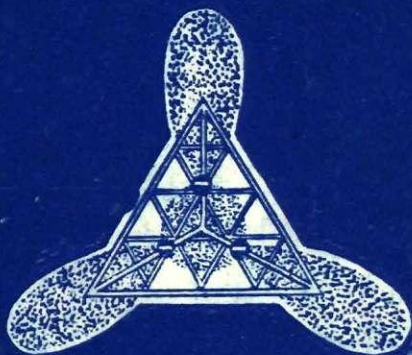


CFI 1979



**ФИЗИКА И ХИМИЯ
СТЕКЛОБРАЗУЮЩИХ
СИСТЕМ**

20

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки
Научно-исследовательский институт физики твердого тела

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Межвузовский сборник научных трудов

[57]



Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1979

ФИЗИКА И ХИМИЯ стеклообразующих систем : Межвуз. сб. научн. трудов. - Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1979. - 140 с.

В шестом выпуске сборника публикуются результаты работ, выполненных в Научно-исследовательском институте физики твердого тела Латвийского государственного университета им. Петра Стучки, на кафедре технологии силикатов Рижского политехнического института, а также в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР, по исследованию физических свойств и по синтезу оксидных стекол и тонких некристаллических слоев.

Оптическими и фотоэлектронными методами исследованы электронные процессы в стеклах состава $Na_2O \cdot 3SiO_2$ особой чистоты, а также в стеклообразном двуокиси кремния. SiO_2 изучен как в виде массивных образцов, так и в виде пленок на кремнии. Изучены магнитные, электрические и оптические характеристики вольфрамфосфатных стекол. Определена роль пористости пленок WO_3 в электрохромном эффекте. Изучена структура галогенсодержащих фосфатных стекол. Предложен метод поиска составов оптимальных комплексов свойств в многокомпонентных стеклообразующих системах.

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П. Стучки от 25 мая 1979 года

№ 20-105-076у рез.-79
М 812(11)-79

© Латвийский государственный университет им. П. Стучки, 1979

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК SiO_2 НА Si

А.М.Праулиньш, А.Н.Трухин
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Проведено изучение фотолюминесценции пленок SiO_2 на Si путем возбуждения фотонами из области фундаментального поглощения SiO_2 . Интенсивность люминесценции зависит от величины приложенного к структуре $Si-SiO_2$ электрического поля. Установлено, что термические и пиролитические пленки двуокиси кремния по фотолюминесцентным свойствам схожи с объемным стеклообразным кремнеземом, что указывает на одинаковую природу дефектов в них. В пленках люминесценция имеет рекомбинационный характер.

В в е д е н и е

Пленки двуокиси кремния используются в планарной технологии, в основном для пассивации поверхности полупроводника. Однако при покрытии полупроводниковых пластин пленкой двуокиси кремния на границе раздела полупроводник - окисел, а также в объеме окисла возникают различные дефекты. Эти дефекты создают поверхностные и объемные состояния. На границе раздела полупроводник - окисел локализуется заряд. Локализованный на объемных состояниях заряд способен мигрировать под воздействием термополевой обработки, оказывая главным образом отрицательное влияние на работу приборов. Поэтому всестороннее изучение свойств дефектов в пленках SiO_2 на Si является актуальной задачей.

Одним из методов исследования дефектов и электронных процессов в твердых телах является люминесцентный, основная особенность которого - высокая чувствительность [1]. В последнее время в литературе имеется несколько работ по изучению люминесцентных свойств пленок двуокиси

кремния на кремнии. Люминесценция наблюдалась при воздействии электронов [2,3,4] и электрического поля [5,6]. Возбуждение пленок двуокиси кремния ультрафиолетовым излучением ранее было использовано для изучения фотоэлектрических свойств [7]. Нами была обнаружена фотолюминесценция (ФЛ) пленок двуокиси кремния на кремнии, возбужденная фотонами из области фундаментального поглощения SiO_2 [8]. Имеются данные о схожести оптических свойств (катодоллюминесценция [2] и ИК-спектры [9]) пленок двуокиси кремния на кремнии и объемного стеклообразного кремнезема.

Цель настоящей работы - изучение фотолюминесцентных свойств пленок двуокиси кремния и сравнение их с аналогичными свойствами объемного стеклообразного кремнезема для определения природы дефектов в пленках.

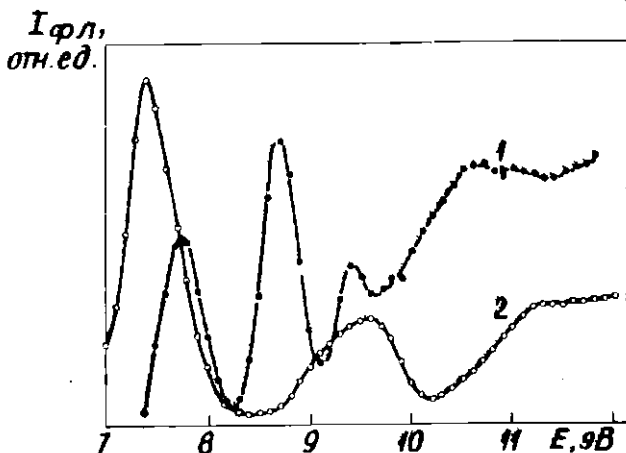
Методика эксперимента и образцы

Пленки двуокиси кремния были получены термическим окислением кремния при температуре $1050^{\circ}C$ в сухой и влажной атмосфере кислорода, с толщинами 600; 900; 1600 и 2000; 4000; 6000 Å соответственно, и пиролитическим разложением тетраэтоксисилана при температуре $700^{\circ}C$, с толщинами 1000; 2000 и 3000 Å. Измерены спектры ФЛ, возбужденной фотонами с энергией 7,73 и 10,2 эВ. Эти энергии фотонов соответствуют наиболее интенсивным линиям водородного источника излучения. Измерены также спектры возбуждения фотолюминесценции (СВ) и спектры отражения (СО) в интервале энергий от 7,5 до 11,8 эВ. Анализаторами возбуждающего излучения служили вакуумные монохроматоры марок ВМР-2 и ВМ-2, анализатором ФЛ - призмный монохроматор см-1. Излучение регистрировалось фотоэлектронными умножителями ФЭУ-39А и ФЭУ-79. СВ и спектры ФЛ измерялись с помощью УВМ "Днепр-1".

Экспериментальные результаты и их обсуждение

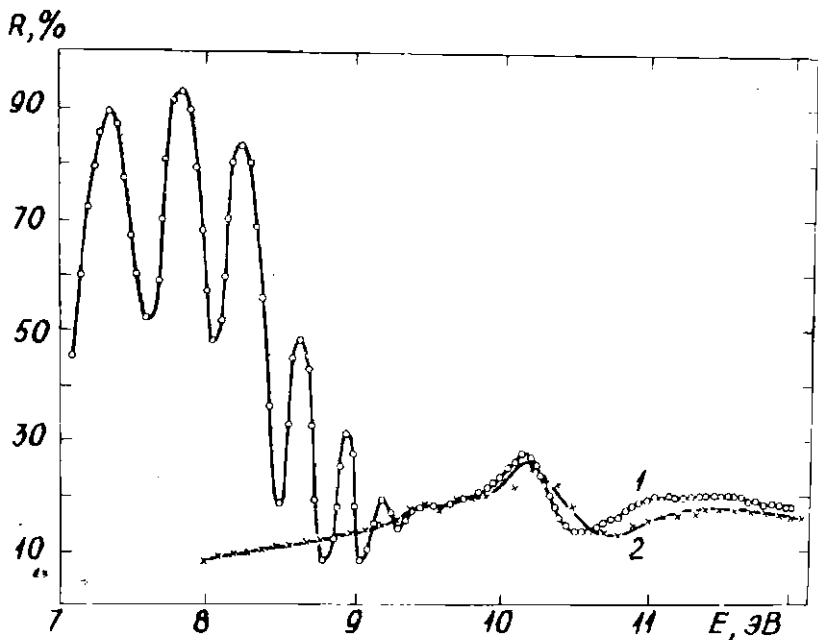
ФЛ пленок SiO_2 наблюдалась при энергии возбуждающего излучения 7,5 эВ и выше. Типичный спектр возбуждения показан на рис.1, кривая 1. В интервале энергий от 7,5 до 9,6 эВ на спектре видно несколько полос, количество которых зависит от толщины исследуемых пленок и не зависит от длины волны ФЛ в интервале от 2,0 до 3,5 эВ. Такие факторы, как относительно малый коэффициент поглощения в интервале энергий до 9,6 эВ, сравнимость толщин пленок с длинами волн возбуждающего света, наличие интерференционной картины в СО (рис.2), так же как и в СВ до 9,6 эВ, указывают на интерференционный характер этих полос.

Ход кривой возбуждения свечения пленок при значениях энергии возбуждения выше 9,6 эВ показывает, что возбуждающий свет полностью поглощается пленкой SiO_2 и не



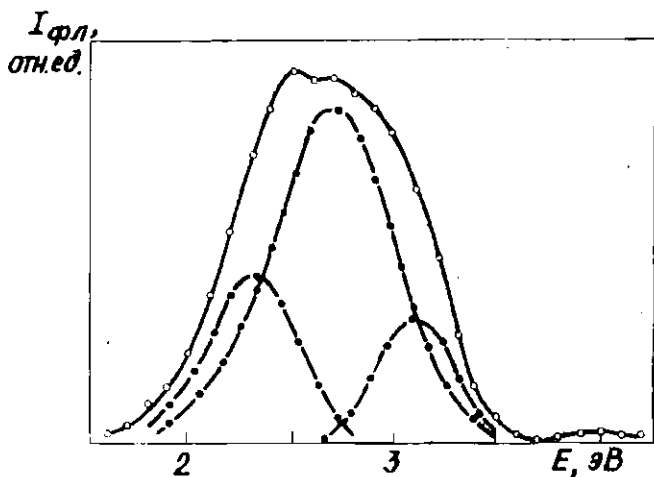
Р и с. 1. Спектры возбуждения фотолуминесценции термических и пиролитических пленок SiO_2 (1) и объемного стеклообразного кремнезема (2).

$I_{фл}$ - интенсивность фотолуминесценции.

