энергий при увеличении концентрации  $WO_3$  в стекле.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кардона М. Модуляционная спектроскопия. М., "Мир", 1972. 416 с.

2. Materials from I International Modulation Spectroscopy Conference in Taxon (USA, 1973). - "Surface Science", 1973, vol.37, No.1-3.

3. Berglund C.N. Temperature-Modulated Optical Absorption in Semiconductors. - "J.Appl.Phys.", 1966, vol.37, No 2, p.3019-3023.

4. Клеперис Я.Я., Лаздонс Ю.Л., Лусис А.Р. Спектры поглощения ионов вольфрама в фосфатных стеклах. - "Учен. зап.Латв.ун-та", 1975, т.231, с.94-110.

5. McRoberts R.D., Fonstad C.G., Hubert D. Thermoabsorption in  $SnO_2$ . - "Phys.Rev.,B", 1974, vol.10, No 12, p.5213-5219.

6. Leh E. Thermally Modulated Absorption of  $Fe^{2+}$  Ions in Micaceous Minerals. - "J.Phys.,C", 1972, vol.5, p.1991-1998.

7. Goodenough J.B. Transition-Metal Oxides with Metallic Conductivity. - "Bull.Soc.Chim.France", 1965, No.4, p.1200-1207.

8. Богомолов И.Б., Кудинов Е.К., Мирлин Е.К., Фирсов Ю.А. О поляронном механизме поглощения света в кристаллах  $TiO_2$ . - "Физ.твёрдого тела", 1967, т.9, № 7, с.2077-2090.

9. Sayer M., Luch G.F. Impurity Effects in Tungsten Phosphate Glasses. 1 and 2. - "J.Phys. C", 1973, vol.6, No. 24, p.3661-3688.

10. Версукер И.Б. Структура и свойства координационных соединений. Л., "Химия", 1971. 312 с.

11. Austin I.G., Sayer M., Sussmann R.S. Hopping Conduction and Optical Absorption in High Electric Fields. - In: Proc. of 5th Intern.Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, G-P, BRD, Sept., 1973.

12. Deb S.K. Optical and Photoelectric Properties and Colour Centres in Thin Films of Tungsten Oxide.- "Phil.Mag." 1973, vol.27, No.4, p.801-822.

13. Dow J., Redfield D. Toward a Unified Theory of Urbach's Rule and Exponential Absorption Edges.- "Phys.Rev., B", 1972, vol.5, No.2, p.594-610.

И К  
Л.К.Клявинь, Ю.Л.Лагздонс, А.Р.Лусис, Я.Я.Пиннис

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЕВ ТРЕХОКИСИ ВОЛЬФРАМА

На основе результатов исследования электрических и оптических свойств тонких слоев триоксида вольфрама предложена модель электроокрашивания (электрохромного эффекта) в этих слоях. Предполагается, что электроокрашивание в тонких слоях триоксида вольфрама связано с захватом носителей заряда на дефектах кислородных октаэдров вольфрама и образованием пятивалентных ионов вольфрама и поляронных состояний. Рассмотрены спектры поглощения исходных (неокрашенных) и электроокрашенных слоев и зависимость проводимости от температуры исходных и до разной степени окрашенных слоев.

### В в е д е н и е

Тонкие слои триоксидов вольфрама и молибдена, полученные термическим напылением в вакууме, представляют собой электрохромные окисные соединения переходных металлов. Они относятся к классу простых оксидов, в этом их преимущество как материалов для исследования процесса электроокрашивания — электрохромного эффекта. Электроокрашивание тонких слоев триоксидов вольфрама и молибдена впервые наблюдал Деб [1,2] в планарной тонкопленочной системе золото — триоксид — золото.

Мы исследовали электрические и оптические свойства аморфных тонких слоев триоксида вольфрама с целью выяснения механизма электроокрашивания в этом материале и наблюдали две стадии процесса окрашивания: быструю, которая следует за полем, и медленную, в которой ток, протекающий через слой, и оптическая плотность слоя имеют тенденцию к насыщению [3]. Мы предположили, что в тонких слоях триоксида вольфрама при электроокрашивании происходит захват электронов на шестивалентных ионах вольфрама.

