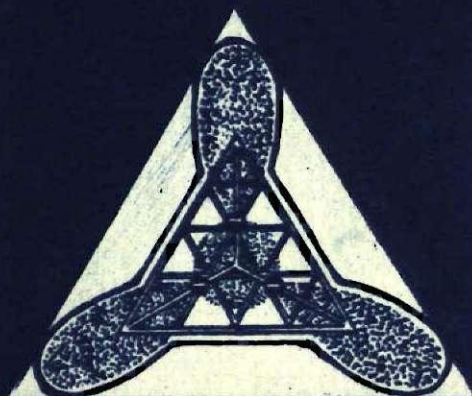


CFI 1977



**ФИЗИКА И ХИМИЯ
СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ
СИСТЕМ**

5

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

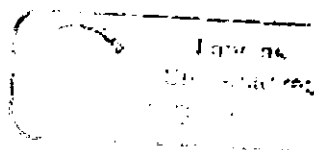
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Проблемная лаборатория физики полупроводников

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Выпуск 5

Республиканский межвузовский сборник
научных трудов



Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1977

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Выпуск 5. 1977.

В настоящем выпуске публикуются работы в области физики и химии оксидных стеклообразующих систем, представленные работниками Латвийского государственного университета им.Петра Стучки, Рижского политехнического института, а также Московского государственного педагогического института им.В.И.Ленина.

Рассмотрены физико-химические свойства и кристаллизационная способность фосфатных стекол различного состава (в основном меднофосфатных и вольфрамфосфатных). Приведены результаты по использованию метода аннигиляции позитронов в изучении двуокиси кремния. Изучены собственные (E'-центры) и примесные (медь, серебро) дефекты в двуокиси кремния.

Сборник предназначен для научных работников - специалистов в области физики твердого тела, аспирантов, инженеров, а также студентов старших курсов.

РЕДАКЦИОННЫЙ КОЛЛЕКТИВ:

Чл.закис (главный редактор), А.Котомин (ответственный за выпуск), А.Лавзоне, А.Лусис, М.Милерс, А.Сивань, Э.Шрук.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П.Стучки от 1 июля 1976 года

© Латвийский государственный университет им.П.Стучки, 1977

Б 20406-0777 213-77
М 812(11)-77

А.Р.Лусис
Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ МЕДНОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Обсуждены результаты исследования коэффициента термического расширения, температуры размягчения, диэлектрической проницаемости, показателя преломления, магнитной восприимчивости и инфракрасных спектров меднофосфатных стекол (МФС) 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 $x=0,1-40$ мол.%. Предложен состав основных структурных мотивов, который меняется в зависимости от концентрации CuO . При концентрации 0,1 мол.% CuO основными являются мотивы метафосфатов кальция и меди. Когда концентрация в МФС превышает 5 мол.%, в результате магнитных взаимодействий между ионами Cu^{2+} во время стеклования образуются мотивы пирофосфатов двухвалентной меди. Мотивы мета- и пирофосфатов двухвалентной меди в МФС в области концентрации 10-40 мол.% CuO присутствуют почти в одинаковых количествах.

В в е д е н и е

Определение строения меднофосфатных стекол (МФС), в том числе состава структурных мотивов в них в зависимости от концентрации CuO является одной из основных задач для установления механизма электронно-ионных процессов, приводящих в МФС к переключению проводимости с памятью. Свойства оксидного стекла сложного состава сильно зависят от условий получения, которые (кислотно-основные и окислительно-восстановительные условия), в свою очередь, зависят от свойств исходных компонентов в шихте и способа приготовления стекла, атмосферы и температурно-временного режима варки, литья, охлаждения и отжига. Поэтому для определения природы какого-либо явления в стекле необходимо выполнить целый комплекс разнородных исследований с одними и теми же образцами. Сопоставление результатов исследований стекол одного

состава, но разных по происхождению неправомерно, за исключением случаев, когда самой целью исследований является выяснение влияния условий получения стекла на его свойства. Только при комплексном подходе к изучению стекол сложного состава можно сделать обоснованные выводы.

В настоящей работе анализированы результаты комплексного исследования физико-химических свойств МФС, в том числе степени окисления меди, коэффициента термического расширения, температуры размягчения, диэлектрической проницаемости, показателя преломления, магнитной проницаемости и инфракрасных спектров поглощения и отражения.

М е т о д и к а

Были исследованы медно-фосфатные стекла системы $55\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (40-\gamma)\text{CuO} \cdot \gamma\text{CuO}$ ($\gamma = 0,1-40$ мол. %). Условия синтеза этих стекол были обсуждены в работах [1,2]. Стекла синтезированы с отметкой условий синтеза: окислительные и восстановительные. В состав смеси при окислительных условиях была введена ортофосфорная кислота, а при восстановительных — фосфаты аммония.

Степень окисления, или доля одновалентной меди от всей меди (С) в МФС была вычислена из данных, полученных методом прироста веса порошка стекла при нагревании в атмосфере воздуха по формуле:

$$C = \frac{2M}{\gamma M_0} \cdot \frac{\Delta m}{m}, \quad (I)$$

где M — молекулярный вес МФС, M_0 — атомный вес кислорода, m и Δm — масса стекла и ее прирост во время нагрева до постоянного веса.

Коэффициент термического расширения (КТР) и температуру размягчения определяли из кривых теплового расширения МФС, измеренного кварцевым dilatометром.

Методика измерения магнитной восприимчивости МФС дана в работе [3].

Диэлектрическая проницаемость МФС была измерена мостовым методом на частоте 1 кГц. Образцы были изготовлены

в виде пластинок МФС с медными электродами, напыленными в вакууме.

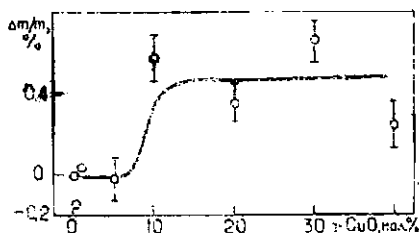
Показатель преломления определяли из коэффициента отражения и изменения оптической толщины относительно геометрической толщины плоскопараллельной пластинки МФС.

Инфракрасные спектры поглощения и отражения измерены на спектрофотометре UR -20. Образцы для оптических измерений были приготовлены в виде пленок, полученных методом выдувания пузыря или пластинок.

Результаты и обсуждение

I. Степень окисления меди

Было уже показано [2], как меняется окраска МФС, полученных в разных условиях синтеза. Теперь установлено, что термообработка МФС в воздухе при температуре 800°C всегда вызывает изменение окраски стекол с переходом из желто-зеленой в зелено-голубую. Это свидетельствует о том, что в МФС независимо от условий их получения происходит частичное восстановление меди. Отличие между стеклами, синтезированными в окислительных и в восстановительных условиях, проявляется при изучении прироста веса порошка МФС во время нагрева (рис. I).



Р и с. I. Прирост веса МФС, синтезированных в восстановительных условиях.

Прирост веса стекол, синтезированных в окислительных условиях, в пределах точности определения $\Delta m/m$ не наблюдается. Вес стекол, синтезированных в восстановительных условиях, в пределах точности измерения практически не меняется при кон-

центрации окиси меди до 10 мол.%, а при концентрации, превышающей 10 мол.%, относительное значение прироста веса по-

стоянно ($\Delta m/m = 0,5 \pm 0,1\%$). Следовательно, при концентрации окиси меди выше 10 мол. % доля одновалентной меди C составляет $0,3 \pm 0,1$. Факторов, вызывающих смещение равновесия в реакции $CuO \rightleftharpoons Cu_2O + \frac{1}{2}O_2$ в сторону восстановления, независимо от состава смеси может быть несколько. Константа равновесия зависит от температуры и кислотно-основного баланса. Ионы Cu^{2+} кислотными свойствами обладают в большей степени, чем ионы Co^{2+} , поэтому при замене части ионов Co^{2+} ионами Cu^{2+} первые будут стремиться сохранить свой кислотно-основной баланс. Таким образом часть меди должна принимать более основной потенциал, т.е. уменьшать силу катодна, уменьшая свой положительный заряд и увеличивая свой радиус.

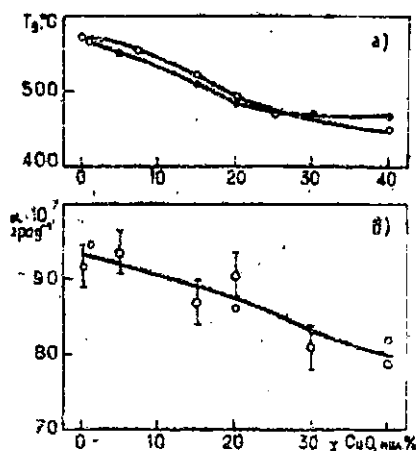
Восстановление меди может способствовать неометастабильный кислород в PO_4 -тетраэдрах своей повышенной поляризуемостью. Он участвует в формировании кислородного полиэдра меди без захвата электрона у кислорода.

Постоянство доли одновалентной меди в зависимости от концентрации окиси меди выше 10 мол. %, по-видимому, связано с тем, что эта окись не меняет условия равновесия между разными структурными мотивами фазов меди. Это подтверждается данными плотности [4], магнитной восприимчивости [3] и электронными спектрами поглощения [2] МКС.

2. Коэффициент термического расширения и температура размягчения

Коэффициент термического расширения и температура размягчения МКС уменьшаются с ростом концентрации окиси меди (рис.2) в этих стеклах.

Расширение твердого тела можно интерпретировать как следствие колебательного, теплового движения атомов-ионов в нем, если учесть в выражении для потенциальной энергии взаимодействия пар атомов-ионов при температуре T ангармонические члены [5,6]. Расширение требует дополнительных затрат энергии, которую можно выразить через теплоемкость.



Р и с. 2. Температура размягчения (а) и коэффициент термического расширения (б) МС.

Отсюда следует: чем сильнее вещество расширяется, тем больше вклад расширения в его теплоемкость.

Если потенциальную энергию взаимодействия пар ионов при температуре T принять равной

$$V(q) = f_{\omega} q^2 - g q^3, \quad (2)$$

тогда КТР для связи в паре ионов с длиной a будет

$$\alpha = \frac{3 k g}{4 a f_{\omega}^2}, \quad (3)$$

а соответствующая колебательная энергия

$$E(\omega, T) = f_{\omega} \langle q^2 \rangle_T, \quad (4)$$

где k - постоянная Больцмана, f_{ω} - силовая постоянная, g - параметр ангармоничности, $\langle q^2 \rangle$ - среднее значение квадрата смещения при температуре T . Экспериментально до-

казано [7], что температура размягчения T_g стекла определяется колебательной энергией катионов-модификаторов, т.е.

$$kT_g = f_{\omega} \langle q^2 \rangle_{T_g} \quad (5)$$

Если в выражение (5) подставить значение $\langle q^2 \rangle_{T_g}$, рассчитанное на основе выражения потенциальной энергии вида (2), то получаем

$$kT_g = \frac{4f_{\omega}^3}{35g^2} \quad (6)$$

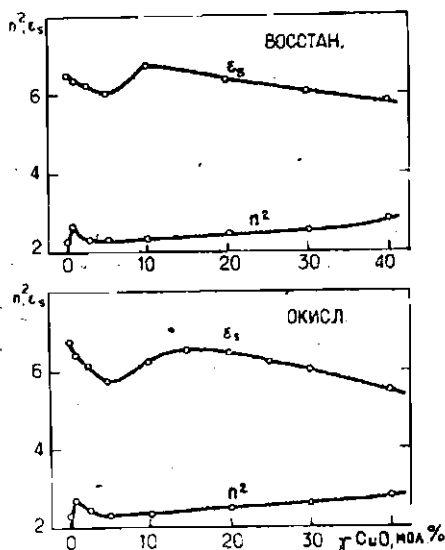
Согласно (3) и (6) КТР тем больше и температура размягчения соответственно тем меньше, чем больше параметр ангармоничности и чем меньше силовая постоянная катионов-модификаторов. На основе этих данных и экспериментальных кривых КТР и T_g (см. рис. 2) можно заключить, что силовая постоянная ионов меди по сравнению с силовой постоянной ионов кальция меньше, а параметр ангармоничности соответственно больше.

3. Диэлектрическая проницаемость и показатель преломления

Диэлектрическая проницаемость МФС с концентрацией окиси меди больше 10 мол.% уменьшается, а показатель преломления, наоборот, возрастает с ростом концентрации окиси меди (рис. 3).

Из формулы Лоренца-Лорентца для молярной рефракции следует, что рост показателя преломления МФС указывает на рост электронной поляризуемости этих стекол. Изменение молярной рефракции в зависимости от концентрации при замещении окиси кальция окисью меди по формулам аддитивности равно:

$$R_A(\gamma) - R_A(0) = \frac{4\pi}{3} N_A (x_4 - x_3) \gamma,$$



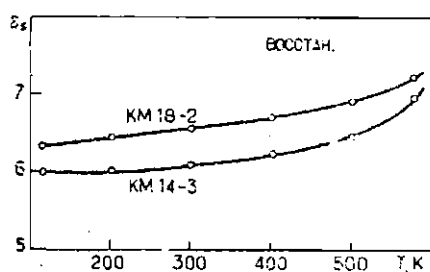
Р и с. 3. Диэлектрическая проницаемость и квадрат показателя преломления МФС.

где $\chi_4 < \chi_3$ – поляризуемости для ионов Cu^{2+} и Ca^{2+} , соответственно, N_A – число Авогадро. Рассчитанная по формулам аддитивности величина $R_M(0)$ близка к экспериментальному значению поляризуемости – $13,5 \text{ см}^3$. Следовательно, в чисто ионном приближении молярная рефракция МФС и, соответственно, показатель преломления должны уменьшаться с ростом концентрации окиси меди, однако экспериментальные значения этих показателей увеличиваются. В химической связи меди с кислородом, очевидно, имеется значительная доля ковалентной связи, содержащей у меди легко поляризуемые π -связи.

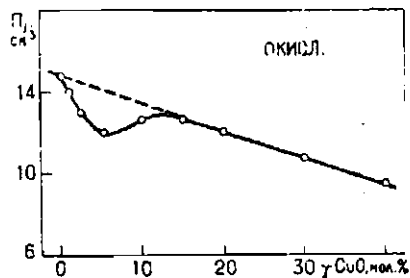
Из температурной зависимости диэлектрической проницаемости (рис.4) следует, что постоянные диполи (если они есть в МФС) при температурах выше комнатных никакого вклада в значение проницаемости не дают. Поэтому разница между молярной поляризуемостью и рефракцией будет характеризовать поляризуемость ионов P_j . На основе формул Лоренца-Лорентца и Клаузиуса-Моссотти получаем, что

$$\Pi_j = \left[\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] V_m \quad (7)$$

где V_m - молярный объем стекла. Для МЭС эта величина с ростом концентрации окиси меди уменьшается (рис.5). Следовательно, ионная поляризуемость ионов меди меньше, чем ионов кальция.



Р и с. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости МЭС от температуры.

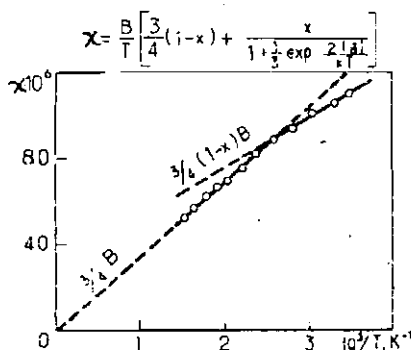


Р и с. 5. Ионная поляризуемость МЭС.

Изменение ионной поляризуемости МЭС в области концентрации окиси меди 0,1-10 мол.%, очевидно, связано с изменением структурного положения ионов меди. В работе [8] из термохимических исследований фосфатов меди и кальция установлено, что доля ковалентной связи в метафосфате меди достигает 43%, тогда как в метафосфате кальция эта доля составляет только 19%. Спад диэлектрической проницаемости в области концентрации окиси меди 0,1-5 мол.%, по-видимому, происходит в результате замещения метафосфата кальция метафосфатом меди, а при концентрациях выше 5 мол.% в МЭС появляется некоторое количество пирофосфатов меди, в которых, очевидно, доля ковалентной связи меньше.

4. Магнитная восприимчивость

Зависимость магнитной восприимчивости МЭС, синтезированных как в окислительных, так и в восстановительных условиях, от концентрации окиси меди имеет одинаковый характер [3]. Повышенное значение магнитной восприимчивости в области концентрации окиси меди 0,1-10 мол.%, по-видимому, связано с изменением соотношения между разными структурными мотивами фосфатов кальция и меди. По сравнению с другими фосфатами двухвалентной меди наибольший эффективный магнитный момент у метафосфатов [2]. Очевидно при малых концентрациях (0,1-5 мол.%) образуется метафосфат меди, а выше 5 мол.% начинают образовываться пирофосфаты и в области 10 мол.% между ними устанавливается постоянное соотношение x . Метафосфат меди дает одиночные парамагнитные центры, а пирофосфат - пары. На основе данных работы [3] получаем выражение



Р и с. 6. Зависимость магнитной восприимчивости МЭС (20 мол.% CuO) от температуры

для зависимости магнитной восприимчивости МЭС от температуры

$$\chi_p(T) = \frac{B}{T} \left[\frac{3}{4} (1-x) + \frac{x}{1 + \frac{1}{3} \exp \frac{2J}{\kappa T}} \right], \quad (8)$$

где B - константа, J - обменная энергия. Выражение (8) достаточно хорошо выполняется экспериментально (см. рис. 6). Для МЭС с 20 мол.% окиси меди соотношение между пирофосфатными и метафосфатными структурными мотивами меди x равно $0,6 \pm 0,2$. По-видимому, это значение сохраняется во всей области концентраций от 10 до 40 мол.% [4].

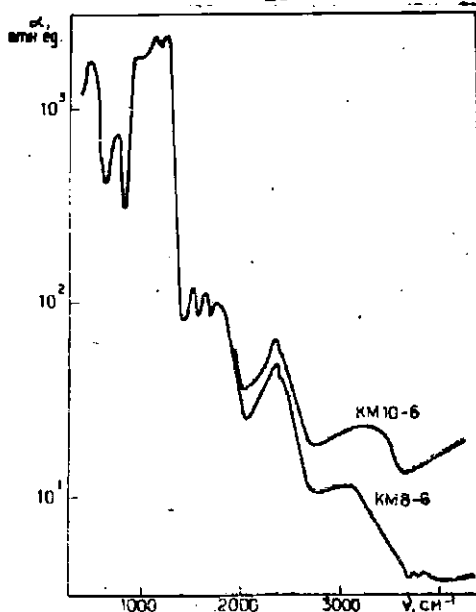
5. Инфракрасные спектры

Типичный ИК-спектр пленки МФС толщиной порядка 10-20 мкм, полученной выдуванием пузыря, показан на рис.7. Район $400-1400\text{ см}^{-1}$ соответствует колебательному спектру основных компонентов МФС, а в районе $1400-4000\text{ см}^{-1}$ проявляются колебательные спектры примесных неконтролируемых группировок, в основном воды и гидроксила [10,11]. Полосы поглощения до 900 см^{-1} относятся к деформационным и валентным колебаниям P-O-P-связей в сетке стекла, а полосы в районе $900-1400\text{ см}^{-1}$ связаны с валентными колебаниями связей P-O или P=O в кислородных полиэдрах фосфора [10-12]. Полосы поглощения МФС в районах $2200-2400$ и $3000-3500\text{ см}^{-1}$ следует связать с поглощением конституционной воды и групп гидроксила, соответственно [10,11], а полосы в районах $1500-1900$ и $3700-3900\text{ см}^{-1}$, очевидно, связаны с деформационными и валентными колебаниями адсорбированной на поверхности МФС воды, так как разрешение этих полос увеличивается с уменьшением толщины образца.

Положение полосы поглощения в районе $3000-3500\text{ см}^{-1}$ в МФС зависит от типа катиона-модификатора (см.рис.7). При замещении кальция медью происходит смещение максимума полосы в сторону больших частот. Это означает, что часть групп гидроксила в МФС может быть прямо связана с катионами-модификаторами.

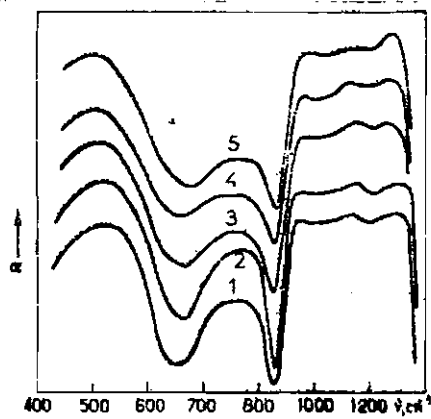
В ИК-спектре отражения МФС отдельные полосы в районе $900-1300\text{ см}^{-1}$ разрешаются лучше, чем в спектрах поглощения, т.е. оба вида спектров в информационном отношении дополняют друг друга (рис.8,9).

Для того, чтобы по ИК-спектрам стекол определить те или иные структурные мотивы кристаллических фаз, на рис.10 приведены штрихдиаграммы кристаллических и стеклообразных фосфатов и окислов меди с учетом относительных интенсивностей отдельных полос. Установлено, что в фосфатах кальция с ростом отношения $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ внутренние колебатель-



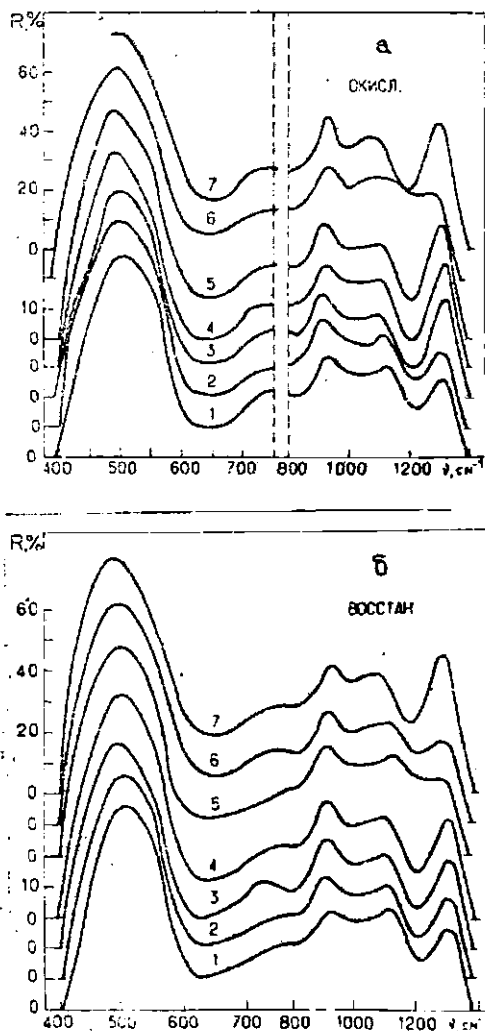
Р и с. 7. ИК-спектры поглощения МФС в районе частот 400-4000 см^{-1} .

Образец KM 10-6 (окисл.) содержит 40 мол.% CuO; образец KM 8-6 (окисл.) - 40 мол.% CuO.



Р и с. 8. Зависимость ИК-спектров поглощения МФС от концентрации окиси меди (мол.%).

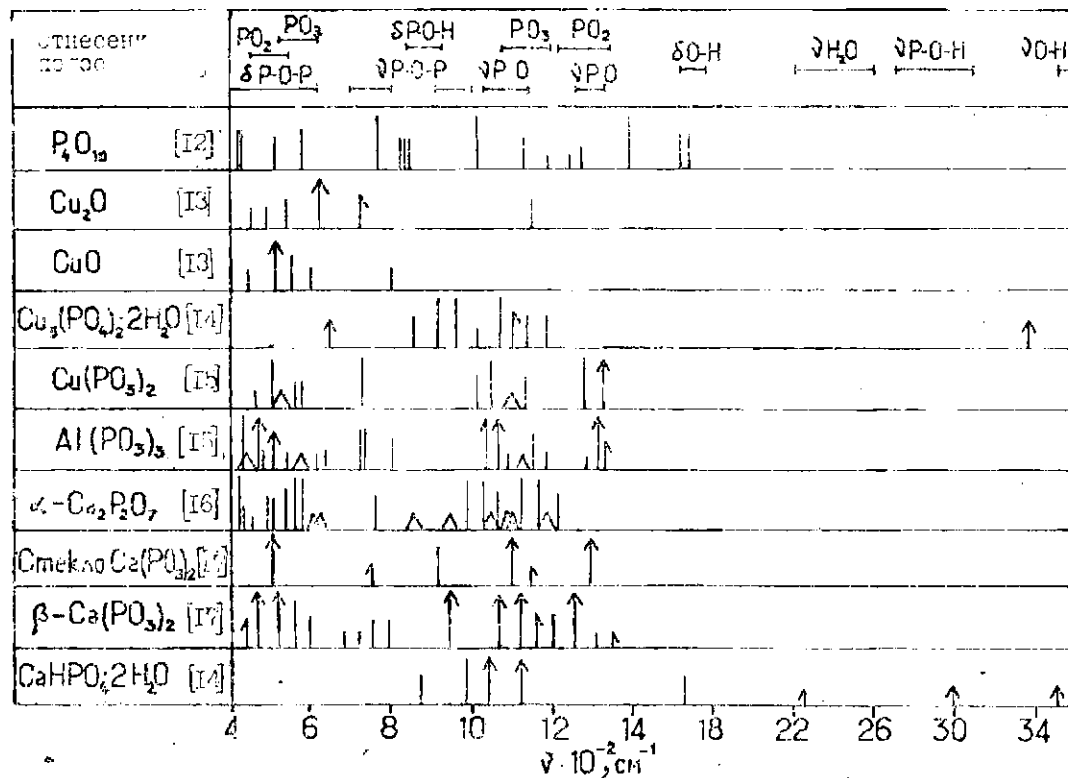
1 - 0; 2 - 10 (окисл.); 3 - 10 (восстан.); 4 - 20 (восстан.); 5 - 30 (восстан.).



Р и с. 9. ИК-спектры отражения МФС в зависимости от концентрации окиси меди (мол.%).

1 - 0; 2 - 0,1; 3 - 2,3; 4 - 5; 5 - 10; 6 - 20;
7 - 40.

а) - окислительные условия; б) - восстановительные условия.



Р и с. 10. Штрихдиаграммы кристаллических и стеклособразных фосфатов и оксидов меди.

ные полосы в районе $900-1300\text{ см}^{-1}$ смещаются в сторону меньших частот. Это относится и к кристаллическим мета- и пирофосфатам меди. Из сравнения ИК-спектров кристаллического и стеклообразного метафосфатов кальция и кристаллического метафосфата меди видно, что соответственно смещаются предельные частоты внутренних колебаний от 1260 до 1330 см^{-1} (см.рис.10). Следовательно, уменьшается поляризующее действие катионов-модификаторов на кислород в PO_4 -тетраэдрах.

Основной высокочастотный максимум поглощения окислов меди смещается от 510 к 620 см^{-1} при переходе от окиси к закиси [13]. В ИК-спектре отражения МФС, синтезированных в восстановительных условиях, происходят незначительные изменения (см.рис.9, а и б), но в районе 650 см^{-1} спектра поглощения МФС появляется небольшой прирост поглощения (кривые 2 и 3 на рис.8).

По данным работы [7] поглощению на колебаниях связи Cu-O соответствует частота 260 см^{-1} ; по-видимому, в этом же районе находятся и колебания связей Cu-O , поэтому они в данном спектральном районе не наблюдаются.

Возрастание концентрации окиси меди в стекле вызывает усиление интенсивности отражения или поглощения в районе 930 см^{-1} , спад в районе 1150 см^{-1} и смещение полосы при 1130 см^{-1} (см.рис.8,9). Сопоставление спектров в этих полосах со стрихдиаграммами (см.рис.10) позволяет сделать предположение, что в МФС, кроме метафосфатных структурных мотивов меди, образуются мотивы с более высокими отношениями $\text{MO:P}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ca}$). Очевидно, образуются пирофосфатные мотивы.

Автор благодарит И.В.Миллере за предоставление экспериментальных значений коэффициента термического расширения и Ю.А.Лагздонса за помощь в проведении оптических измерений.

В ы в о д ы

1. Из независимых исследований вытекает, что основными структурными мотивами в МФС в области концентрации окиси меди 0,1-5 мол.% являются мотивы метафосфатов кальция и меди, а в области концентрации окиси меди выше 5 мол.% в МФС в результате магнитных взаимодействий между ионами Cu^{2+} во время стеклования образуются мотивы пирофосфатов двухвалентной меди. При концентрации окиси меди 10-40 мол.% в МФС мета- и пирофосфатные мотивы меди присутствуют в почти одинаковых количествах.

2. Из исследований диэлектрической проницаемости, показателя преломления и магнитной восприимчивости следует, что МФС при концентрации окиси меди 0,1-10 мол.% имеют пониженную ионную поляризуемость и, соответственно, повышенную магнитную восприимчивость по сравнению со стеклами с большей концентрацией окиси меди, что связано с мотивами метафосфатов двухвалентной меди.

3. С ростом концентрации окиси меди снижается температура размягчения и уменьшается значение коэффициента термического расширения МФС; эти показатели коррелируют с ростом плотности в соответствии с формулой Грюнайзена.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. 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.

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

3. Лусис А.Р., Габрусенко Е.В., Циклач П.Д. Магнитная восприимчивость меднофосфатных стекол. - "Учен. зап.Латв. ун-та", 1974, т.203, с.80-87.

4. Лускс А.Р. Особенности плотности меднофосфатных стекол. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.203, с.73-79.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., 1957. 696 с.
6. Мазурин О.В. и др. Тепловое расширение стекол. Л., 1969. 215 с.
7. Exarhos G.J., Miller R.J., Rissen W.M. Interionic Vibrations and Glass Transitions in Oxide Metaphosphate Glasses. - "J.Chem.Phys.", 1974, vol.60, No.II, p.4145-4155.
8. Урах В.А. и др. Термическая устойчивость метафосфатов одно-, двух- и трехвалентных металлов. - "Изв.АН КазССР. Сер.хим.", 1971, № 5, с.1-6.
9. Ball M.C. Phase-Equilibrium Relation-Ships in the $\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5$. - "J.Chem.Soc.(A)", 1968, No.5, p.1113-1115.
10. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. 411 с.
11. Corbridge D.E.C., Lowe E.J. The IR Spectra of Inorganic Phosphorus Compounds. Part II. Some Salts of Phosphorus Oxy-Acids. - "J.Chem.Soc.", 1954, No.12, p.4555-4564.
12. Мулдагамиев Х.Х. и др. Нормальные координаты и силовое поле молекулы P_4O_{10} . - "Изв.АН СССР. Неорг.материалы", 1972, т.8, № 1, с.96-100.
13. Poling G.W. Infrared Reflection Studies of the Oxidations of Copper and Iron. - "J.Electrochem.Soc.", 1969, vol.116, No.7, p.958-963.
14. Miller F.A., Wilkins C.H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. - "Analytical Chem.", 1953, vol.24, No.8, p.1253-1294.
15. Полетаев Э.Б. Колебательные спектры и строение анионов кристаллических метафосфатов. Сообщ.1. Циклические метафосфаты. - "Изв.АН КазССР. Сер.хим.", 1968, № 1, с.42-49.
16. Лазарев А.Н., Тенюшева Т.Ф. ИК-спектры пирофосфатов щелочноземельных элементов. - "Изв.АН СССР. Неорг.материалы", 1969, т.5, № 1, с.82-87.
17. Бектуров А.Б. и др. Модификация метафосфата кальция и их ИК-спектры. - "Изв.АН СССР. Неорг.материалы", 1969, т.5, № 10, с.1812-1814.

Статья поступила 3 ноября 1975 г.

И.А.Вития, У.Я.Седмалис, С.А.Игауне
Рижский политехнический институт

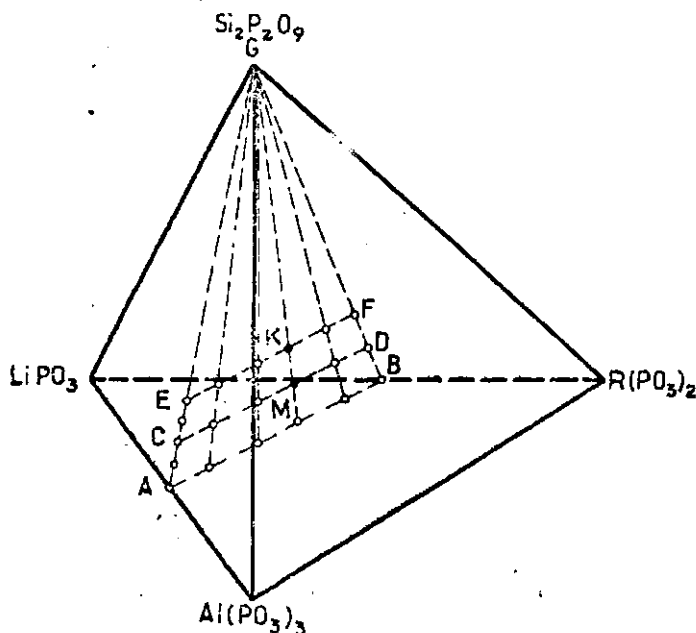
СНИЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Li PO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{R}(\text{PO}_3)_2$

Установлена возможность снижения кристаллизационной способности метафосфатных стекол путем введения в их состав двуокиси кремния, при этом сохраняется высокая химическая устойчивость стекол псевдобинарной системы $\text{Li PO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и резко снижается химическая устойчивость многокомпонентных стекол. Выявлены оптимальные молярные соотношения $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ от 1 до 3, при которых были получены многокомпонентные стекла с хорошей химической устойчивостью, не кристаллизующиеся при шестичасовой термической обработке.

На современном этапе развития науки и техники большой практический интерес представляют метафосфатные стекла, которые незаменимы в оптических приборах, ядерных установках и в лазерной технике [1-4].

На основе системы $\text{Li PO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{R}(\text{PO}_3)_2$, где $\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$, были получены химически устойчивые стекла, потери веса которых при кипячении в воде не превышают 0,5%. Коэффициенты линейного термического расширения этих стекол находятся в пределах $80-100 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [1-5]. В качестве исходных компонентов были использованы: Li PO_3 (марки ч.), $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (ч.), $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ (ч.), $\text{Ba}(\text{PO}_3)_3$ (ч.), MgO (х.ч.), CdO (х.ч.), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ч.д.а.), SiO_2 (ч.), $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (ч.), Al_2O_3 (х.ч.). Шихту готовили перемешиванием предварительно измельченных компонентов, стекла варили в корундовых тиглях в следующем режиме: предварительно нагревали при 300°C в течение 3 часов и при $800-900^\circ \text{C}$ - 1 час. Окончательную

варку производили при температуре 1100-1350° С в зависимости от состава, с выдержкой 1 час при максимальной температуре [5-7].