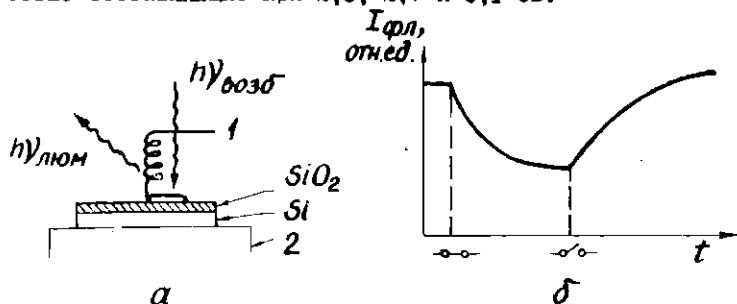


Р и с. 2. Спектры отражения термических пленок SiO_2 (1) и объемного стеклообразного кремнезема (2).

отражается от границы раздела SiO_2-Si . По аналогии с интерпретацией СВ объемных образцов можно предполагать, что при значениях энергии возбуждения выше 9,6 эВ в пленках двуокиси кремния энергия возбуждающего излучения передается центрам люминесценции от основного вещества. СВ пленок двуокиси кремния (см.рис.1, кривая 1) отличается от СВ стеклообразного кремнезема (см.рис.1, кривая 2) отсутствием провала в районе максимума полосы поглощения при 10,2 эВ. Вероятно, это обусловлено более совершенной поверхностью пленок по сравнению с поверхностью объемных образцов SiO_2 , а именно, отсутствием в пленках приповерхностных дефектов в большой концентрации, вызывающих распад электронных возбуждений не на центрах свечения. Измеренные нами СВ пленок двуокиси кремния совпадают с СВ



Р и с. 3. Спектр фотолуминесценции термически выращенных пленок двуокиси кремния и его разложение на гауссовы составляющие при 2,3; 2,7 и 3,1 эВ.



Р и с. 4. а - схема измерения влияния пропускания тока на интенсивность фотолуминесценции $I_{\text{фл}}$.

$h\nu_{\text{люм}}$, $h\nu_{\text{возб}}$ - соответственно люминесцентное и возбуждающее излучение; 1 - медный контакт, приклеенный Ag-пастой; 2 - корпус криостата.

б - временная зависимость интенсивности фотолуминесценции $I_{\text{фл}}$ при пропускании тока.

—○—○— электрическая цепь замкнута; —○—○— электрическая цепь разомкнута. Ток регистрировался электрометром.

объемного стеклообразного кремнезема при $h\nu \geq 9,5$ эВ (рис.2), а также описанными в литературе со SiO_2 [10], что подтверждает совпадение в фундаментальных свойствах пленок и объемных образцов SiO_2 .

Спектры ФЛ пленок в интервале энергий от 1,6 до 4,2 эВ имеют сложный характер. Разложением этих спектров на гауссовы составляющие найдено, что они состоят в основном из полос люминесценции с энергиями 2,3; 2,7 и 3,1 эВ (рис.3). Соотношение интенсивностей в максимумах полос люминесценции повторяется для образцов, изготовленных в одном процессе, но сильно различается для образцов, полученных в разных процессах. Однако при возбуждении ФЛ пленки светом с энергией 7,73 и 10,2 эВ в первом случае (энергия возбуждения 7,73 эВ) по сравнению со вторым случаем (энергия возбуждения 10,2 эВ) ФЛ при 2,7 эВ возбуждается значительно более эффективно, чем ФЛ при 2,3 эВ. По данным Филиппа [11], фотоны с энергией 7,73 эВ должны хорошо проходить через SiO_2 и сильно поглощаться в SiO , т.е. в сильно деструктурированном переходном слое $Si-SiO_2$, наличие которого выдвигает и обсуждает Литовченко [12]. Значительная роль переходного слоя в образовании люминесценции при 2,7 эВ отмечена в работе Митчела и Денуре [2], где эта люминесценция приписывается кислородной вакансии. Таким образом, возбуждение границы раздела $Si-SiO_2$ фотонами с энергией 7,73 эВ происходит более эффективно, чем с энергией 10,2 эВ.

С изменением температуры образца от комнатной до температуры жидкого азота интенсивность ФЛ в полосах при 2,3; 2,7 и 3,1 эВ (энергия возбуждения 10,2 эВ) увеличивается в среднем на порядок. Аналогично ведут себя полосы люминесценции при 2,3; 2,7 и 3,1 эВ в объемных образцах стеклообразного кремнезема при возбуждении фотонами из области фундаментального поглощения SiO_2 .

Из всего сказанного следует, что при возбуждении пленок двуокиси кремния и объемного стеклообразного кремнезема фотонами из области фундаментального поглощения

SiO_2 фотолуминесцентные свойства как пленки, так и объемного SiO_2 схожи. Поскольку эти свойства обусловлены наличием дефектов, можно предполагать, что и в пленках и в объемном SiO_2 имеются одинаковые дефекты. Это подтверждается также литературными данными о люминесценции при 2,7 эВ [2].

При пропускании тока через $Si-SiO_2$ интенсивность интегральной люминесценции пленок уменьшается. Прерывание тока приводит к восстановлению интенсивности ФЛ до начальной величины (рис.4). Эффект влияния пропускания тока и явление переноса энергии от основного вещества центрам люминесценции указывает на рекомбинационный характер фотолуминесценции.

В ы в о д ы

1. Фотолуминесцентные свойства термических и пиролитических пленок двуокиси кремния и объемного стеклообразного кремнезема схожи, что свидетельствует о наличии одних и тех же дефектов в пленках и в объемном SiO_2 .

2. Люминесценция пленок при возбуждении фотонами из области фундаментального поглощения SiO_2 имеет рекомбинационный характер.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Луцкич Ч.Б. О принципах спектрального преобразования света ионными кристаллами. - В кн.: Исследования по люминесценции. Тарту, 1961, с.3-30.

2. Mitchell J.P. and Denure D.G. A Study of SiO Layers on Si Using Cathodoluminescence Spectra. - Solid-State Electronics, 1973, vol.16, p.825-839.

3. Герасименко Н.Н., Нестеров А.А., Смирнов Л.С. Катодолуминесценция пленок SiO_2 , облученных ионами бора и фосфора. - Микроэлектроника, 1975, т.4, № 1, с.92-93.

4. Балодис А.Ю., Валбис Я.А., Пундур П.А. Катодолюминесценция чистых и легированных пленок двуокиси кремния. - Оптические и спектральные свойства стекол. Тезисы IV Всесоюзного совещания. Рига, 1977, с.34-35.

5. Михо В.В. Электролюминесценция пленок окиси кремния. - Физ.твёрдого тела, 1975, т.17, № 6, с.1833-1835.

6. Solomon P. and Klein N. Electroluminescence at High Fields in Silicon Dioxide. - J.Appl.Phys., 1976, vol.47, No.3, p.1023-1026.

7. Williams R. Photoemission of Electrons from Silicon into Silicon Dioxide. - Phys.Rev., 1965, vol.140, p.A569-A575.

8. Праулинъш А.М., Трухин А.Н., Годманис И.Т. Фотолюминесценция пленок SiO_2 при возбуждении в области фундаментального поглощения. - Оптические и спектральные свойства стекол. Тезисы IV Всесоюзного совещания. Рига, 1977, с.36-37.

9. Обзоры по электронной технике. Серия 7. Технология и организация производства. (ЦНИИ "Электроника"). Вып.3(293). М., 1975. 36 с.

10. Platzöder K. Temperature Effects on the Vacuum Ultraviolet Reflectance of α -Quartz. - Phys.status solidi, 1968, vol.29, p.K63-K64.

11. Philipp H.R. Optical Properties of Non-Crystalline Si, SiO , SiO_x and SiO_2 . - J.Phys.Chem.Solids, 1971, vol.32, p.1935-1945.

12. Литовченко В.П. Трехслойная модель реальной поверхности полупроводников типа кремния и германия. - В кн.: Полупроводниковая техника и микроэлектроника. Т.15. Киев, 1974, с.24-29.

Статья поступила 25 апреля 1978 года.

ELEKTRONU UN CAURUMU PROCESI AUGSTAS TĪRĪBAS
SINTĒTISKOS SiO_2 STIKLOS

A.Siliņš, L.Skuja un U.Ziemelis *
Pētera Stučkas LVU Cietvielu fizikālā zinātniskās
pētniecības institūts

Izpētīti III un IV tipa sintētisko SiO_2 stiklu rentgenluminescences (volframa anods, 40 kV, 20 mA) spektri (1,6-4,0 eV) un pie 80 K rentgenstaru radītie absorbcijas spektri apgabalā no 1,7 līdz 7,0 eV, kā arī šo spektru termiskā relaksācija un termostimulētā luminiscence, ja paraugus silda līdz 300 K. Novērots, ka elektronu un caurumu procesu rezultātā rodas viena veida pašvielas defekti - E' centri (absorbciija pie 5,75 eV). Temperatūras intervālā no 80 līdz 300 K šo centru termiskā graušana notiek, atbrīvojam lādiņnesējam rekombinējot ar centrā lokalizēto, kā rezultātā parādās luminiscence rajonā no 2,0 līdz 2,7 eV. Netiltiņa skābekļa centru (absorbciija pie 4,75 eV) koncentrācija elektronu un caurumu procesos būtiski nemainās. Šiem centriem raksturīgā luminiscence (1,85 eV) var ierosināties elektronu un caurumu procesā kā enerģijas netiešas pārnese sekas.

Изучены спектры (1,6-4,0 эВ) рентгенолюминесценции (W -анод, 50 кВ, 20 мА) синтетических стекол SiO_2 III и IV типов, созданные рентгенизацией, спектры наведенного поглощения этих стекол в области 1,7-7,0 эВ, а также термическая релаксация этих спектров и термостимулированная люминесценция при нагреве образцов указанных стекол до 300 К. Обнаружено, что в результате электронно-дырочных процессов создаются собственные дефекты только одного вида - E' -центры (поглощение при 5,75 эВ). Термическое разрушение этих центров в интервале температуры 80-300 К происходит при рекомбинации свободного носителя заряда с носителем заряда, локализованным на центре, в результате чего появляется люминесценция в районе 2,0-2,7 эВ. В электронно-дырочных процессах существенных изменений концентрации центров неостикового кислорода (поглощение при 4,75 эВ) не происходит. Характерная люминесценция этих центров (1,85 эВ) может возбуждаться в электронно-дырочных процессах при непрямо́й передаче энергии.