По данным работ Деба [1,2], Раалте [4] и нашим исследованиям [3] можно предположить, что электроокрашивание вызвано захватом инжектированных из катода электронов и образованием центров окраски. Однако механизм и природа электрохромного эффекта мало изучены и применение электрохромных материалов в системах отображения требует дальнейших исследований.

В данной работе проанализирован сам процесс электроокрашивания в тонких слоях трехокси вольфрама и его связь с электрическими и оптическими свойствами этого материала.

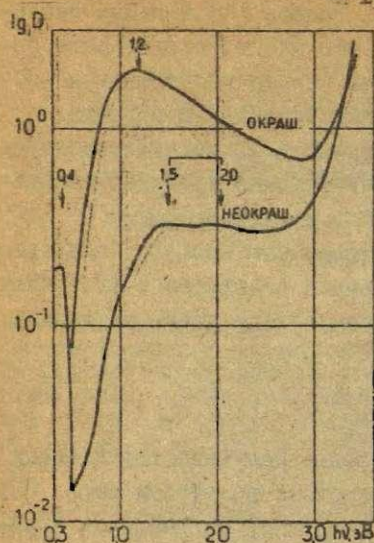
### М е т о д и к а

Тонкие слои трехокси вольфрама получены термическим напылением в вакууме порошка трехокси вольфрама марки ос. ч. на кварцевые или стеклянные подложки. Оптические спектры сняты на автоматическом спектрофотометре АСТА-МУИИ фирмы "Бекман" в диапазоне длин волн от 340 нм до 3 мкм. Зависимость проводимости от температуры определена в вакуумном криостате при температуре от  $-150$  до  $+150^{\circ}\text{C}$ . Проводимость измерена электрометром 616 фирмы "Кейсли инстументс".

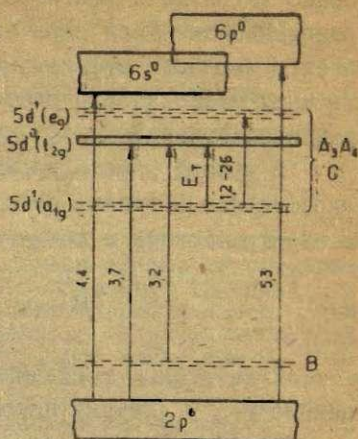
### Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения. Как показывает рис. 1, в спектре поглощения неокрашенных слоев на "хвосте" края фундаментального поглощения трехокси вольфрама имеются две полосы - при 1,5 и 2,0 эВ. Интенсивность поглощения в этих полосах зависит от степени восстановления вольфрама. После термической обработки образца в кислородной атмосфере интенсивность в этих полосах уменьшается, а в водородной - соответственно, увеличивается. При электроокрашивании слоя в спектре поглощения появляется новая полоса при 1,2 эВ, в которой интенсивность поглощения возрастает быстрее, чем в полосах при 1,5 и 2,0 эВ. Такую же полосу поглощения с максимумом при 1,2 эВ наблюдали после облучения слоев электронами и после термической обработки в вакууме, а также у свежих слоев, полученных термическим напылением трехокси вольфрама из вольфрамовой или тантал-ниобиевой лодочки.





Р и с. 1. Спектр поглощения окрашенного и неокрашенного слоя трехоксида вольфрама.



Р и с. 2. Модель энергетических уровней трехоксида вольфрама.

Сетка аморфного слоя трехоксида вольфрама, образованная из  $WO_3$ -октаэдров, содержит несколько видов дефектов структуры. Одна группа дефектов связана с образованием кислородных вакансий и разрывом связей между кислородными октаэдрами вольфрама. В результате разрыва связей образуются октаэдры с немостиковым кислородом (дефекты типа В) и вакансии мостикового кислорода (дефекты типа С). Эти дефекты могут захватывать один (В, С) или два (С) электрона и образовывать центры поглощения.

Появление полосы поглощения при 1,2 эВ в вольфрам-фосфатных стеклах объясняется межвалентным переносом между ионами  $W^{5+}$  и  $W^{6+}$  (поляронное поглощение) [5]<sup>х</sup>. При дефиците кислорода вольфрам восстанавливается с шести - на пятивалентное состояние и могут образоваться кластеры кисло-

<sup>х</sup> См. также наст. сб., с. 124.