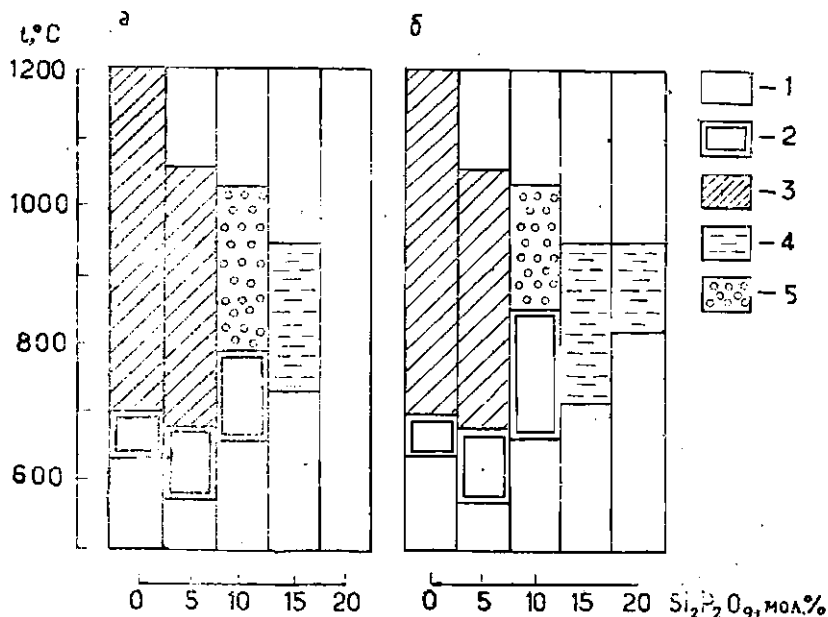


Р и с. I. Схема расположения составов исследованных стекол в системе $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{R}(\text{PO}_3)_2 - \text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$.

По линии CD содержание $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$ составляет 10 мол.%; по линии EF - 20 мол.%.

Физико-химические свойства указанных стекол исследованы по линии AB (рис. I), где $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ замещался на $\text{R}(\text{PO}_3)_2$ при сохранении одинакового молярного содержания P_2O_5 , исходя из равенства $2\text{Al}(\text{PO}_3)_3 = 3\text{R}(\text{PO}_3)_2$.

Недостатком полученных метафосфатных стекол является высокая кристаллизационная способность: при термической обработке в метафосфатных стеклах происходит сплошная объемная или сплошная поверхностная кристаллизация, что затрудняет их выработку и применение. Полученные нами стек-



Р и с. 2. Интервал кристаллизации стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ с добавками $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$ при молярном соотношении $\text{LiPO}_3 : \text{Al}_2(\text{PO}_3)_3 = 1$.

а - при трехчасовой термической обработке; б - при шестичасовой термической обработке. 1 - кристаллизация отсутствует; 2 - сплошная поверхностная кристаллизация; 3 - сплошная объемная кристаллизация; 4 - слабая поверхностная кристаллизация; 5 - слабая объемная кристаллизация.

ла даже при часовой градиентной термической обработке до 700°C закристаллизовываются полностью. Главные кристаллические фазы - это соответствующие мета-, тримета-, тетрамета- и пирофосфаты.

Мы значительно снизили кристаллизационную способность метафосфатных стекол путем введения в их состав добавки $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$ в виде двуоксида кремния совместно с фосфорным ангидридом в соотношении $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2:1$ (см. рис. 1). При введении SiO_2 в зависимости от его содержания кристаллизация

или полностью исчезает, или происходит слабая поверхностная, или слабая объемная кристаллизация.

Если в состав псевдобинарной системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ввести до 20 мол. % $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (по линии AE в точке E на рис. I), т.е. 16,49 вес. % SiO_2 , то полученное стекло при трехчасовой градиентной термической обработке вообще не закристаллизовывается. При шестичасовой термической обработке в стекле происходит слабая поверхностная кристаллизация, которая с увеличением содержания SiO_2 до 17 вес. % исчезает (рис. 2).

Рентгенофазовым, термографическим и минералооптическим анализом установлено, что с увеличением содержания SiO_2 кристаллическая фаза кубической модификации метафосфата алюминия уменьшается.

Результаты определения химической устойчивости показывают, что с введением двуокиси кремния в состав стекол псевдобинарной системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ потеря веса при кипячении в воде и в 0,1 н. соляной кислоте повышаются незначительно (от 0,1 до 0,33 и от 0,3 до 2%, соответственно).

Введение SiO_2 в состав стекол многокомпонентной системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{R}(\text{PO}_3)_2$ резко снижает их химическую устойчивость: в стеклах, содержащих от 10 до 17 мол. % SiO_2 (линия EF на рис. I), потери веса при кипячении в воде достигают 50% (см. табл. I). Кристаллизация в стеклах многокомпонентной системы даже при шестичасовой термической обработке не происходит. Составы стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{R}(\text{PO}_3)_2$ обладающих наименьшей кристаллизационной способностью и наилучшей химической устойчивостью, находятся в районе точки M (см. рис. I).

Результаты определения кристаллизационной способности и химической устойчивости свидетельствуют об изменении структуры стекла в процессе синтеза. Согласно литературным данным [8, 9], метафосфатные стекла являются неорганическими полимерами, в основе которых лежат цепочки и циклы из групп PO_4 . При термической обработке вследствие

Т а б л и ц а I

Химическая устойчивость стекол системы LiPO_3 - $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (состав которой выражен в окислах) в зависимости от содержания SiO_2 и Al_2O_3

Вес. % по расчету				Потери веса, вес. %		
P_2O_5	BaO	Al_2O_3	SiO_2	дист. вода	0,1 н. раств. HCl	0,1 н. раств. Na_2CO_3
Стекла по линии АВ на рис. I						
81,15	-	14,57	-	0,09	0,27	4,68
73,62	11,93	10,57	-	0,46	1,94	6,66
62,06	30,19	4,46	-	0,45	5,95	5,28
53,63	43,50	-	-	0,27	5,67	4,38
Стекла по линии CD на рис. I						
75,67	-	11,64	9,28	0,21	0,75	5,47
56,39	9,87	8,20	8,91	2,19	9,37	12,63
50,13	24,84	3,30	8,54	4,50	28,06	4,18
45,60	35,37	-	8,25	0,51	15,76	4,22
Стекла по линии EF на рис. I						
71,44	-	9,33	16,49	0,33	2,42	5,35
66,82	7,93	6,60	16,14	35	-	-
62,84	14,19	4,72	15,88	45	-	-
59,44	20,15	2,67	15,59	55	-	-
56,83	24,46	1,36	15,37	57	-	-

упорядочения структурных мотивов эти стекла кристаллизуются. Мы предполагаем, что при введении в состав метафосфатного стекла двуокиси кремния образуются кремнекислородные группы, которые располагаются между фосфорнокислородными цепочками (группами), разъединяя их, таким образом снижая

кристаллизационную способность стекла.

По ИК-спектрам полученных стекол установлено, что наряду с полосами поглощения связей Р-О-Р и PO_2 , характерными для метафосфатов, появляются полосы поглощения при частотах 765-775 и 1100-1110 cm^{-1} , соответствующие колебаниям $\nu_{as} SiO_4$ и $\nu_{as} Si-O-Si$, соответственно. Следовательно, фосфорнокислородные и кремнекислородные структурные группы единую решетку не образуют, а находятся в виде обособленных PO_4 и SiO_4 групп, между которыми существует слабая связь. На существование слабой связи указывают результаты химических анализов стекол и остатков стекол после определения химической устойчивости (см.табл.2).

Т а б л и ц а 2

Химический состав стекол системы $LiPO_3 - (AlPO_3)_3 - Ba(PO_3)_2 - Si_2P_2O_9$, вес. %

Оксиды	По расчету		По анализу		По анализу остатков после опред. хим. устойчив. по отношению к воде	
	К	М	К	М	К	М
Li ₂ O	2,13	2,66	2,01	2,17	0,38	1,73
BaO	20,15	24,84	21,45	25,51	26,09	26,62
Al ₂ O ₃	2,67	3,30	2,34	3,35	3,46	5,40
SiO ₂	15,59	8,54	16,25	9,10	14,26	8,64
P ₂ O ₅	59,46	60,66	58,12	59,97	39,19	36,74
ПНН	-	-	-	-	15,96	20,57
Итого	100,00	100,00	100,17	100,10	99,98	99,70

П р и м е ч а н и я . 1. Расчет и анализ стекол произведены в точке К по линии EF и точке М по линии CD на схеме расположения составов на рис.1.

2. ПНН - потери при прокаливании.

Т а б л и ц а 3

Изменение химической устойчивости стекол системы $\text{LiPO}_3\text{--Al(PO}_3)_3\text{--Ba(PO}_3)_2\text{--Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$ в зависимости от содержания SiO_2 и от дополнительного содержания Al_2O_3

Мол.% по расчету					Вес.% по расчету					Потери веса при кипячении, проценты		
Li_2O	BaO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	Li_2O	BaO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	дист. вода	0,1 н. раств. HCl	0,1 н. раств. Na_2CO_3
7,82	14,43	2,86	28,62	46,25	2,13	20,15	2,67	15,59	59,44	55,00	54,43	40,56
"	"	5,86	26,62	"	2,11	19,91	4,64	14,29	59,06	31,94	40,80	19,96
"	"	6,86	24,62	"	2,09	19,78	6,25	13,32	58,67	18,31	30,50	15,00
"	"	7,86	23,62	"	2,08	19,70	7,13	12,63	58,45	10,89	26,90	6,88
"	"	8,86	22,62	"	2,08	19,63	8,01	12,05	58,23	3,03	24,30	4,28
"	"	9,86	21,62	"	2,07	19,55	8,88	11,46	58,02	0,51	14,71	2,51
"	"	10,86	20,62	"	2,06	19,48	9,75	10,91	57,80	0,62	15,01	2,08

По этим данным видно, что при кипячении в воде химически неустойчивых стекол главным образом вымывается P_2O_5 (примерно 20 вес. %). Уменьшение веса остатков при прокаливании вызывается выделением химически связанной воды.

При дополнительном введении Al_2O_3 в химически неустойчивые метафосфатные стекла происходит связывание свободных фосфорнокислородных групп в стабильные аллофосфорнокислородные группы $AlPO_4$ и упрочнение структуры стекол [10], в результате чего их химическая устойчивость улучшается (табл. 3).

Хорошую химическую устойчивость стекол псевдобинарной системы $LiPO_3-Al(PO_3)_3$ можно объяснить тем, что в этих стеклах при введении SiO_2 сохраняется сравнительно высокое содержание Al_2O_3 (не менее 9 вес. %). В многокомпонентные стекла двухвалентные метафосфаты были введены за счет $Al(PO_3)_3$. Следовательно, резкое снижение химической устойчивости многокомпонентных стекол объясняется уменьшением содержания Al_2O_3 до 2 вес. %, увеличением содержания двухвалентных катионов и слабой связью между группами SiO_4 и PO_4 .

Исследованиями установлено оптимальное содержание SiO_2 и Al_2O_3 , которому соответствует молярное соотношение $SiO_2:Al_2O_3$ от 1 до 3. При этом получены метафосфатные стекла, не кристаллизующиеся в течение 6 часов при термической обработке и сохраняющие хорошую химическую устойчивость (потери веса при кипячении в воде в пределах от 0,2 до 2%).

В ы в о д н ы

1. На основе системы $LiPO_3-Al(PO_3)_3-R(PO_3)_2$ получены стекла с хорошей химической устойчивостью, которые при термической обработке полностью закристаллизовываются. Главными кристаллическими фазами являются соответствующие мета-, тримета-, тетрамета- и пирофосфаты.

2. Установлено, что снижение кристаллизационной спо-

способности метафосфатных стекол псевдобинарной и многокомпонентной систем возможно путем введения в их состав двуокиси кремния; при этом сохраняется высокая химическая устойчивость стекол псевдобинарной системы (потери веса в воде от 0,1 до 0,4%), но резко снижается химическая устойчивость многокомпонентных стекол (потери веса в воде от 2 до 60%).

3. Выявлено, что оптимальное молярное соотношение SiO_2 и Al_2O_3 находится в пределах от 1 до 3; при таких соотношениях получены многокомпонентные метафосфатные стекла с хорошей химической устойчивостью (потери веса в воде от 0,2 до 2%), которые не кристаллизуются при шестичасовой термической обработке.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Sritzer E., Graf R.E. Phosphate Based Laser Glass. Пат.Франции С 03 с 3/00 Н015 3/00, № 2003759(B). Заявл.7.03.69. Оpubл.26.12.69.

2. Thornton A. Glass Materials for Silver-Activated Phosphate Glass Dosimeter. Пат.Англии С03 с/16, № 1124917, Заявл.5.05.66. Оpubл.21.08.68.

3. Weidel A. Optical Glass. Пат.США, кл.106-47 МПК С 03 № 3281253. Заявл.28.03.63. Оpubл.25.10.66.

4. Weidel A. Fluorophosphate Glass. Пат.США, кл.106-47 МПК С 03 с. № 3281254. Заявл.28.03.63. Оpubл.25.10.66.

5. Витиня И.А., Красилов Ю.И., Седмалис У.Я., Цапкин В.В. Эйдук Ю.Я. Стеклообразование в системе $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ и физико-химические свойства стекол этой системы. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.253, с.124-137.

6. Витиня И.А., Седмалис У.Я., Эйдук Ю.Я. Многокомпонентные стекла на базе метафосфатов. - В кн.: Новые легкоплавкие пластики, эмали и фосфорсодержащие стекла. Рига, 1973, с.191.

7. Витиня И.А. Влияние добавок на физико-химические свойства стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Рига, 1974. 20 с.

8. Серазетдинов Д.З., Полетаев Э.В., Кушников Ю.А. О некоторых особенностях образования кристаллического тетраметафосфата магния. - "Ж.неорганической химии", 1967, 12, вып.11, с.3023.

9. Полетаев Э.В. Колебательные спектры и строение анионов кристаллических метафосфатов. - "Изв.АН КазССР.Сер.хим." 1968. № 1, с.42.

10. Сейдахмет У.Я. Исследования в области синтеза алюмосиликофосфатных стекол, их свойства и применение. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Рига, 1964. 22 с.

Статья поступила 7 мая 1976 г.

Я.А.Вайвад, С.Е.Лагздиня, У.Я.Седмалис
Рижский политехнический институт

ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКЛОРДНОГО МЕТАФОСФАТА БАРИЯ

Методом дифференциального термического анализа определена кажущаяся энергия активации кристаллизации стекло-рдного метафосфата бария с добавкой кремнезема. Экспериментальные данные обработаны по трем расчетным методам. Установлено, что при введении 5 мол.% SiO_2 энергия активации кристаллизации стекла растет, а при введении 9 мол.% SiO_2 она уменьшается. Такая зависимость объяснена структурными особенностями самих стекол и продуктов их кристаллизации.

Стекла на основе метафосфата бария имеют ряд ценных оптических свойств [1]. Недостатком этих стекол является высокая кристаллизационная способность, что устраняется несколькими приемами. Один из таких приемов — это добавка в небольших количествах кремнезема. Авторы настоящей работы методом дифференциального термического анализа (ДТА) изучали, как меняется энергия активации кристаллизации стекло-рдного метафосфата бария при введении в него SiO_2 .

В работе Левского [2] дана формула расчета энергии активации кристаллизации E по сдвигу температуры максимума экзотекста на кривых ДТА при нагревании образца с двумя различными скоростями:

$$\frac{E}{R} = \frac{TT'(\ln v'/v + 2 \ln T/T')}{T' - T},$$

где T и T' — температуры максимума экзотекста кристаллизации при скоростях нагрева v и v' , R — универсальная газовая постоянная. По методу Кисинджера [3] строится диа-

грамма Аррениуса в координатах $\lg(v/T^2) - 1/T$, а по [4] - в координатах $\lg(1/v^{3/2}) - 1/T$, где v - скорость нагрева, T - температура максимума эндоэффекта кристаллизации, а по методу наименьших квадратов находятся коэффициенты уравнения прямой. Указанными методами определяется так называемая кажущаяся энергия активации кристаллизации, поскольку не измеряется энергия активации отдельных этапов кристаллизации - процесса нуклеации и процесса роста кристаллов.

Методом рентгенофазового анализа установлено [5], что стекловидный метафосфат бария с добавками 4,76 или 9,1 мол. % SiO_2 или же без таких добавок кристаллизуется с образованием трех кристаллических фаз - метафосфата бария $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, тетраметафосфата бария $\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_4$ и тетрафосфата бария $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$. В [9] установлено, что при кристаллизации стекловидного $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ преимущественно выделяется тетраметафосфат бария. Для более подробного изучения процесса кристаллизации были сняты термограммы этих стекол. На кривой ДТА стекловидного $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ кристаллизация проявляется в виде одного острого экзосэффекта при 602°C . У стекловидного метафосфата бария с добавкой 4,76 мол. % SiO_2 этот экзосэффект более широкий и низкий, а при содержании 9,1 мол. % SiO_2 экзосэффект раздвоен: один максимум при 670°C , а другой, более низкий, - при 636°C . Эндосэффектов плавления кристаллических фаз на термограмме стекловидного $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ всего три: при 828 , 846 и 863°C . В метафосфате бария с добавкой 4,76 мол. % SiO_2 выявляются лишь два эндосэффекта - при 839 и 850°C , а с добавкой 9,1 мол. % SiO_2 - один эндосэффект при 816°C .

По данным из работы [6] температура плавления метафосфата бария $843 \pm 3^\circ\text{C}$, а по данным из работы [7] - $870 \pm 2^\circ\text{C}$. На кривой ДТА тетрафосфата бария $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ выявляются два эндосэффекта - при 900 и 930°C [5]; температура его incongruentного плавления $963 \pm 2^\circ\text{C}$ [7].

По аналогии с [12] можно предполагать, что на термограмме стекловидного метафосфата бария с 9,1 мол. % SiO_2 первый экзосэффект связан с фазовым разделением, предше-

нующим кристаллизации. Фазовое разделение в стеклах системы $\text{BaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ обнаружено в [13].

Сравнение таких противоречивых литературных, а также литературных и экспериментальных данных указывает на сложный характер процесса кристаллизации с выделением нескольких фаз с близкими термическими характеристиками. Следовательно, становится понятным, что применение метода измерения кажущейся энергии активации кристаллизации с помощью ДТА будет характеризовать энергетику процесса кристаллизации стекла, в котором преимущественно выделяется тетраметафосфат бария.

Для снятия термограмм была использована печь пирометра Курнакова ФПН-59, а для обеспечения различных скоростей нагрева - разные передаточные числа редуктора и различные начальные напряжения. Однако обеспечить линейный подъем температуры во всем исследуемом интервале таким путем невозможно. Для более точного измерения скорости нагрева в районе кристаллизации и температуры максимума экзотермического эффекта был применен метод регистрации термограмм на двух электронных самопитающих потенциометрах типа ЭПН-09 с предварительным усилением сигналов простой термопары - при помощи микровольтметра ВЗ-11, а дифференциальной термопары - усилителя постоянного тока И-37. Часть сигнала простой термопары была компенсирована сигналом противоположной полярности, снимаемым с потенциометра ПН-63. Таким образом, шкала потенциометра ЭПН-09, записывающего сигнал простой термопары, соответствовала одному милливольту, т.е. по градуировке термопары ПН - приблизительно стоградусному интервалу, что дало возможность для отсчета температуры обеспечить точность $\pm 0,1^\circ \text{C}$. Синхронизация простой и дифференциальной записи производилась по меткам на обеих кривых через каждые 9 секунд. Для каждого состава стекла были сняты 7-8 термограмм. Навеску в количестве 1 г брали из приготовленного в достаточном количестве для всех измерений порошка стекла, просеянного через сито № 0071. Эталоном служила прокаленная Al_2O_3 . Результаты измерений приведены в табл. I.

Т а б л и ц а 1

Скорость нагрева v (град/мин) и температура
максимума экзотермического эффекта кристаллизации T (K)
для стекол В1, В2, В3

№ опыта	В1		В2		В3	
	v	T	v	T	v	T
1	7,4	877,2	1,98	874,5	6,18	959,0
2	3,63	856,0	7,78	895,5	11,70	978,0
3	13,7	906,0	11,16	915,0	6,78	948,0
4	22,5	895,8	7,70	919,0	2,06	916,0
5	8,7	887,0	11,94	922,0	6,62	961,0
6	21,4	913,0	18,55	931,0	6,90	948,0
7	12,6	891,0	9,05	919,0	4,23	926,0
8	-	-	-	-	2,84	921,0

П р и м е ч а н и е . Состав стекол В1, В2 и В3 - $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$
с добавками кремнезема (см. табл. 3).

В табл. 2 приведены коэффициенты A, B и A', B' уравне-
ний

$$\lg \frac{v}{T^2} = A + B \frac{1}{T}, \quad (1)$$

$$\lg \frac{1}{v^{1/2}} = A' + B' \frac{1}{T}, \quad (2)$$

которые по данным из табл. 1 рассчитаны методом наименьших
квадратов.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты уравнений (1) и (2)

Обозн. стекла	Уравнение (1)		Уравнение (2)	
	A	B	A'	B'
В1	7,283	-13771	-20,99	17247
В2	7,321	-11481	-21,58	18379
В3	3,740	-4471	-15,84	13939

Кажущаяся энергия активации кристаллизации вычислена соответственно по формулам

$$E = -2,3 \, R\theta$$

$$E = 2,3 \, R\theta'$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Результаты даны в табл. 3. В расчетах по методу Левского использованы данные табл. I с экстремальными скоростями нагрева для каждого состава стекла.

Т а б л и ц а 3

Кажущаяся энергия активации кристаллизации стекол

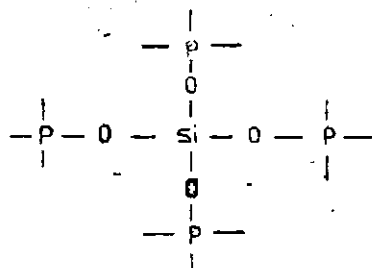
Обозн. стекла	Содерж. SiO_2 , мол. %	Метод расчета энергии, ккал/моль		
		по Кисинджеру [3]	по Левскому [2]	по Орсини [4]
В1	0	49	49	79
В2	4,76	63	57	84
В3	9,10	39	46	64

Данные расчета по методу Кисинджера имеют сходный характер изменения с данными, рассчитанными по методу Левского, а формула Орсини дает сильно завышенные значения E . Средняя квадратическая ошибка найденного значения энергии активации кристаллизации для стекол В1, В2 и В3 равна соответственно 3, 2 и 2 ккал/моль по Кисинджеру и 4, 5 и 3 ккал/моль по Орсини. Можно полагать, что наиболее достоверны расчеты по Кисинджеру, поскольку это усреднение данные по результатам 7-8 измерений, в то время как по методу Левского берутся только 2 измерения. Принимая во внимание результаты этих двух методов, можно отметить, что стекло состава В3 (PbO_2) имеет сравнительно большую энергию активации кристаллизации — 49 ккал/моль (энергия связей $\text{P}-\text{O}$ составляет 84 ккал/моль [8], что свидетельствует о рекон-

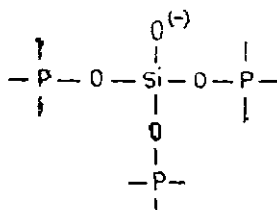
структурном характере кристаллизации. Это легко понять, так как в основе стекла $Ba(PO_3)_2$ лежат цепные полифосфаты бария, а при кристаллизации выделяются кристаллические соединения кольцевой структуры с преобладанием тетраметафосфата $Ba(PO_3)_4$ [9].

Энергия активации кристаллизации стекловидного метафосфата бария с добавкой 4,76 мол.% SiO_2 составляет 53-57 ккал/моль, т.е. возрастает на 7-18% по сравнению с чистым $Ba(PO_3)_2$. Это приводит к снижению кристаллизационной способности стекла [5]. В таком химическом составе термодинамически выгодно образование $Ba(PO_3)_2$ совместно с $Si_2P_2O_7$. Присутствие в структуре одновременно фосфор- и кремнекислородных связей, очевидно, затрудняет перегруппировку длинноцепных полифосфатов в кольцевые. Энергия активации кристаллизации стекловидного метафосфата бария с добавкой 9,1 мол.% SiO_2 находится в пределах 39-46 ккал/моль, т.е. меньше, чем у чистого $Ba(PO_3)_2$. Состав этого стекла находится почти на границе области стеклообразования [10].

Имея в виду, что структура фосфатного стекла определяется в основном его анионным каркасом, при рассмотрении структуры стекол системы $Ba(PO_3)_2-SiO_2$ допустимо пользоваться данными из работы [11] о структуре стекол системы $Na_2PO_3-SiO_2$. Тогда анионная сетка стекла В2, у которого атомное соотношение $P:Si$ равно 20, должна содержать участки со структурой I, а сетка



Структура I.



Структура II.

стекала В3, в котором соотношение $P:Si$ равно 10, - участки со структурами I и II. Исходя из этого, можно предста-

вить следующий механизм воздействия SiO_2 на кристаллизацию стекловидного метафосфата бария. В отсутствие SiO_2 основу структуры стекла образуют линейные полифосфатные цепи. Если в такое стекло вводят небольшие (4,76 мол.%) количества кремнезема, возникают четырехсторонние разветвления у тетраэдров SiO_4 - структура I. В этом случае создаются поперечные связи между линейными полифосфатными цепями, повышается степень связности структурной сетки стекла, и как следствие - увеличение энергии активации кристаллизации. При дальнейшем увеличении количества вводимого SiO_2 (91 мол.%) в сетку стекла дополнительно появляются участки со структурой II, в которой уже только три атома кислорода тетраэдров SiO_4 являются мостиковыми. Это означает, что усиливающее воздействие кремнезема на полифосфатные цепи становится менее эффективным по сравнению с воздействием на состав B2, и следовательно, можно ожидать изменения величины энергии активации кристаллизации в сторону первоначального значения для чисто фосфатной структуры. Здесь нужно принять во внимание и то, что для стекла B3 соотношение $\text{P}:\text{Si} = 10$, т.е. длина полифосфатных участков между тетраэдрами SiO_4 становится весьма малой (у натриевого силикофосфатного стекла такого же молярного состава средняя длина полифосфатных цепей по данным [11] составляет 6,2 атомов фосфора). Соизмеримость этих полифосфатных участков с числом фосфорнокислородных тетраэдров в кристаллическом $\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_4$ также должна способствовать кристаллизации такого стекла. При этом кремнийсодержащие соединенные остаются в стекловидной фазе и тем самым в возрастающей мере способствуют выделению фосфатов в кристаллическую фазу. Вследствие воздействия всех этих факторов энергия активации кристаллизации стекла при определенном содержании SiO_2 приобретает меньшее значение, чем у исходного стекла состава $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$. При дальнейшем возрастании добавки кремнезема процесс кристаллизации облегчается настолько, что такие составы уже невозможно получить в стекловидном состоянии.

В ы в о д н ы

1. Введение 4,76 мол.% SiO_2 в стекло $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ увеличивает его кажущуюся энергию активации кристаллизации в среднем на 12%, а добавка 9,1 мол.% SiO_2 уменьшает эту величину ниже исходного значения.

2. Такое влияние кремнезема на кристаллизацию метафосфатного стекла бария можно объяснить возникновением кремнекислородных связей между полифосфатными цепями и деполимеризующим воздействием SiO_2 на эти цепи.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Павелев О.С., Зеленская М.В. Исследование влияния окиси бария на свойства силикатных и фосфатных стекол. - "Оптико-механическая промышленность", 1974, № 10, с.50-52.

2. Левский Л.К. К методике термоаналитических исследований. - "Т.физ.химии", 1966, т.39, № 8, с.1846-1847.

3. Kissinger H.E. Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis. - "J.Res.Nat.Bur.Stand.", 1956, vol.57, No.4, p.217-221.

4. Marotta A., Buri A., Giordano Orsini P. Ricerche sulla cristallizzazione di materiali vetrosi. Nota III. Calcolo dell'energia attivazione dai diagrammi termodifferenziali. - "Vetro e Silicio", 1970, vol.14, No.5, p.II-13.

5. Вайнрад Я.А., Корте Г.Л., Лагздиня С.Е., Петерсон Д.К. Термодинамическое и экспериментальное исследование системы BaCO_3 - SiO_2 - H_2PO_4 . - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.231, с.151-159.

6. Harrison D.E. The System $\text{BaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$: Phase Relations, Fluorescence and Phosphor Preparation. - "J. Electrochem.Soc.", 1960, vol.107, p.217-220.

7. McCauley R.A., Hummel P.A. Phase Relationships in a Portion of the System $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$. - "Trans.Brit.Ceram.Soc.", 1968, vol.67, No.12, p.619-622.

8. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М., 1962. 366 с.

9. Петровская М.Б. Исследование метафосфата бария и фторсодержащих стекол на его основе. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. М., 1974. 17 с.

10. Вайсбад Я.А., Витина Я.А., Краснов Ю.И., Маззанин С.Е., Седмалис У.А., Цалкин В.В., Ондук Ю.Я., Залверт Т.В. Стеклообразование и свойства стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ - В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Вып. I. Рига, 1975, с.54-65.

11. Ohashi S., Gehring F. The Chemical Compositions of Crystals and Glasses of the NaPO_3 - Na_2SiO_3 and NaPO_3 - SiO_2 Systems. - "Bull.Chem.Soc.Jap.", 1963, vol.36, No.11, p. 1439-1494.

12. Van de Graaf M.A.C.G., Lodder J.C., Burggraaf A.J. Microstructure Development and Crystallisation Kinetics of Lead Titanate Forming from a $\text{PbO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass. - "Glass Technol.", 1974, vol.15, No.6, p.143-147.

13. Павлушкина Т.К. Синтез и исследование силикофосфатных стекол системы $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, Минск, 1974, 19 с.

Статья поступила 7 мая 1976 г.

И.А.Шулц, У.Я.Седмалов, Ю.А.Бука
Рижский политехнический институт

ОБЛАСТЬ СТЕКЛОБРАЗОВАНИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СИСТЕМ $WO_3-P_2O_5-SiO_2$ И $WO_3-P_2O_5-SiO_2-RO$ ($MgO, CaO, SrO, ZnO, CdO, BaO$)

Сообщаются результаты исследования области стеклообразования в системах $WO_3-P_2O_5-SiO_2-RO$, где $R-Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Ba$, а также данные о химической устойчивости стекол систем $WO_3-P_2O_5-SiO_2$ и $WO_3-P_2O_5-SiO_2-RO$ к дистиллированной воде, 0,1 н.растворам HCl и 0,1 н.растворам Na_2CO_3 . Отмечено сужение области стеклообразования в системах $WO_3-P_2O_5-SiO_2-RO$ по сравнению с системой $WO_3-P_2O_5-SiO_2$, кроме систем, содержащих 10 мол.% ZnO . Быказано предположение о двойной роли оксидов RO в стеклах: в стеклах с малым содержанием SiO_2 они действуют как разрыхлители единой вольфрамогосюрнокслородной сетки. При селективно входит преимущественно в одну из баз линдированного стекла.

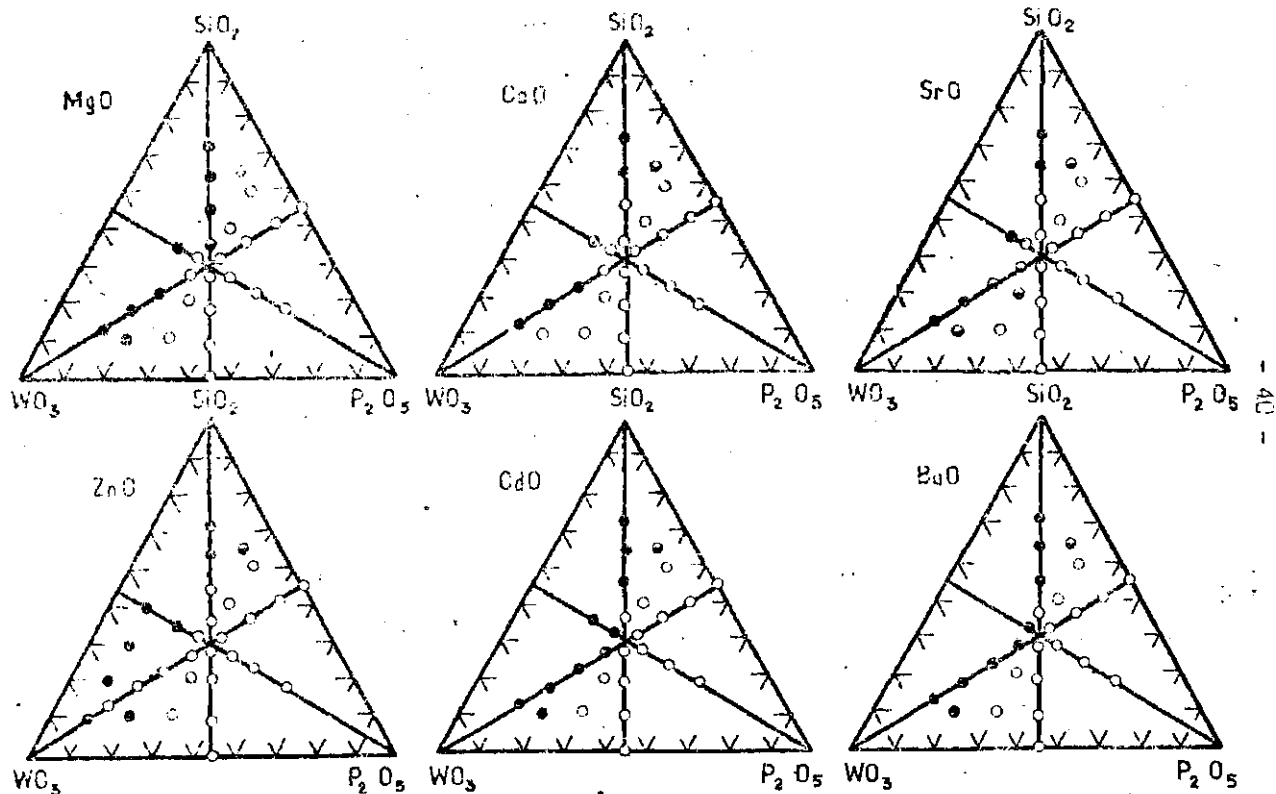
Большеформосистатные стекла, которые являются перспективными материалами для полупроводниковой и радиотехнической промышленности, исследованы многими учеными (см., напр., [1-6]).

Ранее нами была вычислена область стеклообразования в системе $WO_3-P_2O_5-SiO_2$ при температурах $600^\circ, 800^\circ, 1000^\circ$ и 1400° [7]. Некристаллизующиеся стекла данной системы получены при содержании P_2O_5 , равном 20 мол.%. Составы, прилегающие к линии WO_3-SiO_2 , при указанных температурах не склонны к стеклообразованию.