* Pastāvīgā adrese: Kanāda, Britu Kolumbijas universitāte.

I e v a d a

Rūpniecībā ražotiem sintētiskiem SiO_2 stikliem ir augsta tīrības pakāpe: metāla niejaukumu kopējā koncentrācija šādos stiklos ir apmēram $10^{-4}\%$. Pēc darbā [1] ieviestās klasifikācijas sintētiskie SiO_2 stikli apzīmēti kā III un IV tipa stikli. III tipa stikliem ir raksturīga liela (apmēram $10^{-1}\%$) hidroksila grupu koncentrācija. Turpretim IV tipa stiklos hidroksila grupu koncentrācija sasniedz tikai $5 \cdot 10^{-4}\%$.

Augstas tīrības sintētiskie SiO_2 stikli tiek plaši izmantoti optiskās ierīcēs, arī tādās, kam jādarbojas plašā temperatūras intervālā paaugstinātas radiācijas apstākļos. Šo ierīču optisko detaļu luminiscences un absorbcijas izmaiņām jābūt minimālām jebkurā temperatūras intervālā. Paaugstinoties materiālu tīrības pakāpei, minētajās parādībās stipri nozīmīgāka kļūst pašvielas defektu loma.

Dotā darba uzdevums bija noteikt, kā pašvielas defekti piedalās elektronu un jonu procesos, kas noris sintētiskajos SiO_2 stiklos ar augstu tīrības pakāpi.

E k s p e r i m e n t s

Ekspimentos izmantoti svaigi, ar gamma stariem (10^9 R), ar neutroniem (10^{18} neutroni/cm²) apstaroti III tipa (Corning 7940) un IV tipa (Suprasil W-1) stikli. Mērījumu laikā paraugi atradās absorbcijas kriostatā $\sim 10^{-5}$ toru vakuumā un to temperatūru varēja mainīt robežās no 80 līdz 400 K. Radiācijas procesus stiklos ierosināja ar rentgena stariem (volframa anods, anoda spriegums 40 kV, anoda strāva 20 mA, apstarošanas intensitāte 10^6 R stundā). Paraugu rentgenluminiscences spektri mērīti apgabalā no 1,6 līdz 4,0 eV ar monohromatoru SP4-1 un fotoelektronu pavairotāju ФЭУ-79 fotonu skaitīšanas režīmā. Absorbcijas spektri mērīti apgabalā no 1,7 līdz 7,0 eV, ar vienstara metodi. Inducētās absorbcijas termiskā relaksācija noteikta, mērot pie 80 K absorbcijas spektrus tādiem paraugiem,

kas uzsildīti un 3 minūtes izturēti pie noteiktas temperatūras. Katrā sildīšanas ciklā fiksēta parauga izstarotās termostimulētās luminiscences gaismas summa pie iepriekš izraudzītas kvantu enerģijas.

Bez minētajiem mērījumiem tika arī noteikta III tipa stiklu paraugu integrālās termostimulētās luminiscences likne un termostimulētās luminiscences spektri temperatūru intervālā no 80 līdz 300 K^{*} un katodluminiscences spektri pie 80 un 300 K^{**}.

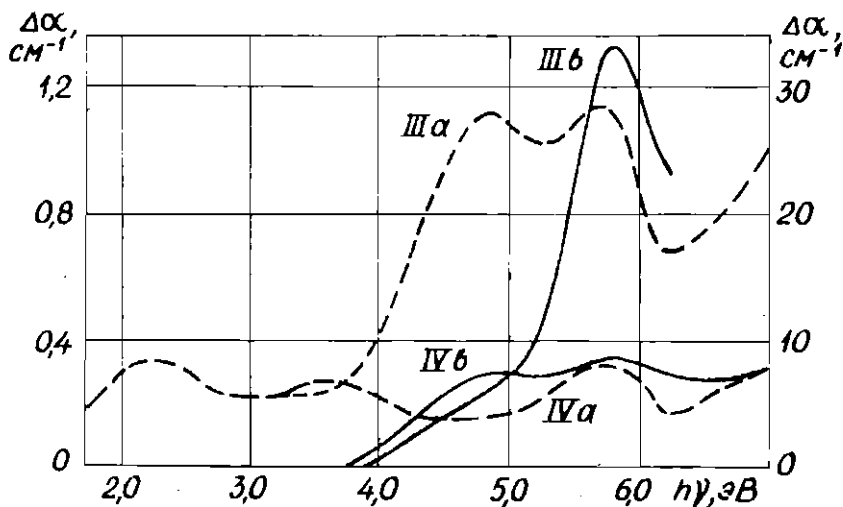
Rezultāti un to analīze

Līdz šim, runājot par sintētiskajiem SiO_2 stikliem ar augstu tīrības pakāpi, ir aprakstīti divi pašvielas defekti, kuru optiskās absorbcijas joslas atrodas apgabalā no 1,7 līdz 7,0 eV. Viens no tiem ir trīskārtkoordinētais silīcijs (E' centrs), kas dod absorbciju pie 5,75 eV [2] un otrs - netilpīga skābeklis, kas dod absorbciju pie 4,75 eV un fotoluminiscenci pie 1,85 eV, kuras ierosmes spektrs sakrīt ar absorbcijas joslu pie 4,75 eV [3].

Par E' centru veidošanos un sagrūšanu elektronu un caurumu procesos pastāv dažādi uzskati. Ir izteikta doma [4], ka E' centri veidojas, ja vienkāršā jonizācijas procesā pārtrūkst saite $Si-O$. Vairākos citos darbos (skat., piem., pārskatu [5]) tiek uzskatīts, ka E' centrs veidojas, saņemoties lādiņnesējam jau esošā defektā, visbiežāk skābekļa vakancē. Darbā [5] ir izvirzīta arī šāda doma: rekombinējot pretejas zīmes lādiņnesējam ar to, kas saņemts E' centrā, resp. E' centram netieši sagrūstot, rodas luminiscence pie $\sim 2,5$ eV.

Par netilpīga skābekļa centru piedalīšanos elektronu un caurumu procesos pagaidām literatūrā ziņu nav. Darbā [6] ir norādīts, ka netilpīga skābekļa centru veidošana ir saistīta ar udeņraža atomu nobīdes mehānismu III tipa stiklos.

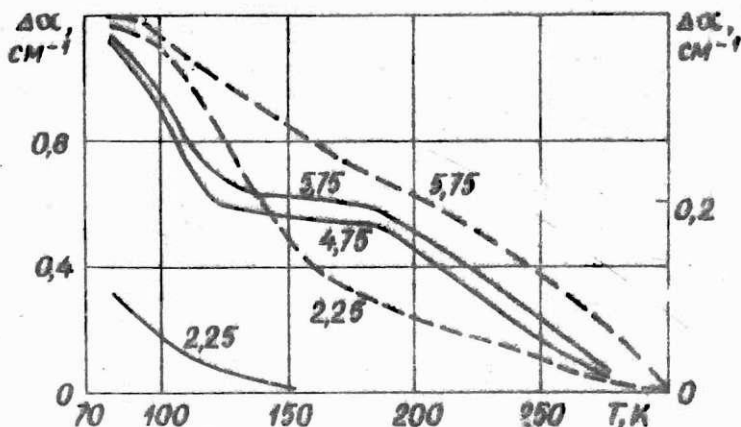
Par izdarītajiem mērījumiem autori izsaka pateicību I. Tālem^{*} ar līdzstrādniekiem un Z. Kačko^{**}.



1. z i m. rentgenstarojuma (80 K, kreisā skala, a līknes) un neitrona starojuma (200° C, labā skala, b līknes) radītie absorbcijas spektri III un IV tipa sintētiskajos SiO_2 stiklos.

IIIa - doza $6,5 \cdot 10^6$ R; IVa - doza $5 \cdot 10^6$ R; IIIb un IVb - doza 10^{18} neitroni/cm².

Tika salīdzināti III un IV tipa stiklu paraugu rentgenstarojuma un neitronu starojuma radītie absorbcijas spektri (1.zīm.). Redzams, ka IV tipa stikla paraugā neitronu starojuma ietekmē rodas galvenokārt netilpņa skābekļa centri (absorbcijs pie 4,75 eV) un E' centri (absorbcijs pie 5,75 eV). Turpretim rentgenstarojums spēj radīt tikai viena veida pašvielas defektus, t.i., E' centrus. Absorbcijs joslas pie 2,25 un 3,6 eV, liekas, ir saistītas ar piejaukumiem, jo rentgenstaru radītās joslas pie šiem pašiem viļņu garumiem, tikai ar lielāku intensitāti, ir novērojamas I tipa stiklos, kuru tīrības pakāpe nav visai augsta [7]. Tātad ir pamats domāt, ka brīvie elektroni un caurumi stiklā spēj izraisīt E' centru veidošanos, bet nespēj radīt netilpņa skābekļa centrus. Ja E' centru veido-



2. z. i. m. Rentgenstarojuma radīto absorbcijas joslu maksimumu (norādīts pie līknēm) intensitātes atkarība no temperatūras.

Nepārtrauktās līknes - III tipa stiklu paraugi, kreisā skala. Pārtrauktās līknes - IV tipa stiklu paraugs, labā skala.

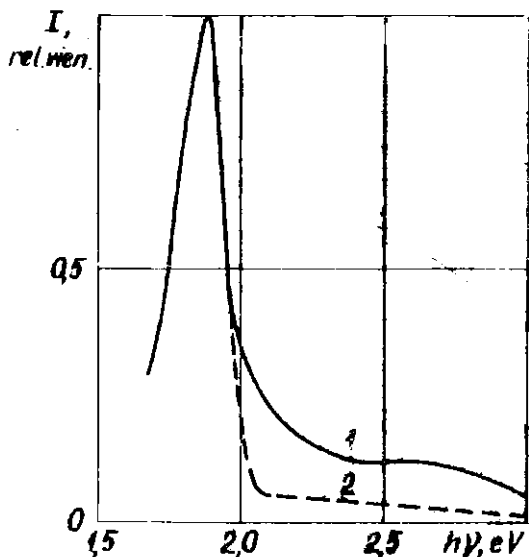
Šānās būtu saistīta tikai ar lādiņnesēju izvietojanos viēlā jau esošajos defektos (trīskārtkoordinētais silīcijs), tad stehiometriskā paraugā būtu nepieciešama tikpat liela netilpīgā skābekļa koncentrācija (trīskārtkoordinētā silīcija komplementārais pāris). (Par pētīto paraugu sastāva novirzēm no stehiometrijas ziņu nav.) Iespējams, ka E' centri veidojas caurumu autolokalizācijas rezultātā un to koncentrāciju nosaka dažādos ķērājcentros saķerto elektronu kopējā koncentrācija.