родных октаэдров вольфрама, соединенных ребрами. Минимальное количество октаэдров в кластере - три (центры поглощения  $A_3$ ). Более стабильный кластер образуется из четырех октаэдров (центры поглощения  $A_4$ ), соединенных по принципу структур сдвига. Аналогичную ситуацию можно складать в тонких слоях трехоксида вольфрама.

Существование разного рода электронных центров захвата носителей заряда указывает на то, что при любом неравновесном состоянии (при инжекции электронов или нагреве в вакууме) могут образоваться метастабильные центры, дающие наблюдаемую синюю окраску в виде широкой полосы поглощения в области 1,0-3,0 эВ с выраженным максимумом при 1,2 эВ. Центры поглощения, содержащие пентавалентные ионы вольфрама  $W^{5+}(5d_1)$ , будут давать типичное поглощение света, связанное с d-d-переходами. По всей вероятности основная полоса поглощения при 1,2 эВ связана с поляронными состояниями, соответствующими как бы коллективизации электрона на несколько ионов вольфрама.

На основе полученных нами результатов по изучению электронных спектров поглощения и данных работы Деба [1] можно построить модель энергетических уровней аморфных слоев трехоксида вольфрама (рис.2). Полностью заполненная валентная зона трехоксида вольфрама в основном образована из  $2p^6$ -орбиталей кислорода. Узкую d-зону проводимости образуют  $5d^0$ -уровни вольфрама. При наличии в слоях пентавалентных ионов вольфрама (дефекты типа  $A_3, A_4$ ) с одним  $5d^1$ -электронном  $5d^1(t_{2g})$ -уровни в поле кислородных лигандов расщепляются на  $5d^1(e_g)$ -и  $5d^1(a_{1g})$ -уровни. Между этими уровнями и осуществляются наблюдаемые типичные d-d-переходы. В спектрах поглощения очень тонких слоев трехоксида вольфрама Деб наблюдал полосы поглощения при 5,2 и 4,4 эВ [1]. Эти полосы можно связывать с переходами электронов из валентной зоны на высшие пустые зоны трехоксида вольфрама, образованные в основном из  $5s^0$ -и  $3p^0$ -уровней вольфрама. Пики фототока при 3,7 и 4,4 эВ, наблюдаемые Дебом, также могут быть связаны с соответствующими оптическими переходами, изображенными на рис.2.

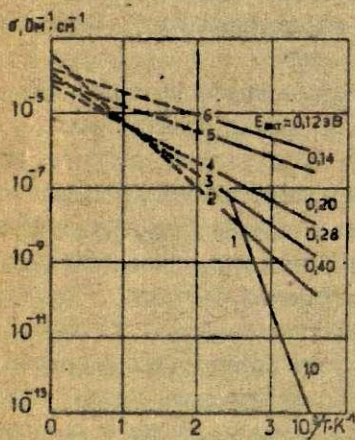
В этой схеме также показаны возможные энергетические уровни, созданные дефектами типа В и С.

Проводимость. Зависимость проводимости тонких слоев триоксида вольфрама от температуры описывается экспоненциальным законом:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_T}{kT}}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  - проводимость,  $E_T$  - энергия активации.

На рис. 3 представлены эти зависимости для неокрашенного и в разной степени окрашенного слоя. Проводимость неокрашенного слоя при комнатной температуре обычно на несколько порядков ниже, чем для окрашенного слоя. Энергия активации проводимости неокрашенного слоя, определенная из выражения (1), составляет  $1,0 \pm 0,1$  эВ для всех исследованных нами образцов. Энергия активации проводимости окрашенных слоев зависит от степени окрашивания. При увеличении



Р и с. 3. Зависимость проводимости аморфного слоя триоксида вольфрама от температуры: 1 - неокрашенный слой; 2, 3, 4, 5, 6 - в разной степени окрашенный слой.

оптической плотности энергия активации уменьшается, а проводимость увеличивается. Экстраполяцией проводимости на бесконечно большие температуры получаем значение  $\sigma_0$ , которое для неокрашенного слоя составляет  $\sigma_{01} \approx 10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , а для окрашенного - независимо от оптической плотности слоя -, в пределах ошибки имеет значение  $\sigma_{02} \approx 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Столь существенное различие между  $\sigma_{01}$  и  $\sigma_{02}$  указывает на разные механизмы проводимости слоя в окрашенном и неокрашенном состояниях.