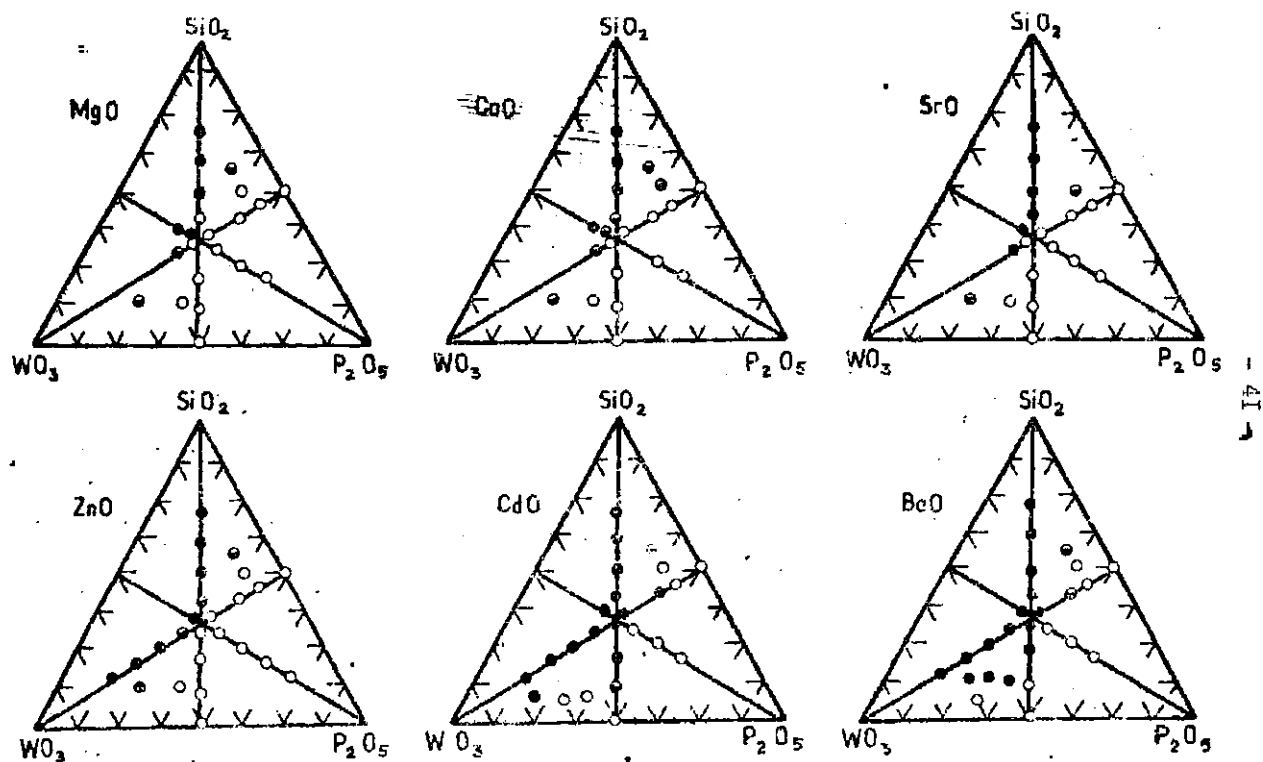
В настоящей работе обсуждаются результаты определения химической устойчивости стекол системы $WO_3-P_2O_5-SiO_2$, а также данные исследования области стеклообразования и химической устойчивости стекол системы модифицирован-

модифицированной оксидами элементов II группы. Из-за сильной летучести составов не исследована область с содержанием P_2O_5 более 60 мол.%. Исходными реактивами служили W_2O_5 марки ч., SiO_2 , P_2O_5 , MgO , CaO , $SrCO_3$, ZnO , CdO , $BaCO_3$ — марки ч.д.э. Стеклообразующие расплавы получали в корундовых тиглях (навеска 20 г). Тигли прогревали при $500^\circ C$ 2 часа, затем повышали температуру до $1400^\circ C$ и выдерживали 1 час при максимальной температуре. Расплавы выливали на холодную металлическую плиту, после чего следовал отжиг стекол в муфельной печи при температуре $300-700^\circ C$. Полученные стекла — черные, в тонких слоях — темн-синие. Исключение составляют стекла с 40 мол.% BaO . Некоторые из них янтарного цвета, расплав имеет сильную склонность к кристаллизации. Стабильность стеклообразного состояния черных стекол оценивали визуально и в металлографическом микроскопе. В вытянутых нитях некристаллизующихся стекол отсутствовали неоднородные вclusions и наблюдался характерный для стекловидных материалов раковистый излом.

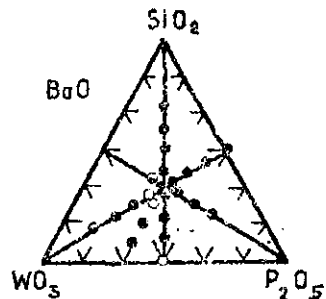
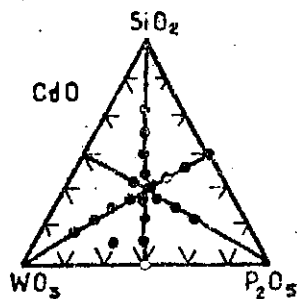
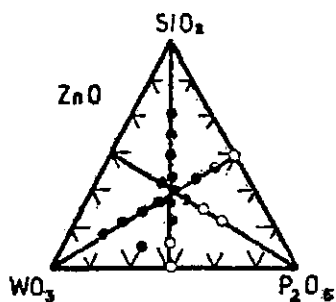
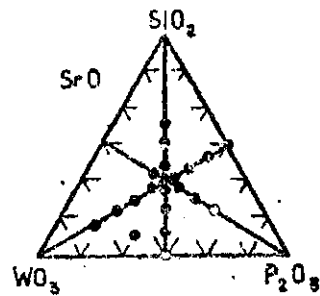
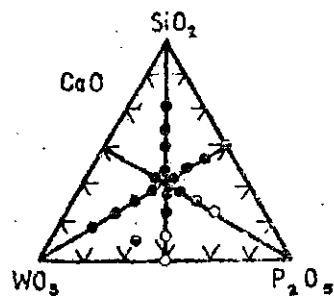
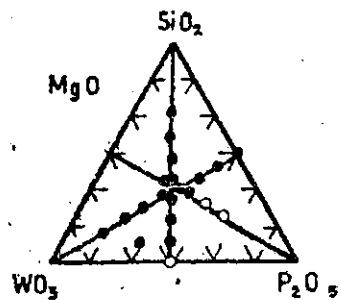
Область стеклообразования в системах $WO_3-P_2O_5-SiO_2-RO$ отображена на рис. I, а, б, в. Увеличение содержания оксидов RO в целом приводит к сужению области стеклообразования, за исключением системы с 10 мол.% ZnO . По сравнению с исходной тройной системой $WO_3-P_2O_5-SiO_2$ в системах с ZnO наблюдается увеличение области стеклообразования вдоль линии $WO_3-SiO_2-P_2O_5$ к вершине WO_3 . Можно предположить, что ZnO входит в структурную решетку стекол. После введения 10-40 мол.% MgO , CaO и SrO наблюдается примерно одинаковое сужение области стеклообразования. Оксид бария влияет в гораздо большей степени на уменьшение области стеклообразующих составов. Объяснить этот факт можно следующим образом: исходную систему $WO_3-P_2O_5-SiO_2$ образуют оксиды элементов с большой электроотрицательностью ($P - 2,1$, $Si - 1,9$, $W - 1,7$), т.е. с большим сродством к электрону. Оксид бария легче по сравнению с остальными оксидами II группы взаимодействует со стеклообразующими компонентами, образуя соответствующие фосфаты, силикаты и воль-



Р и с. I. а. Область стеклообразования систем $WO_3-P_2O_5-SiO_2-RO$ при RO 10 мол.%.
 о - стекло; ● - стекло с кристаллическими включениями; ● - спекшаяся масса
 (для а.б.в. случая).



Р и с. 1, б. Область стеклообразования систем $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-RO}$ при RO 20 мол. %.



Р и с. I, в. Область стеклообразования систем WO_3 - P_2O_5 - SiO_2 -RO при RO 40 мол. %.

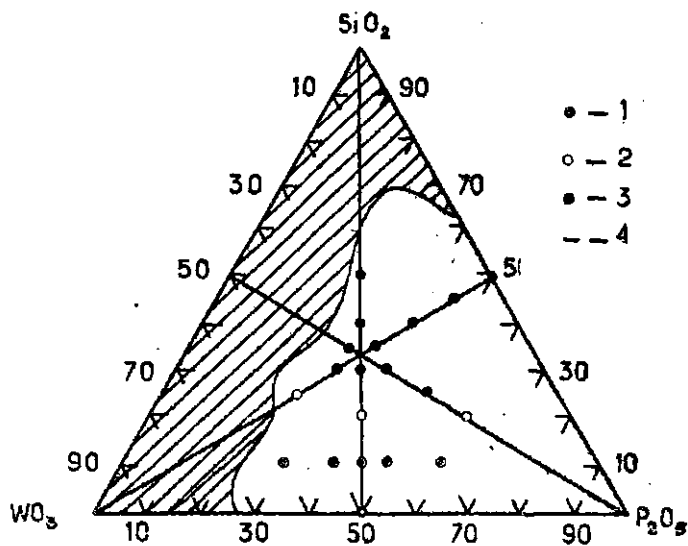


Рис. 2. Химическая устойчивость к дистиллированной воде стекол системы $WO_3-P_2O_5-SiO_2$.

1 - потери веса менее 2%; 2 - потери веса 2-10%;
3 - потери веса более 10%; 4 - граница области стеклообразования.

Примечание. Сравнивая области стеклообразования систем $WO_3-P_2O_5-SiO_2-RO$, где RO - оксиды элементов II побочной группы Zn и Cd , следует отметить сильную склонность к кристаллизации расплавов, содержащих CdO .

Химическая устойчивость стекол определена порошковым методом [8, с.207]. В системе $WO_3-P_2O_5-SiO_2$ исследованы составы по разрезам $WO_3-SiO_2-P_2O_5$, $SiO_2-WO_3-P_2O_5$ и с постоянным содержанием SiO_2 в количестве 10 мол.% (рис.2).

Результаты определения химической устойчивости системы $WO_3-P_2O_5-SiO_2$ отображены в табл. I.

Т а б л и ц а I

Химическая устойчивость стекол системы $WO_3-P_2O_5-SiO_2$

Обозн. состава	Содержание компонентов по расчету, мол.%			Потери веса, вес.%		
	WO_3	P_2O_5	SiO_2	дист. вода	0,1 н. раств. HCl	0,1 н. раств. Na_2CO_3
W-9	0	50	50	48,7	-	-
W-10	10	45	45	35,5	-	-
W-11	20	40	40	32,6	-	-
W-12	30	35	35	28,5	-	-
W-13	40	30	30	17,8	-	-
W-14	50	25	25	3,8	4,8	7,1
W-4	30	30	40	15,4	17,8	21,6
W-5	35	35	30	13,5	19,6	23,2
W-6	40	40	20	5,5	10,8	21,3
W-7	45	45	10	1,9	2,9	12,9
W-8	50	50	0	0,7	1,5	6,3
W-20	20	60	20	6,4	8,1	23,1
W-30	60	30	10	1,6	10,5	20,4
W-32	50	40	10	1,8	6,1	18,6
W-33	40	50	10	1,4	3,8	16,1
W-34	30	60	10	2,4	2,9	13,0

Наилучшей химической устойчивостью к дистиллированной воде обладает состав $WO_3-P_2O_5$ (потери веса 0,7%). Введение SiO_2 в состав стекол с молярным соотношением $WO_3:P_2O_5$ приводит к понижению химической устойчивости (потери веса при добавке 10-50 мол.% SiO_2 1,9-15,4%), что объясняется расщеплением единой вольфрамфосфатной решетки. На линии $SiO_2:P_2O_5 = 1:1$ стекла с содержанием оксида вольфрама до 20 мол.% химически неустойчивы и разлагаются при длительном хранении на воздухе. Увеличение концентрации WO_3 в стеклах сопровождается повышением химической устойчивости

(с 50 мол.% WO_3 - потери веса в дистиллированной воде 3,6%). Как установлено нами ранее [9], стекло перифосфатного соотношения без WO_3 характеризуется канавчатой ликвационной структурой, матрицу которой составляет фаза, богатая P_2O_5 , а в каньках сконцентрирована фаза, в которой доминирует SiO_2 . Оксид вольфрама, растворяясь в фазе, богатой P_2O_5 , изменяет поверхностное натяжение данной фазы, тем самым увеличивая взаимное фазовое растворение. По результатам химической устойчивости стекол систем $WO_3-P_2O_5-SiO_2$ можно судить, что в данной системе имеются стекла трех структурных типов. К линии $WO_3-P_2O_5$ прилегают стекла, характеризующиеся вольфрамфосфатной решеткой с потерями веса менее 2%. Другая область стекол прилегает к линии $WO_3-SiO_2-P_2O_5$ с содержанием WO_3 10-30 мол.%. Данные стекла характеризуются низкой химической устойчивостью, что объясняется их ликвационной структурой. Имеются также стекла со смешанными вольфрамфосфатными и кремнефосфатными мотивами структуры. Стекла указанной области имеют потери веса в дистиллированной воде, составляющей 2-10%. Стекла систем $WO_3-P_2O_5-SiO_2$ ввиду сильной кислотности их составов, имеют повышенные потери веса при обработке 3,1 н. раствором Na_2CO_3 .

Влияние ввода RO на химическую устойчивость стекол систем $WO_3-P_2O_5-SiO_2-RO$ изучали на двух составах, находящихся на линиях $WO_3-SiO_2-P_2O_5$ и $SiO_2-WO_3-P_2O_5$, со следующими исходными составами в мол.-%: $30WO_3-35P_2O_5-35SiO_2$ и $45WO_3-45P_2O_5-10SiO_2$. Оксиды стронция и кадмия вводили в данные составы в количестве 5, 10 и 15 мол.%, остальные оксиды II группы - в количестве 10, 20 и 40 мол.%. Результаты определения химической устойчивости стекол приведены в табл. 2. Исходное стекло $30WO_3-35P_2O_5-35SiO_2$ характеризуется текстурой взаимопроникающих фаз [9].

Поскольку с введением оксидов RO химическая устойчивость к дистиллированной воде улучшается незначительно, можно предположить, что происходит селективное растворение оксидов RO преимущественно только в одной из фаз, отчего микро неоднородная структура в целом укрепляется мало.

Таблица 2

Химическая устойчивость стекол систем $WO_2 - P_2O_5 - SiO_2 - RO$

Обозн. состава	Содержание компонентов по синтезу, мол. %									Потери веса, вес. %		
	WO_3	P_2O_5	SiO_2	MgO	CaO	SrO	ZnO	CdO	BaO	дист. вода	0,1 н. раств. HCl	0,1 н. раств. Na_2CO_3
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
W-1M	27	31,5	31,5	10						16,4	-	-
W-2M	24	28	28	20						21,6	-	-
W-3M	18	21	21	40						22,0	-	-
7W-1M	40,5	40,5	9	10						5,6	7,4	9,9
7W-2M	36	36	8	20						8,2	11,1	12,1
7W-3M	27	27	6	40						14,8	13,2	8,8
W-1Ca	27	31,5	31,5	-	10					27,0	-	-
W-2Ca	24	28	28	-	20					26,5	-	-
W-3Ca	18	21	21	-	40					18,3	-	-
7W-1Ca	40,5	40,5	9	-	10					3,5	7,5	9,1
7W-2Ca	36	36	8	-	20					11,1	12,2	6,4
7W-3Ca	27	27	6	-	40					14,2	13,0	5,1
W-1S	26,5	33,25	33,25	-	-	5				26,8	-	-
W-2S	27	31,5	31,5	-	-	10				21,3	-	-
W-3S	25,5	29,75	29,75	-	-	15				16,8	-	-

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
70-18	42,75	42,75	9,5	-	-	5				5,3	4,3	5,8
71-28	40,5	40,5	9	-	-	10				6,7	6,7	6,6
70-38	38,25	38,25	8,5	-	-	15				8,3	9,7	5,0
W-12n	27	31,5	31,5	-	-	-	10			25,4	-	-
W-22n	24	28	28	-	-	-	20			25,3	-	-
W-32n	18	21	21	-	-	-	40			26,7	-	-
70-12n	40,5	40,5	9	-	-	-	10			5,9	6,9	7,0
70-22n	36	36	8	-	-	-	20			13,2	14,6	5,6
70-32n	27	27	6	-	-	-	40			14,8	18,1	6,7
W-10d	26,5	33,25	33,25	-	-	-	-	5		22,7	-	-
W-20d	27	31,5	31,5	-	-	-	-	10		21,0	-	-
W-30d	25,5	29,75	29,75	-	-	-	-	15		20,7	-	-
70-10d	42,75	42,75	9,5	-	-	-	-	5		3,6	4,3	7,6
70-20d	40,5	40,5	9	-	-	-	-	10		5,3	5,1	8,3
70-30d	38,25	36,25	8,5	-	-	-	-	15		7,4	6,8	8,7
W-1B	27	31,5	31,5	-	-	-	-	-	10	21,1	-	-
70-1B	40,5	40,5	9	-	-	-	-	-	10	4,4	8,1	12,0
70-2B	36	36	8	-	-	-	-	-	20	3,5	10,0	12,3

При введении оксидов RO в стекла, характеризующиеся единым вольфрамфосфорнокислородным каркасом, с увеличением концентрации RO наблюдается ухудшение химической устойчивости к дистиллированной воде. Это указывает на то, что в данных стеклах оксиды RO, подобно SiO_2 , выполняют функции разрыхлителей структуры стекла.

С увеличением содержания RO в вольфрамосиликофосфатных стеклах химическая устойчивость к 0,1 н. раствору Na_2CO_3 повышается, а в 0,1 н. растворе HCl наблюдается увеличение растворения стекол.

В ы в о д ы

1. Определена область стеклособразования в системах $\text{WO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{RO}$, где R - Mg, Ca, Sr, Zn, Cd и Ba.

2. Определена химическая устойчивость стекол системы $\text{WO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ к дистиллированной воде, 0,1 н. раствору HCl и 0,1 н. раствору Na_2CO_3 . С увеличением содержания диоксида кремния наблюдается разрыхление вольфрамфосфорнокислородной сетки стекол с последующим ухудшением химической устойчивости к дистиллированной воде.

3. Оксиды RO в зависимости от исходной структуры стекол системы $\text{WO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ на химическую устойчивость влияют двояко - расщепляют единую вольфрамфосфорнокислородную сетку или селективно входят преимущественно в одну из фаз стекла вольфрамфосфорнокислотного состава.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Baynton P.L., Rawson H., Stanworth J.E. Proceedings IV International Congress on Glass, Paris, 1956, p.52-56.

2. Kierkegaard P., Eistrat K., Rosen-Rose I. A. Molybdenum and Tungsten Oxide Phosphate Glasses. "Acta Chem. Scand.", 1964, vol.18, No.10, p.2237-2247.

3. Вейнберг Т.И., Махлина Г.А. Изучение спектров поглощения ионов вольфрама в однофазных стеклах. - "Ж. прикл. химии", 1962, т.40, с.2690-2699.

4. Махлина Г.А. Изучение спектров поглощения ионов молибдена и вольфрама в фосфатных стеклах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Л., 1967. 22 с.

5. Бреховских С.М., Толькин В.А. Оптические и ЭПР-спектры и структура радиационных центров окраски в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{SiO}_2$. - "Изв.АН СССР. Неорган. материалы", 1971, т.7, с.154-159.

6. Петровых Н.В., Богомолова Л.Д. Изучение механизмов электропроводности ванадий-вольфрамовых фосфатных стекол. - "Электронная техника. Серия XIV. Материалы", 1967, вып.5, с.63-69.

7. Седмалис У.Я., Шульц И.А., Бука Ю.А. Стеклообразование и кристаллические фазы в системах $\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ и $\text{MO}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$. - В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Вып.1. Рига, 1975, с.73-77.

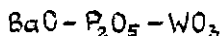
8. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. М.: 1970. 509 с.

9. Шульц И.А., Седмалис У.Я., Бука Ю.А. Структура и некоторые физико-химические свойства стекол системы $\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$. - В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Вып.2. Рига, 1975, с.36-41.

Статья поступила 3 мая 1976 г.

И.Я.Биелис, И.В.Мяллере
Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ



Исследование образцов системы $\text{BaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$, получаемых закалкой расплавов, показывает, что область стеклообразования в ней ограничена следующим предельным содержанием отдельных компонентов в мол. % - BaO 0-53; P_2O_5 5-100; WO_3 0-85; область кристаллизации триоксида вольфрама - BaO 0-43; P_2O_5 0-25; WO_3 57-100; область вольфраматов - BaO 20-65; P_2O_5 0-27; WO_3 8-80; область фосфатов - BaO 53-80; P_2O_5 5-47; WO_3 0-32. Установлено, что в образцах, содержащих P_2O_5 в меньшем количестве, чем ортофосфаты, триоксид вольфрама исполняет роль стеклообразователя.

В ранее опубликованных работах, освещающих результаты исследования систем $\text{RO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$ ($\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}$) [1,2], было показано, что область стеклообразования в этих системах увеличивается по мере увеличения ионного радиуса модификатора. Известно, что ионный радиус Ba^{2+} (1,29 Å) еще больше ионного радиуса Ca^{2+} (0,94 Å) [3, с.272], поэтому следует ожидать, что такая зависимость в системе с Ba проявится еще более четко. Исследуемая тройная система с Ba интересна и по некоторым другим причинам: усиление электроположительного характера катиона-модификатора в ряду $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Ba}$ [3, с.271-280] должно сказаться и на кристаллических фазах, наблюдаемых в исследуемых системах; вольфраматы бария и соответствующие эвтектики имеют самую низкую температуру плавления из всех вольфраматов щелочноземельных металлов [4]; стекла, содержащие Ba, отличаются слабой склонностью к кристаллизации, хорошими технологи-

ческими свойствами и имеют высокий коэффициент светопре-
ломления, поэтому находят широкое практическое применение.

Известны работы, посвященные изучению бинарных сис-
тем $Ba-WO_3$ [4,5] и $BaO-P_2O_5$ [6]. Результаты исследования
стеклообразования в тройной системе $RO-P_2O_5-WO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$)
опубликованы болгарскими учеными [7]. Однако в последней
работе полностью отсутствуют данные о кристаллических фа-
зах, наблюдаемых в районах, которые прилегают к границе
области стеклообразования. Кроме того, в исследованиях
подобных систем, проведенных нами ранее [1,2], были выяв-
лены расхождения с работой [7] по результатам, относящимся
к расположению границы области стеклообразования. В силу
изложенных выше соображений считаем целесообразным продол-
жать изучение системы $BaO-P_2O_5-WO_3$ по методике, разработан-
ной нами для систем с MgO и CaO .

Кристаллические фазы, появляющиеся при закалке рас-
плавленных образцов, составы которых расположены на трой-
ных диаграммах вблизи границы области стеклообразования,
дают некоторое представление о возможных структурных мо-
тивах, существующих в стеклах, близких им по составу. Од-
нако и те образцы стекла, составы которых на соответствую-
ющей диаграмме расположены внутри области стеклообразова-
ния, по своей структуре могут отличаться друг от друга.
Информацию об этих изменениях структуры получаем по откло-
нениям от законов аддитивности, обнаруживаемым по изгибам
на кривых свойство-состав. С целью выявления указанных
отклонений в настоящей работе определяли плотность и
склонность к кристаллизации ряда образцов стекла.

Методика работы

В качестве исходных материалов использовали карбо-
нат бария, 85%-ную ортофосфорную кислоту марки ч.д.а. и
триоксид вольфрама марки ос.ч.

При определении границы области стеклообразования смеси исходных материалов составляли с таким расчетом, чтобы масса готового образца была около 20 г. Составы меняли через 10 мол.%, а для уточнения расположения границы — по мере необходимости через 5,3 и 2 мол.%. Режим приготовления образцов следующий: подготовленные в борфоровых тиглях смеси выдерживали на воздухе 24 часа, затем в этих же тиглях их расплавляли в муфельной электрической печи при 1100°C (подъем температуры 4 часа, выдержка при максимальной температуре 1 час) и закаливали на воздухе отливкой на металлическую пластину.

Наличие (отсутствие) кристаллических фаз в полученных образцах контролировали визуально (увеличение 12 раз), особое внимание обращая на поверхность образца и на слой материала, оставшийся на дне и стенках тигля.

После тщательного измельчения образца кристаллические фазы идентифицировали качественным рентгенофазовым анализом на дифрактометре УРС-50 ИМ ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение), сопоставляя экспериментально определенные межплоскостные расстояния с данными из работ [8-10].

Стекла для определения плотности и склонности к кристаллизации синтезировали в корундовых тиглях порциями по 100 г в электрической печи с карборундовыми нагревателями. Исходные смеси выдерживали на воздухе в течение 24 часов, время подъема температуры до 1200°C составляло 4 часа, выдержка при этой температуре — 1 час, расплав выливали на предварительно подогретую металлическую пластину. После затвердевания образцы ставили в муфельную печь, подогретую до 420°C , отжигали в течение 1 часа и охлаждали без контроля температуры вместе с печью.

Образцы стекол, содержащих BaO меньше, чем метафосфат, синтезировали по другой методике. Избыток фосфорной кислоты, не прореагировавший с карбонатом бария, слабо реагирует с триоксидами вольфрама, поэтому смеси расслаиваются, а при нагревании сильно вспениваются. Во избежание потерь фосфорсодержащего компонента первичную тепло-

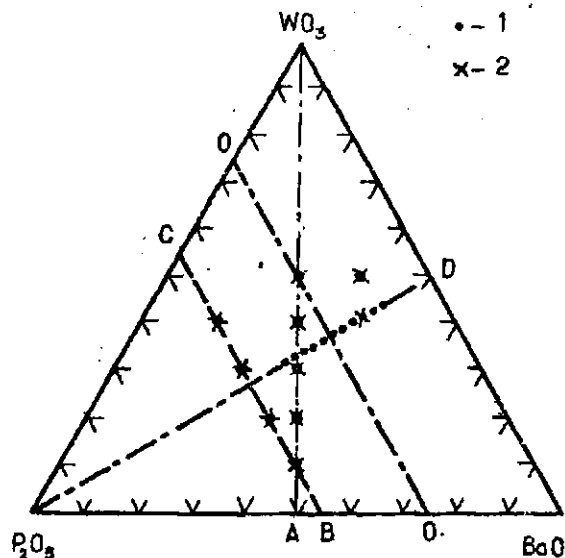
вую обработку смеси производили в течение продолжительного времени. Ступенчато повышая температуру ежедневно на $40-50^{\circ}\text{C}$, за 10-12 дней достигали 650°C . Такая теплообработка смеси, подобно тому, как в реакции фосфорной кислоты с окисью алюминия [11], обеспечивает обезвоживание, полимеризацию ортофосфорной кислоты и способствует ее реакции с трехокисью вольфрама. Прокаленный при 650°C продукт при дальнейшем повышении температуры не вспенивается, поэтому последующий синтез стекла осуществляли по вышеописанной методике.

Плотность полученных образцов стекла определяли методом гидростатического взвешивания как среднее из 10-12 проб весом 0,8-1,6 г, а склонность к кристаллизации - термической обработкой в течение 6 часов в градиентной печи при максимальной температуре 1000°C .

Результаты и их обсуждение

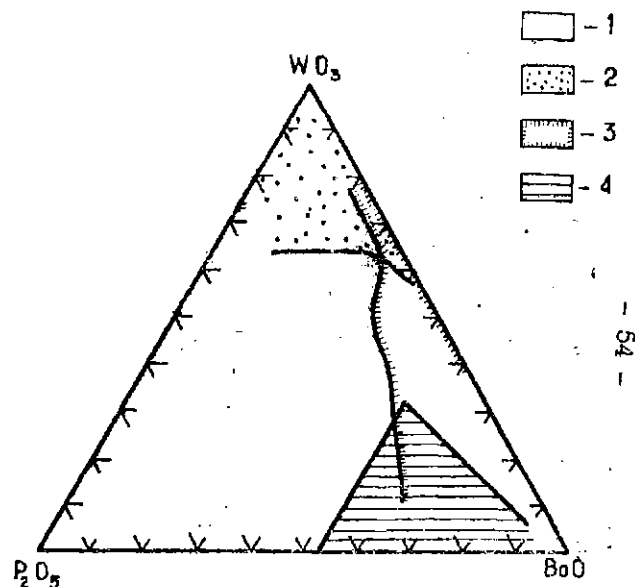
Расположение области стеклообразования и областей, в которых при заданном режиме синтеза-заковки наблюдается образование кристаллических фаз, показано на рис.1, составы специально синтезированных стекол иллюстрируются на рис.2, а результаты определения плотности образцов этих стекол приведены на рис.3 и 4.

Как видно из рис.1, область стеклообразования на тройной диаграмме располагается около вершины P_2O_5 и ее граница имеет два изгиба - первый из них располагается вблизи эвтектики $\text{WO}_3-\text{BaWO}_4$ (температура плавления 935°C , содержание BaO 25 мол.%), а второй, более пологий, чем первый, - вблизи эвтектики $\text{BaWO}_4-\text{Ba}_3\text{W}_2\text{O}_{11}$ (температура плавления 1320°C , содержание BaO 58,2 мол.%) [4]. Изгиб границы области стеклообразования, расположенный вблизи эвтектики WO_3-RWO_4 , наблюдается и в подобных системах с Ca и Mg [1,2]. Величину этого изгиба количественно можно охарактеризовать минимальным содержанием P_2O_5 , необходимым для получения стекла, которое составляет в мол.% - в системе с Mg - 23,



Р и с. 2. Расположение составов исследованных образцов стекла на тройной диаграмме $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$.

1 — определение плотности;
2 — определение склонности к кристаллизации.



Р и с. 1. Области стеклообразования и кристаллизации в закаленных образцах системы $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$.

1 — стекло; 2 — WO_3 ; 3 — вольфраматы; 4 — фосфаты.

с Са - 18, с Ва - 5. (Следует отметить, что в работе [7] изгиб границы области стеклообразования, расположенный вблизи эвтектики WO_3-RWO_4 , обозначен слабо, а изгиб в районе эвтектики $BaWO_4-Ba_2WO_6$ отсутствует вовсе, что призывано, по всей вероятности, более крупной сеткой расположения составов исследуемых образцов на тройной диаграмме.) Сопоставление областей стеклообразования в системах $RO-P_2O_5-WO_3$ при $R=Mg, Ca, Ba$ ([2, 1], рис. 1 настоящей работы) показывает, что при замене катиона-модификатора площадь, занимаемая упомянутыми областями, увеличивается в ряду $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Ba$. Это увеличение происходит за счет увеличения изгиба границы области стеклообразования, расположенного вблизи эвтектики WO_3-RWO_4 , т.е. в том месте, где образцы содержат P_2O_5 в меньшем количестве, чем соответствующие ортофосфаты. Стеклообразование в таком случае возможно лишь тогда, если трехокись вольфрама способна в структуре стекла исполнять роль стеклообразователя. По известной классификации [12] типичными модификаторами являются Са и Ва, а Mg занимает промежуточное положение между модификаторами и стеклообразователями. Стеклообразование в рассматриваемых трехкомпонентных системах, содержащих "промежуточную" окись WO_3 , выявляет усиление способности к стеклообразованию с увеличением ионного радиуса и усилением электроположительного характера катиона-модификатора. То обстоятельство, что окись бария, по своим свойствам во многом подобная окисям щелочных металлов, вызывает расширение области стеклообразования именно в районе трехкомпонентной системы, содержащем малое количество пятиокиси фосфора, можно рассматривать как доказательство способности трехокиси вольфрама выступать в роли стеклообразователя в присутствии достаточно "удобного" модификатора.

К области стеклообразования примыкают районы, в которых при заданном режиме синтеза-закалки образуются кристаллические фазы (см. рис. 1). Трехокись вольфрама, так же как и в системах с Mg и Са [1, 2], представлена метастабильными модификациями.

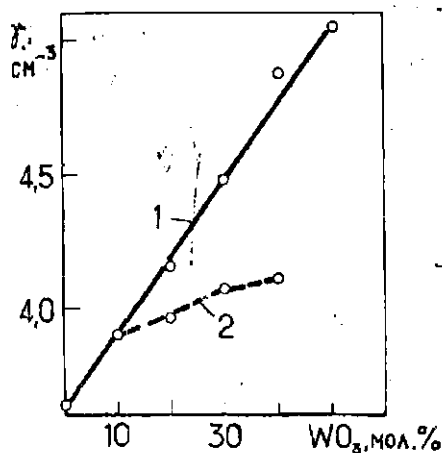
Вольфраматы бария кристаллизуются в виде $BaWO_4$, Ba_3WO_6 и метастабильного соединения с большим содержанием вольфрама, чем в $BaWO_4$. Фосфаты бария, как и в системах с магнием и кальцием, представлены мета-, пиро- и ортосоединениями.

Сопоставление результатов исследования стеклообразования и кристаллических фаз в системе $BaO-P_2O_5-WO_3$ с результатами исследования подобных систем, содержащих CaO [1] и MgO [2], подтверждает выявленную в ранее опубликованных работах закономерность: область стеклообразования в системах $RO-P_2O_5-WO_3$ увеличивается при увеличении ионного радиуса и усилении электроположительного характера модификатора. Увеличение области стеклообразования свидетельствует об усилении склонности к стеклообразованию, следовательно, полученные в настоящей работе результаты согласуются с теоретическими представлениями, высказанными в работе [12].

Результаты определения плотности образцов, составы которых расположены на прямой, на которой молярное соотношение $BaO/P_2O_5 = 1$ (рис.2, прямая А- WO_3 и рис.3), показывают линейный рост этого показателя с увеличением содержания WO_3 , за исключением образца с 30 мол.% P_2O_5 , 30 - BaO , 40 - WO_3 . Поскольку в литературе не имеется сведений о тернарных соединениях в системе $BaO-P_2O_5-WO_3$, это исключение пока объяснить трудно.

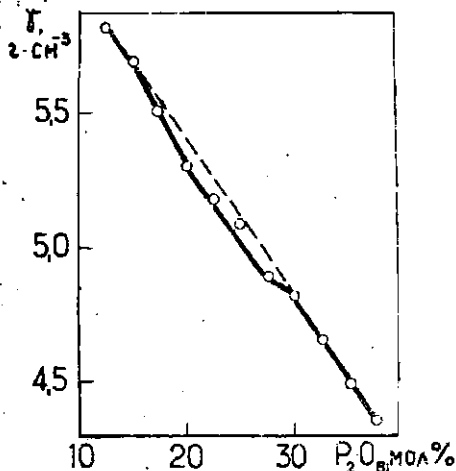
Плотность образцов, содержащих постоянное количество P_2O_5 , равное 45 мол.% (рис.2, прямая ВС и рис.3), должна была бы по расчету возрастать линейно с увеличением содержания WO_3 , однако зависимость отклоняется от прямой в сторону уменьшения удельного веса тем больше, чем меньше в составе стекла BaO . Наиболее убедительно это явление объясняется присутствием воды, включенной в структуру стекла, что согласуется и с данными из работы [10].