III tipa stiklu paraugos neitronu starojums rada ļoti spēcīgu E' centru absorbciju, kas, iespējams, ir saistīta ar daudz efektīvāku elektronu ķērājcentru veidošanos sakarā ar to, ka šajos stiklos ir liela hidroksila grupu koncentrācija. III tipa stiklu paraugos rentgenstarojums E' centrus spēj radīt ar aptuveni 3 reizes lielāku efekti-

vitāti nekā IV tipa stiklos. To varētu izskaidrot ar lielāku elektronu ķerājcentru koncentrāciju vai ar to, ka III tipa stiklā ir Si-H centri, no kuriem rentgenstarojuma radītie ātrie elektroni (~ 20 keV) varētu atraut H^0 un veidot E' centrus, līdzīgi kā pēc darbā [6] noteiktā mehānisma tiek veidoti netiltiliņa skābekļa centri.

Rentgenstaru radīto absorbcijas spektru termiskā relaksācija III tipa stiklu paraugos notiek galvenokārt divos temperatūras intervālos: 80-120 K un 180-300 K. Bet IV tipa stiklos absorbcija visās joslās monotoni kritas, temperatūru paaugstinot no 80-300 K (2.zīm.). III tipa stiklu paraugu integrālās termostimulētās luminiscences līknē ir maksimumi pie 100 un 200 K, kas sakrīt ar termiskās relaksācijas ātruma maksimumu vietām absorbcijas spektros. Termostimulētās luminiscences spektri iepriekš minētās integrālās līknes maksimumos (3.zīm.) ir līdzīgi rentgenluminiscences spektriem pie šīm temperatūrām un satur joslas ar maksimumiem pie 1,85; 2,2 un 2,6 eV. Tas, ka pie 220 K termostimulētās luminiscences intensitāte spektra rajonā 2,0-3,0 eV ir relatīvi vājāka nekā pie 90 K, izskaidrojams ar luminiscences termisko dzēšanu šajā spektra rajonā. Šī termiskā dzēšana kalpo arī par tāda fakta izskaidrojumu, ka IV tipa stiklu paraugos termostimulētai luminiscencei pie 2,3 eV ir tikai viens maksimums pie apmēram 100 K, kam seko monotons kritums līdz 300 K.

Kā III tipa, tā arī IV tipa stiklu paraugos integrālās termostimulētās luminiscences līknes forma (ievērojot termisko dzēšanu) ir līdzīga absorbcijas joslu relaksācijas ātruma līknes formai. No tā varam secināt, ka radīto defektu pazušana ir saistīta ar gaismas kvantu izstarošanu, turklāt absorbcijas spektrā redzami defekti, kas radušies starojuma ietekmē, paši termiski negrūst, jo vienas un tās pašas absorbcijas joslās III un IV tipa stiklu paraugos termiski relaksē dažādi. Tā kā temperatūras apgabalā virs 200 K abu tipu stiklu paraugos kopēja josla, kas relaksē, ir tikai pie 5,75 eV (t.i., E' centri) un šajā gadījumā



3. zīm. III tipa stiklu parauga termostimulētās luminescences spektri pie 90 K (1) un 220 K (2).

abos paraugos termostimulētā luminescence ir rajonā no 2,0 līdz 2,7 eV, tad tai varētu būt saistība ar E' centru graušānu.

Iztjūkta maksimuma parādīšanās pie 1,85 eV (netiltiņa skābekļa centru luminescence) III tipa stiklu paraugu termostimulētās luminescences spektros izraisa izbrīnu, tāpēc ka netiltiņa skābekļa centru koncentrāciju ar neitronu starojumu apstarotajos IV tipa stiklu paraugos nevar izmainīt, kaut arī tos apstaro ar nefiltrētu dzīvaudraba lampas gaismu vai arī papildus rentģenīšā (E' centru koncentrācija šajos gadījumos ievērojami mainās). Tas norāda, ka elektronu-caurumu procesi nespēj mainīt netiltiņa skābekļa centru koncentrāciju. Varētu secināt, ka šie defekti darbojas kā rekombinācijas centri. Par to liecina arī izteiktais maksimums rentģenluminescences spektros pie 1,85 eV, kas konstatēta visos paraugos, kuros ir netiltiņa skābek-

ļa centri, izņemot ar gamma stariem apstarotos IV tipa stiklu paraugus. Tādējādi ir pamats domāt, ka netiltila skābekļa centri elektronu un caurumu procesos saņem enerģiju nevis tieši no šiem elementārajiem ierosinājumiem, bet pagaidām gan nezināmā enerģijas pārnese ceļā no citiem tuvumā esošajiem defektiem, kas sadarbojas ar elektroņiem un caurumiem. Gamma starojuma rezultātā varētu tikt radīti stiprāk izolēti netiltila skābekļa centri un tādēļ tiem raksturīgā luminiscence elektronu un caurumu procesos neparādās. Vēl jāatzīmē fakts, kas izriet no 2. zīm. uzrādītajiem rezultātiem. Un, proti, III tipa stiklu paraugos pie 80 K rentgenstaru radītie netiltila skābekļa centri sagrūst tieši tajos pašos temperatūras intervālos, kuros notiek E' centru sagrūšana, resp., tad, kad intensīvi atbrīvojas nelīdzsvarotie lādiņnesēji. Bez tam no darba [6] ir zināms un kā liecina arī šī darba rezultāti, netiltila skābekļa centru koncentrāciju nevar izmainīt tas, ka parādās elektroni vai caurumi, bet gan tas, ka udeņraža atomi savienojas ar netiltila skābekļiem. To, ka udeņraža atomu straujas difūzijas sākšanās moments sakrīt ar nelīdzsvaroto lādiņnesēju efektīvu atbrīvošanos, grūti pieņemt par nejaušību, tomēr šādam faktam citu izskaidrojumu autori pagaidām nezina.

S e c i n ā j u m i

1. Elektronu un caurumu procesu rezultātā augstas tīrības sintētiskajos SiO_2 stiklos būtiski mainās E' centru koncentrācija, bet netiltila skābekļa centru koncentrācijas izmaiņas neparādās.

2. Temperatūras intervālā no 80 līdz 300 K E' centru sagrūšana notiek, nelīdzsvarotajiem lādiņnesējiem rekombinējot ar centros lokalizētajiem, kā rezultātā parādās luminiscence rajonā no 2,0 līdz 2,7 eV.

3. Netiltiņa skābekļa centri neefektīvi piedalās elektronu un saurumu procesos, bet to luminescences šajos procesos tiek ierosināta netieši, enerģijas pārnemes rezultātā.

L I T Ē R A T Ū R A

1. Hetherington G., Jack K., Ramsay M. High Temperature Electrolysis of Vitreous Silica. - Phys.Chem.Glasses, 1965, vol.6, No.1, p.6-15.

✓ 2. Shendrik A.V. and Yudin D.M. A New Concept of the Model for the Paramagnetic E' Centre in the $\text{SiO}_2\text{-x}$ System. - Phys.status solidi, b, 1978, vol.85, p.343-349.

✓ 3. Shendrik A., Siliņš A., Skuja L., Truhin A., Zaris J. Intrinsic Defects in Fused Silica. - Proc.of 11th International Congress on Glass. Prague, 1977, vol.1, p.13-19.

4. Compton W.D., Arnold G.W. Radiation Effects in Fused Silica and Al_2O_3 . - Discussions of Faraday Society, 1961, vol.31, p.131-139.

5. Sigel G.H. Ultraviolet Spectra of Silicate Glasses: A Review of Some Experimental Evidence. - J.Non-Cryst.Solids, 1973/74, vol.13, p.372-398.

✓ 6. Силинь А.Р., Скуя Л.Н., Шендрик А.В. Радиационные собственные дефекты в стеклообразном кремнеземе. Немостиковый кислород. - Физ.и хим.стекла, 1978, т.4, № 4, с.405-410.

7. Зарис Б.Р., Силинь А.Р., Трухин А.Н. Исследования электронных возбуждений и собственных дефектов в стеклообразном кремнеземе. - Физ.и хим.стекла, 1976, т.2, № 6, с.481-489.

Raksts iesniegts 1978.gada 26.aprīlī.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ
И ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭФФЕКТА НАТРИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ
ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ В ОБЛАСТИ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

В.Л.Савельев, А.Н.Трухин
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки
Л.Ф.Глебов, М.Н.Толстой
Государственный оптический институт им.С.И.Вавилова

Исследованы образцы состава 22 вес.% Na_2O , 3 вес.% CaO , 75 вес.% SiO_2 , с целью выяснения области спектра, в которой в этих стеклах происходит образование стабильных центров окраски, а также с целью установления механизма образования этих центров и его связи с процессом возникновения внутреннего фотоэффекта. Установлено, что длинноволновый край спектральной зависимости внутреннего фотоэффекта совпадает с длинноволновым краем спектра образования центров окраски и собственного поглощения стекла. Показано, что образование центров окраски происходит в электронно-дырочном процессе при возбуждении стекла фотонами из области фундаментального поглощения. При этом спектральный район создания центров окраски не ограничивается узкой полосой спектра из области края собственного поглощения стекла, как это было установлено ранее, а простирается в коротковолновую область по крайней мере до 7 эВ.