Энергию активации проводимости неокрашенных слоев (1,0 эВ) можно связать

с термическим освобождением носителей заряда из глубоких ловушек. Эти ловушки могут быть созданы кислородными вакансиями в запрещенной зоне триоксида вольфрама. Проводимость в таком случае определяется зонным механизмом. Увеличение проводимости слоя при окрашивании и низкие энергии активации проводимости окрашенного слоя можно объяснить, если допустить, что при инжекции электронов в слой происходит восстановление вольфрама (образование ионов  $W^{5+}$ ) с соответствующим образованием поляронных состояний.

В триоксида вольфрама, так же как и в других оксидах переходных металлов с большим порядковым числом,  $d$ -электроны металла благодаря электрон-фононным взаимодействиям имеют тенденцию локализоваться [6]. В таких оксидах реализуется полярно-прыжковый механизм проводимости. Прыжки осуществляются между разновалентными ионами переходного металла, и проводимость пропорциональна их соотношению [7]

$$\sigma \sim c(1-c),$$

где  $c$  для триоксида вольфрама

$$c = \frac{[W^{5+}]}{[W^{5+}] + [W^{6+}]}$$

Увеличение проводимости слоя триоксида вольфрама при электроокрашивании в таком случае можно связать с увеличением концентрации пятивалентных ионов вольфрама в полярном состоянии. При этом полярно-прыжковый механизм преобладает над зонным механизмом проводимости и энергия активации проводимости уменьшается. Энергетический барьер, который полярон должен преодолеть, перемещаясь через тонкий слой триоксида вольфрама, уменьшается при увеличении степени окрашивания (концентрации пятивалентных ионов вольфрама), т.е. с ростом степени окрашивания слоя энергия активации проводимости уменьшается.

Следовательно, в результате электроокрашивания в тонких слоях триоксида вольфрама меняется механизм проводимости с зонного на полярно-прыжковый, причем в последнем случае проводимость зависит от степени окрашивания (оптической плотности слоя).

В рамках представленной модели электроокрашивания быструю стадию процесса окрашивания можно связать с за-

хватом инжектированных электронов и дырок на дефектах типа В и С и образованием центров поглощения, а медленную стадию - с релаксацией структуры и образованием дефектов типа А.

### Выводы

1. Электроокрашивание в тонких слоях триоксида вольфрама связано с захватом носителей заряда на дефектах кислородных октаэдров вольфрама. Неравновесные носители заряда, инжектированные электрическим полем или созданные облучением электронами или светом, либо термически возбужденные при повышенных температурах в вакууме, после их захвата образуют центры поглощения (в основном в видимой части спектра), в большинстве своем связанные с образованием ионов  $W^{5+}$  и поляронных состояний.

2. В результате электроокрашивания с образованием полос поглощения с основным максимумом при 1,2 эВ меняется механизм электропроводности тонких слоев триоксида вольфрама с зонного на поляронно-прыжковый, что обеспечивает повышенную проводимость.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Deb S.K. Optical and Photoelectric Properties and Colour Centres in Thin Films of Tungsten Oxides. - "Phil.Mag.", 1973, vol.27, No.4, p.801-821.
2. Deb S.K. A Novel Electrophotographic System. - "Appl.Optics". Supplement on Electrophotography. N.Y., 1969, p.192-195.
3. Лусис А.Р., Клявины Я.К., Миколайтис В.А. Электропроводные свойства тонких слоев триоксида вольфрама. - "Исслед. зап.Лав.ун-та", 1974, т.203, с.169-174.
4. Realle J.A. Conduction Phenomena in Rutile Single Crystals. - "J.Appl.Phys.", 1965, vol.36, No.11, p. 3365-

6. Луисо А.Р., Клеперис Я.Я., Лагадоно Ю.Л. Вольфрам в кислородных соединениях и электронные спектры поглощения вольфрамодобавленных стекол. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.231, с.94-110.

6. Морин Ф.Дж. Оксиды переходных 3d-металлов. - В кн.: Полупроводники. М., ИЛ, 1962, с.515-540.