Наиболее интересными нам представляются результаты определения плотности образцов, составы которых расположе-



Р и с. 3. Плотность образцов стекла системы $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$.

1 — стекла с молярным соотношением $\text{BaO}/\text{P}_2\text{O}_5=1$;
2 — стекла, содержащие $\text{P}_2\text{O}_5 = \text{const} = 45$ мол. %.



Р и с. 4. Плотность образцов стекла с молярным соотношением $\text{BaO}/\text{WO}_3=1$.

ны на прямой, на которой молярное соотношение $\text{BaO}/\text{WO}_3=1$ (рис.2, прямая $\text{P}_2\text{O}_5-\text{D}$ и рис.4). Наблюдаемое здесь отклонение от линейной зависимости изменения плотности, убывающей с увеличением содержания P_2O_5 , соответствует тому участку, где составы образцов на тройной диаграмме расположены вблизи ортофосфатной линии, по которой содержание $\text{P}_2\text{O}_5 = 25$ мол. % (рис.2, прямая $\text{O}-\text{O}$). По ранее опубликованным результатам [1,2], свойства стекол, составы которых на тройной диаграмме находятся по одной стороне ортофосфатной линии, сильно отличаются от свойств стекол, составы которых находятся по другой стороне этой линии. В этом можно убедиться, рассматривая результаты исследования склонности к кристаллизации. Стекла, в составе которых содержится P_2O_5 больше, чем в ортофосфате бария (рис.2, прямые $\text{A}-\text{WO}_3$ и BC), после термической обработки в градиентной печи в течение 6 часов не обнаруживают признаков крис-

таллизации, за исключением образца, по своему составу соответствующего $Ba(PO_3)_2$. Этот образец в температурном интервале $555-825^{\circ}C$ обнаруживает поверхностную и объемную кристаллизацию, а в интервале $825-855^{\circ}C$ - гашение без признаков поверхностной кристаллизации. Это явление вызвано точным соответствием состава стекла определенному химическому соединению. Интенсивность кристаллизации по визуальной оценке закристаллизованной площади поверхности образца уменьшается примерно на $2/3$ при введении в состав стекла 10 мол.% WO_3 , а кристаллизация полностью устраняется введением 20 мол.% WO_3 . Образцы стекла, в составе которых содержание P_2O_5 меньше, чем в ортофосфате бария, интенсивно кристаллизуются при этих же условиях термической обработки. Так, например, образцы стекла, составы которых в мол.% следующие: P_2O_5 -18; BaO -42; WO_3 -40; и P_2O_5 -10; BaO -40; WO_3 -50; (соответствующие крестики на рис.2), обнаруживают сплошную поверхностную и объемную кристаллизацию в температурном интервале соответственно $810-940$ и $670-910^{\circ}C$.

Такое различие в склонности к кристаллизации между стеклами, содержащими P_2O_5 в количестве, большем и в количестве меньшем, чем в ортофосфате бария, хорошо можно объяснить, исходя из предположения, что в многофосфатных образцах создание каркаса стекла обеспечивается типичным стеклообразователем - P_2O_5 , а в малофосфатных в создании указанного каркаса участвует и промежуточный в этом отношении окисел WO_3 . Естественно, что нетипичный стеклообразователь не может создать устойчивую структуру стекла, поэтому наблюдается интенсивная кристаллизация.

Выводы

1. Область стеклообразования в системе $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ примыкает к перлине P_2O_5 и ограничивается следующими содержаниями отдельных компонентов в мол. %: BaO 0-53; P_2O_5 5-100; WO_3 0-35;

2. Области кристаллизации имеют следующие ограничивающие содержания отдельных компонентов в мол. %: область трехокси вольфрама - BaO 0-43; P_2O_5 0-25; WO_3 57-100; область вольфраматов - BaO 20-65; P_2O_5 0-27; WO_3 8-80; область фосфатов - BaO 53-90; P_2O_5 5-47; WO_3 0-32.

3. Линия, соединяющая точку $3\text{BaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ с точкой 3WO_3 , P_2O_5 на соответствующих сторонах тройной диаграммы, делит область стеклообразования на две неравные части, структура стекла в которых, судя по плотности и склонности к кристаллизации, должна быть различной.

4. Существование стекол, примыкающих по составу к эвтектике $\text{WO}_3-\text{BaWO}_4$ и содержащих P_2O_5 в меньшем количестве, чем ортофосфаты, свидетельствует о способности WO_3 выступать в роли стеклообразователя в присутствии типичного катиона-модификатора, каким является Ba^{2+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Биелис И.А., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$. - В сб.: Химическая технология и химия. Вып.2. Рига, 1974, с.56-63.

2. Биелис И.А., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$. - В сб.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Вып.1. Рига, 1975, с.66-73.

3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч.2. М., 1969. 494 с.

4. Chang L.L., Seroger M.G., Phillips B. Alkaline-Earth Tungstates. Equilibrium and Stability in the $\text{M}-\text{W}-\text{O}$ Systems. - "J.Amer.Ceram.Soc.", 1966, vol.49, No.7. p.385-390.

5. Токунов О.И., Кисляков И.П. Исследование систем MeO-WO_3 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). - "Изв.вышш.учебн.зав. Химия и хим.технология", 1972, т.15, № 11, с.1609-1612.

6. McCauley R.A., Hummel F.A. Phase Relationships in a Portion of the System $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$. - "Trans.Brit.Ceram. Soc.", 1968, vol.67, No.12, p.619-628.

7. Габровский Хр., Лесичков Вл., Дамянов Н. Определение области на стеклообразование при иякои волфрамфосфатни системи. - "Годишн.Вип.хим.-технол.ин-т", 1968 (изд. 1972), т.15, № 5, с.339-347.

8. Powder diffraction file, 1969, ASTM, F.

9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, М., 1961. 863 с.

10. Палатник Л.С., Обольянинова О.А., Набока М.Н., Гладких Н.Т. О новых модификациях окислов вольфрама. - "Изв.АН СССР. Неорган.материалы", 1973, т.9, № 5, с.801-80

11. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Бурая И.Т. Получение полифосфатов алюминия. - "Х.неорган,химии", 1973, т.18, вып.4, с.985-988.

12. Dietzel A. Strukturchemie des Glasses. - "Die Naturwissenschaften", 1941, Bd.29, No.36/37, S.537-547.

13. Naruse A., Abe Y., Inoue H. Infrared Absorption Spectra and Some Physical Properties of Divalent Metal Phosphate Glasses Containing Residual Water. - "Yogyo Kyokai Shi", 1968, vol.76, No.870, p.36-50. Abstr. from "Chemical Abstracts", vol.70, No.18, 80511 a.

Статья поступила 3 мая 1976 г.

Л.Г.Григорьева, Я.Г.Клива, Я.А.Клеперис, К.И.Лагедоно,
Ю.Я.Пуранс
Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ВОЛЬФРАМОФОСФАТНЫЕ СТЕКЛА

Измерением электронного парамагнитного резонанса, оптического поглощения, рентгенолюминесценции и термолюминесценции исследовано влияние облучения быстрыми электронами на физические свойства стекол системы $(100-\gamma)(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaO}) \cdot \gamma \text{WO}_3$, где $0 \leq \gamma \leq 60$ мол.%. Обнаружено, что под действием указанного облучения в стеклах создаются парамагнитные центры W^{5+} и $[\text{PO}_4]^{2-}$. Показано, что полосы оптического поглощения около 1,5 и 2,0 эВ связаны с d-d-переходами в ионах W^{5+} , а полоса при 1,2 эВ, вырастающая при увеличении концентрации WO_3 в стекле, связана, по-видимому, с поляронами. В спектрах рентгено- и термолюминесценции наблюдается полоса при 2,4 эВ. Термолюминесценция в этой полосе коррелирует с распадом радиационных парамагнитных центров $[\text{PO}_4]^{2-}$. Совокупность полученных экспериментальных результатов свидетельствует о неоднородности структуры исследованных стекол. Соотношение структурных мотивов, которое меняется в зависимости от состава стекол, определяет их парамагнитные, оптические и радиационные свойства.

В в е д е н и е

Многокомпонентные фосфатные стекла, содержащие окисел переходного металла, представляют собой интересные с научной и практической точки зрения объекты, изучению которых в последние годы уделяется большое внимание. Эти стекла отличаются исключительной сложностью строения. В связи с этим только небольшая часть экспериментальных результатов исследования многокомпонентных фосфатных сте-

кол поддается однозначному теоретическому истолкованию и физико-химические свойства этих стекол остаются в значительной степени непонятными.

Один из возможных путей, на котором следует ожидать наиболее существенные данные о многокомпонентных фосфатных стеклах, — исследование их комплексом экспериментальных методов. При таком подходе, с одной стороны, открывается возможность получения информации о различных свойствах стекол, с другой — сопоставление полученных результатов зачастую позволяет делать заключения относительно этих свойств с большей степенью вероятности, чем это допускает применение какого-то одного метода.

В настоящей работе сообщаются результаты воздействия ионизирующих излучений на вольфрамфосфатные стекла (WFO), полученные комплексным их изучением — измерением электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), оптического поглощения, рентгенолюминесценции (РЛ) и термлюминесценции (ТЛ).

Образцы и методика

Исследованы вольфрамфосфатные стекла системы $(100-x)(P_2O_5 \cdot BaO) \cdot xWO_3$, где $0 \leq x \leq 60$ мол.%, синтезированные в Проблемной лаборатории физики полупроводников Латвийского государственного университета им.Петра Стучки* (см.табл. I).

Образцы стекол облучали быстрыми электронами с энергией 3 МэВ при комнатной температуре. Доза облучения составляла около 10^{15} электронов на квадратный сантиметр.

Спектры оптического поглощения в интервале энергий от 0,4 до 3,5 эВ измеряли спектрофотометром АСТА М VII при 293 К.

* Авторы благодарны И.В.Миллере за предоставление образцов и интерес к работе.

Составы исследованных вольфрамфосфатных стекол

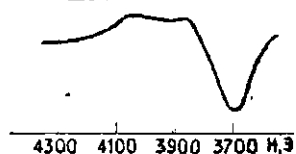
№ образца	Состав стекла, мол. %		
	ВaO	P ₂ O ₅	WО ₃
1	50	50	0
2	45	45	10
3	40	40	20
4	35	35	30
5	30	30	40
6	25	25	50
7	20	20	60

Спектры ЭПР регистрировались радиоспектрометром РЭ-1301 при 100 К. (Методика измерений ЭПР подробнее рассмотрена в работе [1] .) Численные значения концентрации парамагнитных центров (ПЦ) определяли путем интегрирования линий ЭПР этих центров и сопоставления результатов с результатами аналогичной процедуры для эталонного образца SiO_x ($\Delta H = 6,35 \pm 0,05$ Э, $N = 1,46 \cdot 10^{16}$ спинов).

Конструкция установки для измерения ТЛ позволяла одновременно регистрировать интенсивность ТЛ и ее спектральный состав. Скорость нагрева образцов составляла 0,15 град/с. Спектры РЛ измеряли при возбуждении образца рентгеновскими лучами из трубки БСВ2-У (напряжение 40 кВ, сила тока 10 мА). Для измерения спектров ТЛ и РЛ применялся монохроматор СРМ-4 с кварцевой призмой и фотоэлектронный умножитель ФЭУ-39А. Поправка на чувствительность фотоэлектронного умножителя и дисперсию монохроматора не проводилась.

Результаты и обсуждение

ЭПР. В необлученных образцах 2-7 (по табл. I) наблюдается сигнал ЭПР от W^{5+} (рис. I). Ионы W^{5+} находятся в октаэдрическом кислородном окружении, сжатом вдоль тетрагональной оси [1]. Форма линий ЭПР характерна для аксиально-симметричных W^{5+} с хаотической ориентацией их относительно внешнего магнитного поля. Значения констант спин-гамильтониана g_{\parallel} и g_{\perp} , а также индивидуальная ширина линий ЭПР в параллельном и перпендикулярном направлениях ΔH_{\parallel} и ΔH_{\perp} для исследованных стекол приведены в табл. 2. Для образцов 2-4 эти значения были вычислены с помощью номограмм из работы [3]. Для образцов 5-7 форма экспериментальной линии немного отличалась от расчетной, поэтому значения g_{\parallel} и g_{\perp} были



Р и с. I. Участок спектра ЭПР образца 4 до облучения. Частота 9188,9 МГц.

Т а б л и ц а 2

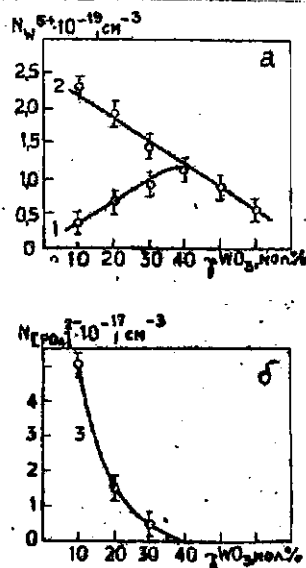
Параметры спектров ЭПР W^{5+} в исследованных вольфрамфосфатных стеклах

№ образца	g_{\perp}	g_{\parallel}	ΔH_{\perp} , Э	ΔH_{\parallel} , Э
1	-	-	-	-
2	$1,730 \pm 0,005$	$1,59 \pm 0,01$	88 ± 5	117 ± 10
3	$1,735 \pm 0,005$	$1,59 \pm 0,01$	88 ± 5	118 ± 10
4	$1,745 \pm 0,005$	$1,60 \pm 0,01$	90 ± 5	123 ± 10
5	$1,760 \pm 0,010$	$1,62 \pm 0,02$	-	-
6	$1,755 \pm 0,010$	$1,61 \pm 0,02$	-	-
7	$1,755 \pm 0,010$	$1,62 \pm 0,02$	-	-

определены приближенно. Значения концентрации ΠW^{5+} в исследованных стеклах представлены на рис.2,а (кривая 1).

Отжиг необлученных стекол на воздухе при 1000 К в течение 10 часов приводит к исчезновению синей окраски, обусловленной ионами W^{5+} [2,6], и к исчезновению сигнала ЭПР от ΠW^{5+} . Мы полагаем, что появление ΠW^{5+} обусловлено наличием вакансий кислорода в стекле. В процессе отжига происходит исчезновение вакансий кислорода в стекле, а следовательно - ΠW^{5+} .

В результате облучения стекол быстрыми электронами в образцах 2-4 образуются радиационные парамагнитные центры (РПЦ) W^{5+} . Общая концентрация Π и РПЦ W^{5+} после облучения представлена на рис.2,а (кривая 2). Форма и положение ли-



Р и с. 2. Концентрация N Π и РПЦ в исследованных стеклах.

1 - W^{5+} в необлученных стеклах; 2 - W^{5+} и 3 - $[PO_4]^{2-}$ в облученных быстрыми электронами стеклах.

нии ЭПР W^{5+} после облучения в пределах точности измерения не изменяется. Это указывает на то, что структура ПЦ и РПЦ W^{5+} идентична или весьма сходна. Можно предположить, что генерация РПЦ W^{5+} обусловлена образованием вакансий и междоузельных атомов (или ионов) кислорода. При отжиге облученных стекол при 600 К в течение нескольких минут интенсивность сигнала ЭПР от W^{5+} уменьшается до интенсивности сигнала в необлученных стеклах. Следовательно, при отжиге рекомбинация вакансий, обладающих высокой подвижностью [7], с междоузельными атомами приводит к восстановлению первоначальной (до облучения) концентрации вакансий. В результате общая концентрация РПЦ и ПЦ W^{5+} становится равной концентрации ПЦ W^{5+} до облучения.

Увеличение дозы облучения в 2-3 раза не приводит к дальнейшему заметному росту интенсивности сигнала ЭПР от W^{5+} . Поэтому можно считать, что значения концентрации РПЦ W^{5+} соответствуют условиям насыщения.

Рассмотрим зависимости концентрации ПЦ и РПЦ W^{5+} от состава стекол (см. рис. 2, а). В облученных стеклах общее количество ионов W^{5+} пропорционально содержанию компонентов Ва и P_2O_5 и, как было показано выше, соответствует насыщению. Мы эти факты объясняем следующей гипотезой. ПЦ и РПЦ W^{5+} создаются в полиэдрах вольфрама, внедренных в фосфатную сетку, причем практически все ионы вольфрама в ней в результате облучения становятся парамагнитными. Поскольку концентрации ионов W^{5+} во всех исследованных нами стеклах мала по сравнению с полной концентрацией ионов вольфрама, то следует признать, что "растворимость" вольфрама в фосфатной сетке мала и определяет максимальное возможное число ПЦ и РПЦ W^{5+} . Не вошедшие в фосфатную сетку кислородные полиэдры вольфрама образуют другие структуры (вольфрамовая сетка, вольфрамфосфатная сетка). Итак, предложенная нами гипотеза предполагает неоднородность структуры стекол.

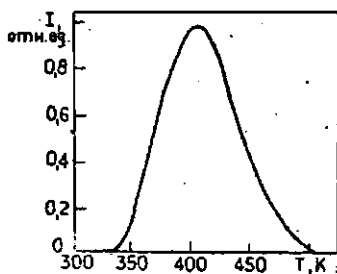
В необлученных стеклах с увеличением содержания WO_3 концентрация ПЦ W^{5+} сначала растет, а затем падает (максимум при 35 мол.% WO_3). Такую зависимость можно объяснить

следующим образом. При концентрации WO_3 до 35 мол. % по мере увеличения содержания этого окисла растет число кислородных вакансий в сетке стекла, что, по-видимому, связано с тенденцией вольфрама образовывать окислы с дефицитом кислорода [5, с.166]. В этой области концентрация ПЦ W^{5+} определяется концентрацией кислородных вакансий. При содержании WO_3 более 35 мол. % практически все ионы вольфрама в фосфатной сетке становятся парамагнитными и их популяция концентрации убывает с уменьшением содержания CaO и P_2O_5 в стеклах. Ясно, что при электронном облучении в этой области концентраций WO_3 РПЦ W^{5+} не могут создаваться.

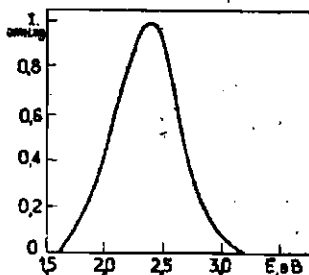
Под действием электронного облучения в исследованных стеклах помимо РПЦ W^{5+} создается дублет линий ЭПР со значением $g \approx 2,009$ и постоянной сверхтонкой структуры $A \approx 39$ Э, связанный с РПЦ $[PO_4]^{2-}$ [4]. Отжиг облученных стекол при 420 К в течение нескольких минут приводит к исчезновению дублета линий ЭПР от $[PO_4]^{2-}$.

Концентрация РПЦ $[PO_4]^{2-}$, как видно из рис.2,б (кривая 3), быстро падает с увеличением концентраций ПЦ W^{5+} , существовавших в стеклах до их облучения. Этот результат согласуется с известными для других фосфатных стекол данными об уменьшении концентрации РПЦ $[PO_4]^{2-}$ при введении ионов переходных металлов, способных захватывать дырки [4]. В нашем случае дырки могут захватываться ионами W^{5+} . По мере увеличения содержания WO_3 , с одной стороны, уменьшается содержание компонент, образующих фосфатную сетку, в которой могут создаваться РПЦ $[PO_4]^{2-}$, с другой стороны, растет концентрация ПЦ W^{5+} , способных захватывать дырки. Оба эти фактора, действуя в одном направлении, препятствуют образованию РПЦ $[PO_4]^{2-}$.

Термо- и рентгенолюминесценция. Нами обнаружено, что термическое разрушение созданных быстрыми электронами центров сопровождается ТЛ. Типичная кривая ТЛ исследованных образцов представлена на рис.3. С увеличением содержания WO_3 в стекле интенсивность ТЛ при 420 К падает. Ввиду слабой интенсивности ТЛ образцов 5-7 нам удалось измерить



Р и с. 3. Термолюминесценция образца 2, облученного быстрыми электронами.



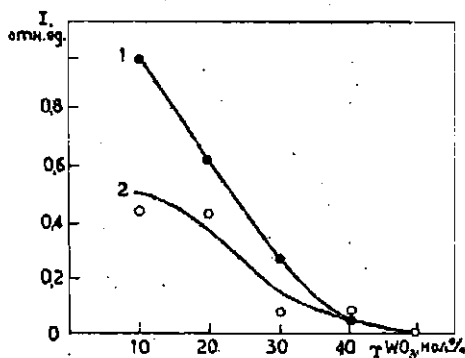
Р и с. 4. Рентгенолюминесценция образца 2, облученного быстрыми электронами.

спектры ТЛ только для образцов 2-4 с малым содержанием WO_3 . Спектральный состав ТЛ соответствует спектральному составу РЛ (как в необлученных, так и в облученных стеклах). Спектр РЛ представляет собой широкую полосу люминесценции с максимумом при 2,4 эВ (рис.4).

Интенсивность РЛ не облученных электронами стекол падает с увеличением содержания WO_3 в стеклах (рис.5, кривая I), а спектральный состав РЛ при этом не меняется.

Облучение быстрыми электронами стекол, содержащих менее 35 мол. % WO_3 , приводит к уменьшению интенсивности РЛ без изменения ее спектрального состава. Особенно ярко это уменьшение интенсивности проявляется при малом содержании WO_3 в стеклах (см.рис.5, кривая 2). Облучение стекол, содержащих более 35 мол. % WO_3 , в пределах точности измерений не влияет на интенсивность их рентгенолюминесценции.

Результаты измерений ТЛ свидетельствуют о том, что в облученных электронами стеклах в режиме линейного нагрева при 420 К происходит освобождение носителей заряда с центров захвата, сопровождаемое люминесценцией с максимумом при 2,4 эВ. При той же температуре, по данным ЭПР, происходит распад РЩ $[PO_4]^{2-}$. Это обстоятельство, а также кор-



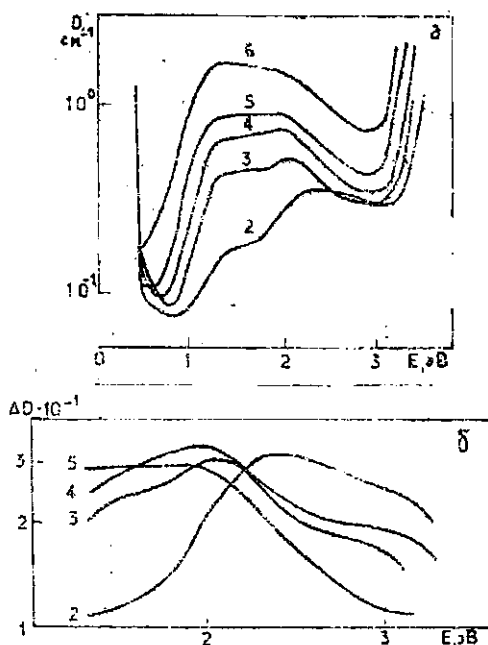
Р и с. 5. Зависимость интенсивности I рентгенолюминесценции при 2,4 эВ от содержания WO_3 в вольфрамфосфатных стеклах, необлученных (1) и облученных (2) быстрыми электронами.

реляция между уменьшением интенсивности ТЛ и уменьшением концентрации РПЦ $[PO_4]^{2-}$ при увеличении содержания WO_3 в стеклах позволяет сделать вывод о том, что РПЦ $[PO_4]^{2-}$ являются центрами захвата в исследованных стеклах.

Сравнение рис. 2, а и 5 позволяет установить корреляцию между интенсивностью РЛ и концентрацией ионов W^{6+} . Как в облученных, так и в необлученных стеклах интенсивность РЛ падает с ростом концентрации ионов W^{6+} . Из этого можно сделать вывод о том, что ионы W^{6+} являются тушителями люминесценции в исследованных стеклах.

Люминесценция с максимумом при 2,4 эВ, по-видимому, вызвана неконтролируемыми примесями. Основываясь на результатах измерений ЭПР, можно предположить, что такими примесями являются Cu , Fe , Mn , Mo [1].

Оптическое поглощение. Спектры поглощения необлученных стекол подробно рассмотрены в работе [2]. На рис. 6, а, б представлены спектры поглощения вольфрамфосфатных стекол, облученных быстрыми электронами. После облучения увеличивается интенсивность полос поглощения при 1,5 и 2,0 эВ, а



Р и с. 6. Спектры поглощения (а) и наведенного поглощения (б) вольфрамфосфатных стекол, облученных быстрыми электронами. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. I и 2.

также появляются полосы поглощения в районе энергий 2,2-3,2 эВ. Как в необлученных (см. [2]), так и в облученных электронами (рис. 6, а, б) стеклах интенсивность поглощения в полосах при 1,5 и 2,0 эВ меняется пропорционально, что позволяет приписывать эти полосы одному и тому же центру.

Сравним данные оптического поглощения и ЭПР. В стеклах с увеличением концентрации WO_3 до 35 мол. % наблюдается следующее: возрастает интенсивность полос при 1,5 и 2,0 эВ [2] и концентрация ионов W^{5+} (см. рис. 2, а, кривая I). После облучения быстрыми электронами этих же стекол, с

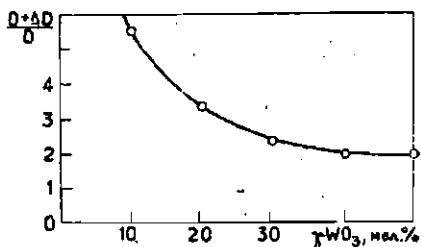


рис. 7. Отношение оптической плотности в полосе при 1,5 эВ после и до облучения образцов быстрыми электронами при разном содержании WO_3 в вольфрамфосфатных стеклах.

одной стороны, наблюдается возрастание интенсивности в полосах при 1,5 и 2,0 эВ (рис. 6, а), с другой стороны, возрастает концентрация ионов W^{5+} (см. рис. 2, а, кривая 2). На основании сказанного можно заключить, что полосы при 1,5 и 2,0 эВ обуславливают d-d-переходы ионов W^{5+} (по-видимому, переходы $d_{xy}-d_{xz}$ и d_{yz}).

В стеклах с увеличением концентрации WO_3 свыше 35 мол. % наблюдается дальнейший рост интенсивности поглощения в полосах при 1,5 и 2,0 эВ, что обусловлено возрастанием интенсивности поглощения в полосе при 1,2 эВ в зависимости от содержания WO_3 .

Сверхлинейная зависимость интенсивности поглощения в полосе при 1,2 эВ от содержания WO_3 (см. рис. 6, а, б и 7) связана, по-видимому, с поглощением WO_3 поляронного характера. Поскольку сила осциллятора для межатомного переноса гораздо больше, чем для d-d-переходов [6], то для создания полосы при 1,2 эВ потребуется существенно меньшее количество ионов W^{5+} , чем для создания полос при 1,5 и 2,0 эВ такой же интенсивности. Это и объясняет тот факт, что увеличение интенсивности полосы при 1,2 эВ не сопровождается увеличением интенсивности линии ЭПР W^{5+} .

Отметим, что наличие поглощения поляронного характе-

ра в исследованных вольфрамфосфатных стеклах опять-таки указывает на существование в них структурных мотивов (большим содержанием вольфрама (вольфрамовая сетка, вольфрамфосфатная сетка)).

Наводимое при электронном облучении дополнительное поглощение в спектральном районе 2,2-3,2 эВ связывается с поглощением РЩ $[PO_4]^{2-}$.

В ы в о д ы

1. Облучение быстрыми электронами вольфрамфосфатных стекол, содержащих менее 35 мол.% WO_3 , создает в них радиационные парамагнитные центры W^{5+} , а также $[PO_4]^{2-}$.

2. Образование парамагнитных и радиационных парамагнитных центров W^{5+} обусловлено, по-видимому, кислородными вакансиями в фосфатной сетке стекла.

3. Полосы оптического поглощения при 1,5 и 2,0 эВ приписаны $d-d$ -переходам в ионах W^{5+} , а отсутствие корреляции между интенсивностью поглощения в полосе при 1,2 эВ и концентрацией ионов W^{5+} свидетельствует о поляронном характере поглощения в этой полосе.

4. Термолюминесценция в исследованных стеклах обусловлена распадом радиационных парамагнитных центров $[PO_4]^{2-}$. Ионы W^{5+} выступают в роли тушителей этой люминесценции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клява Я.Г., Пуранс Ю.Я. ЭПР вольфрама в стеклах состава $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.231, с.69-85.

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

3. Malley M. EPR Lineshapes of Randomly Oriented Fixed Molecules. - "J.Mol.Spectr.", 1965, vol.17, p.210-223.

4. Bishay A. Radiation Induced Color Centers in Multicomponent Glasses. - "J.Non-Crist.Sol.", 1970, vol.3, p.54-114.

5. Коллонг Р. Нестехиометрия. М., 1974. 288 с.

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

7. Faughnan B.W. Photochromism in Transition-Metal-Doped SrTiO_3 . - "Phys.Rev.,B.", 1971, vol.4, p.3623-3636.

1976

Статья поступила 4 мая 1976 года.

А.А.Вейспалс, А.А.Патмалниекс, Г.М.Раманс
Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТРЕХОКИСИ ВОЛЬФРАМА

При выращивании монокристаллов трехокиси вольфрама методом химических транспортных реакций осуществлялось периодическое изменение направления температурного градиента в ампуле, что позволило получить кристаллы размером $2 \times 2,5 \times 5$ мм³. Проведен их рентгеноструктурный анализ.

Получение крупных монокристаллов трехокиси вольфрама является сравнительно сложной задачей. Это связано с тем, что из-за большого давления насыщенных паров WO_3 уже при 850° С происходит сублимация. Выращивание из жидкой фазы таких кристаллов возможно только при повышенных давлениях. В процессе затвердевания жидкой трехокиси вольфрама были получены отдельные монокристаллические блоки размером $0,2 \times 0,2 \times 0,05$ мм³ [1].

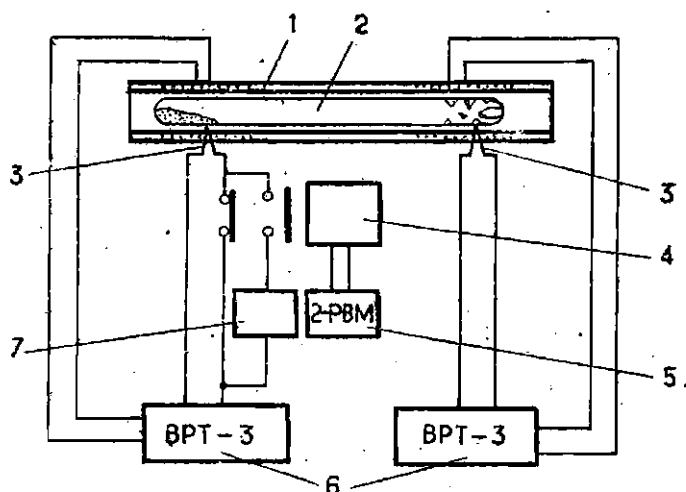
Наиболее распространенным методом получения монокристаллов WO_3 является метод сублимация с последующим отжигом в атмосфере кислорода [2,3]. Таким способом при температуре 1370° С были получены кристаллы размером $20 \times 25 \times 1,5$ мм³ [2].

Для выращивания кристаллов субтехнометрической трехокиси вольфрама более перспективными являются низкотемпературные методы, такие как выращивание из раствора в расплаве и химические транспортные реакции. Получены [4, монокристаллы из растворов WO_3 в криолите, метафосфате натрия и в молибдате лития. Температура кристаллизации менялась от 700 до 900° С в зависимости от конкретного

состава раствора. Максимальные размеры полученных таким образом кристаллов $4 \times 3 \times 3$ мм³ [5]. Основным недостатком этого метода является загрязнение растущего кристалла растворителем. Методом химических транспортных реакций в закрытой ампуле при температуре зоны кристаллизации 1050°C получены монокристаллы WO_3 размером до 2 мм при продолжительности процесса 15 часов [5].

Скорость роста можно увеличить с повышением пересыщения. Однако этому сопутствует увеличение количества центров кристаллизации с последующим ростом множества мелких кристалликов. Шольц [6] предложил процесс роста кристаллов в зоне кристаллизации периодически заменять процессом травления кристаллов, который наиболее эффективно действует на кристаллы меньших размеров, поэтому их дальнейшее развитие ограничено. В результате скорость роста монокристаллов HgI_2 можно увеличить от 10^{-5} до 10^{-3} см в секунду [6].

Предложенный Шольцем [6] способ мы использовали для получения монокристаллов WO_3 методом химических транспортных реакций в закрытой ампуле. В качестве транспортного агента применяли хлористый водород с исходным давлением в ампуле 0,5 атм. Диаметр кварцевой ампулы 20 мм, длина — 150 мм. Ампулу помещали в двухзонную печь. Температуру зоны источника и зоны кристаллизации регулировали высокоточным регулятором типа ВРТ-3 с точностью $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Температура зоны кристаллизации составляла 950°C . В зоне источника температура менялась периодически, т.е. в течение 60 минут поддерживали температуру 1000°C , а в течение 30 минут — 900°C , соответственно процессу роста и процессу травления. Принципиальная схема установки, примененной для выращивания монокристаллов WO_3 , дана на рис. Для поддержания температуры 1000°C в зоне источника задающую термопару типа ПП (3) подключали непосредственно к входу регулятора ВРТ-3 (6); таким образом происходила стабилизация заданной температуры подобно тому, как это осуществлялось в зоне кристаллизации. С переключением температуры на 900°C в цепь задающей термопары включается дополнительный источник э.д.с. (7).



Принципиальная схема установки.

1 - двухзонная печь; 2 - ампула; 3 - задающие термопары типа III; 4 - исполнительное реле; 5 - программное реле типа 2-PBM; 6 - высокочастотный регулятор температуры типа BPT-3; 7 - источник регулируемой э.д.с.

Таким образом, на вход регулятора BPT-3 поступает меньший задающий сигнал, соответствующий температуре 900°C . Переключение осуществляется при помощи реле (4), которое питается от программного реле (5) типа 2-PBM. Время установления заданных температур после переключения не превышает 4 минут. Общая продолжительность процесса роста и травления составляла 27 часов, в том числе процесс роста - 18 часов. При охлаждении ампула обычно разрушалась, что, по-видимому, связано с образованием силиката вольфрама на стенках ампулы.