В в е д е н и е

Исследованию процессов образования центров окраски (ЦО) и возникновения фотопроводимости, происходящих в натриевосиликатных стеклах при возбуждении их в области фундаментального поглощения, посвящен ряд работ [1-6]. Установлено, что под действием УФ-излучения в силикатных стеклах при комнатной температуре образуются как стабильные (имеющие полосу поглощения с максимумами около 610, 470 и 310 нм), так и нестабильные (с полосой около 620 нм)

ЦО, причем спектры их образования совпадают [3,4]. (Под спектром образования ЦО понимается зависимость плотности дополнительного поглощения от частоты возбуждающего света)

При изучении промышленных многокомпонентных силикатных стекол найдено, что спектр образования ЦО в каждом стекле представляет собой узкую полосу (~ 15 нм) в области 190-240 нм, а положение спектра образования связано с положением границы поглощения [1-6]. При этом авторы [1] считают, что образование ЦО происходит при возбуждении в пределах некоторой узкой полосы, расположенной под краем собственного поглощения стекла и не проявляющейся в спектре поглощения стекла. В работе [3], напротив, указывается, что коротковолновый край спектра образования ЦО определяется резким возрастанием коэффициента собственного поглощения стекла с ростом энергии фотонов, из-за чего предельная концентрация ЦО достигается во все более тонком поверхностном слое стекла. В качестве источника излучения в обоих случаях [1,3] применялись газоразрядные ксеноновые лампы, имеющие коротковолновую границу излучения около 51000 см^{-1} (6,3 эВ). При этом спектры образования ЦО и в той и в другой работах ограничены со стороны коротких длин волн именно этой величиной. С целью разрешения описанного противоречия нами был осуществлен эксперимент по созданию ЦО в натриевосиликатном стекле с применением мощной дейтериевой лампы ДДС-400 и техники вакуумного ультрафиолетового излучения.

Показано, что длинноволновый край спектра образования ЦО для бинарной системы $\text{Na}_2\text{O} - 3\text{SiO}_2$ совпадает с краем собственного поглощения матрицы стекла [2]. Там же [2] делается предположение, что поглощение света в этом спектральном участке должно приводить к отрыву электрона, что в свою очередь, может приводить к появлению ЦО. Были зарегистрированы фотопроводимость и фосфоресценция в области края фундаментального поглощения [5], что соответствует высказанному в [2] предположению. Однако авторам [5]

не удалось установить спектральную зависимость фотопроводимости ввиду недостаточной чувствительности приборов по току (10^{-15} А).

Целью настоящей работы являлось выяснение спектральной области, в которой происходит образование стабильных ЦО, а также установление механизма образования ЦО и его связи с внутренним фотоэффектом.

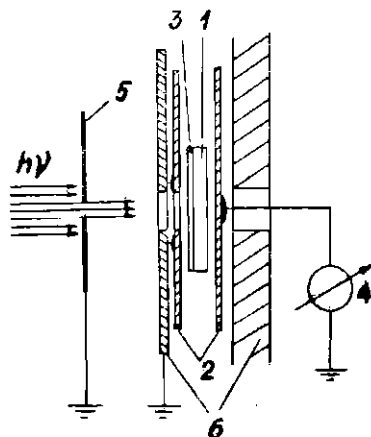
Образцы и методика эксперимента

Изучались стекла состава 22 вес.% Na_2O , 3 вес.% CaO , 75 вес.% SiO_2 . Стекла синтезировались в окислительных условиях из материалов марки ос.ч. В экспериментах по фотопроводимости были использованы чистые образцы с содержанием Fe_2O_3 не более 10^{-4} вес.%. При этом длинноволновый край поглощения в области $h\nu > 5,9$ эВ обусловлен поглощением матрицы стекла. В экспериментах по наведению ЦО использовалось стекло с содержанием Fe_2O_3 0,012 вес.%. Выбор образца для исследований с таким содержанием примеси связан с тем, что предельная концентрация стабильных ЦО повышается с возрастанием содержания Fe^{3+} . Это давало возможность получения необходимых для регистрации величин оптической плотности при высокоэнергетическом ($h\nu = 6,6-7$ эВ) возбуждении.

В качестве источника возбуждающего излучения в экспериментах по созданию ЦО применялась лампа ДДС-400, свет от которой фокусировался кварцевой линзой на входную щель вакуумного монохроматора ВМС-1. На образец фокусировалось монохроматическое излучение с энергиями фотонов 5,9-7 эВ. Спектры поглощения измерялись на той же установке в спектральном районе 1,8-6 эВ. Спектры наведенного поглощения соответствовали приведенным в [6]. За величину D , характеризующую поглощение ЦО, принималось значение интеграла D под кривой наведенного поглощения в диапазоне 1,8-4,2 эВ.

В исследуемой области спектра были обнаружены как внешний, так и внутренний фотоэффект. С целью их разделения мы применили метод, аналогичный описанному в [7,8]. На одну из поверхностей образца методом термического испарения в вакууме напылялась пленка фтористого лития. Эта пленка, будучи прозрачной в широкой области спектра (до 11,8 эВ), является нефотопроводящей [7]. Таким образом, при облучении образца со стороны пленки LiF внешний фотоэффект исключается.

Изучение внутреннего фотоэффекта проводилось в режиме фотоэлектрической поляризации образца, сущность которой заключается в следующем: в направлении луча сильно поглощаемого в образце света за счет пространственного разделения носителей заряда, имеющих различную подвижность, возникает электрическое поле (поле Дембера). За величину фотоэлектрического ответа принималось максимальное значение в импульсе тока, индуцированного в измерительной цепи при подаче на образец импульса света и в отсутствие внешнего напряжения на электродах.



Р и с. 1. Схема измерения спектральной зависимости внутреннего фотоэффекта.

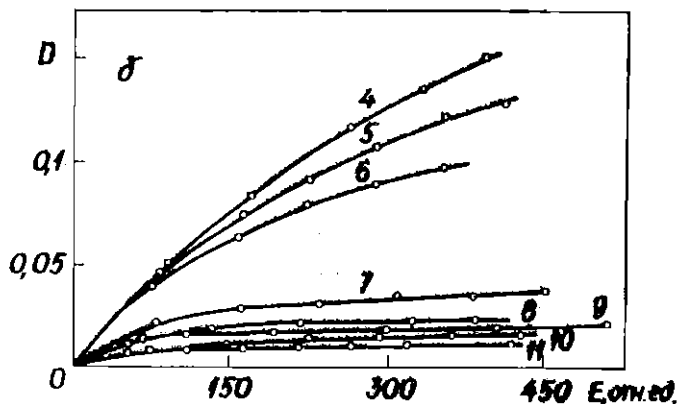
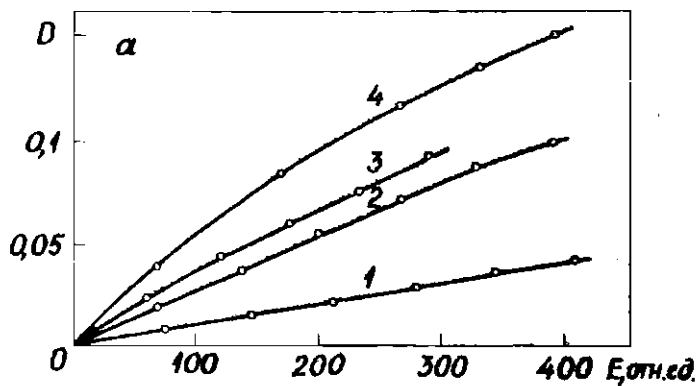
1 - образец, 2 - фторопластовые пленки, 3 - пленка фтористого лития, 4 - электрометр, 5 - металлическая диафрагма, 6 - металлические элементы держателя образца.

Образец I помещался между двумя фторопластовыми пленками 2 (рис.1). Пленка, расположенная со стороны возбуждающего света, имела отверстие для прохождения излучения. По краю отверстия наносился электрод из серебряной пасты. Во избежание попадания света на электрод поток возбуждающего излучения обрезался специальной металлической диафрагмой 5. На вторую фторопластовую пленку также наносился электрод из серебряной пасты. Образец, таким образом, был полностью изолирован от электродов, что позволяло исключить влияние инжекции носителей заряда в образец при его облучении. Сигнал регистрировался с помощью электрометра VA-J-52 с чувствительностью 10^{-16} А.

Результаты и их обсуждение

Из представленных на рис.2 зависимостей видно, что кривые накопления ЦО, соответствующие высокоэнергетическому возбуждению ($h\nu = 6,6-7$ эВ), достигают насыщения (рис.2,б, кривые 7-11), в то время как для кривых, соответствующих низкоэнергетическому возбуждению ($h\nu = 5,9-6,4$ эВ), насыщение не наступает (рис.2,а; 2,б, кривые 1-6). Эти результаты подтверждают высказанное в [3] положение, что при увеличении энергии возбуждающих фотонов концентрация ЦО насыщается во все более тонком поверхностном слое стекла вследствие резкого (экспоненциального [2]) возрастания коэффициента собственного поглощения матрицы. Этот эффект связан со следующим: при одинаковой мощности падающего излучения на разных длинах волн возбуждающего света плотность мощности поглощенного излучения пропорциональна коэффициенту поглощения на данной длине волн.

На рис.3 (кривая I) показана зависимость величины D от энергии возбуждающих фотонов при одинаковой дозе облучения ($h\nu = 300$ отн.ед. на рис.2). Следует отметить, что изображенный на рис.3 спектр образования ЦО смещен в ко-



Р и с. 2. Зависимость интеграла под кривой поглощения стабильных ЦО от дозы УФ-облучения при следующих значениях энергии возбуждающих фотонов, эВ:

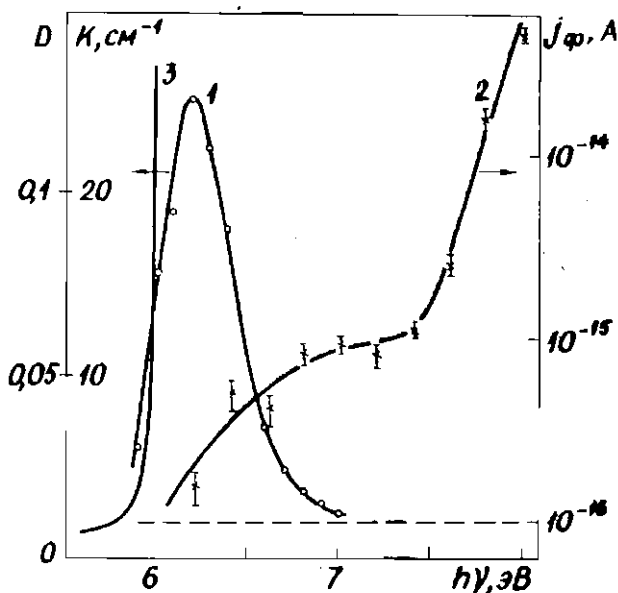
а - кривая I - 5,9; 2 - 6; 3 - 6,1; 4 - 6,2; б - кривая 5 - 6,3; 6 - 6,4; 7 - 6,6; 8 - 6,7; 9 - 6,8; 10 - 6,9; II - 7.