7. Austin I.G., Mott N.F. Polarons in Crystalline and Non-crystalline Materials. - "Adv. Phys.", 1969, vol.18, No.71, p.41-102.

ВАКУУМНАЯ ЭПИТАКСИЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ТОНКИХ СЛОЕВ  
ТРЕОКИСИ ВОЛЬФРАМА

Методом вакуумной конденсации получены монокристаллические слои окиси вольфрама  $WO_{3-x}$  на слое  $MgO$  (100). Сопоставлены результаты ориентированного и свободнорастворившегося нарастания в зависимости от температуры подложки и от скорости осаждения.

Способность тонких слоев треокиси вольфрама окрашиваться под воздействием электрического поля впервые обнаружил Деб [1]. Он показал, что наиболее выраженным электрохромным эффектом обладают полученные методом вакуумной конденсации аморфные слои  $WO_3$ . После рекристаллизации эти слои в значительной мере теряют свойство окрашивания.

Известно, что в результате длительного отжига в вакууме снижается содержание кислорода в окислах вольфрама. Поэтому в слоях  $WO_3$ , полученных вакуумной конденсацией, отношение кислород:вольфрам меньше, чем в исходном материале. Таким образом, при рекристаллизации аморфных слоев в вакууме это отношение может еще уменьшиться, а при рекристаллизации их в воздухе - увеличиться. Поскольку высокостехиометрические слои  $WO_3$  не обладают электрохромным эффектом X, можно предположить, что снижение интенсивности электрохромного эффекта связано с нарушением какого-то оптимального для этого эффекта отношения кислород:вольфрам.

Кроме того, при рекристаллизации происходит совершенствование структуры тонкого слоя, что в свою очередь позволяет выяснить, как упорядочение структуры  $WO_{3-x}$  влияет на электрохромный эффект.

Очевидно, для выявления зависимости электрохромного эффекта и других свойств тонких слоев  $WO_{3-x}$  от их структурного

совершенства в первую очередь необходимо получить слои со стехиометрией, одинаковой или близкой к их стехиометрии в аморфном состоянии, но более совершенные, ибо именно аморфные обладают наиболее ярко выраженным электрохромным эффектом [1].

Предполагается, что аморфные и кристаллические слои  $WO_{3-x}$  с приблизительно одинаковой стехиометрией можно получить соответственно на неориентирующих и ориентирующих подложках, если наращивание производить при равных температурных условиях, но с различной скоростью нанесения слоя. Наращивание тонких слоев  $WO_{3-x}$  мы провели методом вакуумной конденсации аналогично работе [1]. Особо чистый порошок  $WO_3$  сублимировали из вольфрамовой лодочки.

Для сопоставления результатов ориентированного и свободного нарастания в качестве подложек использовали сколы  $MgO$  (100),  $CaF_2$  (111),  $NaCl$  (100), а также оптически полированные стекло и плавленый кварц.

Заданную температуру подложек от опыта к опыту в интервале от 200 до 700°C через каждые 100°C определяли платинородий-платиновой термопарой. Скорость осаждения, которую изменяли от  $10^{-8}$  до  $2 \cdot 10^{-7}$  см/с, была определена по данным времени этого процесса и толщине слоя.

При скоростях осаждения от  $2 \cdot 10^{-7}$  см/с и выше на подложках из плавленого кварца и стекла, нагретых до 300°C, всегда получались электронографически аморфные слои. Изменяя время осаждения пленок, варьировали их толщину от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  см. Такие слои обычно прозрачны, синевого цвета, обладают хорошо выраженным электрохромным эффектом.

Когда скорость осаждения уменьшили до  $\sim 5 \cdot 10^{-8}$  см/с, поликристаллические слои  $WO_{3-x}$  образовывались при температуре подложки 200°C как на ориентирующих, так и на неориентирующих подложках. Однако от подложек  $NaCl$  слои отставали, что, по-видимому, связано с большим различием их коэффициентов термического расширения.

При повышении температуры подложки до 300°C образуются более упорядоченные слои. Если на неориентирующих подложках заметно появление текстуры, то на сколе  $MgO$  слой частично ориентирован по спайностям (001), которые эпитаксиальны. На сколе  $CaF_2$  (111) дальнейшего упорядочения по-



ликристаллического слоя не происходило, а при температурах, превышающих  $300^{\circ}\text{C}$ , слой частично аморфен.