В результате экспериментов были получены кристаллы триоксида вольфрама размером $2 \times 2,5 \times 5 \text{ мм}^3$, а также кристаллики меньших размеров. Выращенные монокристаллы были темно-зеленого цвета с хорошо выраженными гранями. Рентгеноструктурный анализ показал, что структура этих кристаллов моноклиническая с параметрами решетки:

$$\begin{aligned} a_0 &= 7,27 \text{ \AA} \\ b_0 &= 7,50 \text{ \AA} \\ c_0 &= 7,65 \text{ \AA} \end{aligned} \quad \beta = 91^\circ 5' \pm 5'$$

и следующими межплоскостными расстояниями:

hkl	d, \AA	hkl	d, \AA
002	3,62	202	2,65
020	3,75	220	2,61
200	3,63	004	1,92
112	3,10	040	1,88
022	2,68	400	1,62

ЛИТЕРАТУРА

1. Salje E., Viswanathan K. Physical Properties and Phase Transitions in WO_3 . - "Acta crystallogr.", 1979, vol. A31, p.356-359.
2. Sawada S., Danielson G.C. Domain Structure of WO_3 Single Crystals. - "Phys.Rev.", 1959, vol.113, p.1005-1008.
3. Berak J.M., Sienko M.J. Effect of Oxygen Deficiency Electrical Transport Properties of Tungsten Trioxide Crystals. - "J.Solid State Chem.", 1970, vol.2, p.109-133.
4. Вигдорович В.Н., Маричев Е.Б. Выращивание кристаллов WO_3 и MoO_3 из расплавов криолит-окисел. - "Докл. АН СССР", 1964, т.159, № 2, с.414-419.

5. Kleber W., Hahnert M., Müller R. WO₃ - seine Züchtung und kristallographische Untersuchung. - "Z.anorg. Chemie", 1966, Bd.346, H.3-4, S.113-224.

6. Scholz H., Kluckow R. Temperaturgradient Reversal Methods for Crystal Growth. - In: Crystal Growth, Proc. Intern. Conf. Boston 1966. Oxford, 1967, p.475-482.

Статья поступила 7 мая 1976 г.

В.В.Горбачев
 Московский государственный педагогический институт
 им.В.И.Ленина

АНИГИЛЯЦИЯ ПОЗИТРОНОВ В РАЗЛИЧНЫХ ФОРМАХ ДВУОКСИД КРЕМНИЯ

На примере кристаллических и аморфных форм двуокиси кремния рассмотрены возможности метода угловой корреляции аннигиляционного излучения. Найдено, что аморфизация кремнезема связана с появлением дополнительного валентного состояния кислорода. В кварце и кристобалите связь Si-O имеет sp^4 -гибридизацию на кислороде, а эффективный заряд кислорода близок к $-1,0e$.* В кварцевых стеклах присутствуют также связи с sp -гибридизацией и кислород с очень малым эффективным зарядом ($-0,3e$). Определены параметры областей свободного объема различных модификаций SiO_2 . Средний радиус таких областей равен $5,0-7,3 \text{ \AA}$, а электронная плотность в них с переходом кристалл - стекло уменьшается примерно вдвое.

В последнее время все большее применение для изучения электронной структуры твердых тел находят методы прикладной ядерной физики. Настоящей работой мы хотели бы привлечь внимание исследователей к уже пропущенному свои богатые возможности методу аннигиляции позитронов [1] и проиллюстрировать их на примере двуокиси кремния. Как известно, двуокись кремния изучена с помощью большого числа методов. С этой точки зрения ее можно считать "классическим" объектом. Вместе с тем данных об электронной структуре существующих форм SiO_2 крайне недостаточно для описания и прогнозирования их свойств при использовании в ряде областей науки и техники, например, лазерной и космической техники, атомной физике.

* В данной статье за единицу эффективного заряда принят заряд электрона, далее обозначаемый e .

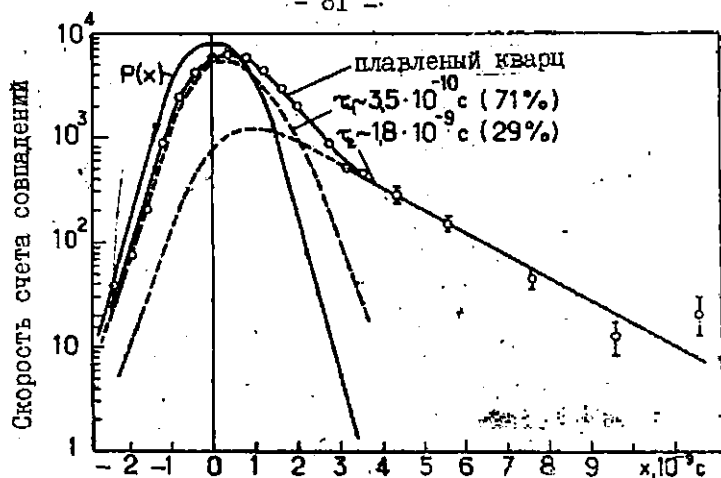
Методы наблюдения процесса аннигиляции позитронов в веществе

Вылетающие из источника (Na^{22} или Cu^{64}) с энергией 0,5 МэВ позитроны, попадая в вещество, участвуют в процессах ионизации и возбуждения атомов, упругого рассеяния на ядрах, аннигиляции на лету (менее 5%). При энергичных позитронах, сравнимых с потенциалом ионизации атомов и молекул, становится возможным процесс образования атомов позитрония (квазиатомных систем, состоящих из позитрона и электрона). В результате перечисленных процессов позитроны за время порядка 10^{-11} – 10^{-12} с замедляются до тепловой скорости.

Основными механизмами аннигиляции медленных позитронов в веществе являются аннигиляция в квазисвободных соударениях с окружающими электронами; аннигиляция через образование связанных состояний позитрона в многоэлектронных системах типа e^+A^- , e^+M , где A^- – анион, M – молекула; аннигиляция через образование атома позитрония (P_e). Измеряемые на опыте характеристики аннигиляции, соответствующие этим механизмам, позволяют получить информацию об исследуемом веществе.

Существуют следующие экспериментальные методы наблюдения аннигиляции позитронов: исследование угловой корреляции аннигиляционного излучения; измерение времени жизни позитронов и определение вероятности 3γ -аннигиляции.

Для определения времени жизни позитронов используется особенность распада Na^{22} : практически одновременно с позитроном излучается ядерный γ -квант с энергией E , равной 1,28 МэВ, который служит началом отсчета времени жизни позитрона. Регистрируя запаздывающие совпадения между ядерным γ -квантом и аннигиляционным квантом, можно получить распределение позитронов по времени жизни. Временные спектры аннигиляции (см., напр., рис. I) обычно содержат несколько компонент, соответствующих различным процессам аннигиляции. Во временных спектрах неорганических стекол, как правило, содержатся две компоненты: долгоживущая со



Р и с. 1. Спектр времени жизни позитронов τ в кварцевом стекле [2, с. 167]. x - время запаздывания.

средней длительностью $\tau_2 \sim 2 \cdot 10^{-9}$ с и короткоживущая длительностью $\tau_1 \sim 10^{-10}$ с. Первая компонента связана с процессом pick-off аннигиляции орто- P_3 (двухфотонной аннигиляции позитронов атомарного позитрония на электронах среды), вторая обусловлена остальными механизмами аннигиляции. Интенсивность долгоживущей компоненты определяется вероятностью образования позитрония в веществе.

Измерения временных спектров выполнены в лаборатории ядерной химии Института химической физики АН СССР, руководимой В.И. Гольданским. Разрешение установки по времени 0,8 нс. Источник Na^{22} имел активность порядка мКи.

Сущность метода угловой корреляции аннигиляционного излучения заключается в следующем. Если центр инерции аннигилирующей синглетной электронно-позитронной пары движется в лабораторной системе координат со скоростью v , то согласно закону сохранения импульса угол между направлениями движения фотонов отличается от 180° на величину порядка v/c , где c - скорость света. Если фиксировать в пространстве направление вылета одного кванта, то по углу

отклонения второго кванта относительно этого направления θ можно судить о скорости движения пар. Наблюдаемая на опыте зависимость числа актов двухквентовой аннигиляции от угла θ определяется следующим выражением [2, с.65]:

$$I(\theta) = \int_{p_z}^{\infty} \frac{N(p)}{p} dp, \quad (I)$$

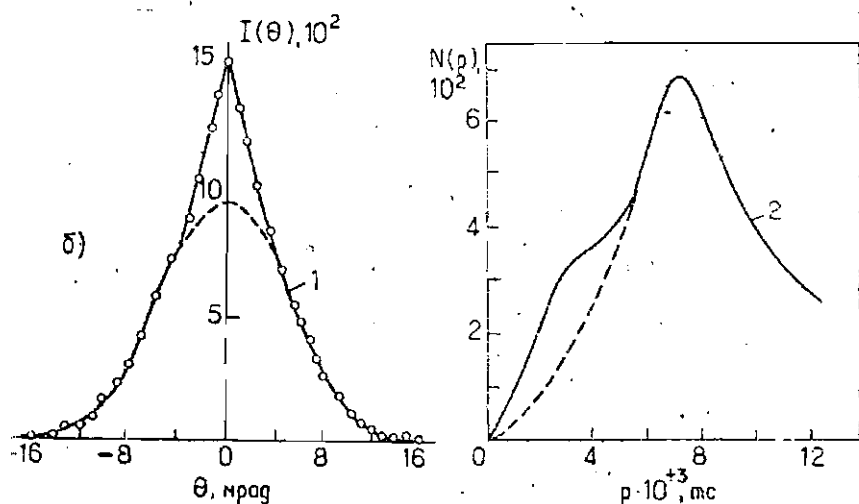
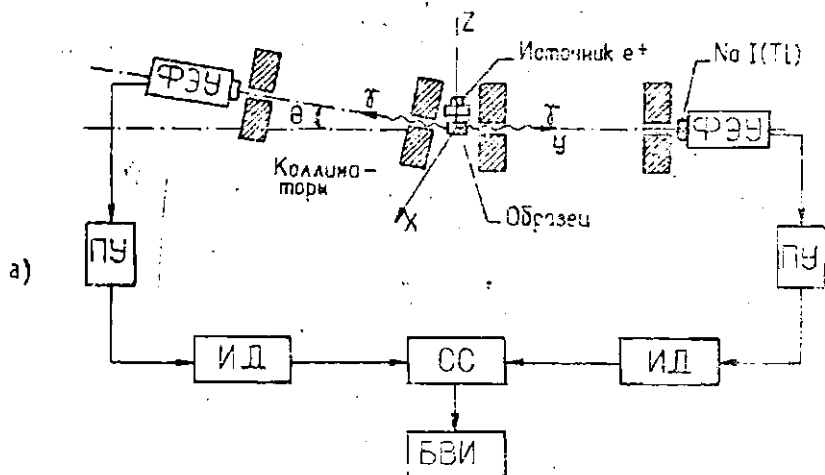
где $p_z = mc\theta - z$ - составляющая импульса центра масс аннигилирующей (e^+e^-)-пары, а $N(p)$ - импульсное распределение таких пар (m - масса покоя электрона).

Схема автоматической установки для наблюдения угловой корреляции аннигиляционного излучения, созданной на кафедре физики твердого тела Московского государственного педагогического института им.В.И.Ленина, приведена на рис.2,а. Установка имеет два оцинтилляционных детектора, один из которых неподвижен, а второй может перемещаться в вертикальной плоскости по дуге в пределах углов ± 20 мрад. Каждый из детекторов представляет собой активированный таллием кристалл йодистого натрия, соединенный с фотоэлектронным умножителем. Коллиматор выполнен в виде щели высотой 1 мм сквозь свинцовый блок длиной 150 мм и толщиной 50 мм. В качестве источника позитронов используется изотоп Na^{22} активностью 8 мКи. Образцы имеют форму дисков толщиной 2 мм и диаметром 20 мм, некоторые из них в виде крупки были засыпаны в латунные ванночки с тонкими стенками.

Основные механизмы аннигиляции позитронов

В соответствии с возможными механизмами аннигиляции корреляционные кривые и кривые импульсного распределения состоят обычно из двух компонент: широкой, связанной с аннигиляцией позитронов на валентных электронах среды, и узкой, обусловленной аннигиляцией атомов пара-позитрония.

На рис.2,б в качестве примера представлены коррели-



Р и с. 2. а - схема установки угловой корреляции аннигиляционного излучения.

ПУ - предусилитель; ИД - интегральный дискриминатор; СС - схема совпадений; БВИ - блок вывода информации.

б - корреляционная кривая синтетического кристобалита (1) и восстановленная по ней кривая импульсного распределения (2).

ционная кривая синтетического кристобалита и восстановленная по ней согласно формуле (I) кривая импульсного распределения. Узкая компонента в области малых углов θ (и соответственно в области малых значений импульса) выделена пунктиром.

Вклад в импульсное распределение центров масс аннигилирующих пар от n_l -валентных электронов аниона (в данном случае кислорода) определяется выражением [2]:

$$N_n(p) = \frac{4(2l+1)}{\pi \hbar^3} p^2 \left| \int \int j_l(kr) \varphi_n(r) \chi(r) r^2 dr \right|^2, \quad (2)$$

где $\varphi_n(r)$ и $\chi(r)$ — электронная и позитронная радиальные волновые функции, а $j_l(kr)$ — сферическая функция Бесселя (k — суммарный волновой вектор пары γ -квантов; в атомных единицах $k=p$). При рассмотрении аннигиляции в результате квазисвободных соударений с электронами среды волновая функция позитрона была задана в виде плоской волны $e^{i\mathbf{r}\mathbf{F}}$ с нулевым волновым вектором, т.е. $\chi(r)=1$, и учтена аннигиляция только на валентных электронах кислорода. В качестве волновых функций валентных электронов кислорода выбирались слэйтеровские функции. При этом оказалось, что наиболее вероятный импульс пары $p_n = 2,3\beta \cdot 10^{-3} \text{ мкс}$, где β — слэйтеровский параметр (для O^{2-} , O^- и O он равен соответственно 1,93; 2,10 и 2,28).

Для расчета аннигиляционных характеристик, соответствующих второму механизму аннигиляции, было предложено несколько моделей, основное различие между которыми заключается в выборе позитронной волновой функции. Согласно модели "оптического" позитрона, предложенной Гольданским и Прокопьевым [3,4], движение позитрона в поле ядра и электронов аниона можно рассматривать как движение в кулоновском поле $U(r) = -\frac{\eta}{r}$, где η — эффективный заряд аниона. В этом случае позитронная волновая функция имеет вид $\chi(r) = e^{-1,5\eta r}$. Выбирая в качестве волновых функций аниона слэйтеровские экспоненты, авторы [5] нашли связь полу-

ширины соответствующей корреляционной кривой с величиной η . Применительно к 2s-, 2p-электронам кислорода она такова:

$$\Gamma_b = 5,55\eta + 7,17 \text{ мрад.} \quad (3)$$

В работе [5] была найдена взаимосвязь величины валентного угла φ и степени ионности химических связей в веществе $J = \sin^2 \varphi$. Выбирая эффективный заряд кислорода в качестве характеристики степени ионности Si-O-связей (заряду, равному формальной валентности кислорода $-2e$, соответствует чисто ионная связь), можно получить следующую зависимость:

$$\sin(180^\circ - \varphi) \approx (0,15\rho_n - 0,65)^{1/2} \quad (4)$$

Для устойчивого существования атома позитрония в веществе необходим некоторый минимальный "свободный" объем. Грубая оценка размеров такого объема в работе [6] сделана на основе расчетов Зоммерфельда и Велькера для атома водорода, заключенного в непроницаемую полость. Найдено, что энергия основного состояния атома позитрония переходит в область положительных значений при радиусе полости $R_{\min} \leq 1,94 \text{ \AA}$. При наличии дефектов структуры, размеры которых $R > R_{\min}$, энергетически выгодными оказываются захваты атомов позитрония такими дефектами. В стеклообразных системах роль таких ловушек атомов P_2 могут играть области пониженной электронной плотности, представляющие собой определенную часть свободного объема.

В работе [6] рассмотрена простейшая модель ловушки: атом позитрония в сферически-симметричной прямоугольной потенциальной яме радиуса a и глубины V . Скорость pick-off аннигиляции орто- P_2 согласно этой модели равна:

$$\lambda_p = \frac{1}{\tau_2} = \frac{y^3}{y + x\sqrt{1 - y^2}} \cdot \frac{1}{\tau_2}, \quad (5)$$

где $\tau_2 = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$, а $x = ka$ и $y = \sin x$ — безразмерные постоянные решения уравнения Шредингера, связанные с радиусом

и глубина потенциальной ямы следующим образом:

$$a = \frac{\hbar}{2 \sqrt{m E_k}} \cdot x; \quad V = \frac{E_k}{y^2}, \quad (6)$$

где E_k — кинетическая энергия частицы в потенциальной яме. Среднее значение энергии E_k для атома P_s может быть определено по полуширине узкой компоненты корреляционной кривой Γ_k :

$$E_k = \frac{m c^2 \Gamma_k^2}{16}, \quad (7)$$

так как угол θ достигает величины p/mc при данном импульсе позитрония p .

Экспериментальные результаты

Величины эффективного заряда кислорода, найденные в соответствии с формулой (3) по экспериментальным значениям полуширин широких компонент корреляционных кривых (Γ_B)* различных форм SiO_2 даны в табл. I. Там же представлены значения полуширины корреляционных кривых (Γ_B), интенсивности узкой компоненты (I_N), длительности и интенсивности долгоживущей компоненты временных спектров (τ_2 и I_2).

Восстановленное по широкой компоненте корреляционной кривой кварца импульсное распределение аннигилирующих (e^+e^-)-пар приведено на рис. 3 (кривая I). Оно представляет собой синглетную кривую с максимумом при импульсе $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ мс}$. Расчеты, проведенные в рамках оптической модели на ЭВМ "Мир-I", показали, что это распределение можно отнести в основном к $2p$ -электронам кислорода, эффективный заряд которого близок к единице (кривая 2). При меньшем заряде ($-0,89e$) теоретическая кривая $N(p)$ достаточно хорошо соответствует экспериментальной кривой кристобалита. Вариации угла φ в диапазоне $180-120^\circ$, имеющей место в кремнеземе, отсчитает, согласно (4), область $4,5 \cdot 10^{-3} - 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ мс}$.

* Узкая компонента выделена по методу Тейлора [1, с. 43].

Т а б л и ц а I

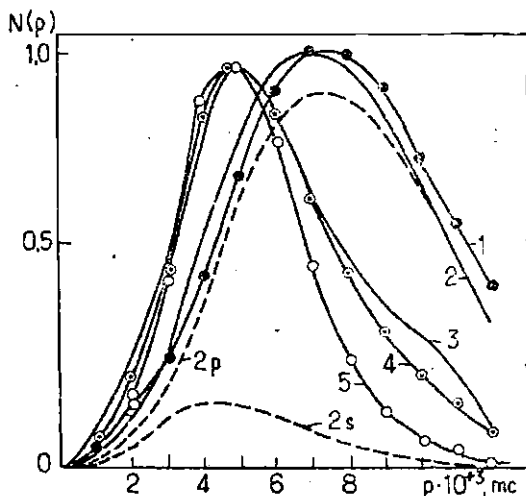
Анизотропные характеристики кристаллических
и аморфных форм кремнезема

Форма	$T \pm 0,2$, град	$\tau_2, 10^{-9}$ с	$I_1 \pm 1,5\%$	$I_2 \pm 5,0\%$	η, e
Бразильский кварц	13,2	-	-	-	1,09
Ильменский кварц	12,2	$1,0 \pm 0,3$	4,8	14,2	1,11
Синтетический кварц	12,8	-	-	-	1,01
Кристооблит	9,1	$0,8 \pm 0,3$	10,9	34,2	0,93
Тридимит	8,9	-	12,6	-	0,84
Читобразная SiO_2	7,0	$1,3 \pm 0,3$	13,0	39,4	0,40
Кварцевое стекло марки КВ	8,3	$2,0 \pm 0,1$	16,7	52,0	0,80
Кварцевое стекло марки КИ	7,8	$1,8 \pm 0,1$	17,8	67,1	0,73
Метастабильное состояние стекла КВ ¹⁾	8,2	$2,5 \pm 0,1$	17,0	53,3	0,91
Коэсит	13,9	$1,1 \pm 0,2$	2,0	5,7	1,21
Метамит ²⁾	10,8	-	2,8	-	0,99

Примечания.

1. Эта форма наблюдается в процессе кристаллизации кварцевого стекла при высоких температурах и давлениях.

2. Форма возникает при облучении кварца или кварцевого стекла потоком быстрых нейтронов дозой $2,2 \cdot 10^{21}$ нейтр./см².



Р и с. 3. 1 - экспериментальная кривая импульсного распределения синтетического монокристалла кварца; 2 - кривая, рассчитанная по модели оптического позитрона при $\eta = -1,0$ e (пунктиром показаны вклады $2s$ - и $2p$ -орбиталей кислорода); 3 - кривая импульсного распределения нитеобразной SiO_2 ; 4 - кривая, рассчитанная по модели свободного позитрона при $\beta = 2,2$; 5 - кривая, построенная согласно оптической модели при $\eta = -0,3$ e.

в которой может изменяться наиболее вероятный импульс при σ - связи (sp и sp^2 -гибридизация). Максимуму спектра $N(p)$ кварца соответствует угол $\varphi_n \approx 135^\circ$, несколько отличный от угла, найденного другими методами (143 – 147°).

Импульсные распределения, соответствующие широким компонентам корреляционных кривых кварцевых стекол, характеризуются дублетной структурой с наиболее вероятными импульсами $\sim 5,0 \cdot 10^{-3}$ мс и $8,5 \cdot 10^{-3}$ мс. Наиболее четкое разрешение этих максимумов имеет место для стекла марки КСТ. Аморфное гало рентгенограммы нитеобразной формы SiO_2 , образующейся на поверхности карбида кремния при 1200°C и в атмосфере водорода по виду и расположению подобно гало этого

стекла. Импульсное распределение такого образца отлично от распределения в стекле - оно также дуолетно, но первый, наиболее интенсивный максимум наблюдается при импульсе $5,0 \cdot 10^{-3}$ нс, второй, слабо выраженный, - при $10 \cdot 10^{-3}$ нс (кривая 3 на рис.3). Модель оптического позитрона (при $\eta = -0,3$ e вклады $2s$ - и $2p$ -электронов кислорода равны) для описания первого максимума оказалась мало пригодной - теоретическая и экспериментальная кривые импульсного распределения согласуются довольно плохо (кривая 5 на рис.3). Связано это с тем, что при $|\eta| < 0,54$ e радиус основной орбиты оптического позитрона становится больше чем среднее межатомное расстояние Si-O ($1,62 \text{ \AA}$). Возникают слабосвязанные и квазисвободные позитроны. Поэтому, видимо, наблюдается лучшее соответствие экспериментальной кривой с теоретической, рассчитанной по модели свободного позитрона при $\beta = 2,2$. Отсюда следует, что химическая связь в этой форме кремнезема главным образом ковалентная. Незначительный максимум в области больших импульсов объясняется, видимо, наличием π -связей. Действительно, присутствие в спектрах импульсного распределения SiO_2 максимумов в области импульсов, больших $9,0 \cdot 10^{-3}$ нс, может быть обусловлено, согласно (4), атомами кислорода, которые либо образуют π -связь, либо не принадлежат кремнекислородному каркасу. Последнее обстоятельство позволило в работе [7] проследить характер вхождения ионов переходных и редкоземельных элементов в матрицу кварцевого стекла. Так рост интенсивности компоненты спектра импульсного распределения с $p_n \approx 9,5 \cdot 10^{-3}$ нс, а также при увеличении содержания в кварцевом стекле окиси титана от 1,0 до 8,0 мол.% можно связать с тем, что при этом ионы титана не встраиваются в кремнекислородный каркас стекла, а образуют титансодержащие кристаллические группы, число которых увеличивается с возрастанием его концентрации. Этот вывод соответствует результатам рентгенографического исследования, согласно которым в указанных стеклах существуют кристобалитоподобные титансиликатные фазы.

Так как спектры $N(p)$ кварцевых стекол представляют собой суперпозицию спектров кварца и нитеобразной SiO_2 , то

можно предположить, что в стеклах позитрон находится в двух различных состояниях: в связанном (с ионом кислорода) и квазисвободном. Соответственно кислород имеет два состояния, которые можно характеризовать эффективными зарядами: $-1,0$ и $-0,3e$. Такие состояния, как показало исследование кинетики процесса кристаллизации кварцевого стекла при высоких температурах и давлениях [9], относятся к двум различным областям стекла: "квазикристаллической" (кварцеподобной) и аморфной.

Увеличение вероятности образования позитрония $P = 4I_n = \frac{3}{4}I_2$ при переходе кристалл - стекло (см.табл. I) можно объяснить следующим образом. Согласно [1, с.53] вероятность образования позитрония пропорциональна ширине энергетической области, в которой возможно образование атомов P_s :

$$P \sim \Delta_0 - (Q_{e^+} - Q_{p_s}), \quad (8)$$

где Δ_0 - ширина щели в газе, Q_{e^+}, Q_{p_s} - энергия сродства позитрона и позитрония к данной среде. Величина Q_{e^+} определяется энергией основного состояния позитрона в веществе E^+ . Для окислов в рамках модели оптического позитрона $E^+ = 10,2 \eta^2$, эВ. Отсюда следует, что уменьшение величины эффективного заряда кислорода при переходе кварц - кварцевое стекло (см.табл. I) должно приводить к увеличению вероятности образования позитрония.

Энергия сродства позитрония Q_{p_s} определяется соотношением между межатомным объемом и минимальным объемом, необходимым для локализации атомов позитрония. Более рыхлая упаковка кварцевого стекла, в сравнении с кварцем, обуславливает преобладание областей, объем которых превосходит минимальный. Это вторая причина, приводящая к увеличению вероятности образования P_s .

Результаты расчета параметров областей пониженной электронной плотности по формулам (5) и (6) в некоторых формах SiO_2 приведены в табл.2. Как следует из этой таблицы, линейные размеры микропор составляют $4-7 \text{ \AA}$. При аморфизации кварца глубина потенциальных ям, аппроксимирующих эти пустоты, существенно возрастает. В соответствии

Т а б л и ц а 2

Параметры микродефектов некоторых модификаций SiO_2

Модификация	мрад	$\tau_2, 10^{-9}$	$\sigma, \text{\AA}$	$\gamma, \text{\AA}$
Ильменский кварц	3,4	1,0	5,2	0,58
Синтетический кристобалит	3,0	0,8	6,1	0,40
Нитеобразная SiO_2	2,6	1,3	6,8	0,36
Кварцевое стекло марки КИ	3,8	1,8	4,4	0,80
Кварцевое стекло марки КВ	3,5	2,0	5,0	0,77
Метастабильное состояние стекла марки КВ	4,0	2,5	4,1	1,13

с наблюдаемым увеличением τ_2 (табл.2) это связано с тем, что электронная плотность в микропорах уменьшается более чем вдвое [9].

В заключение хотелось бы отметить, что с помощью метода аннигиляции позитронов можно исследовать также изменения, происходящие в электронной структуре двуокиси кремния в результате внешних воздействий. Так, в работах [8,10] были установлены основные закономерности изменения электронной структуры кварцевого стекла при его кристаллизации под действием высоких температур и давлений. Было найдено, что этот процесс имеет три стадии: упорядочение химических связей, предкристаллизация и непосредственная кристаллизация. В работах [11,12], наряду с рассмотренными в этой статье механизмами аннигиляции позитронов, изучена также аннигиляция позитронов на точечных дефектах кварца и кварцевых стекол (междоузельные ионы кислорода, дырочные примесные центры, E' -центры), возникающих при γ - и нейтронном облучении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольданский В.И. Физическая химия позитрона и позитрония. М., 1968. 173 с.
2. Аннигиляция позитронов в твердых телах. Под редакцией Г.С. Жданова. М., 1960. 121 с.
3. Гольданский В.И., Прокопьев Е.П. Об аннигиляции медленных позитронов в ионных средах. - "Физ. твердого тела" 1966, т.8, с.515-523.
4. Цыганов А.Д., Барисов А.З., Мокрушин А.Д., Прокопьев Е.П. Аннигиляция позитронов в окислах металлов. - "Физ. твердого тела", 1969, т.11, с.2079-2084.
5. Филдипс Д.С. Химическая связь и физика твердого тела. - В кн.: Физики о физике, физика твердого тела, новые идеи и методы. М., 1972, к 4, с.15-24.
6. Бартенев Г.М., Барисов А.З., Гольданский В.И., Мокрушин А.Д., Цыганов А.Д. Атом позитрония в дефектном твердом теле. - "Физ. твердого тела", 1970, т.12, с.3454-3456.
7. Горбачев В.В. Изучение электронной структуры кристаллических и аморфных форм кремнезема методом аннигиляции позитронов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. М., 1974. 21 с.
8. Бартенев Г.М., Цыганов А.Д., Плетнев В.Д., Горбачев В.В., Бучакин А.П. Изучение кинетики кристаллизации неорганических стекол методом аннигиляции позитронов. - "Докл. АН СССР", 1974, т.214, с.1094-1097.
9. Бартенев Г.М., Горбачев В.В., Цыганов А.Д., Аравин Л.Р. Атом позитрония в двуокиси кремния. - "Физ. твердого тела", 1974, т.16, с.1538-1540.
10. Бартенев Г.М., Чистосердов В.Г., Цыганов А.Д., Горбачев В.В. Структурные превращения кремнезема при высоких давлениях. - "Физ. твердого тела", 1974, т.15, с.3065-3068.
11. Бартенев Г.М., Цыганов А.Д., Горбачев В.В. Аннигиляция позитрона на радиационных центрах захвата в кварцевых стеклах. - "Изв. высш. учебн. заведений. Физика", 1974, № 4, с.105-109.
12. Бартенев Г.М., Горбачев В.В., Цыганов А.Д. Аннигиляция позитронов в кварце и кварцевых стеклах, облученных быстрыми нейтронами. - "Физ. твердого тела", 1974, т.16, с.1810-1812.

Статья поступила 6 октября 1975 года.

А.Р.Силинь, Л.Н.Скуя
 Латвийский государственный университет им.Петра Стучки
 А.А.Лапенас
 Институт физики Академии наук Латвийской ССР

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ СТЕКЛООБРАЗНОГО КРЕМНЕЗЕМА

С помощью изучения спектров фото- и рентгенолюминесценции и поглощения при 300 и 77 К определены изменения спектроскопических свойств в стеклообразном кремнеземе повышенной чистоты (III и IV тип), облученном потоками нейтронов от 10^{16} до 10^{18} н.см⁻². Установлено, что спектры фотолюминесценции стеклообразного кремнезема III типа имеют полосы излучения при 1,85; 2,3; 2,6 и 4,4 эВ с различающимися по полуширине спектра возбуждения, максимумы которых размещаются соответственно при 4,75; 4,65; 4,85 и 5,05 эВ. Интенсивность фотолюминесценции кремнезема IV типа, облученного нейтронами 10^{18} н.см⁻², в полосе при 1,85 эВ примерно в 20 раз больше, чем в других полосах. В спектрах рентгенолюминесценции стекол указанных типов при комнатной температуре имеются полосы при 1,85 и 2,6 эВ, а при азотной температуре основной становится полоса при 2,3 эВ. Предполагается, что центры люминесценции, обуславливающие полосы при 1,85 и 4,4 эВ, связаны соответственно с немостиковым кислородом и смещенным кислородом в сетке стеклообразного кремнезема.

В в е д е н и е

В 1958 году было найдено [1], что в стеклообразном кремнеземе I и III типов и в α -кварце после облучения образцов потоком быстрых нейтронов больше чем $5 \cdot 10^{17}$ н.см⁻² при фотовозбуждении при комнатной температуре при 4,9 и 3,5 эВ появляется спектр фотолюминесценции с зеленой,

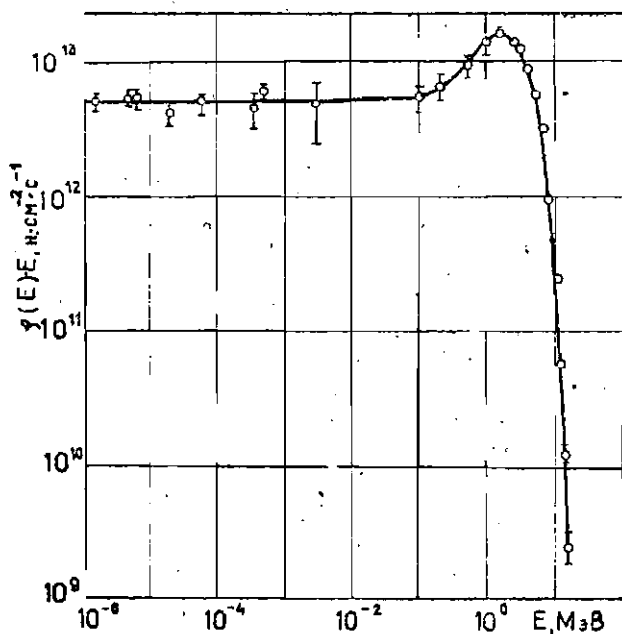
оранжевой и красной полосами, соотношение интенсивностей излучения в которых меняется в зависимости от энергии возбуждающих квантов (4,9 и 3,5 эВ). Это указывает на то, что каждая из полос фотolumинесценции обусловлена другими центрами люминесценции. Центры зеленой люминесценции термически стабильны до 400° С, оранжевой - до 450° С, а красной люминесценции - до 700° С.

По данным из работы [2], после облучения стеклообразного кремнезема III типа потоками быстрых нейтронов 10^{19} и 10^{19} н.см⁻² в спектре фотolumинесценции появляются полосы при 2,4 эВ ($h\nu_{\text{возб}} = 3,9$ эВ), 2,6 эВ ($h\nu_{\text{возб}} = 4,8$ эВ) и при 4,3 эВ ($h\nu_{\text{возб}} = 4,8$ эВ), а после облучения кремнезема I типа в указанном спектре наблюдается спад интенсивности в существующей до нейтронного облучения полосе фотolumинесценции при 3,1 эВ и появляются (при 2,6 эВ) или усиливаются (при 4,3 эВ) те же полосы фотolumинесценции, что в кремнеземе III типа. Центры, обуславливающие полосу фотolumинесценции при 2,4 эВ, авторы связывают со смещенным кислородом, а центры, дающие полосу при 4,3 эВ, - с вакансиями кислорода. Кроме полос фотolumинесценции, после облучения нейтронами в стеклообразном кремнеземе возникает сильная полоса поглощения при 5,75 эВ, которую дают E' -центры, и полоса поглощения около 3,05 эВ, природа которой остается невыясненной [3, с.62]. Полоса поглощения при 5,05 эВ в стеклообразном кремнеземе появляется также после имплантации ионов [4].

Пока отсутствуют данные о влиянии нейтронного облучения на фотolumинесценцию стеклообразного кремнезема IV типа. Не изучены также спектры рентгенолюминесценции и спектры возбуждения всех полос фотolumинесценции стекол III и IV типов, не проведено сопоставление спектров возбуждения и спектра наведенного поглощения после нейтронного облучения. Исследовательская работа была проведена с целью изучения именно этих вопросов.