ротковолновую сторону по отношению к спектру образования ЦО, приведенному в [3]. Смещение вызвано значительно большей мощностью коротковолновой части возбуждающего излучения, примененного в настоящем исследовании, чем примененного авторами работы [3]. Таким образом, можно сделать вывод, что возникновение ЦО происходит не только при возбуждении в полосу 190-240 нм (6,4-5,5 эВ), но также и при более коротковолновом возбуждении с энергией фотонов по меньшей мере до 7 эВ.

Для выяснения механизма образования ЦО был измерен спектр фотоэлектрического ответа исследованных стекол в той же спектральной области (рис.3, кривая 2). Из сопоставления обеих зависимостей (рис.3, кривые 1 и 2) следует, что образованию ЦО сопутствует появление фотоэлектрического ответа почти во всей области спектра, где происходит генерация ЦО. Видно, что длинноволновый край спектра образования ЦО почти совпадает с длинноволновым краем спектра фотоэлектрического ответа. Наличие узкой области 5,9-6,2 эВ, в которой происходит генерация ЦО, но фотоэлектрический ответ не наблюдается, по-видимому, связано с недостаточной чувствительностью приборов по измерению фотоэлектрического ответа.

Для оценки роли ионных и электронно-дырочных процессов в наблюдаемых явлениях мы провели сравнение кинетики релаксации фосфоресценции и фотоэлектрического ответа после прекращения возбуждения. В пределах допустимых ошибок обе кинетики были одинаковы. Так как фосфоресценция, появляющаяся в результате распада нестабильных ЦО [4], представляет собой чисто электронно-дырочный процесс, то можно сделать вывод, что роль ионных процессов в наблюдаемых явлениях незначительна.

Таким образом, можно считать установленным, что образование ЦО при энергиях возбуждающих фотонов больше 5,9 эВ происходит при разделении генерируемых возбуждающим светом элементарных возбуждений - электронов и ды-



Р и с. 3. 1 - спектр образования ЦО; 2 - спектральная зависимость внутреннего фотоэффекта; 3 - спектр поглощения.

Пунктирной линией обозначен уровень чувствительности аппаратуры при измерении фотоэлектрического ответа.

рок, в соответствии с предположением, высказанным в [3]. Коротковолновая граница спектра образования ЦО в данном случае равна 7 эВ. Однако спектральная зависимость фотоэлектрического ответа в этой области спектра не имеет резких скачков, а монотонно возрастает с увеличением энергии возбуждающих фотонов (см. рис. 3, кривая 2). Последнее дает основание полагать, что коротковолновый край спектра образования ЦО в действительности простирается и дальше обнаруженной границы 7 эВ. Положение обнаруженной границы

связано с тем, что наведенное излучением с энергиями фотонов $h\nu > 7$ эВ поглощение происходит в еще более тонком приповерхностном слое и плотность поглощения ЦО при этом меньше чувствительности установки.

В ы в о д ы

1. Длинноволновый край спектральной зависимости внутреннего фотоэффекта натриевосиликатного стекла совпадает с длинноволновым краем фундаментального поглощения и спектра образования ЦО.

2. Образование стабильных ЦО в натриевосиликатном стекле происходит в спектральной области, длинноволновая граница которой определяется краем фундаментального поглощения стекла, а коротковолновая - не является четко определенной и составляет не менее 7 эВ.

3. Образование стабильных ЦО при возбуждении светом из области фундаментального поглощения 5,9-7 эВ происходит в электронно-дырочном процессе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Landry R.J., Snitzer E., Bartram R.H. Ultraviolet-Induced Transient and Stable Color Centers in Self-Quenching Glass. - J.Appl.Phys., 1971, vol.42, No. 10, p.3827-3838.

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

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

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

5. Савельев В.Л., Трухин А.Н., Онищенко А.А., Толстой М.Н. Исследование электронных свойств натриевосиликатных стекол. - Оптические и спектральные свойства стекол. Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума. Рига, 1977, с.32-33.

6. Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Спектры образования центров окраски в лазерных стеклах. - Квантовая электроника, 1974, № 1, с.119-123.

7. Hugget G.R., Teegarden T. Intrinsic Photoconductivity in the Alkali Halides. - Phys.Rev., 1966, vol.141, No.2, p.797-802.

8. Van Heyningen R.S., Brown F.C. Transient Photoconductivity in Silver Chloride at Low Temperatures. - Phys.Rev., 1958, vol.111, No.2, p.462-471.

Статья поступила 26 апреля 1978 года.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОННЫХ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ
ПРОЦЕССОВ В НАТРИЕВОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕИ. А. Тале, А. С. Мендзиня
ИИИ Физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Исследования кривых термостимулированной люминесценции подтверждают известные данные о том, что ловушки, характерные для натриевосиликатных стекол, диспергированы по энергиям тепловой активации. По исследованиям дозовой зависимости термостимулированной люминесценции и подсветки светом из полосы поглощения E_1 -центров предварительно возбужденных образцов установлено, что электронный рекомбинационный процесс, ответственный за отжиг E_1 - и E_2 -центров в натриевосиликатных стеклах, является мономолекулярным. Рассмотрены альтернативные причины мономолекулярности рекомбинационного процесса.

В в е д е н и е

Натриевосиликатные стекла относятся к обширному классу некристаллических материалов, в которых созданные радиацией свободные электроны и/или дырки при достаточно низких температурах захватываются на локальных состояниях с образованием центров окраски и запасанием светосуммы [1-6]. Ионизирующая радиация наводит в стекле несколько полос поглощения; при температуре жидкого азота наиболее интенсивная из них имеет максимум при 2,05 эВ [1,2]. Маккей и сотрудики [1] показали, что эта полоса поглощения принадлежит двум различным по строению центрам окраски - так называемым E_1 - и E_2 -центрам, которые отличаются друг от друга в основном своей термической стабильностью. E_1 -центры постепенно отжигаются в интервале температур от 80 до 230 К. Будучи ловушками, эти центры ответственны за запасание основной части всей светосуммы в стекле [1,2].

Присутствие E_1 -центров обусловлено самой матрицей стекла: они имеются во всех образцах, независимо от условий синтеза, хотя характерно, что синтез стекла в восстановительной атмосфере способствует образованию E_1 -центров при облучении [1]. На основе этого факта и результатов исследований по влиянию добавок Eu на концентрацию наводимых радиацией E_1 -центров Макей и соавторы [1,7] предположили, что E_1 -центры являются электронными центрами, т.е. отжиг этих центров происходит вследствие их термической ионизации с освобождением электрона.

Данные о кинетике отжига E_1 -центров противоречивы. Глебовым и сотрудниками [6] показано, что кинетику отжига E_1 -центров после импульсного возбуждения невозможно описать экспонентой или гиперболой второго порядка, вытекающими из предположения о моно- или бимолекулярном механизмах рекомбинации. Однако кинетику отжига вполне удовлетворительно можно описать в предположении, что имеется всего один тип ловушек, энергия активации отжига постоянна, вероятность повторного захвата много больше вероятности рекомбинации и в исходном состоянии большинство ловушек заполнено. С другой стороны, установлено, что энергия активации связанной с отжигом E_1 -центров рекомбинационной люминесценции постепенно растет с повышением температуры образца [1]. Более подробно механизм электронных рекомбинационных процессов в силикатных стеклах не исследован. В частности, нет данных, является ли процесс накопления - отжига центров окраски мономолекулярным или бимолекулярным, т.е. перемешиваются ли освобожденные ионизирующей радиацией электроны (дырки) (свободный электрон или дырка с равной вероятностью рекомбинирует на любом центре), или же разделение и последующая рекомбинация электрона с дыркой происходят в изолированных друг от друга участках матрицы стекла. Изучению этих вопросов посвящена данная работа.

Общеизвестно, что при фотовозбуждении в ряде случаев создаются неблагоприятные для разделения электронов и

дырок условия, которые, в частности, могут осуществляться при облучении светом из области края поглощения, так как на край собственного поглощения часто накладывается примесное. Освобожденные из дефекта светом электрон или дырка могут локализоваться в непосредственной окрестности своего центра. Особенно вероятным это представляется в матрице стекла благодаря ее разупорядоченности. Свет из области собственного поглощения возбуждает лишь приповерхностный слой, что приводит, в частности, к малой запасенной светосумме [3]. Исходя из этих соображений, применение в данном исследовании рентгеновских лучей, создающих во всей толще стекла предположительно пары свободных электронов и дырок, более выгодно для инициирования бимолекулярных электронных процессов, чем применение УФ-света.