При дальнейшем повышении температуры до  $500^{\circ}\text{C}$  степень ориентации кристалликов на неориентирующих подложках значительно увеличивается и при этом образуется текстурованный слой с преимущественной ориентацией плоскостей (001) параллельно подложке. На подложках  $\text{MgO}$  (100) образуются монокристаллические слои, ориентированные плоскостью (001) параллельно подложке. Однако присутствие слабо выраженных дугек на электрограмме свидетельствует о наличии поликристаллической фазы (рис. ).



Р и с. Электрограмма тонкого слоя  $\text{WO}_{3-x}$

При более высоких температурах подложки  $\text{MgO}$  ( $700^{\circ}\text{C}$ ) степень упорядочения структуры слоя  $\text{WO}_{3-x}$  уменьшается.

В то же время на кварцевых подложках вместо текстурованного слоя образуется поликристаллический. Этот результат хорошо согласуется с результатом из работы [2].

Все полученные слои прозрачны. Интенсивность окраски слоев в синий цвет увеличивается с повышением температуры подложки во время их образования. Монокристаллические и поликристаллические слои  $\text{WO}_{3-x}$ , так же как и аморфные, обладают электрохромным эффектом.

### Выводы

1. Методом вакуумной конденсации получены: а) монокристаллические эпитаксиальные слои  $\text{WO}_{3-x}$  на слое  $\text{MgO}$  (100) при температуре подложки  $500^{\circ}\text{C}$  и скорости осадки до  $5 \cdot 10^{-8}$  см/с; б) текстурованные слои  $\text{WO}_{3-x}$  на подложках из плавленого кварца и стекла.

2. Поликристаллические, текстурованные и монокристаллические слои  $\text{WO}_{3-x}$  обладают электрохромным эффектом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Deb S.K. Optical and Photoelectric Properties and Colour Centres in Thin Films of Tungsten Oxide. - "Phil. Mag.", 1973, vol.27, p.801-822.

2. Шефталъ Р.Н., Боровинский Л.А. Кристаллизация эпитаксиальных пленок методом вакуумной конденсации. - В кн.: Рост кристаллов, т.10. М., "Наука", 1974, с.62-70.

32

А.А.Вейспало, А.А.Патмалниекс, Г.М.Раманс

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

### ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ ТРЕХОКСИДА ВОЛЬФРАМА ВЫСОКОЙ СТЕХИОМЕТРИИ

Методом химических транспортных реакций в малом зазоре получен ориентированные слои трехоксида вольфрама высокой стехиометрии на подложках окиси магния (100). Установлено, что высокостехиометрические слои  $WO_3$  электрохромным эффектом не обладают.

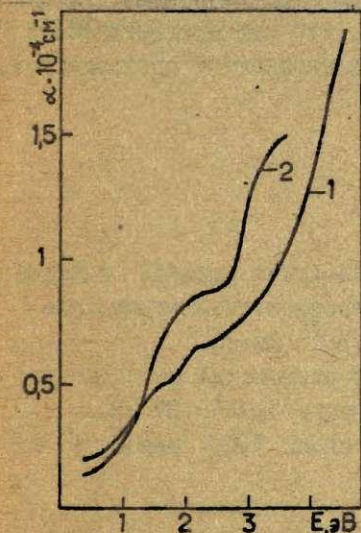
Возрастающий интерес к физическим свойствам трехоксида вольфрама объясняется использованием ее как электрохромного материала. Однако до сих пор не установлена связь между свойствами  $WO_3$  и недостатком кислорода в ней. В то же время выяснено, что образцы, полученные разными авторами в разных условиях, отличаются степенью отклонения от стехиометрии и поэтому сопоставление литературных данных в некоторых случаях может быть затруднительным. Из работы [1] следует, что для сохранения заданной стехиометрии при повышении температуры необходимо повысить парциальное давление окислительной атмосферы. Следовательно, при изготовлении образцов методом вакуумного испарения (температура 1400-1500°C) получение  $WO_3$  высокой стехиометрии весьма проблематично. О недостатке кислорода в вакуумных конденсатах  $WO_3$  свидетельствуют также относительно низкие удельные сопротивления образцов.<sup>x</sup> Максимальное удельное сопротивление  $10^7$  Ом·см измерено в аморфных слоях  $WO_3$  [3], хотя значение удельного сопротивления достаточно чистого соединения с шириной запрещенной зоны 3,15 эВ при комнатной температуре должно превышать  $10^{12}$  Ом·см. Удельное сопротивление кристаллических слоев и таблеток обычно не превышает  $10^6$  Ом·см (см., напр., [3,4]), а для монокристаллов эта величина составляет всего 1-2 Ом·см (напр., [5]), что также объясняется восстановительным действием среды в процессе синтеза.