Эксперимент

Исследуемые образцы стеклообразного кремнезема облучала в центральном канале атомного реактора типа АРТ-2000 в Академии наук Латвийской ССР. Температура образцов во время облучения составляла примерно 200°C . Энергетический спектр нейтронов (рис.1) имеет максимум в районе $0,026\text{ эВ}$ (тепловые нейтроны). Нейтроны с энергией выше 300 эВ составляют около 30% от общего числа нейтронов. Плотность потока тепловых нейтронов - $1,2 \cdot 10^{14}\text{ н.см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$; надтепловых нейтронов с энергией от $0,4$ до 300 эВ - $3,3 \cdot 10^{13}\text{ н.см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$, быстрых нейтронов с энергией выше 300 эВ - $6,5 \cdot 10^{13}\text{ н.см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$.



Р и с. 1. Энергетический спектр потока нейтронов в центральном канале атомного реактора типа ИРТ-2000 в Академии наук Латвийской ССР.

Спектры фото- и рентгенолюминесценции измерены при температурах 300 и 77 К на разработанной в Проблемной лаборатории физики полупроводников ИУ им.П.Стучки автоматизированной измерительной системе, работающей в контуре с УВМ "Днепр-1". Спектры люминесценции сняты в районе от 1,6 до 5,0 эВ через монохроматор ВМС-1 как в режиме счета фотонов, так и в токовом режиме фотоэлектронного умножителя. В режиме счета фотонов (в области максимальной чувствительности ФЭУ-79, минимальной разрешающей способности монохроматора 0,3 эВ и времени счета 15 с) самая низкая интенсивность люминесценции, возбужденной в образце и замеряемой с точностью 10%, составляет 10^5 квантов \cdot с $^{-1}$ \cdot см $^{-3}$. В токовом режиме при использовании цифрового вольтметра "Solatron" минимальная интенсивность, замеряемая в области максимальной чувствительности ФЭУ-71, примерно в 10 раз больше. Фотолюминесценция возбуждалась излучением лампы ДДС-30 через монохроматор ВМС-1 при энергиях от 2,5 до 6,5 эВ. Интенсивность возбуждающего света на выходе монохроматора при 4,3 эВ, где находится максимум излучения лампы ДДС-30, при открытых щелях, т.е. при минимальной разрешающей способности монохроматора 0,1 эВ, составляла $5 \cdot 10^{10}$ квантов \cdot с $^{-1}$.

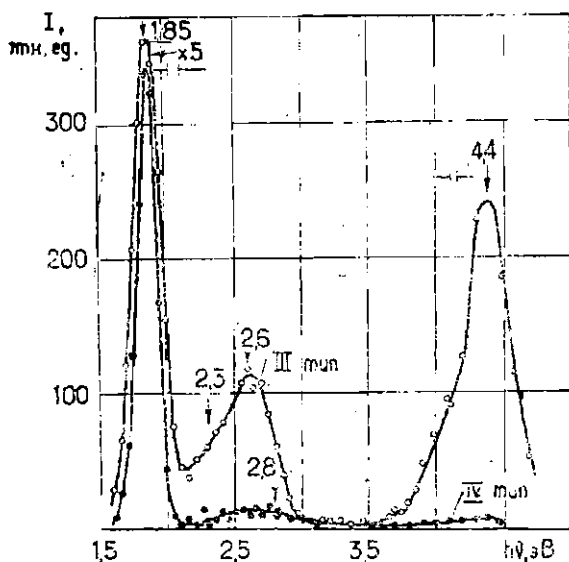
Рентгенолюминесценцию возбуждали трубкой с вольфрамовым анодом (режим: напряжение анода 40 кВ, ток анода 20 мА). Расстояние образца от анода 7 см; при этом на поверхность образца площадью 1 см 2 попадало 10^8 квантов в секунду со средней энергией 20 кэВ.

Спектры поглощения сняты спектрофотометром АСТА М VII при комнатной температуре.*

Результаты и их обсуждение

Спектры фотолюминесценции облученного нейтронами стеклообразного кремнезема III и IV типов (рис.2) показы-

* Приносим благодарность Ю.Лагздонсу за измерение спектров поглощения.

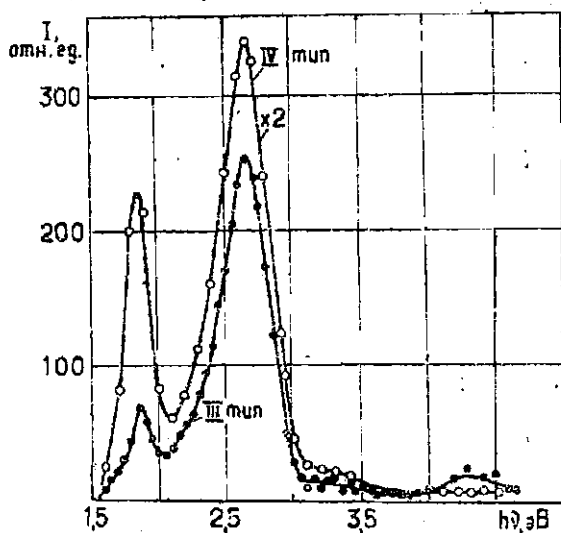


Р и с. 2. Спектры фотолюминесценции при 300 К стеклообразного кремнезема повышенной чистоты, облученного нейтронами (10^{18} н.см $^{-2}$).

Энергии максимумов полос излучения указаны цифрами у вертикальных стрелок.

вают, что для III типа полосы красной (1,85 эВ), оранжевой (2,3 эВ), синей (2,6 эВ) и ультрафиолетовой (4,4 эВ) люминесценции по интенсивности сравнимы, а для IV типа — интенсивность полосы красной люминесценции при 1,85 эВ примерно в 20 раз больше интенсивности полос синего и ультрафиолетового излучения при 2,6 и 4,4 эВ. Спектры фотолюминесценции существенно не изменяются при охлаждении образцов до температуры 77 К. Рост интенсивности фотолюминесценции в различных полосах по-разному зависит от увеличения дозы нейтронного облучения.

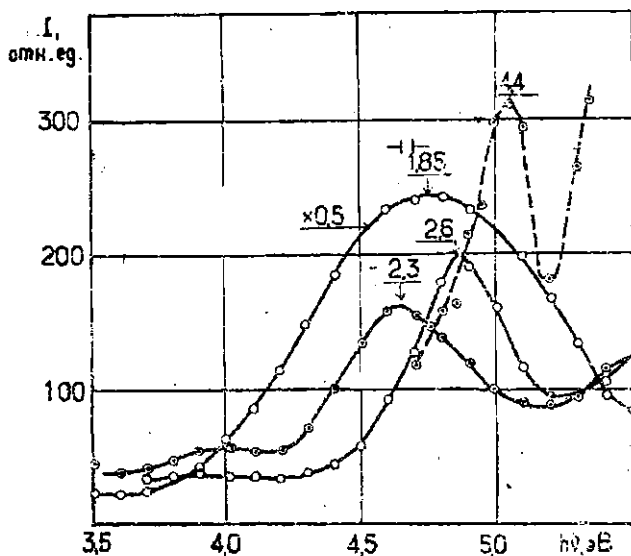
В спектрах рентгенолюминесценции облученного нейтронами стеклообразного кремнезема III и IV типов при 300 К доминируют полосы красной (1,85 эВ) и синей (2,6 эВ) люминесценции (рис.3). При температуре образцов 77 К в спек-



Р и с. 3. Спектры рентгенолюминесценции при 300 К стеклообразного кремнезема, облученного нейтронами (III тип - 10^{17} н.см $^{-2}$; IV тип - 10^{18} н.см $^{-2}$).

рах рентгенолюминесценция доминирующей становится оранжевая полоса (2,3 эВ).

Спектры возбуждения полос фотолюминесценции стеклообразного кремнезема III типа отличаются (рис.4). Красная люминесценция (1,85 эВ) имеет широкую полосу возбуждения с максимумом при 4,75 эВ, а оранжевая (2,3 эВ), синя (2,6 эВ) и ультрафиолетовая (4,4 эВ) - относительно узкие полосы возбуждения с максимумами при 4,65; 4,85 и 5,05 э соответственно. Это указывает на различную природу центров обуславливающих указанные полосы фотолюминесценции. Исследования изменения плотности [5] и спектров комбинационного рассеяния света [6] стеклообразного кремнезема показывают, что облучение нейтронами генерирует дефекты в сетке стекла - трехкоординированный кремний, немостиковый кислород и смещенный кислород.



Р и с. 4. Спектры возбуждения фотолуминесценции при 300 К стеклообразного кремнезема III типа, облученного потоком нейтронов 10^{18} н.см⁻².

Вертикальными стрелками указаны полосы излучения.

Влияние нейтронного облучения на стеклообразный кремнезем двоякое. С одной стороны, быстрые нейтроны с энергией выше 300 кэВ способны выбить атомы из узлов решетки [7], что приводит к образованию собственных дефектов. С другой стороны, все нейтроны могут захватываться ядрами и основного вещества и примеси, т.е. способны возбуждать ядерные реакции. Сечения радиационного захвата существенно увеличиваются с понижением энергии нейтронов, поэтому в ядерных реакциях в основном участвуют тепловые нейтроны. Сечение захвата также заметно меняется в зависимости от конкретного атома, и, следовательно, может случиться, что в ядерных реакциях основную роль играет примесь, даже если ее концентрация небольшая.

В совершенно чистом стеклообразном кремнеземе возможны следующие ядерные реакции с участием изотопов крем-

ния и кислорода: $^{28}\text{Si} (n, \gamma) ^{29}\text{Si}$ с сечением радиационного захвата σ_γ , равным $0,17 \pm 0,03$ б, $^{29}\text{Si} (n, \gamma) ^{30}\text{Si}$ с $\sigma_\gamma = 0,28 \pm 0,09$ б, $^{16}\text{O} (n, \gamma) ^{17}\text{O}$ с $\sigma_\gamma = 0,178 \pm 0,25$ мб и $^{17}\text{O} (n, \gamma) ^{18}\text{O}$ с $\sigma_\gamma = 0,235 \pm 0,010$ б, приводящие к образованию стабильных изотопов ^{29}Si , ^{30}Si , ^{17}O и ^{18}O , а также реакции $^{30}\text{Si} (n, \gamma) ^{31}\text{Si}$ с σ_γ , равным $0,107 \pm 0,002$ б и $^{18}\text{O} (n, \gamma) ^{19}\text{O}$ с $\sigma_\gamma = 0,16 \pm 0,01$ мб, в результате которых образуются радиоактивные изотопы ^{31}Si (период полураспада 2,62 часа) и ^{19}Si (период полураспада 27 с). Следовательно, наведенная радиоактивность 1 см^3 совершенно чистого стеклообразного кремнезема после облучения потоком нейтронов $10^{18} \text{ н.см}^{-2}$ составляет приблизительно 120 мКи и примерно за 10 часов уменьшается на целый порядок. В течение 90 часов после облучения образцы должны практически терять радиоактивность. Однако после облучения 1 см^3 стеклообразного кремнезема III типа потоком нейтронов $10^{18} \text{ н.см}^{-2}$ наведенная радиоактивность оказывается значительно выше и составляет примерно 10 Ки. Это, видимо, вызвано присутствием примеси.

Ядерные реакции в стеклообразном кремнеземе приводят к двум эффектам [7]:

1. После испускания γ -кванта или электрона ядра отдачи получают энергию около 0,5 МэВ и, смещаясь, создают примерно 10^3 собственных дефектов в сетке стекла. Этот эффект похож на действие быстрого нейтрона.
2. После испускания электрона примесные атомы превращаются в другие химические элементы с другими оптическими свойствами. Радиоактивность после облучения потоком нейтронов $10^{18} \text{ н.см}^{-2}$ показывает, что в кремнеземе общая концентрация примесных атомов, превращающихся в другие химические элементы, составляет порядка 10^{14} см^{-3} . Эта величина по крайней мере в 10^3 раз меньше, чем величина концентрации собственных дефектов, поскольку, лишь теряя свою энергию, каждый превращенный атом может создать примерно 10^3 собственных дефектов.

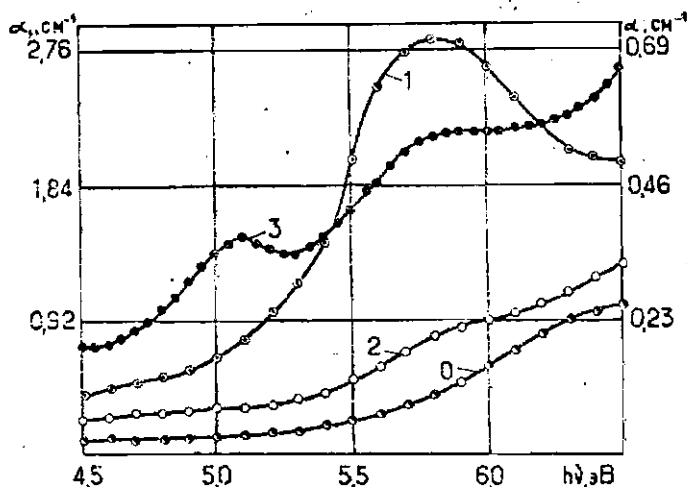
Собственные дефекты, возникающие в стеклообразном кремнеземе после нейтронного облучения, могут так же, как примеси, изменять его спектроскопические свойства. Зарегис-

трировать такие изменения удается в зависимости от чувствительности метода.

При описанной выше методике измерения фотолюминесценции в самом выгодном случае (центры излучения в области максимальной чувствительности ФЭУ-79 возбуждаются в максимуме излучения лампы ДДС-30 и имеют квантовый выход и силу осциллятора, равными единице) самая низкая замеряемая концентрация центров излучения может составлять $4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Такая концентрация намного ниже общей концентрации примесных атомов, превращающихся в другие химические элементы (10^{14} см^{-3}) после облучения стеклообразного кремнезема потоком нейтронов $10^{18} \text{ н.см}^{-2}$. Однако методом оптического поглощения можно обнаружить лишь центры, концентрация которых не менее $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Следовательно, примесные атомы, превращенные в другие химические элементы вследствие ядерных реакций, могут быть определены методом фотолюминесценции, но не могут быть выявлены по спектру наведенного поглощения.

Спектр поглощения стеклообразного кремнезема III типа в районе от 4,0 до 6,2 эВ после облучения нейтронами имеет широкие перекрывающиеся полосы с максимумом при 5,75 эВ (кривая 1 на рис.5), которые почти полностью исчезают после 10-минутного прогрева образца при 550°C (кривая 2 на рис.5). В результате прогрева также почти полностью исчезает наведенная фото- и рентгенолюминесценция.

В спектре поглощения облученного нейтронами стеклообразного кремнезема III типа после облучения его нефiltroванным светом ртутной лампы типа СВД-120 в течение 10 часов выделяется полоса поглощения при 5,06 эВ, которая была скрыта из-за сильного поглощения E' -центров при 5,75 эВ (кривые 3 и 1 на рис.5). Вывешивание ртутной лампы приводит также к росту интенсивности фотолюминесценции в полосе при 4,4 эВ и к спаду интенсивности в полосе при 2,3 эВ. Последующая рентгенизация восстанавливает поглощение при 5,75 эВ и прежнее соотношение интенсивностей фотолюминесценции в указанных полосах. Рост интенсивности



Р и с. 5. Спектр поглощения стеклообразного кремнезема III типа.

1 - после облучения нейтронами 10^{17} н.см $^{-2}$ (левая шкала); 2 - после облучения нейтронами и прогрева при 530° в течение 10 мин (правая шкала); 3 - после облучения и высвечивании нефилтрованным светом ртутной лампы типа СВД-1 в течение 10 часов (правая шкала); 0 - необлученный образец (правая шкала).

Фотолюминесценция в полосе при 4,4 эВ может быть связан с увеличением "паразитного" поглощения E' -центров. ("Высвеченное" поглощение E' -центров в области возбуждения люминесценции при 4,4 эВ имеет такую же величину, как и поглощение центров ультрафиолетовой люминесценции (4,4 эВ) при 5,05 эВ. Это может увеличить выход люминесценции примерно в 2 раза при неизменной интенсивности возбуждения, что и наблюдается в эксперименте). Малая интенсивность полосы при 4,4 эВ в спектре рентгенолюминесценции свидетельствует о том, что центры, обуславливающие эту люминесценцию, слабо участвуют в рекомбинационном процессе и поэтому они имеют малую вероятность изменения своего зарядового состояния. Повышенная концентрация таких центров люминесценции обнаружена также в необлученных стеклах I типа [8], в сетке

которого возможен смещенный кислород. Поглощение в области 5,05 эВ (максимум возбуждения ультрафиолетовой люминесценции при 4,4 эВ) также сильно увеличивается после облучения образца ионами O^{+} [4]. Мы проверили, что в стеклах I типа фотолюминесценция при 4,4 эВ сильно уменьшается после диффузии водорода. Из этого следует, что центры ультрафиолетовой люминесценции (4,4 эВ), возбуждавшиеся в полосе наведенного нейтронами поглощения при 5,05 эВ, в стеклообразном кремнеземе могут быть связаны со смещенным кислородом. Это подтверждает также наблюдаемый малый стокосный сдвиг и слабое участие центров ультрафиолетовой люминесценции в рекомбинационном процессе.

Красная фотолюминесценция (1,85 эВ) была обнаружена после электронного облучения при 77 К только в стеклообразном кремнеземе III типа [9]. Авторы объяснили этот факт присутствием гидроксила в стеклообразном кремнеземе этого типа. Эта же люминесценция при комнатной температуре нами обнаружена после нейтронного облучения образцов. В стеклообразном кремнеземе IV типа она является основной, хотя гидроксил там отсутствует (см. рис. 2). Следовательно, возможна связь указанной люминесценции с немостиковым кислородом как одним из основных дефектов, появляющимся после нейтронного облучения [5]. Ясно, что центры, излучающие красную люминесценцию только в стеклообразном кремнеземе III типа, создаются электронами небольшой энергии, как показано в работе [9], путем отрыва атомов водорода от немостикового кислорода. Такие центры термически стабильны только при низких температурах (77 К), когда неподвижны оторванные атомы водорода.

Природа центров оранжевой (2,3 эВ) и синей (2,6 эВ) люминесценции пока не выяснена. Они могут быть связаны с примесями в исходном материале, поскольку интенсивность полос при 2,3 и 2,6 эВ почти не возрастает при увеличении дозы нейтронного облучения на порядок; кроме того, эти центры слабо проявляются в стеклообразном кремнеземе IV типа.

В ы в о д ы

1. Облучение нейтронами стеклообразного кремнезема повышенной чистоты (III и IV тип) приводит к появлению полос фотолюминесценции при 1,85; 2,3; 2,6 и 4,4 эВ с различающимися по полуширине спектрами возбуждения, имеющими максимумы соответственно при 4,75; 4,65; 4,85 и 5,05 эВ.

2. В спектрах рентгенолюминесценции стеклообразного кремнезема III и IV типов при 300 К имеются полосы с максимумами при 1,85 и 2,6 эВ, а при 77 К основной становится полоса при 2,3 эВ.

3. Центры красной люминесценции (1,85 эВ) связываются с немостиковыми кислородом и центры ультрафиолетовой люминесценции (4,4 эВ) - с кислородом, смещенным в сетке стеклообразного кремнезема.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Primak W., Uphaus R.A. Neutron Induced Luminescence in Vitreous Silica and Quartz. - "J.Chem.Phys.", 1958, vol.29, No.4, p.972-973.

2. Усманова С.Х., Амосов А.В., Вахидов Ш.А., Санаев Б.Элип Л.М. Исследование влияния нейтронного облучения на спектральные характеристики стекол. - "Физика и химия стекла", 1975, т.1, № 1, с.19-22.

3. Бургановская Г.В., Варгин В.В., Кожо Н.А., Орлов Н.С. Действие излучений на неорганические стекла. М., 1968. 242 с.

4. Arnold G.W. Ion-Implantation Effects in Polycrystalline SiO_2 . - "IEEE Trans.on Nucl.Sci.", 1973, vol.NS20, No.6, p.220-223.

5. Primak W., Kempwirth R. The Radiation Compaction of Vitreous Silica. - "J.Appl.Phys.", 1968, vol.39, No.12, p.5651-5658.

6. Bates I.B., Handeleckis R.W., Shaffer A.B. Neutron Irradiation Effects and Structure of Noncrystalline SiO_2 . - "J.Chem.Phys.", 1974, vol.61, No.10, p.4163-4167.

7. Келли Б. Радиационное повреждение твердых тел.
М., 1970. 236 с.

8. Трухин А.Н., Силинь А.Р., Лаяда Л.М., Витол И.К.,
Закис Ю.Р., Зирап Б.Э. Исследования люминесценции кварца.-
"Изв.АН СССР. Сер. физ.", 1969, т.33, вып.5, с.911-914.

9. Sigel G.H. Ultraviolet Spectra of Silicate Glasses:
a Review of Some Experimental Evidences. - "J.Non-Cryst.
Solids", 1973/74, vol.I3, p.372-398.

Статья поступила 7 мая 1976 г.

А.В.Шендрик

Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

Д.М.Юдин

Государственный оптический институт им.С.И.Вавилова

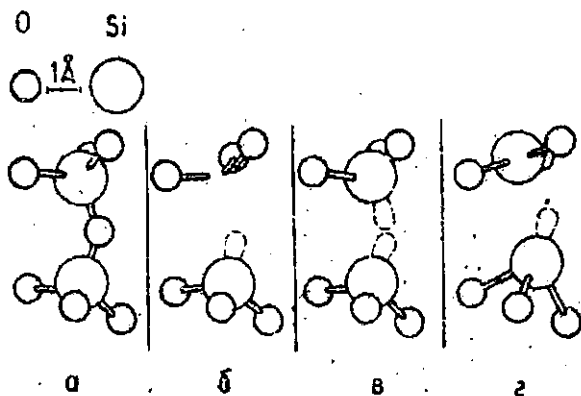
О НОВОЙ МОДЕЛИ ПАРАМАГНИТНОГО E' -ЦЕНТРА
В СИСТЕМЕ SiO_{2-x}

Основными парамагнитными центрами, индуцируемыми радиацией в стеклообразном и кристаллическом кремнеземе, являются E' -центры. Существенная черта принятой модели этого центра - предположение о локализации неспаренного электрона на sp^3 -гибридной орбитали атома кремния, направленной в место кислородной вакансии. Предположение основано на регистрации дублета линий сверхтонкой структуры с расщеплением около 400 Э. Мы наблюдали интенсивный дублет с расщеплением около 400 Э при обычных условиях регистрации на изотопно необогащенных образцах стеклообразного кремнезема, содержащего водород. Зависимость сигнала E' от условий изготовления образцов позволяет считать установленным, что дублет с расщеплением около 400 Э связан не с ядрами ^{29}Si , а с протонами. Предложена модель E' -центра, согласно которой неспаренный электрон локализуется не на sp^3 -гибридной орбитали атома кремния, а на молекулярной орбитали, связывающей три лигандных кислорода.

Процессы взаимодействия материалов с радиацией обычно фиксируются на нерегулярных узлах матриц. Хорошо известная склонность кремнезема к дефициту по кислороду на уровне долей процента является причиной возникновения в нем нерегулярных узлов, обусловленных кислородными вакансиями. Для того, чтобы подчеркнуть важность этого фактора в процессах образования радиационных центров, формулу кремнезема представляют в виде SiO_{2-x} , где x порядка $10^{-4,5}$ [1-3].

Основными парамагнитными центрами, которые в стеклообразном и кристаллическом кремнеземе индуцируют внешние воздействия, являются E' -центры. Символ центра выбран Вижсом

[4] с целью отразить его электронный характер, число штрихов около символа соответствует числу захваченных электронов. Модель E' -центра, согласующаяся с представлениями ее автора и наиболее широко используемая до сих пор [5-7], представлена на рис. 1, а. Существенной чертой данной модели является предположение о локализации неспаренного спина на sp^3 -гибридной орбитали атома кремния, направленной в место кислородной вакансии. Существующее предположение основано на регистрации дублета линий сверхтонкой структуры (СТС) с расщеплением около 400 Э, величина которого согласуется с теоретически рассчитываемым значением для sp^3 -гибридной орбитали, включающей 24% $3s$ -орбитали и 63% $3p$ -орбитали атома кремния и взаимодействующей с ядром ^{29}Si [8]. По поводу сложившихся представлений о модели E' -центра Рунфа [9] пишет: "В то время, как имеются некоторые различия в детальной интерпретации данных спинового резонанса, считается общепризнанным, что наблюдаемый парамагнитный резонанс создается неспаренной sp^3 -гибридной орбиталью". Библиография, подтверждающая эту точку зрения, действительно обширна и включает



Р и с. 1. Структурные модели регулярных и нерегулярных узлов в сетке SiO_{2-x} .

а - фрагмент сетки кварца из двух регулярных кремнекислородных тетраэдров; б - модель E' -центра по Вайсу [11]; в - модель E' -центра, представляемая в виде нерелаксированной кислородной вакансии; г - модель E' -центра, представляемая в виде релаксированной кислородной вакансии.

не только отдельные статьи, но и обзоры [10-14]. Пространственное представление о модели E' -центра согласно работе [7] и ее дальнейшее развитие изображено на рис. 1, а, б, в, г.

Раньше считалось, что процесс образования E' -центра не связан с изменением sp^3 -гибридного состояния орбиталей атома кремния, а теперь [7] допускается возможность перестройки соседнего с E' -центром атома кремния и переход его в плоскость трех кислородных лигандов. Предполагается наличие в кислородном кластере $Si_2O_{6/2}$ двух sp^3 -гибридных орбиталей Si, которые направлены в место кислородной вакансии. Кластер аналогичен по своему строению рассмотренному ранее [15] квазикомплексу, но отличается от него по заселенности электронами, так как стикующиеся орбитали Si в кластере считаются пустыми.

Заселение электроном sp^3 -гибридной орбитали одного из атомов Si в кластере вызывает асимметричную релаксацию: изменяет свое положение только атом кремния с пустой sp^3 -гибридной орбиталью, а атом кремния с заселенной sp^3 -гибридной орбиталью не смещается. Таков, по мнению Фейгла, Фаулера Яила [7], механизм образования E' -центра.

Несмотря на общепринятость модели E' -центра критический анализ положенных в ее основу экспериментальных данных и соображений позволяет выявить их несостоятельность. Действительно, установлена возможность в стеклообразном и кристаллическом кремнеземе в разных случаях наблюдать дублеты СТС ядер 1H с разной величиной расщепления: 518, 120 и 73,8 [16]; 114 и 125 Э [17] и другие. В связи с этим возникают сомнения по поводу обоснованности связи дублета, которому приписывается расщепление около 400 Э, с линиями СТС ^{29}Si .

Цель данной статьи - представить экспериментальный материал, позволяющий по-иному взглянуть на ранее опубликованные результаты, и предложить новую модель E' -центра с рассмотрением сопоставляемой ему корреляционной диаграммы Уолша [18].

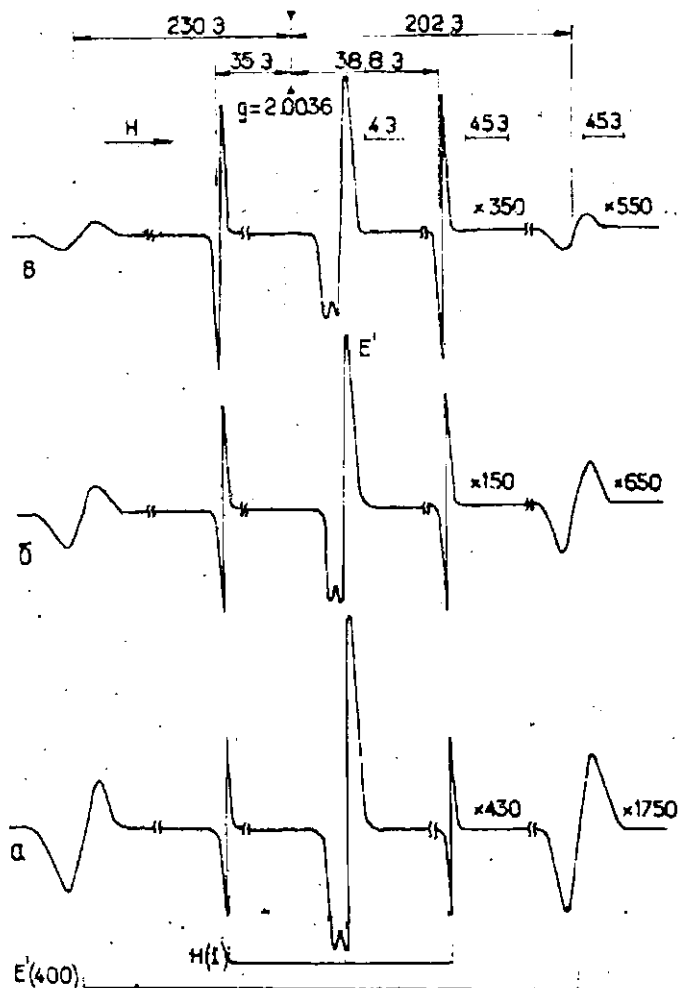
Техника эксперимента описана в работе [19], поэтому в тексте статьи мы ограничимся только указанием условий облучения и измерения, которые существенно влияют на вид регистрируемых спектров.

Результаты эксперимента

Рассмотрим дублет линий, которому приписывается расщепление около 400 Э - это $E^1(400)$ -центр. Его наблюдали обычно на образцах синтетического кварца, выращенных в гидротермальных условиях и содержащих водород в концентрациях от 10^{18} до 10^{19} см $^{-3}$ [11]. В стеклах его удалось зарегистрировать авторам работы [20] на образцах, обогащенных ^{29}Si . На небогатых образцах кварцевых стекол этот сигнал ранее был зарегистрирован с помощью накопления сигнала [5].

Мы интенсивный спектр $E^1(400)$ -центра наблюдали при обычных условиях регистрации на изотопно необогащенных образцах кварцевых стекол. Были исследованы как различные типы промышленных стекол, так и специальные синтезированные. В зависимости от технологии изготовления все кварцевые стекла можно разделить на две группы: содержащие в той или иной форме водород и не содержащие его. Образцы первой группы получали путем расплавления в пламени кислородно-водородной горелки крупки искусственных и природных кристаллов кварца (соответственно стекла марок КВ и КВ *), а также методом высокотемпературного гидролиза паров SiCl_4 (стекло марки КСГ). Кварцевые стекла второй группы получали расплавлением природного (марки КМ) и синтетического (марки КСШ) кремнезема в электрических печах и в факеле низкотемпературной азотной плазмы (марка КСП).

Дублет линий $E^1(400)$ -центра регистрируется в спектрах ЭПР образцов кварцевых стекол второй группы после их обработки водородом в автоклавах. Для наведения этого сигнала образцы кварцевых стекол обрабатывали в автоклавах (при температуре 400 $^\circ$ С и давлении 50 атм) водородом, но не водой. Появление в спектрах ЭПР сигнала $E^1(400)$ -центра критично зависит от режима обработки. При повышении температуры, когда по ИК-спектрам наблюдается образование гидроксильных групп, сигнал $E^1(400)$ зарегистрировать не удается. В тех случаях, когда он регистрируется, образование гидроксильных групп не наблюдается.

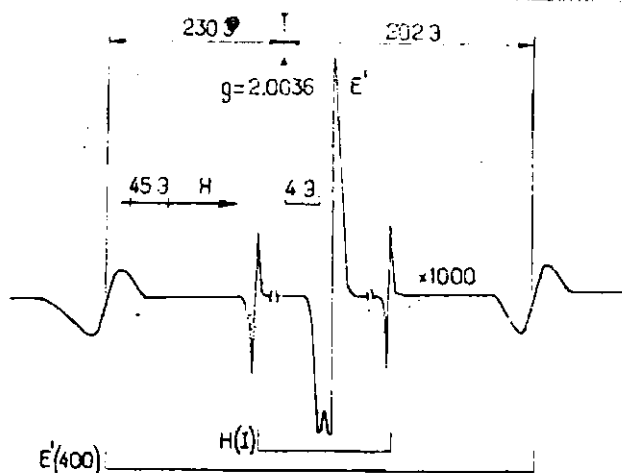


Р и с. 2. Спектры ЭПР промышленных кварцевых стекол обработанных водородом. Образцы облучены дозой 10^8 р при 300 К:

а - вакуум-компрессионное стекло марки КИ; б - вакуум-компрессионное стекло марки КСШ; в - стекло, наплавленное в низкотемпературной плазме азота.

На рис.2 приведены данные регистрации сигнала $E'(400)$ на образцах кварцевых стекол второй группы. Все стекла были обработаны водородом в автоклавах по указанному выше режиму. Обработка водородом стекол первой группы не приводит к качественным измерениям спектров ЭПР. По приведенным спектрам можно сравнить интенсивности названных сигналов и приблизительно оценить количество регистрируемых центров. Из сопоставления следует, что интенсивность сигнала $E'(400)$ больше, чем следовало бы ожидать от естественного содержания в смеси изотопа ^{29}Si , которое составляет 4,7%.

Были исследованы также спектры ЭПР образцов кварцевых стекол, наплавленных по вакуум-водородной технологии (образцы стекла марки КВВ). В процесс наплава стекло марки КВВ в печи поддерживали небольшое избыточное давление водорода (от 5 до 200 мм рт.ст.). Установлено, что в спектрах ЭПР стекло марки КВВ регистрируется дублет линий $E'(400)$ -центра (рис.3). Характерной особенностью этих стекол



Р и с. 3. Спектр ЭПР вакуум-водородного кварцевого стекла, облученного дозой 10^6 р при 300 К.