М е т о д и к а

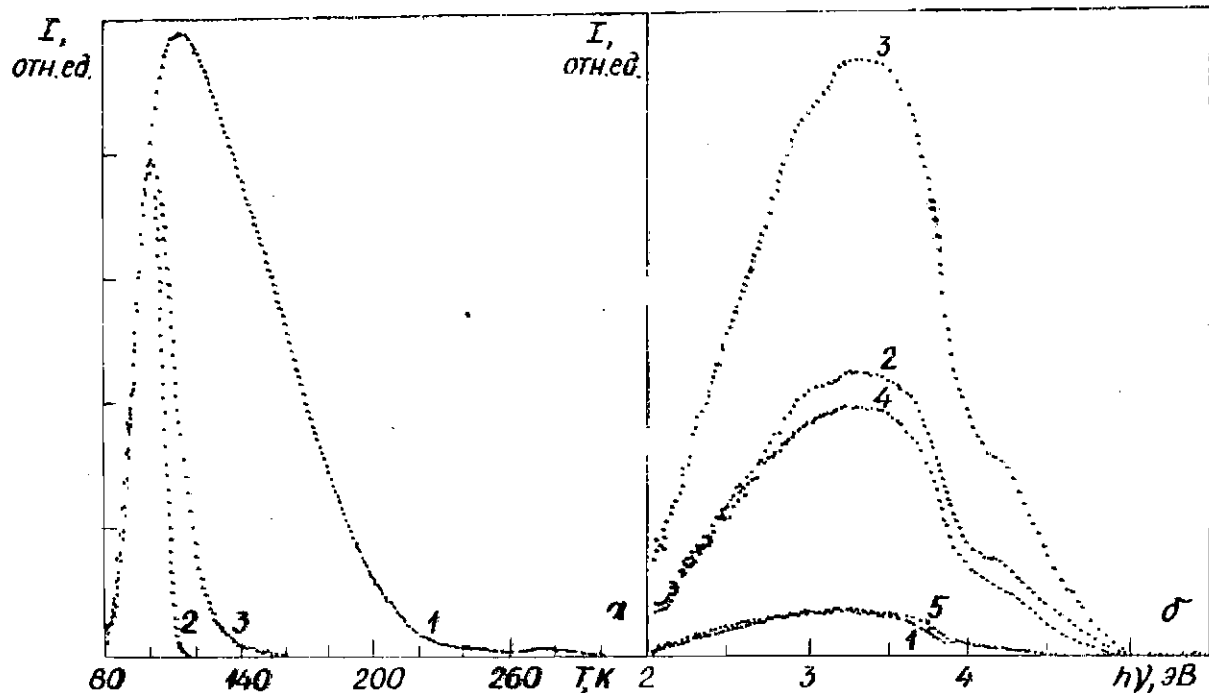
Для исследования было выбрано стекло состава $Na_2O \cdot 3SiO_2$, поскольку спектры УФ-поглощения, наведенного поглощения и кинетика релаксации наведенного поглощения в этом стекле уже описаны [4-6]. Стекло было синтезировано на воздухе в кварцевых тиглях из материалов марки ос.ч. Из слитка были изготовлены образцы размером $5 \times 5 \times 0,2$ мм и при помощи серебряной пасты приклеены к медному держателю образцов криостата, работающего в диапазоне температур от 80 до 460 К. Изменения температуры образца управлялись двухпозиционным терморегулятором, позволяющим нагревать или охлаждать образец со скоростью $3 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ с последующим термостатированием при заданной температуре (скачкообразный цикл нагрев - охлаждение), или же нагревать с постоянной заданной скоростью. Датчиком температуры образца служила медьконстантановая термопара, впрыснутая в держатель образца на расстоянии 0,1 мм от его поверхности и отградуированная по месту вторичным термометром сопротивления. Для измерений интенсивности люминесценции использовался

фотоэлектронный умножитель типа ФЭУ-106 в режиме счета фотонов с частотной характеристикой регистрирующего канала 0-100 МГц. Средняя частота темновых импульсов охлажденного умножителя составляла 8 с^{-1} . Спектры люминесценции измерялись при помощи монохроматора МДР-2. Спектральная чувствительность канала определялась по измерениям излучения эталонной спектральной лампы типа СИВ-200у. Управление температурой образца, измерительными приборами, сбор и обработка результатов измерений осуществлялись при помощи УВМ "Днепр-1" [8]. Образцы возбуждались через алюминиевый фильтр рентгеновскими лучами трубки ЕСВ2-И, расположенной на расстоянии 80 мм от образца и работающей в режиме 46 кВ, 15 мА.

Результаты измерений

Кривая ТСЛ (рис. I, а) возбужденного при 77 К в течение 10^4 с образца состоит из основного пика с максимумом при 120 К и высокотемпературного плеча при температурах, превышающих 230 К. Теоретические кривые, представленные на рис. I, были рассчитаны для случая наилучшей аппроксимации низкотемпературного участка кривой ТСЛ в предположении кинетики первого (кривая 2) и второго (кривая 3) порядков [8]. Видно, что ширина пика ТСЛ намного превышает ширину, соответствующую ионизации одного сорта моноэнергетических ловушек. Очевидно, для натриевосиликатных стекол характерны ловушки, имеющие разные по величине энергии тепловой активации, что согласуется с результатами работы [1].

Спектральный состав люминесценции, представленный на рис. I, б, в пределах основного пика ТСЛ от 77 до 200 К не зависит от температуры. Имеется одна несимметричная полоса излучения с максимумом при $E_{\lambda\lambda} = 3,35 \text{ эВ}$. Следовательно, независимо от энергии активации ловушек, освобожденные электроны рекомбинируют с дырками, локализованными



Р и с. 1. Последействие натриевосиликатного стекла, возбужденного при 77 К в течение 10^4 с.

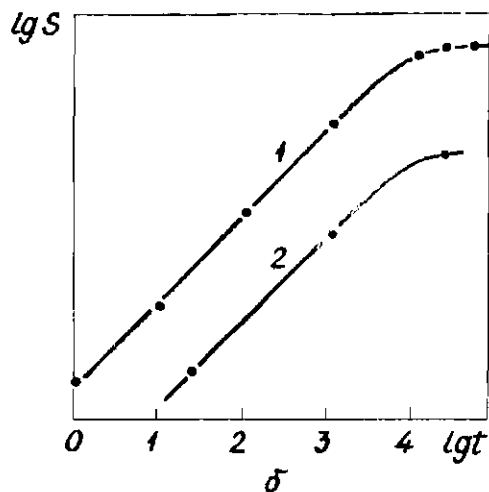
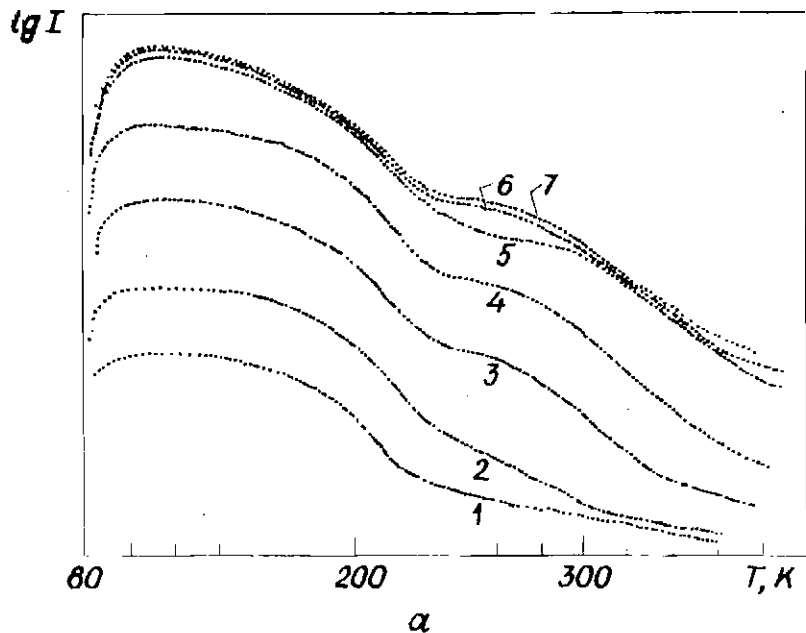
а - экспериментальная кривая ТСЛ (1), рассчитанная в случае рекомбинации по кинетике первого (2) и второго (3) порядков при скорости нагрева $0,1 \text{ K}\cdot\text{с}^{-1}$; б - спектры ТСЛ при температуре T , К: 1 - 77; 2 - 100; 3 - 120; 4 - 160; 5 - 200.

на дефектах одного и того же типа.*

Наличие дисперсии ловушек по энергиям активации, в принципе, дает возможность установить, является ли рекомбинационный процесс моно- или бимолекулярным. Идея эксперимента состоит в следующем: если рекомбинационный процесс является бимолекулярным, имеет место дисперсия ловушек по энергиям активации и осуществляется перезахват термически освобожденных электронов или дырок другими ловушками, то вид пика ТСЛ и температура его максимума зависят от степени начального заполнения ловушек. При малой дозе облучения электроны заполняют небольшую часть всех ловушек. При тепловой ионизации более мелких ловушек электроны или дырки частично перезахватываются более глубокими ловушками и поэтому в основном рекомбинируют при тех температурах, при которых термически ионизируются наиболее глубокие ловушки. В случае полного заполнения ловушек не происходит перезахвата электронов глубокими ловушками и максимум пика оказывается при более низкой температуре по сравнению со случаем облучения малой дозой. В случае мономолекулярного рекомбинационного процесса, наоборот, вид кривой ТСЛ не меняется с изменением дозы облучения и определяется функцией распределения ловушек по энергиям активации. (Изменение вида кривой ТСЛ с увеличением дозы может наблюдаться при условии, что полное заполнение ловушек разной глубины достигается неодновременно.)

Рассмотрим экспериментальные результаты (рис.2). Зависимость запасенной светосуммы от дозы облучения наглядно показывает, что в эксперименте было достигнуто насыщение (рис.2,б). Вид кривых ТСЛ и температура максимума основного пика ТСЛ, однако, не зависят от дозы облучения, включая область доз насыщения светосуммы. Таким образом, характерные для бимолекулярных процессов изменения вида пика ТСЛ не наблюдаются. Это позволяет выдвинуть гипотезу

* Следуя [1], здесь и далее предполагается, что в натриевосиликатном стекле происходит электронная рекомбинационная люминесценция. Правомочность этого предположения, однако, нельзя считать однозначно доказанной.



Р и с. 2. Дозовая зависимость интегральной ТСЛ натриевосиликатного стекла.

а - кривые ТСЛ при временах облучения, с: 1 - 1; 2 - 10; 3 - 100; 4 - 10^3 ; 5 - 10^4 , 6 - $2 \cdot 10^4$; 7 - $4 \cdot 10^4$; б - дозовая зависимость запасенной светосуммы при температурах облучения, T, K : 1 - 77, 2 - 180.

о преимущественно мономолекулярном характере электронных процессов в силикатном стекле.

Мономолекулярность электронных рекомбинационных процессов будет доказана, если дополнительно удостовериться в следующем: во-первых, обусловлено ли насыщение светосуммы при больших дозах облучения заполнением ловушек (Возможна еще альтернативная причина насыщения светосуммы из-за истощения центров рекомбинации. Тогда вид кривых ТСЛ может не меняться даже в случае бимолекулярных электронных рекомбинационных процессов.); во-вторых, имеет ли место в стекле перезахват электронов (дырок) ловушками.