<sup>x</sup> Связь между электропроводимостью и стехиометрией окислов достаточно подробно рассмотрена в работе [2].

Задача проведенной работы - получение ориентированных слоев  $WO_3$  с минимальным отклонением от стехиометрии. Для этой цели мы применяли метод химических транспортных реакций в малом зазоре. Была использована установка, описанная в работе [6]. Малое расстояние между источником кристаллизующего материала и подложкой (0,02-0,03 см) позволяет, используя транспортный агент  $Br_2$  или  $HCl$ , снизить температуру синтеза до  $650^\circ C$  при давлении кислорода в реакторе 1 атм с сохранением при этом достаточно высокую скорость роста. Это значительно ниже температуры синтеза  $WO_3$  в ампуле ( $1000-1200^\circ C$ ) [7]. Нарращивание проводилось на подложках  $MgO$  с ориентацией (100). Источником служила керамическая таблетка  $WO_3$ . При давлениях кислорода и брома соответственно

в 1 и 0,03 атм и температуре  $830^\circ C$  были получены бесцветные высокоомные слои  $WO_3$  толщиной до  $10^{-3}$  см с удельным сопротивлением  $10^{11}$  Ом·см. Снижая парциальное давление кислорода или повышая температуру синтеза, можно получить слои с низким удельным сопротивлением, вплоть до 1 Ом·см.

Как уже отмечалось, свойства слоев  $WO_3$  существенно зависят от недостатка кислорода. Мы исследовали спектры поглощения слоев. На рисунке (кривая 2) показан спектр поглощения низкоомного слоя, который характеризуется наличием полос поглощения в области 2 и 3 эВ. В литературе



Р и с. Спектры поглощения эпитаксиальных слоев:

1 - высокоомные и  
2 - низкоомные слои.

(напр., [3]) край полосы собственного поглощения определяется по поглощению в области 3 эВ; полученное значение ширины запрещенной зоны составляет 3,15 эВ. Спектр поглощения

выращенного нами высокоомного слоя с высокой степенью стехиометрии существенно отличается от спектра поглощения низкоомных слоев (см. кривую I на рис.): поглощение в области 2 и 3 эВ уменьшается. При энергиях выше 4 эВ зависимость коэффициента поглощения подчиняется правилу Урбаха и значение энергии края собственного поглощения составляет  $3,72 \pm 0,02$  эВ.

Электронографические исследования показали, что слои кристаллографически неоднородны. Кроме областей с ориентацией (100), параллельно подложке обнаружена также поликристаллическая фаза.

Высокоомные слои  $W_0_3$ , полученные нами, свойством электрохромизма не обладают. Однако слои с меньшим сопротивлением, т.е. слои, имеющие недостаток кислорода, хорошо окрашиваются в электрическом поле. Это свидетельствует о том, что окрашивание связано с отклонением от стехиометрии.

### В ы в о д ы

1. Методом химических транспортных реакций в малом зазоре получены ориентированные высокостехиометрические слои с удельным сопротивлением  $\rho > 10^{11}$  Ом·см.

2. Край полосы собственного поглощения стехиометрических слоев  $W_0_3$  соответствует энергии  $3,72 \pm 0,02$  эВ.

3. Электрохромный эффект в слоях  $W_0_3$  связан с их нестехиометричностью.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Marion M.F., Choain-Maurin J. Determination du diagramme tungstone oxygene. - "Chem.-Industr.", 1962, vol. 88, No. 5, p. 483-486.

2. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния М., "Металлургия", 1968. 313 с.

3. Deb S.K. Optical and Photoelectric Properties and Colour Centers in Thin Films of Tungsten Oxide. - "Phil. Mag.", 1973, vol.27, No.4, p.801-822.

4. Hanafi Z., Khilla M.A. The Colour Problem of Tungsten Trioxide Electrical Conductivity. - "Z.Phys.Chem.", 1972, Bd.82, S.209-216.

5. Бийан Ф., Вадеран Ш. Приготовление монокристаллов окиси вольфрама. - В кн.: Выращивание монокристаллов. М., "Металлургия", 1970, с.157-168.

6. Ксендзов Я.М., Юрева Е.К., Червинский М.М. Эпитаксиальный рост монокристаллических пленок окислов переходных металлов. - В кн.: Процессы синтеза и роста кристаллов и пленок полупроводниковых материалов. Новосибирск, "Наука", 1972, с.289-295.

7. Kleber W., Hähnert M., Müller R.  $WO_3$  - seine Züchtung und kristallographische Untersuchung. - "Z.anorg.Chem.", 1966, Bd.346, S.113-126.

СОДЕРЖАНИЕ

I.	ЗАКИС Ю.Р. Исследование стеклообразных материалов в Проблемной лаборатории физики полупроводников Латвийского государственного университета им.Петра Стучки.....	3
2.	ТРУХИН А.Н. Электронные и дырочные рекомбинационные процессы в кварце, активированном медью.....	19
3.	АМАНИС И.К., КЛЯВА Я.Г. ЭПР $\alpha$ -кварца и кварцевых стекол, легированных медью.....	23
4.	АМАНИС И.К., КЛЯВА Я.Г. Спектры ЭПР кварца, легированного серебром.....	40
5.	ТРУХИН А.Н., ЭДИН С.С. Центры люминесценции и радиационные явления в кварце, активированном серебром...	45
6.	ВАСИЛЬЕВ В.А., ШЕНДРИК А.В., ЮДИН Д.М. Термическая обработка стеклообразного кремнезема и ее влияние на оптические спектры и спектры ЭПР.....	57
7.	СИЛИНЬ А.Р. Двухфононное инфракрасное поглощение двуокси кремния.....	64
8.	ГЕДРОВИЦ Я.Я., КОНСТАНТ Э.А., КРАСНИКОВ В.В. Стеклообразные и кристаллические продукты термического взаимодействия дигидрофосфата аммония и оксида ванадия (V).....	72
9.	ЛАГЗДИНЯ С.Е., СЕДМАЛИС У.Я., ПЕТЕРСОНЕ Д.К., ВАЙВАЛ Я.А. Исследование стекол системы $Va(PO_3)_2-Al(PO_3)_3-LdF_3$ 82	
10.	БИЕЛИС И.Я., КРАСТИНЯ Г.Л., МИЛЛЕРЕ И.В. Взаимодействие $(NH_4)_2HPO_4$ с $CuO$ в присутствии $Al_2O_3$ .....	92
II.	БИЕЛИС И.Я. Фазовое равновесие при кристаллизации $WO_3$ из вольфрамфосфатных стекол.....	100
12.	ЛАГЗДОНС Ю.Л., КЛЕПЕРИС Я.Я. Электронные спектры поглощения барийвольфрамфосфатных стекол.....	124
13.	КЛЕПЕРИС Я.Я., ЛУСИС А.Р. Спектры термомодулированного поглощения тонких слоев трехокси вольфрама и вольфрамфосфатных стекол.....	132

14. КЛЯВИНЬ Я.К., ЛАГЗДОНС Ю.Л., ЛУСИС А.Р., ПИННИС Я.Я. Электрические и оптические свойства тонких слоев триоксида вольфрама ..... 142
15. ПАТМАЛНИЕКС А.А., ВЕЙСПАЛС А.А., КЛЯВИНЬ Я.К., РАМАНС Г.М. Вакуумная эпитаксия электрохромных тонких слоев триоксида вольфрама ..... 150
16. ВЕЙСПАЛС А.А., ПАТМАЛНИЕКС А.А., РАМАНС Г.М. Эпитаксиальные слои триоксида вольфрама высокой стехиометрии ..... 154