Т а б л и ц а I

Влияние термической обработки и обработки в автоклаве водородом и парами воды на интенсивность сигналов ЭПР радиационных парамагнитных центров, регистрируемых в кварцевых стеклах марок КВ, КСВ, КСР

Вид обработки	Сигналы ЭПР					
	E'	^{27}Al	H (I)	H (II)	E' (400)	E' (12.6)
Наличие до обработки	есть	есть	нет	нет	нет	нет
Выдержка при 1100°C	не меняется	не меняется	не появляется	не появляется	не появляется	не появляется
Обработка в водородной среде	увеличивается	уменьшается	появляется	не появляется	появляется	появляется
Обработка в парах воды	уменьшается	уменьшается	появляется	появляется	не появляется	не появляется
Выдержка при 1100°C после обработки в водородной среде	уменьшается	увеличивается	уменьшается	не появляется	удаляется	удаляется
Выдержка при 1100°C после обработки в парах воды	увеличивается	увеличивается	уменьшается	уменьшается	не появляется	не появляется

Т а б л и ц а 2

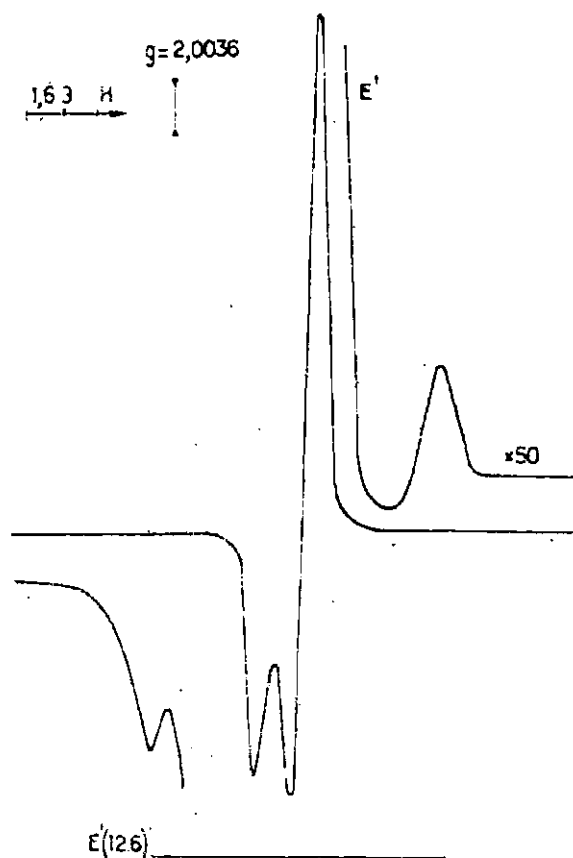
Влияние термообработки на интенсивность сигналов ЭПР радиационных парамагнитных центров, регистрируемых в кварцевых стеклах марки КВВ

Вид обработки	Сигналы ЭПР					
	E'	^{27}Al	$\text{H}(1)$	$\text{H}(2)$	$E'(400)$	$E'(126)$
Наличие до обработки	есть	нет	есть	есть	есть	есть
Выдержка при 1100°C	уменьшается	появляется	уменьшается	уменьшается	удаляется	удаляется

является также наличие в них метастабильных гидроксильных групп [20]. Термообработка образцов стекол марки КВВ выдержкой их при 1100°C в течение 12 часов приводит к исчезновению $\text{H}(1)$ -полосы 2,7 мк, первоначально присутствовавшей. Данные о влиянии термообработки и обработки в автоклавах на индуцируемые радиационные парамагнитные центры систематизированы в табл. 1 и 2.

Далее остановимся на дублете с расщеплением 12,6 Э. Дублет линий $E'(400)$ -центра сопровождается дублетом линий малой интенсивности с малым расщеплением, т.е. 12,6 Э (рис. 4). Оба новых дублета с расщеплениями 432 Э ($E'(400)$ -центр) и 12,6 Э имеют приблизительно одинаковую термическую стабильность. Установлено, что их появлению способствует обработка водородом. Обработка газобразным дейтерием не способствует наблюдению отмеченного спектра и сигнала $E'(400)$.

Теперь обсудим вопрос об отсутствии СТС от ядер ^{29}Si в спектрах ЭПР кварцевых стекол. Для изучения возможности регистрации СТС от ^{29}Si была использована двуокись кремния, обогащенная изотопом ^{29}Si до 89%. Для нее и для наплавленного из нее стекла, как и для необогащенных образцов, характерен обычный спектр с E' -центром. Спектры ЭПР высоко-



Р и с. 4. Центральная часть спектра ЭПР вакуум-водородного кварцевого стекла марки КВВ, облученного дозой 10^8 р при 300 К. При большем усилении виден дублет линий с расщеплением 12,6 Э.

кремнеземистых стекол $7\text{K}_2\text{O} \cdot 93\text{SiO}_2$, сваренных на обогащенной и необогащенной шихте, различаются между собой. На спектрах обогащенных стекол можно выделить линии СТС от ядер ^{29}Si [21].

Обсуждение модели E' -центра

Дублет с расщеплением порядка 400 Э, который раньше приписывался взаимодействию неспаренного спина с ядром ^{29}Si в E' -центра, был зарегистрирован нами на образцах из шихты с естественной смесью изотопов. Зависимость E' -сигнала от условий изготовления и обработки образцов позволяет считать установленным тот факт, что дублет связан не с ядрами ^{29}Si , а с протонами.

Обогащенные изотопом ^{29}Si существенно меняет вид спектра щелочно-силикатного стекла, но не кварцевого [21]. В работе [14] не указаны условия наплавления кварцевых стекол, которые могут существенно менять характер наблюдаемого спектра. Судя по опубликованному [14] спектру, образец, обогащенный ^{29}Si , изготовлен либо из кварцевого стекла, наплавленного по вакуум-компрессионной технологии из шихты, содержащей в какой-либо форме водород, либо из стекла, в процессе изготовления которого использована компрессия водорода. Аналогичные спектры мы зарегистрировали на образцах из шихты с естественной смесью изотопов. Отсутствие СТС от ядер ^{29}Si в спектрах E' -центров в изотопно-обогащенных стеклах, исследованных нами, указывает на отличие геометрии E' -центров от той, которая предполагалась ранее. По существующим моделям считается, что кремний приподнят над плоскостью трех кислорода и сохраняет sp^3 -гибридизацию, так что квазикомплексы $\text{SiO}_{3/2}$ имеет пирамидальную форму. Мы предполагаем, что в новой модели, в отличие от существующих моделей, кремний находится в плоскости трех кислорода: вместо sp^3 -гибридизации появляется sp^2 -гибридизация и квазикомплекс $\text{SiO}_{3/2}$ имеет плоскую

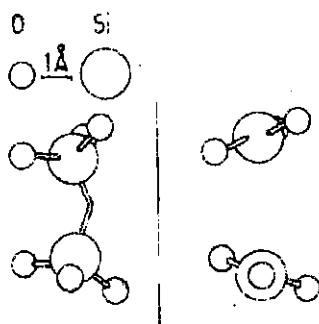


Рис. 5. Модель нерегулярной химической связи, возникающей из-за наличия кислородной вакансии (а) и результат разрыва под действием радиации связанных через вакансию атомов кремния и последующего их смещения в плоскости кислородных треугольников (б).

форму. Факт отсутствия СТС от центрального ядра вызван, вероятно тем, что неспаренный спин локализован в основном на лигандах. Высокая термическая стабильность E' -центров может быть вызвана высокой степенью делокализации неспаренного спина по лигандам и тем, что он по своему происхождению связан не с электронно-дырочным захватом заряда, а обусловлен распадом связи $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ на радикалы. Поэтому стабильность E' -центра не зависит от качества условий зарядовой компенсации, а определяется только активностью неспаренного спина, которая понижена за счет его делокализации по лигандам и большой длины связи $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$. Процесс образования E' -центра с учетом их существования представлен на рис. 5.

Расчеты электронной структуры [22] для модели E' -центра, выполненные для различных расстояний $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ через кислородную вакансию: 3,10 Å (при расстоянии, не измененном наличием вакансии), 2,4 Å (при уменьшенном из-за вакансии расстоянии) и 3,79 Å (при увеличенном из-за вакансии расстоянии), показали, что следует ожидать в месте

вакансии уменьшают расстояния $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ по сравнению с его величиной для регулярной сетки. Факт существования непосредственных связей $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ позволяет просто объяснить опыты по механодеструкции кварцевых стекол [5].

В результате указанных опытов установлено:

а) сходство между механическими и радиационными парамагнитными центрами;

б) возможность образования парамагнитных центров только одного вида, без появления сопутствующих центров с иной электронной природой.

Вероятно, что и при механодеструкции и при воздействии радиации происходит распад связи $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$, после чего образуются два квазикомплекса $\text{SiO}_{3/2}$, на каждом из которых неспаренный спин находится на молекулярной орбитали, связывающей три кислорода. Образующий квазикомплекс $\text{SiO}_{3/2}$ можно рассматривать как ион-радикал SiO_3^{3-} .

Корреляционная диаграмма, которая связывает энергетические уровни радикалов типа AB_3 , имеющих разную симметрию (D_{3h} и C_{3v}), и молекулярные орбитали для таких радикалов приведены в работе Уолла [18] и монографии Саймонса и Эткинса [23]. Корреляционные диаграммы в этих работах различаются между собой. Положение уровня основного состояния 25-электронных радикалов меняется при изменении симметрии. Как показали наши оценки, положение уровня основного состояния 25-электронных радикалов при изменении симметрии $\text{D}_{3h} \rightarrow \text{C}_{3v}$ изменяется не так круто, как это показано в отмеченных работах. Поэтому мы считаем, что энергетически возможно для 25-электронных радикалов существование плоских группировок с симметрией D_{3h} .

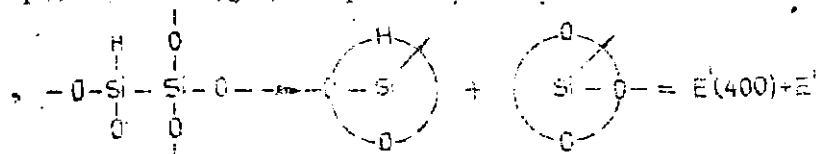
В спектрах всех изоэлектронных с SiO_3^{3-} радикалов типа AB_3 с магнитными ядрами А обнаружена СТС. Однако следует отметить, что такие радикалы по своему строению являются пирамидальными и молекулярная орбиталь их основного состояния включает s-состояние А. В отличие от них для плоской конфигурации D_{3h} молекулярная орбиталь основного состояния не включает s-состояние центрального ато-

ма. В этом случае СТС в спектрах ЭПР может не регистрироваться.

Построенная Уолшем [18] орбиталь \bar{a}_2'' основного состояния для 25-электронной группировки типа AB_3 имеет связывающий характер по отношению к лигандам. Это вызвано совпадением фаз взаимодействующих р-орбиталей трех кислородных атомов, вследствие чего можно ожидать, что 25-й электрон с неспаренным спином будет в основном находиться на атомах кислорода. Связывающий межлигандный характер орбитали с неспаренным электроном является возможной причиной высокой термической стабильности E' -центра, необычайной для стекол узости его ЭПР-сигнала и отсутствия сильных свехтонных взаимодействий с ядрами ^{29}Si . Отсутствие СТС и сужение линии в случае E' -центра, кроме всего прочего, может быть связано с обменными взаимодействиями между одинаковыми центрами как, например, в случае дифенилпикрилгидразила. Как известно, для спектра ЭПР порошки дифенилпикрилгидразила характерна одиночная линия без СТС, суженная за счет обменных взаимодействий.

Связывающий в межлигандных отношениях характер молекулярной орбитали с неспаренным спином в E' -центре позволяет с единых позиций объяснять его свойства. Если среди лигандов один кислород замещен на водород, тогда, вероятно, неспаренный спин, находясь на лигандах и взаимодействуя с протоном, приводит к появлению дублета СТС с расщеплением около 400 Г. Постоянная времени спин-решеточной релаксации при появлении неэквивалентного лиганда уменьшается, поэтому E' (400)-центр не насыщается так легко, как E' -центр.

Модель такого центра и процесс его появления можно представить следующим образом:



Когда рядом с E' -центром размещается протон E' (400)-центра, тогда, вероятно, и появляется сопутствующий дублет с расщеплением 12,6 Г. Не представляется возможным прямо определять, имеет ли комплекс $SiO_{3/2}$ плоскую форму до образования парамагнитного центра или он перестраивается при его образовании из пирамидальных в плоские.

Новизна предложенной модели, в отличие от существующей модели E' -центра, состоит в том, что доказывается локализация неспаренного электрона не на sp^3 -гибридной орбитали кремния, а на молекулярной орбитали, связывающей три лигандных хлорода. Новая модель ближе к D-центру Вейля и Морбо [24], с.453, чем к E' -центру, широко используемому при рассмотрении действия радиации на стеклообразный и кристаллический кремнезем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bell T., Hetherington G., Jack H.K. Water in Vitreous Silica. Part 2: Some Aspects of Hydrogen-Water-Silica Equilibria. - "Phys.Chem.Glasses", 1962, vol.3, p.141-146.
2. Brückner R. Properties and Structure of Vitreous Silica. 2. - "J.Non-Cryst. Solids", 1971, vol.5, p.177-216.
3. Brückner R. Properties and Structure of Vitreous Silica. 1. - "J.Non-Cryst. Solids", 1971, vol.5, p.123-175.
4. Weeks R.A. Paramagnetic Resonance of Lattice Defects in Irradiated Quartz. - "J.Appl.Phys.", 1956, vol.27, p.1376-1381.
5. Hochstrasser G., Antonini J.F. Surface States of Pristine Silica Surfaces. I. ESR Studies of E'_2 Dangling Bonds of CO_2 -Adsorbed Radicals. - "Surface Science", 1972, vol.32, p.644-664.
6. Feigl F.J., Anderson J.H. Defect in Crystalline Quartz: Electron Paramagnetic Resonance of E' Vacancy Center Associated with Germanium Impurities. - "J.Phys.Chem. Solids", 1970, vol.31, p.575-596.

7. Feigl F.J., Fowler W.B., Yip E.L. Oxygen Vacancy Model for the E'_2 -Center in SiO_2 . - "Solid-State Commun.", 1974, vol.14, p.225-229.
8. Silsbee R.H. Electron Spin Resonance in Neutron Irradiated Quartz. - "J.Appl.Phys.", 1961, vol.32, p.1459-1470.
9. Ruffa A.R. Model for Electronic Processes in SiO_2 . - "J.Non-Cryst.Solids", 1973, vol.13, p.37-54.
10. Nelson C.M., Weeks R.A. Trapped Electrons in Irradiated Quartz and Silica. I, Optical Absorption. - "J.Am. Ceram.Soc.", 1960, vol.43, p.395-399.
11. Weeks R.A. Paramagnetic Spectra of E'_2 -Centers in Crystalline Quartz. - "Phys.Rev.", 1963, vol.130, p.570-576.
12. Weeks R.A. Some Defects Electron States on Pure Four-Fold Coordinated Oxides: Expectations and Realisation. - In: Interaction of Irradiation with Solids. N.Y. 1967, p.55-93.
13. Weeks R.A., Abraham M.M. Electron Spin Resonance of Irradiated Quartz: Atomic Hydrogen. - "J.Chem.Phys.", 1965, vol.42, p.68-71.
14. Griscom D.L., Friebele E.H., Sigel G.H. Observation and Analysis of the Primary ^{29}Si Hyperfine Structure of the E' -Center in Non-crystalline SiO_2 . - "Solid-State Commun.", 1974, vol.15, p.479-483.
15. Abarenkov I.V., Amosov A.V., Bratzev V.F., Yudin D.M. A Semiempirical Method for the Electronic Structure of Glasses. - "Phys.status solidi", 1970, vol.2, p.865-876.
16. Амосов А.В., Петровский Г.Т., Юдин Д.М. Природа центров захвата в кварцевых стеклах. - "Докл.АН СССР", 1969, т.188, с.1020-1022.
17. Rinneberg H., Weil J.A. EPR Studies of T^{3+} -H Centers in X-Irradiated α -Quartz. - "J.Chem.Phys.", 1972, vol.56, p.2019-2028.
18. Walsh A.D. The Electronic Orbitals, Shapes and Spectra of Polyatomic Molecules. Part 4. Tetraatomic Hydride Molecules, AH_3 . - "J.Chem.Soc.", 1953, p.2296-2301.
19. Силин А.Р., Миширик 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.

20. Lee R.W. On the Role of Hydroxyl in the Diffusion of Hydrogen in Fused Silica. - "Phys.Chem.Glasses", 1964, vol.5, p.35-43.

21. Cherenda M.G., Shendrik A.V., Yudin D.M. Hyperfine Interactions in High-Silicate and Quartz Glasses. - "Phys. status solidi", 1975, vol.69, p.687-698.

22. Bennett A.J., Roth L.M. Electronic Structure of Defect Centers in SiO_2 . - "J.Phys.Chem.Solid", 1971, vol.32, p.1251-1261.

23. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М., 1970. 310 с.

24. Weil W.A., Morboe E.C. The Constitution of Glass. Vol.2, part I. Inc.USA, 1964.

Статья поступила 3 мая 1976 года.

И.К.Аманис, Я.Г.Клява
Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

СУПЕРСВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЭПР Cu° - И Ag° -ЦЕНТРОВ В α -КВАРЦЕ

Обобщены данные по исследованию сверхтонкой и суперсверхтонкой структур спектров ЭПР в α -кварце, легированном медью или серебром методом электродиффузии. Сопоставлением угловых зависимостей линий ЭПР и расчетных формул определены значения постоянных спинового гамильтониана (компонент \hat{Q} -, \hat{A} - и \hat{B} -тензоров) в главных осях для сверхтонкой и суперсверхтонкой структур. Показана связь суперсверхтонкой структуры с парамагнитным ядром изотопа кремния ^{29}Si . На основе анализа симметрии тензоров сверхтонкой и суперсверхтонкой структур предложена модель парамагнитного Cu° - или Ag° -центра, согласно которой он связан с одним тетраэдром Si-O и находится у его ребра, образующего канал вдоль оси C в α -кварце.

Настоящая работа является продолжением исследований ЭПР атомарных центров меди и серебра в природном α -кварце [1-5]. Эти центры образуются при облучении рентгеновскими лучами кристаллов α -кварца, легированных соответственно медью или серебром. В ходе облучения катионы Cu^{+} и Ag^{+} захватывают электрон и образуют парамагнитные Cu° - и Ag° -центры. Основные состояния $^2S_{1/2}$ этих центров характеризуются значением g -фактора, близким к 2,0023, и сравнительно большими значениями постоянной изотропной сверхтонкой структуры (СТС), которые на 34-38% меньше значений констант [3,5,6] изотропных СТС свободных атомов (при 120 К $A_{63\text{Cu}} = 3479$ МГц; $A_{63\text{Cu}} = 3247$ МГц; $A_{107\text{Ag}} = 1285$ МГц; $A_{107\text{Ag}} = 1113$ МГц).

Подробный анализ сверхтонкой структуры ЭПР Cu° -центров в α -кварце дан в работах [3,4]. Об измерении ЭПР Ag° -

центров в α -кварце впервые нами сообщено в [5]. На другом образце мы исследовали спектры ЭП одного (наиболее интенсивного) из наблюдавшихся различных типов Ag^0 -центров.

Парамагнитные Cu^0 - и Ag^0 -центры характеризуются спин-гамильтонианом, рассмотренным в работах [2, 4]:

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta\vec{S}\vec{H} + \beta\vec{S}\vec{\gamma}\vec{H} + A\vec{S}\vec{I} + \vec{S}\vec{\alpha}\vec{I}. \quad (1)$$

Направления главных осей $\vec{\gamma}$ и $\vec{\alpha}$ -тензоров совпадают. На рис. I условно показано 6 эквивалентных парамагнитных центров, главные оси $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$, которых в прямоугольных кристаллографических осях $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{C})$ ориентированы следующим образом:

$$\vec{x}\vec{C} \approx \vec{y}\vec{C} \approx 45^\circ; \vec{z} \parallel \vec{X}.$$

В работе [2] получены выражения, позволяющие вычислить из спектров ЭП значения постоянных спин-гамильтониана: $g, A, \gamma_x, \gamma_y, \gamma_z, \alpha_x, \alpha_y$ и α_z . В случае Ag^0 -центров, когда с достаточной степенью точности выполняется неравенство $A \ll g\beta H$, можно ограничиться членами порядка $A^2/g^2\beta^2 H^2$. Тогда эти выражения приобретают более простой и наглядный вид:

$$g\beta H(-1/2, \vartheta, \varphi) = g\beta H_0(-1/2) + \beta H_0(-1/2) [\gamma_x (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) + \gamma_y (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi)] - \left[\frac{1}{2} - \frac{|A|}{4g\beta H_0(-1/2)} + \frac{A^2}{4g^2\beta^2 H_0^2(-1/2)} \right] \times [\alpha_x (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) + \alpha_y (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi)];$$

$$g\beta H(+1/2, \vartheta, \varphi) = g\beta H_0(+1/2) + \beta H_0(+1/2) [\gamma_x (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) + \gamma_y (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi)] + \left[\frac{1}{2} - \frac{|A|}{4g\beta H_0(+1/2)} + \frac{A^2}{4g^2\beta^2 H_0^2(+1/2)} \right] \times [\alpha_x (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) + \alpha_y (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi)].$$

где $\pm 1/2$ - значения квантового числа проекции электронного спина;

θ, φ - полярный и азимутальный углы постоянного магнитного поля \vec{H} в кристаллографической системе координат X, Y, Z ($\theta = \angle \vec{H}, \varphi = 90^\circ - \angle \vec{H}$);

$$g\beta H_0 (-1/2) = 2h\nu \frac{h\nu + A}{2h\nu + A};$$

$$g\beta H_0 (+1/2) = 2h\nu \frac{h\nu - A}{2h\nu - A};$$

$h\nu$ - энергия кванта СВЧ-поля.

Сопоставление этих выражений с экспериментальными углами зависимости (рис.2) резонансных полей для линий СТО Ag^0 -центра дает следующие значения постоянных спин-гипертонна для изотопа ^{107}Ag (при 120 К):

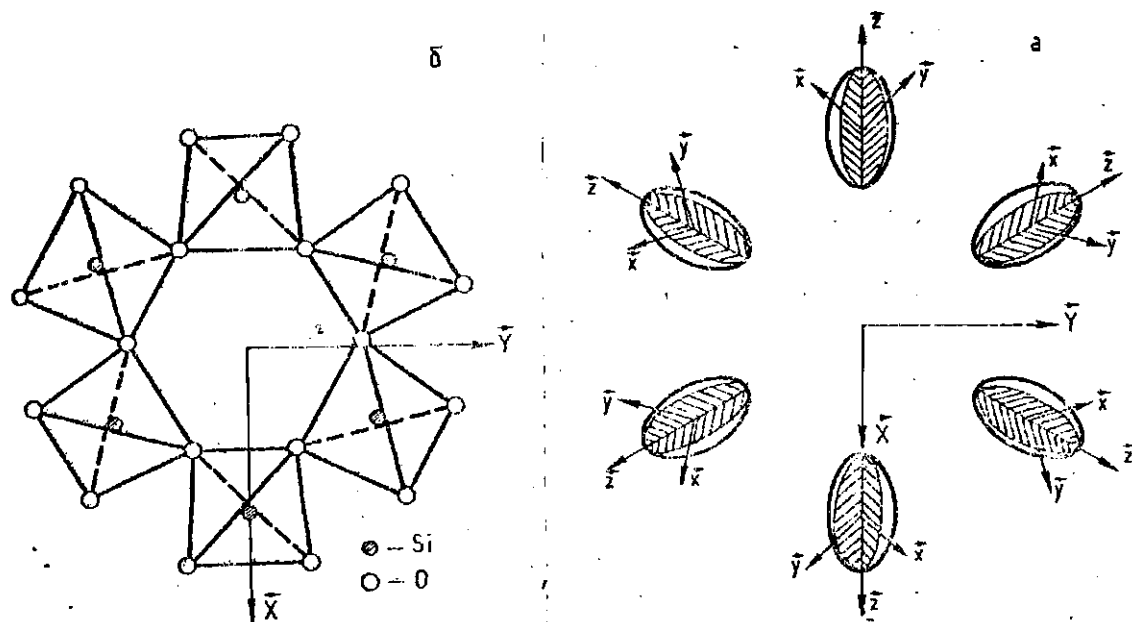
для ^{107}Ag $A = 1,9978 \pm 0,0002$; $\gamma_x = -0,0043 \pm 0,0001$; $\gamma_y = 0,0008 \pm 0,0001$; $\gamma_z = 0,0034 \pm 0,0001$;

для ^{107}Ag $A = 1113 \pm 3$ МГц; $\alpha_x = 13 \pm 1$ МГц; $\alpha_y = 16 \pm 1$ МГц; $\alpha_z = 29 \pm 1$ МГц;

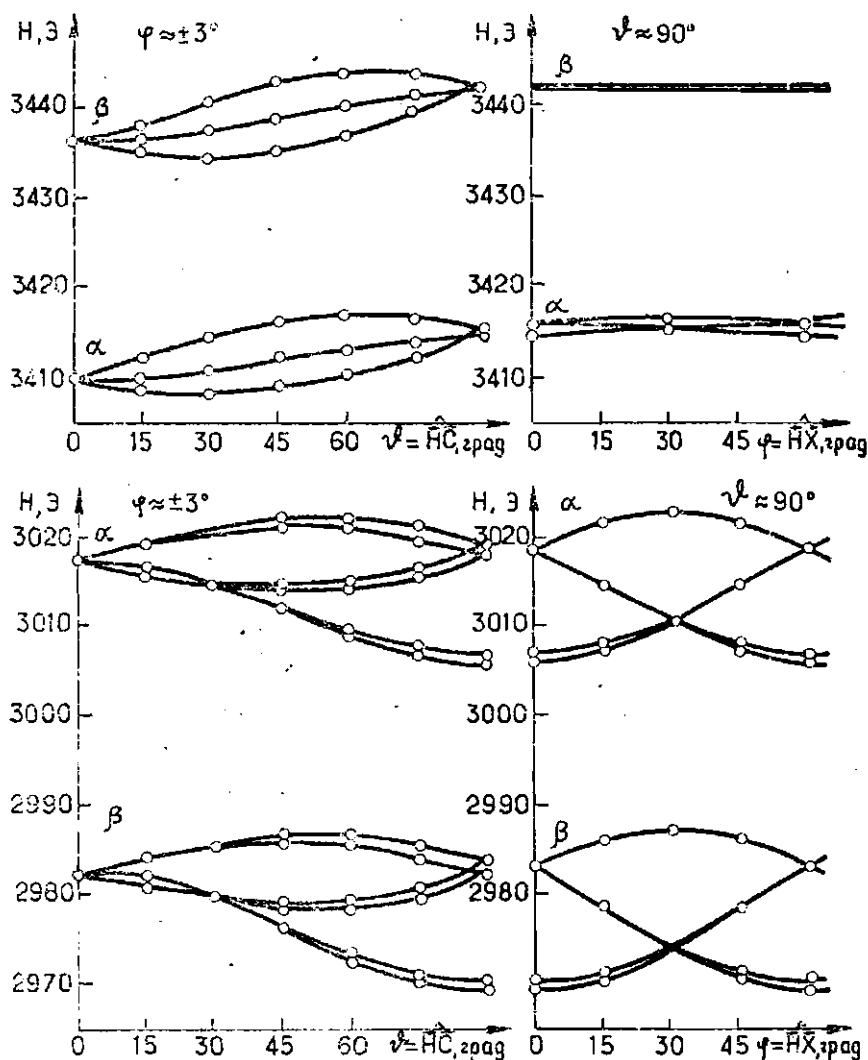
для ^{109}Ag $A = 1205 \pm 3$ МГц; $\alpha_x = 15 \pm 1$ МГц; $\alpha_y = 19 \pm 1$ МГц; $\alpha_z = 34 \pm 1$ МГц.

Отличительными особенностями спектров ЭПР атомов с основным состоянием $^2S_{1/2}$ в α -кварце по сравнению, например, с наиболее досконально изученным случаем таких центров в щелочно-галогенных кристаллах [7,8,9,10] являются следующие. Во-первых, наблюдается заметная анизотропия значений компонент \vec{g} - и \vec{A} -тензора, во-вторых, более существенно уменьшаются значения изотропной части (A) сверхтонкого взаимодействия по сравнению со значениями для свободных атомов. Последнее обстоятельство указывает, в частности, на то, что волновые функции $4S$ -электронов Cu^0 -центров и $5S$ -электронов Ag^0 -центров в кристаллах α -кварца более расплауты (размазаны), нежели волновые функции свободных атомов. (Величина A пропорциональна квадрату волновой функции $|\Psi(\vec{r})|^2$ на ядре собственного атома.)

Это обстоятельство наводит на мысль о возможности наблюдения суперсверхтонкого взаимодействия электронных спинов Cu^0 - и Ag^0 -центров со спинами ядер ^{29}Si ($I = 1/2$). Известно, что природный кремний содержит только 4,7% изо-



Р и с. 1. а - направления главных осей \tilde{g} - и \tilde{A} -тензоров парамагнитных Cu^{2+} и Ag^{2+} -центров; б - сечения атомов тетраэдров Si-O α -кварца в плоскости XY.



Р и с. 2. Угловые зависимости линий ЭПР сверхтонкой структуры Ag^+ -ионов.

α - изотоп ^{107}Ag ; β - изотоп ^{109}Ag ; $T = 120 \text{ K}$; $\nu = 9020 \text{ МГц}$.

топа ^{29}Si , а остальные атомы изотопов ^{28}Si и ^{30}Si обладают ядерным спином $I'=0$. Отсюда следует, что вероятность нахождения атома ^{29}Si вблизи Cu^0 - или Ag^0 -центра равна 0,047. При суперсверхтонком взаимодействии с атомами ^{29}Si линии сверхтонкой структуры ЭПР Cu^0 - или Ag^0 -центра расщепляются на 2 линии ССТС, соответствующие значениям $m_I = \pm 1/2$. Поэтому интенсивность каждой из них должна быть приблизительно в $\frac{100\% - 4,7\%}{2 \cdot 4,7\%} = 40,6$ раза меньше интенсивности пересеченных линий ЭПР.

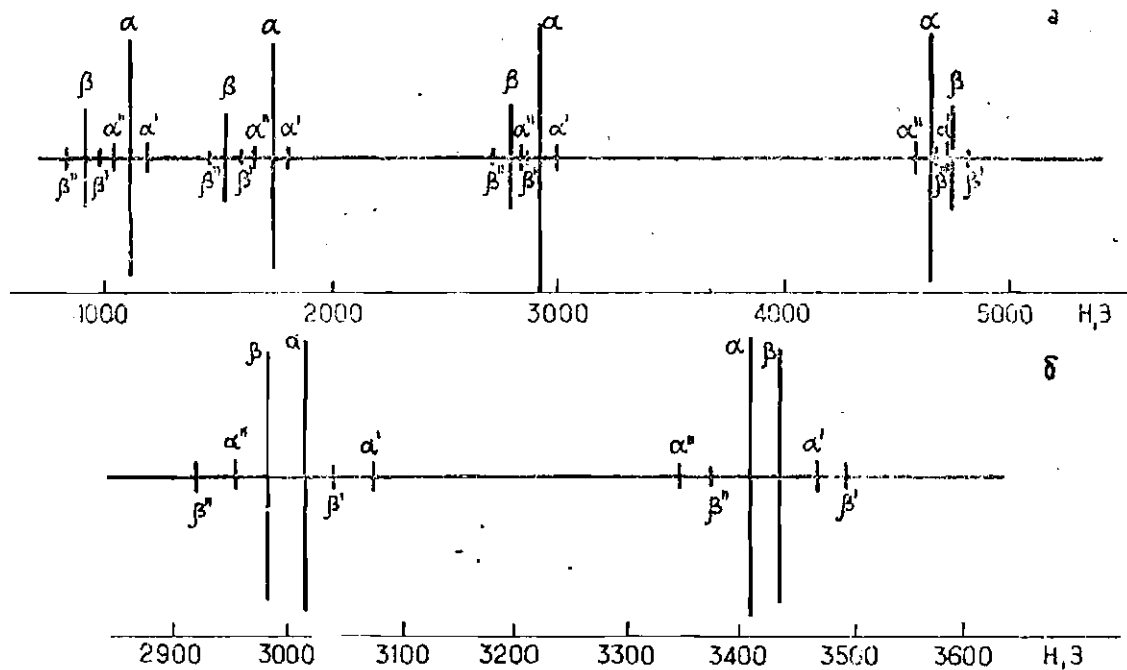
В спектрах ЭПР Cu^0 - и Ag^0 -центров в α -кварце (рис.3), кроме линий СТС α и β , наблюдаются дополнительные линии α', α'' и β', β'' при значениях магнитных полей (H) соответственно на ~ 74 Э (для Cu^0) и ~ 60 Э (для Ag^0) меньших и больших, чем резонансные значения (H) линий СТС. На рис.4 показаны условные зависимости положения линий α' и β' для Ag^0 -центров. Амплитуды линий ССТС для обоих изотопов в различных кристаллах в 40-44 раза меньше, чем линий СТС. Эти линии могут быть описаны следующим спин-гамильтонианом со стандартными обозначениями:

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \tilde{S} \tilde{g} \tilde{H} + \tilde{S} \tilde{A} \tilde{I} + \tilde{S} \tilde{a} \tilde{I}'; \quad I=I'=1/2. \quad (2)$$

Точное решение уравнения Креддингера с оператором (2) приводит к секулярному уравнению восьмой степени, которое в изотропном случае распадается на два уравнения первой и два третьей степени. В связи с этим для практических целей более удобным является приближенное решение с помощью теории возмущений.

Считаем, что $\tilde{S} \tilde{a} \tilde{I}' \ll \beta \tilde{S} \tilde{g} \tilde{H} + \tilde{S} \tilde{A} \tilde{I}$. Приведем выражения для условий резонанса, вычисленные во втором порядке теории возмущений для Ag^0 -центров. Для простоты ограничимся изотропным приближением.

$$\begin{aligned} \text{а. Переход } \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle: \\ h\nu = \frac{1}{2} \left(-A + g\beta H + \sqrt{A^2 + g^2 \beta^2 H^2} \right) + \frac{g^2}{2} x^2 + \frac{g^2}{2} \left[\frac{x^2 (1-x^2)}{2\sqrt{A^2 + g^2 \beta^2 H^2}} + \right. \\ \left. + \frac{1-x^2}{-A-g\beta H + \sqrt{A^2 + g^2 \beta^2 H^2}} + \frac{1-x^2}{-A+g\beta H - \sqrt{A^2 + g^2 \beta^2 H^2}} + \frac{x^2}{-A+g\beta H + \sqrt{A^2 + g^2 \beta^2 H^2}} \right] \end{aligned}$$



Р и с. 3. Линии ЭПР Cu^{2+} (а) и Ag^{+} -центров (б) в кварце.
 α, β - СТС; $\alpha', \alpha'', \beta', \beta''$ - ССТО; $T = 120 \text{ К}$; $\nu = 9020 \text{ МГц}$; линии α - изотопы ^{63}Cu и ^{109}Ag ; линии β - изотопы ^{65}Cu и ^{107}Ag .

б. Переход $|- \frac{1}{2}, - \frac{1}{2}, - \frac{1}{2} \rangle \rightarrow | + \frac{1}{2}, - \frac{1}{2}, - \frac{1}{2} \rangle$;

$$\begin{aligned} h\nu = & \frac{1}{2} (-A + g\beta H + \sqrt{A^2 + g^2\beta^2 H^2}) - \frac{g}{2} x^2 + \\ & + \frac{g^2}{2} \left[\frac{x^2(1-x^2)}{2\sqrt{A^2 + g^2\beta^2 H^2}} + \frac{x^2}{-A + g\beta H + \sqrt{A^2 + g^2\beta^2 H^2}} \right], \end{aligned}$$

в. Переход $|- \frac{1}{2}, + \frac{1}{2}, + \frac{1}{2} \rangle \rightarrow | + \frac{1}{2}, + \frac{1}{2}, + \frac{1}{2} \rangle$;

$$\begin{aligned} h\nu = & \frac{1}{2} (A + g\beta H + \sqrt{A^2 + g^2\beta^2 H^2}) + \frac{g}{2} x^2 + \\ & + \frac{g^2}{2} \left[\frac{x^2(1-x^2)}{2\sqrt{A^2 + g^2\beta^2 H^2}} + \frac{x^2}{A + g\beta H + \sqrt{A^2 + g^2\beta^2 H^2}} \right]. \end{aligned}$$

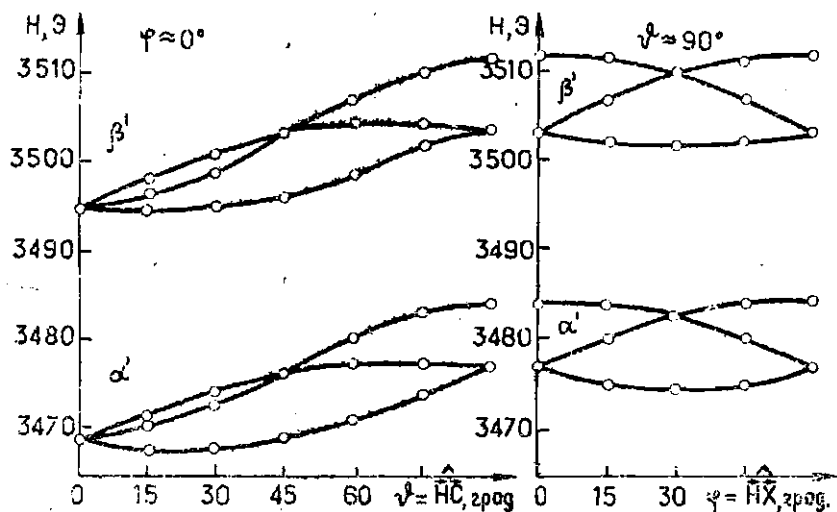
г. Переход $|- \frac{1}{2}, + \frac{1}{2}, - \frac{1}{2} \rangle \rightarrow | + \frac{1}{2}, + \frac{1}{2}, - \frac{1}{2} \rangle$;

$$\begin{aligned} h\nu = & \frac{1}{2} (A + g\beta H + \sqrt{A^2 + g^2\beta^2 H^2}) - \frac{g}{2} x^2 + \frac{g^2}{2} \left[\frac{x^2(1-x^2)}{2\sqrt{A^2 + g^2\beta^2 H^2}} + \right. \\ & + \frac{1-x^2}{A + g\beta H + \sqrt{A^2 + g^2\beta^2 H^2}} + \frac{1-x^2}{A + g\beta H - \sqrt{A^2 + g^2\beta^2 H^2}} + \left. \frac{x^2}{A + g\beta H + \sqrt{A^2 + g^2\beta^2 H^2}} \right]. \end{aligned}$$

Обозначения состояний относятся к случаю сильного магнитного поля $|m_z, m_T, m_I\rangle$, а в выражениях принято обозначение

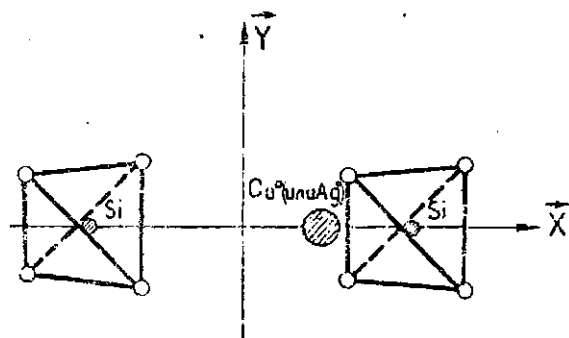
$$x^2 = \frac{A^2}{A^2 + (\sqrt{A^2 + g^2\beta^2 H^2} - g\beta H)^2}.$$

Пользуясь аналогичным предложенному в работе [2] методом расчета, можно получить соответствующие выражения и для анизотропного случая, которые не приводятся ввиду их громоздкости. В спин-гамильтонианах (1) и (2) не учтено взаимодействие ядерных спинов с внешним магнитным полем.



Р и с. 4. Угловые зависимости линий ЭПР суперсверхтонкой структуры Ag -центров.

β' - изотоп ^{109}Ag ; α' - изотоп ^{107}Ag ; $T = 120 \text{ K}$; $\nu = 9020 \text{ МГц}$.



Р и с. 5. Модель месторасположения парамагнитного Cu^0 или Ag^0 -центра. В плоскости XY находятся атомы кремния и парамагнитного центра (Cu^0 или Ag^0).

т.е. члены $-g\beta_1\vec{I}\vec{H}$ и $-g\beta_2\vec{I}\vec{H}$. Соответствующие поправки к значениям резонансных полей в проведенных нами экспериментах не превышают ошибок измерения последних.

Сопоставляя расчетные и экспериментальные данные (рис. 2 и 4) для Ag^0 -центров, получаем следующие значения компонент \tilde{A} -тензора:

$$a_x \approx a_y = 334 \pm 5 \text{ МГц}; \quad a_z = 387 \pm 8 \text{ МГц}.$$

Для Cu^0 -центров компоненты \tilde{A} -тензора составляют:

$$a_x \approx a_y = 475 \pm 10 \text{ МГц}; \quad a_z = 560 \pm 30 \text{ МГц}.$$

Значения компонент \tilde{g} - и \tilde{A} -тензора для линий ССТС в пределах точности измерения совпадают (постоянные A для Cu^0 -центров могут отличаться менее чем на 0,2%) со значениями для линий СТС. Этого обстоятельства, по нашему мнению, достаточно для того, чтобы исключить возможность альтернативной интерпретации ССТС Cu^0 - и Ag^0 -центров в α -кварце. Если бы она была вызвана ядром примесного атома с $I' = I/2$, например, протоном, то следовало бы ожидать заметного изменения значений компонент \tilde{g} - и \tilde{A} -тензора у атомов с ССТС. В самом деле, относительно большие величины постоянных ССТС свидетельствуют об относительно малых расстояниях между парамагнитным ядром и Cu^0 - или Ag^0 -центрами. Однако дополнительный примесный атом на малом расстоянии от парамагнитного центра не мог бы не исказить окружение последнего. Это, в свою очередь, изменяло бы значения \tilde{g} - и \tilde{A} -тензора, что в действительности не наблюдается. При замене же атома ^{28}Si на ^{29}Si не ожидается заметного изменения в расположении атомов.

Согласно существующим представлениям атомы меди и серебра, введенные в α -кварц методом электродиффузии, располагаются в междететраэдрических пустотах кристаллической решетки. Анализ структуры кристалла показывает, что в любом из междоузельных положений парамагнитный примесный атом меди или серебра имеет 6 ближайших соседей атомов кремния, которые могут располагаться только неэквивалентным образом по расстоянию или по направлению. Исключением является положение атома меди или серебра на оси \bar{C} между противоположными тетраэдрами, которое в данном случае не

реализуется [4]. Из спектров ЭПР видно, что каждой линии СТС для одного из магнитно-эквивалентных Cu^0 - или Ag^0 -центров соответствуют всего 2 линии ССТС. Исходя из этого можно заключить, что амплитуда волновой функции Cu^0 - или Ag^0 -центра имеет заметно отличное от нуля значение лишь на одном из ближайших атомов кремния. Направление от Cu^0 - или Ag^0 -центра к атому кремния параллельно направлению оси \tilde{Z}_A . Итак, по данным ЭПР можно предложить следующую модель месторасположения и связей парамагнитных Cu^0 - и Ag^0 -центров в α -кварце (рис.5). Атом меди или серебра расположен на кристаллографической оси X вблизи ребра одного из тетраэдров, образующих мектетраэдрическую полость (канал) вдоль оси \tilde{C} . Симметрия тетраэдра определяет и симметрию парамагнитного центра. В результате ось симметрии второго порядка (\tilde{X}) α -кварца совпадает с главной осью \tilde{Z} \tilde{A} - и \tilde{g} -тензора СТС, а ось \tilde{C} образует приблизительно одинаковые углы (около 45°) с плоскостями симметрии парамагнитного центра. Ближайшим атомом кремния является атом рассматриваемого тетраэдра, который в случае парамагнитного ядра (^{29}Si) дает ССТС с исследованными нами параметрами.

Выводы

1. Суперсверхтонкая структура спектров ЭПР атомов меди и серебра в α -кварце обусловлена взаимодействием их электронных спинов со спином ядра ближайшего атома ^{29}Si .
2. Анализ результатов измерения ЭПР позволяет предложить следующую модель Cu^0 - и Ag^0 -центров в α -кварце. Атом меди или серебра связан с одним кремний-кислородным тетраэдром и находится около его ребра, граничащего с каналами вдоль оси \tilde{C} .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Aمانيس I.K., Kliava J.G., Purāns J.J., Truhin A.N. EPR of Copper Atoms in α -Quartz. - "Phys.status solidi, a", 1975, vol.21, p.K165-K167.
2. Клява Я.Г. Анизотропия параметров спин-гемальто-ниана парамагнитных центров в $2S\frac{1}{2}$ состоянии. - "Изв. высш.учебн.завед.Физика.", 1975, вып.12, с.143-146.
3. Aمانيس I.K., Kliava J.G. Temperature Dependence of the Hyperfine Coupling Constants of Copper Atoms in α -Quartz. - "Phys.status solidi, a", 1976, vol.35, p.K67-K68.
4. Аманис И.К., Клява Я.Г. ЭПР α -кварца и кварцевых стекол, легированных медью. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Вып.4. Рига, 1976, с.23-39.
5. Аманис И.К., Клява Я.Г. Спектры ЭПР кварца, легированного серебром. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Вып.4. Рига, 1976, с.40-44.
6. Берти Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., 1975. 548 с.
7. Zhitnikov R.A., Baranov P.G., Melnikov N.I. Ag_2^+ Molecular Ions in KCl Crystal. - "Phys.status solidi, b", 1973, vol.59, p.K111-K114.
8. Melnikov N.I., Baranov P.G., Zhitnikov R.A. New Paramagnetic Silver Centres in KCl Crystals. - "Phys.status solidi, b", 1971, vol.46, p.K73-K76.
9. Holmberg G.E., Unruh W.P., Friauf R.J. An ESR and ENDOR Study of the Ag^0 Center in KCl and NaCl. - "Phys. Rev.", 1976, vol.13, No.3, p.983-992.
10. Баранов П.Г., Житников Р.А., Романов Н.Г. ЭПР и оптические исследования радиационного окрашивания кристаллов $RbCl:Ag$. - "Физ.твердого тела", 1975, т.17, с.3457-3459.

Статья поступила 6 мая 1976 г.

А.Н.Трухин, В.Л.Савельев
Латвийский государственный университет им.Пётра Стучки

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШИРОКОДИАПАЗОННЫХ МАТЕРИАЛОВ SiO_2 , LiN , Al_2O_3 , MgO , $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ В ОБЛАСТИ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Отработана методика измерения фотоэлектрического ответа от исследуемых образцов при освещении их ВУВ-излучением. По результатам работы оценены ширина запрещенной зоны ($8,5 \pm 0,5$ эВ) и порог внешнего фотоэффекта ($11,0 \pm 0,5$ эВ) для кристаллического MgO , а также порог фотоответа ($7,5 \pm 0,1$ эВ) и внешнего фотоэффекта ($9,2 \pm 0,5$ эВ) для силикатного стекла состава $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$. Для SiO_2 , Al_2O_3 и LiN получены данные, совпадающие с литературными.

В в е д е н и е

Экспериментальные исследования фотоэлектрических свойств диэлектриков связаны с большими трудностями. Во-первых, фотоэлектрический ответ от образца формируется в результате действия нескольких явлений - внешнего фотоэффекта, внутреннего фотоэффекта, эффекта Дембера. Во-вторых, по ходу измерений возможно также возникновение нежелательных явлений, не связанных непосредственно с образцом. Разделение всех этих эффектов и исключение ненужных и представляет значительные трудности.

Так, например, Тейлор и Хартман [1] не смогли измерить спектр внутреннего фотоэффекта в щелочно-галогенидных кристаллах из-за сильного влияния внешнего фотоэффекта на фотоэлектрический ответ. Титадену [2] удалось уменьшить влияние внешней эмиссии электронов путем применения тонкой нефотопроводящей пленки фтористого лития. Однако район спектра, в котором велись измерения, был ограничен. Для материалов же, имеющих достаточно большое сродство к электрону, применение такой пленки необязательно в той части спектра, в ко-

торой проявляется внутренний фотоэффект. В последнем случае спектральный диапазон фотоэлектрических измерений расширяется. Появляется возможность получить сведения о внешнем и внутреннем фотоэффектах в одном спектре.

Задачей исследовательской работы являлась отработка методики измерения фотоэлектрического отклика и получение данных о материалах с неизвестными фотоэлектрическими свойствами.

Методика эксперимента

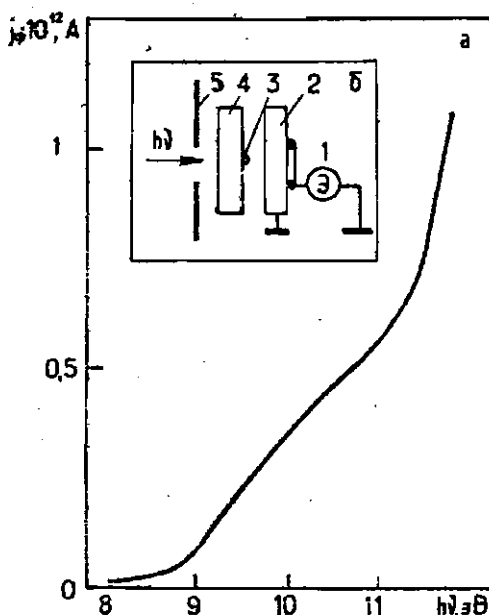
Для исследований были выбраны образцы SiO_2 , LiH , Al_2O_3 , MgO и $\text{Na}_2\text{O} - 3\text{SiO}_2$. Фотопроводимость SiO_2 , LiH и Al_2O_3 уже изучена [3, 4, 5]. Эти три материала были выбраны нами с целью установления корректности применяемых методик.

Фотоэлектрический ответ от образцов мы определяли по трем методикам.

В первом случае на освещаемую поверхность образца наносили электрод из серебряной пасты в виде сетки. При освещении поверхности образца светом, энергия которого соответствует области фундаментального поглощения исследуемого вещества, между электродом и образцом генерировался электрический контакт [6], позволяющий носителям зарядов переходить из электрода в образец и наоборот. Такая методика была применена для того, чтобы обеспечить большую концентрацию носителей заряда в образце (благодаря инжекции) и таким образом как бы "заглушить" влияние внешнего фотоэффекта на фотоэлектрический ответ.

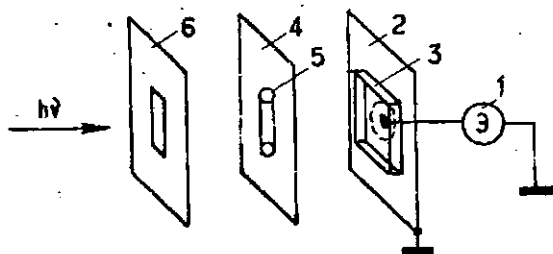
По другой методике образец помещался между двумя изолирующими пластинами из фтористого лития (схема аналогична приведенной на рис. 2 в работе [3]). Это позволило блокировать инжекцию заряда в образец, а также ограничить влияние эмиссии электронов из образца на измерения внутреннего фотоэффекта.

Применявшийся в качестве изолятора фтористый литий имел светопропускание до 11,8 эВ. Но мы получили, что такой изолятор сам дает фотоэлектрический ответ уже при энер-



Р и с. 1. Спектр (а) и схема измерения (б) фотоэлектрического ответа LiF.

Пояснения к схеме: 1 - электрометр; 2, 4 - LiF-держатели; 3 - салицилат натрия; 5 - диафрагма.



Р и с. 2. Схема измерения фотоответа без инъекции заряда в образец.

1 - электрометр; 2 - металлический держатель образца; 3 - образец с заземленным охранным кольцом; 4 - первая диафрагма; 5 - салицилат натрия; 6 - вторая диафрагма.

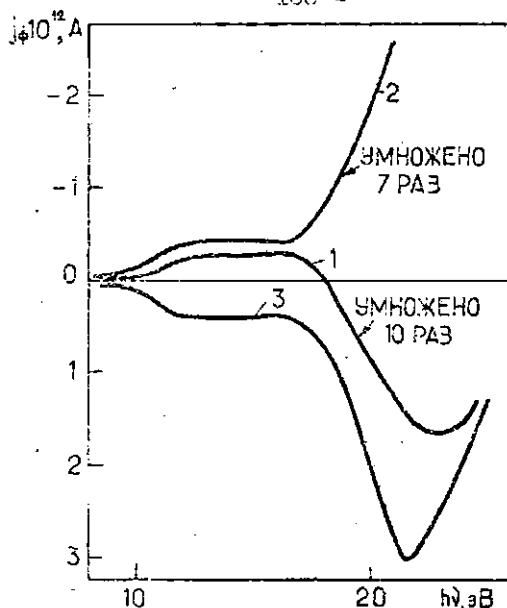
гиях фотонов 9 эВ. Величина ответа при этом сопоставима с величиной ответа от исследованных образцов. На рис.1,а представлен спектр фотоэлектрического ответа от LiF-держателей при отсутствии между ними какого-либо образца (схема на рис.1,б).

Чтобы вести исследования в области энергий фотонов, превышающих границу пропускания фтористого лития, и в то же время исключить возникновение инжекции носителей зарядов в образец, мы применили еще одну методику. На освещаемую поверхность образца наносили электрод кольцеобразной формы. При помощи специальной диафрагмы (первая диафрагма на рис.2) пучок света ограничивался таким образом, чтобы освещался только образец (электрод и приэлектродная область остались неосвещенными).

В экспериментах применяли вакуумный монохроматор ВМР-2 с дуоплазматорном [7], позволяющим получить спектр излучения от 4 до 25 эВ. Вакуум в измерительной камере с образцом был не хуже 10^{-4} мм рт.ст. Образцы использовали либо свежесколотые, либо полированные для тех случаев, когда получение ровного скола затруднительно. Электрический сигнал регистрировался электрометром ВА-3-52 с порогом чувствительности около 10^{-15} А, а интенсивность излучения - с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-19А и трансформатора излучения - салицилата натрия.

Результаты измерений и обсуждение

Спектральные зависимости фотоэлектрического ответа для кристаллического и стеклообразного кварца представлены на рис.3 и 4. В районе энергий фотонов от 8 до 17 эВ характер спектрального хода фотоответа (кривая 1 на рис.3) следующий: при 8-12 эВ наблюдается экспоненциальный рост фотоответа, а при 12-17 эВ величина фотоответа почти не зависит от энергии фотонов излучения (см. [3]). При этом неосвещенная сторона образца приобретает отрицательный

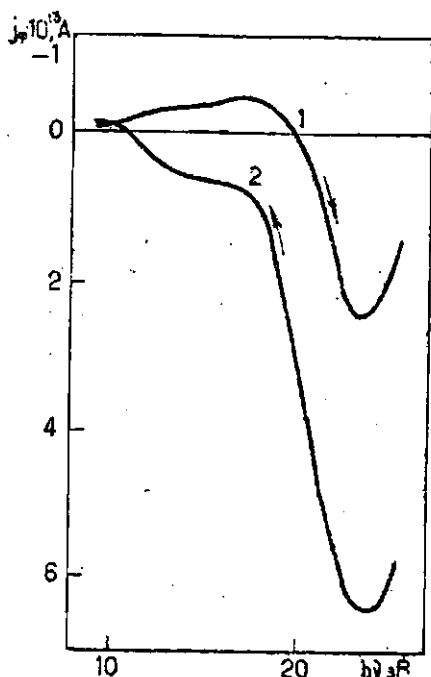


Р и с. 3. Спектры фотоэмиссионного ответа стеклообразного шара, измерения в схеме с инжекцией заряда в образец.

Толщина образца 50 мкм. Напряжение смещения равно нулю (кривая 1); -1200 В (кривая 2) и +1200 В (кривая 3). Знак указывает на полярность напряжения, приложенного к освещаемой поверхности.

знак, что, согласно теории эффекта Дембоса, соответствует большей подвижности электронов по сравнению с подвижностью дырок. Основываясь на имеющихся результатах [3], можно предположить, что плато в районе энергий 12-17 эВ формируется вследствие внутреннего и внешнего фотоэффектов. Однако при энергиях выше 15 эВ влияние внешнего фотоэффекта преобладает над внутренним. На это указывает положительный заряд, приобретаемый образцом, и близкая к линейной зависимость фотоответа от энергий возбуждающих фотонов. Прикладываемое к образцу напряжение не меняет характер спектрального хода фотоэлектрического ответа (кривые 2 и 3 на рис. 3).

Зависимость фотоэмиссионного ответа от энергии фо-



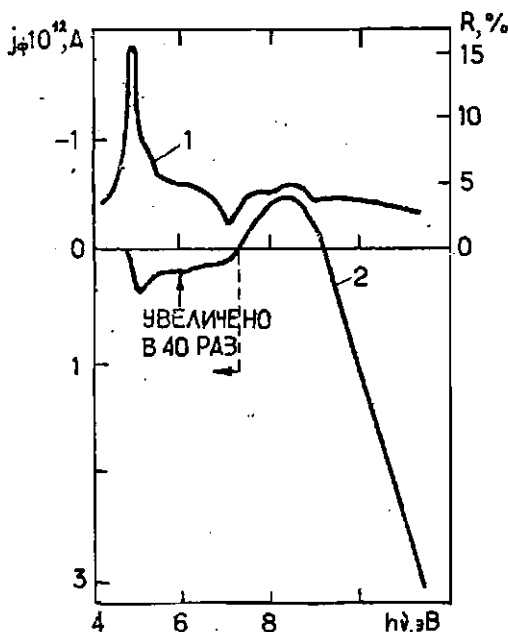
Р и с. 4. Спектры фотоэлектрического ответа кристаллического кварца, измеренные в схеме с инъекцией заряда в образец.

Толщина образца 50 мкм. Стрелками указано направление сканирования энергии фотонов излучения.

тонов для кристаллического и стеклообразного кварца аналогична. Различие заключается лишь в том, что характер получаемого спектра фотоответа для кристалла SiO_2 зависит от направления сканирования энергии возбуждающего света (рис.4). Если начинать измерения спектра с 8 эВ в сторону больших энергий фотонов, то спектральная зависимость фотоответа совпадает с зависимостью, полученной для стеклообразного кварца (кривая I на рис.4). При обратном направлении сканирования получается спектр, представленный кривой 2 на рис.4. Вылоть до 11 эВ электрометр регистрирует

положительный заряд на образце. Это соответствует в случае стеклообразного кварца тому, что к образцу прикладывается напряжение положительным полюсом к освещенной стороне (кривая 3 на рис.3). Этот эффект объясняется преобладающим влиянием внешнего фотоэффекта на фотоответ в районе энергий фотонов 18-22 эВ. Из-за эмиссии электронов с образца последний заряжается положительно и дальнейшие измерения, таким образом, проводятся под действием некоторого электрического поля.

Полученный спектр фотоэлектрического ответа для образца LiH представлен на рис. 5. По характеру спектральной зависимости можно предположить, что в районе энергий 4,8-7,3 эВ более подвижны дырки. Это следует из того факта,



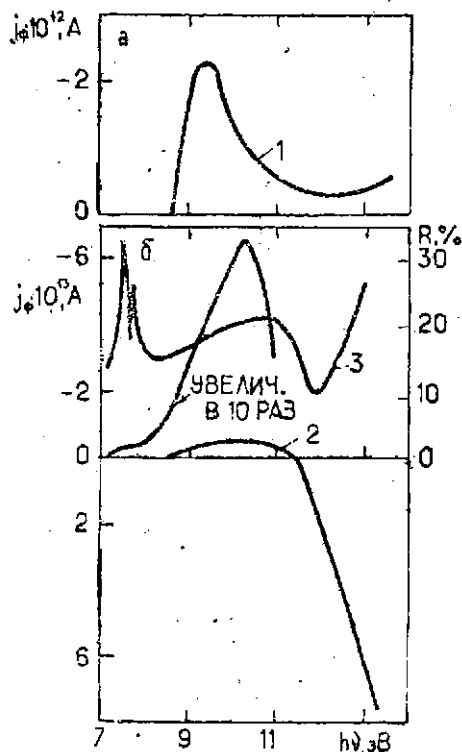
Р и с. 5. 1 - спектр отражения LiH по данным работы [5]; 2 - спектр фотоэлектрического ответа LiH, измеренный по схеме с блокированием инжекции фтористым иттием при напряжении смещения, равном нулю.

что неосвещенная сторона образца приобретает заряд положительного знака. Измеренная нами спектральная зависимость фотоответа в этом участке спектра хорошо совпадает с данными работы [5].

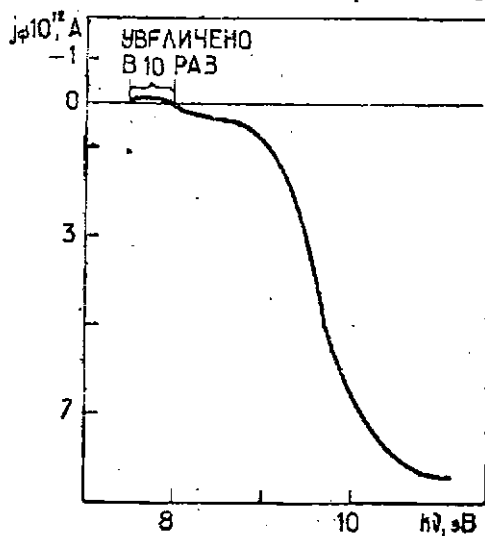
Авторы работы [5] измерили спектр фотопроводимости и получили в районе выше 7,3 эВ резкий рост проводимости. Применяемая нами методика эксперимента и полученный результат позволяют предположить, что в районе спектра (выше 7,3 эВ) преимущественный вклад в фотоответ дают электроны, так как неосвещенная сторона образца заряжается отрицательно по отношению к освещенной. Существование двух областей в спектре фотоответа, различающихся между собой знаком носителей заряда, подтверждает мнение авторов работы [5] о наличии в зонной структуре образца двух разных зон проводимости с различными подвижностями электронов. Линейная зависимость фотоэлектрического ответа от энергии фотонов и регистрируемый электрометром положительный знак на образце в районе энергии фотонов выше 9,1 эВ, по-видимому, соответствуют наличию в этом районе внешнего фотоэффекта, порог которого равен $9,0 \pm 0,3$ эВ.

Спектр фотоэлектрического ответа для Al_2O_3 также хорошо сопоставляется с известными из литературы [4]. Влияние внешнего фотоэффекта чувствуется, но с разумной точностью определить порог внешней эмиссии электронов не представляется возможным (рис.6,а).

Для кристалла окиси магния (рис.6,б) получены две различающиеся по знаку области фотоэлектрического ответа. Одна область, лежащая в пределах энергии фотонов 7,2-11,5 эВ, по всей видимости, характеризует внутренний фотоэффект и соответствует эффекту Дембера, когда подвижность электронов больше подвижности дырок. Начальный участок этого спектрального района (7,2-8,0 эВ) имеет малую величину фотоэлектрического ответа. По данным [8,9] здесь имеются интенсивные полосы поглощения, приписываемые экситонам. Малая величина фотоответа на этом участке и наличие сильного экситонного поглощения позволяют предположить, что основной вклад в фотоэлектрический ответ дают электроны и дырки,



Р и с. 6. Спектры фотоэлектрического ответа от образцов Al_2O_3 (1) и кристаллического MgO (2) при напряжении смещения, равном нулю, и спектр отражения (3) кристаллического MgO по данным из работы [9].



Р и с. 7. Спектр фотоэлектрического ответа от образца $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$, измеренный в схеме с блокированием инжекции с помощью пластины LiF. Напряжение смещения равно нулю.

возникающие в объеме образца при распаде бестоковых возбуждений - экситонов. По нашим измерениям мы оценили ширину запрещенной зоны кристаллического Na_2O равной $8,5 \pm 0,5$ эВ.

Другой район, при энергиях выше 11 эВ, характеризуется почти линейной зависимостью фотоэлектрического ответа от энергии падающих фотонов и положительным знаком заряда на образце. Эта часть спектра, по-видимому, соответствует появлению внешнего фотоэффекта, порог которого можно оценить величиной $11,0 \pm 0,5$ эВ.

Для силикатного стекла состава $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ по измеренным спектрам фотоэлектрического ответа определен порог фототождества - $7,5 \pm 0,1$ эВ (рис.7). При этом знак эффекта Дембера указывает на то, что подвижность электронов больше, чем подвижность дырок. При энергии фотонов выше 8,0 эВ направление тока в цепи электрометра меняется на противоположное, но зависимости, характерной для внешнего фотоэффекта, не наблюдается вплоть до энергии фотонов 9 эВ. В районе энергий выше 9 эВ начальный участок фототождества имеет линейную зависимость от энергии падающих квантов, что характерно для внешней эмиссии электронов. Исходя из этого факта оценен порог внешнего фотоэффекта - $9,2 \pm 0,5$ эВ.

Полученные экспериментальные результаты при исследовании разных материалов различаются между собой и коррелируют с оптическими характеристиками этих материалов. Это свидетельствует о том, что удалось исключить вредные аппаратурные эффекты и выбранная методика корректна. Применение описанную методику измерения фотоэлектрического ответа, можно оценивать пороги внешнего и внутреннего фотоэффектов, а также получать информацию о наиболее подвижных возбуждениях.

Выводы

1. Порог фотопроводимости LiN равен 4,8 эВ. В районе энергий фотонов 4,8-7,3 эВ большую подвижность имеют дырки, а при энергиях выше 7,3 эВ - электроны. Порог внешнего фотоэффекта $9,0 \pm 0,3$ эВ.

2. Ширина запрещенной зоны кристаллического MgO $8,6 \pm 0,5$ эВ, порог внешнего фотоэффекта - $11,0 \pm 0,5$ эВ.

3. Пороги фотоэлектрического ответа и внешнего фотоэффекта силикатного стекла $\text{Na}_2\text{O} - 3\text{SiO}_2$, соответственно, $7,5 \pm 0,1$ и $9,2 \pm 0,5$ эВ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Taylor I.W. and Hartman P.L. Photoelectric Effects in Certain of the Alkali Halides in the Vacuum Ultraviolet. - "Phys.Rev.", 1959, vol.II3, No.6, p.I42I-I430.

2. Hugget G.R. and Teegarden K. Intrinsic Photoconductivity in the Alkali Halides. - "Phys.Rev.", 1966, vol.I4I, No.2, p.I4I-I50.

3. Трухин А.Н., Химов В.П. Фотоэлектрическое и фотолюминесцентные свойства кварца при возбуждении в области собственного поглощения. - "Учен.зеп.Латв.ун-та", 1974, т.203, с.22-25.

4. Ильмас Э.Р., Кузнецов Л.И. Фотопроводимость Al_2O_3 в области края собственного поглощения. - "Физ.твёрдого тела", 1972, т.I4, №5, с.I464-I467.

5. Чолах С.О., Калдер К.А., Куусман И.Л., Лутик Ч.Б., Племанов В.Г. Электронные возбуждения и люминесценция монокристаллов LiN. - Тезисы XXIII Всесоюзной конференции по люминесценции, Кшченев, 1976, с.42.

6. Ламперт М., Марк Н. Инжекционные токи в твердых телах. М., 1973. 416 с.

7. Аберс А.Я., Трухин А.Н., Химов В.П. Установка для исследования оптических свойств твердых тел в области вакуумного ультрафиолета. - "Приборы и техника эксперимента", 1973, №1, с.I94-I96.

8. Roessler D.M., Walkner W.C. Electronic Spectrum and Ultraviolet Optical Properties of Crystalline MgO. - "Phys. Rev", 1967, vol.I59, No.3, p.733-737.

9. White R.C., Walkner W.C. Exciton Spectra of CaO and MgO. - "Phys.Rev.Lett.", 1969, vol.22, No.26, p.1428-1431.

Статья поступила 11 мая 1976 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ЛУСИС А.Р. Физико-химические свойства и строение меднофосфатных стекол.....	3
2. ВИТИНЯ И.А., СЕДМАЛИС У.Л., ИГАУНЕ С.А. Снижение кристаллизационной способности стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_5 - \text{R}(\text{PO}_3)_2$	19
3. БАЙБАД Н.А., ЛАГЗДЕН С.В., СЕДМАЛИС У.Л. Влияние кремнезема на кристаллизацию стекловидного метафосфата бария.....	29
4. ШУЛЦ И.А., СЕДМАЛИС У.Л., БУКА Ю.А. Область стеклообразования и химическая устойчивость систем $\text{WO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ и $\text{WO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{RO}$ (MgO , CaO , SrO , ZnO , CdO , BaO)	38
5. БИЕЛИС И.Я., МИЛЛЕРЕ И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $\text{BaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$...	50
6. ПРИГОРЬЕВА Л.Г., КЛЕВА И.Г., КЛЕВЕРИС Я.Я., ЛАГЗДОНС Ю.Л., ПУРАНС Ю.Я. Комплексные исследования воздействия ионизирующих излучений на вольфрамфосфатные стекла.....	61
7. ВЕЙСПАЛС А.А., ПАТМАШВИКС А.А., РАМАНС Г.М. Выращивание монокристаллов трехокси вольфрама....	74
8. ГОРБАЧЕВ В.В. Аннигиляция позитронов в различных формах двуокси кремния.....	79
9. СИЛИНЬ А.Р., СКУЯ Л.Н., ЛАПЕНАС А.А. Влияние нейтронного облучения на люминесценцию стеклообразного кремнезема.....	93
10. ШЕНДРИК А.В., ЮДИН Д.М. О новой модели парамагнитного E' -центра в системе SiO_{2-x}	106

11. АМАШИС И.К., КЛЯВА И.Г. Суперсверхтонкая структура спектров ЭПР Cu° - и Ag° -центров в α -кварце... 122
12. ТРУХИН А.Н., САВЕЛЬЕВ В.Л. Исследование фотоэлектрических свойств широкощелевых материалов SiO_2 , LiN , Al_2O_3 , MgO , $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ в области фундаментального поглощения..... 134

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Выпуск 5

Республиканский межвузовский сборник научных трудов

Редакторы: Е. Котомин, В. Полмане
Технический редактор З. Клейншмидте
Корректор А. Рудуша

Латвийский государственный университет им. П. Стучки
Рига 1977

Подписано к печати 27.06.1977. ЯТ 12190. Зак. № 1141.
Бумага №1. Ф/6 60х84/16. 9,5 физ. печ. л. 7,0 уч.-изд. л.
Тираж 500 экз. Цена 70 к.

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