Для выяснения причин насыщения светосуммы были исследованы дозовая зависимость запасенной светосуммы и кривые ТСЛ при различных температурах возбуждения стекла. Как видно из рис. 2, б, дозовая зависимость запасенной светосуммы при более высоких температурах такая же, как при температуре жидкого азота. Более того, с повышением температуры возбуждения уменьшается величина светосуммы, наведенной одинаковой во всех опытах дозой, а доза насыщения практически одинакова в исследованном нами интервале температур облучения от 80 до 180 К. Таким образом, исключение части ловушек путем повышения температуры возбуждения приводит к уменьшению не только эффективности запасаения, но и величины максимально запасенной светосуммы. Другими словами, величина запасаемой светосуммы в силикатном стекле лимитируется ловушками, а не центрами рекомбинации, поскольку количество последних, очевидно, не зависит от температуры возбуждения. Это, в частности, следует из факта, что в рассматриваемом интервале температур не наблюдается температурного тушения люминесценции.

Поскольку кривая ТСЛ не зависит от условий возбуждения образца при данной температуре, то наблюдать непосредственно факт повторного захвата ловушками электронов (дырок), а также их перезахвата более глубокими ловушками в ходе термостимулированного процесса не представляется возможным. Методы оценки отношения сечений захвата и ре-

комбинации неприменимы к силикатному стеклу, так как эти методы развиты применительно к случаю рекомбинационного процесса с участием одного сорта моноэнергетических ловушек [9]. Однако были получены данные, показывающие, что перезахват электронов (дырок) в силикатном стекле имеет место.

Образцы возбуждали рентгеновскими лучами при температурах в интервале от 150 до 200 К, затем охлаждали до температуры жидкого азота и при этой температуре облучали светом из полосы поглощения E_g -центров (600 нм). После подсветки на кривой ТСЛ проявляется пик в интервале температур от 80 до 200 К. При этом светосумма под пиком ТСЛ более чем на порядок меньше светосуммы, запасаемой при возбуждении рентгеновскими лучами непосредственно при температуре жидкого азота. Более того, подсветка приводит к высвечиванию части светосуммы, запасенной во время предварительного возбуждения образца. Таким образом, свет из полосы поглощения E_g -центров обуславливает два процесса: пересадку электронов (дырок) на более мелкие ловушки и их рекомбинации. Вследствие этого общее число пересаженных на мелкие ловушки электронов с увеличением времени подсветки сначала растет, а затем уменьшается. Измерения отношения наведенной и высвеченной в процессе подсветки светосуммы показали, что сечения перезахвата и рекомбинации по величине сравнимы. Исследование влияния подсветки дает основание полагать, что при термическом освобождении электронов (дырок) также происходит их перезахват, прежде чем они рекомбинируют с испусканием кванта света. Совокупность всех рассмотренных результатов, в свою очередь, позволяет заключить, что доминирующим в силикатном стекле является мономолекулярный рекомбинационный процесс.

Выявленная приведенными экспериментальными результатами преимущественная мономолекулярность электронных рекомбинационных процессов с очевидностью приводит к двум выводам. Во-первых, созданные ионизирующей радиацией электронно-дырочные пары в силикатном стекле не разделяются: они либо попарно рекомбинируют, либо локализируются в матрице стекла достаточно близко друг к другу, из чего следует второй вывод: существует механизм, при котором электрон (дырка) в термостимулированном процессе рекомбинирует в основном со "своим" генетически связанным партнером. В настоящее время нет достаточных экспериментальных данных для объяснения причин мономолекулярности электронных рекомбинационных процессов в силикатном стекле.

Можно полагать, что в стекле, как и в других материалах, γ -квант рождает пару высокоэнергетических электронов, которые в ходе торможения возбуждают пары из свободных электрона и дырки. Представляются возможными два механизма совместной миграции электрона и дырки: 1) их связывание с образованием экситона (гипотеза существования экситонов в натриевосиликатном стекле обсуждалась в работе [2]); 2) совместное движение свободного электрона и дырки благодаря наличию в сетке стекла мест, где энергия как свободного электрона, так и дырки минимальна одновременно, т.е. мест, которые, таким образом, характеризуются минимальной шириной щели запрещенных энергий. Рожденные вблизи таких мест электрон и дырка при релаксации вероятнее всего "скатываются" в общую для обоих ложбину разрешенных состояний и, таким образом, становятся связанными вследствие того, что одна и та же ограниченная по сравнению со всей матрицей область пространства оказывается энергетически выгодной и для электрона и для дырки.

Последнее, очевидно, приводит также к преимущественной мономолекулярности рекомбинационного процесса. Ясно, что промежуточная локализация электрона и/или дырки

не нарушает условий их "связывания", обусловленного пространственной неэквивалентностью сетки стекла.

Альтернативная возможность образования близрасположенных пар электронных и дырочных центров заключается в преимущественной ионизации дефектов матрицы стекла непосредственно радиацией или промежуточными продуктами (компоновские электроны, экситоны). Существенно, что тогда образуется лишь один свободный носитель заряда. В этом случае представляются возможными несколько причин мономолекулярности. Антонов-Романовский показал, что рекомбинация является мономолекулярной, если центр рекомбинации имеет избыточный заряд и электрон захватывается внутри сферы радиусом $r = e^2 / \epsilon k T$, где e - эффективный заряд центра, ϵ - статическая диэлектрическая постоянная, T - температура [9]. Например, при $\epsilon = 5$ и $T = 200$ К радиус сферы мономолекулярности составляет 165 Å. Захват электрона внутри сферы такого радиуса представляется вероятным, даже если концентрация ловушек относительно мала. К сожалению, эффективный заряд центров рекомбинации в натриевосиликатном стекле не известен.

Мономолекулярные процессы могут реализоваться в случае, когда в твердой матрице осуществляется прыжковый механизм миграции электронов по локальным состояниям (нижеизложенное справедливо также для случая дырок). Прыжковый механизм миграции хорошо известен в легированных кристаллических полупроводниках [10]. Прыжковая миграция электронов наблюдается при большой концентрации дефектов, когда волновые функции на соседних дефектах достаточно перекрываются. При этом необходимая для миграции энергия активации обусловлена: во-первых, поляризацией решетки вокруг локализованного электрон дефекта, во-вторых, наличием случайных электрических полей. Как показывают исследования [10], в случае прыжковой миграции характерно движение электрона по цепочкам дефектов (по существу, одномерная миграция). Даже при случайном распределении дефектов в пространстве эти цепочки для миграции образуются в

результате экспоненциального уменьшения вероятности перескока электрона с увеличением расстояния между дефектами. Вследствие этого электроны мигрируют от дефекта практически только к дефекту, являющемуся ближайшим соседом. Ясно, что достаточно близкого соседа может и не оказаться. Тогда цепь обрывается. В рамках прыжковой модели в запасании светосуммы участвуют только те дырочные центры, которые имеют достаточно близкую цепочку электронных дефектов. Мономолекулярность электронных рекомбинационных процессов вызвана тем, что, во-первых, цепочки дефектов имеют конечную длину и, во-вторых, вероятность пересечения двух цепочек остается ничтожно малой даже при высоких концентрациях цепочек (это равносильно нахождению двух дырочных центров на одной линейной цепочке).

Можно надеяться, что исследования энергетического спектра ловушек совместно с релаксацией спектров поглощения, а также исследования кинетики послесвечения дадут возможность ответить на некоторые из рассмотренных вопросов.

В ы в о д ы

1. Сопровождаемая тепловым разрушением E_1 - и E_2 - центров рекомбинационная люминесценция возникает в основном в результате мономолекулярного электронного рекомбинационного процесса.

2. Созданные ионизирующей радиацией электронно-дырочные пары не разделяются.

3. Предложены альтернативные варианты осуществления мономолекулярных электронных рекомбинационных процессов в натриевосиликатных стеклах: образование экситона; существование в стекле мест с пониженной энергией как для электрона, так и для дырки; ионизация дефектов и прыжковый механизм миграции.

ЛИТЕРАТУРА

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

2. Landry R.J., Snitzer E., Bartram R.H. Ultraviolet-Induced Transient and Stable Color Centers in Self-Q-Switching Laser Glass. - J.Appl.Phys., 1971, vol.42, p.3827-3838.

3. Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Спектры образования центров окраски в лазерных стеклах. - Квантовая электроника, 1974, № 1, с.119-123.

4. Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Влияние температуры на спектр собственного поглощения силикатного стекла. - Физ.и хим.стекла, 1975, т.1, № 3, с.239-243.

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

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

7. Mackey J.H., Smith H.L., Nahum J. Competitive Trapping in Sodium Disilicate Glasses Doped with Zn^{2+} . - J.Phys.Chem.Solids, 1966, vol.27, p.1773-1782.

8. Плаудис А.Э., Тале И.А. Научно-исследовательская система для проведения исследований комплексом люминесцентных методов. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1972, т.170, с.66-94.

9. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. М., 1966. 324 с.

10. Шкловский Б.И. Прыжковая проводимость слаболегированных полупроводников. - Физ.и техн.полупров., 1972, т.6, с.1197-1225.

Статья поступила 25 апреля 1978 года.

ВЛИЯНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ СТИМУЛЯЦИИ НА РЕКОМБИНАЦИОННУЮ
И ТУННЕЛЬНУЮ ЛУМИНЕСЦЕНЦИЮ В СТЕКЛАХ $Na_2O \cdot 3SiO_2$

Я.Я.Боканс

НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Проведены исследования влияния облучения в спектральной области поглощения наведенных рентгеновским излучением центров окраски (оптической стимуляции) стекла $Na_2O \cdot 3SiO_2$ на кинетику послесвечения, термостимулированную люминесценцию и спектр туннельной люминесценции при температурах ниже 200 К. Установлено, что стимуляция светом в полосе наведенного поглощения от 600 до 2700 нм сопровождается перераспределением заполнения центров захвата E_1 по их энергетическим глубинам. Показано, что E_1 является одним из центров, участвующих в туннельной рекомбинации.

В в е д е н и е

Известно, что после возбуждения рентгеновским излучением натриевосиликатное стекло обнаруживает наведенное оптическое поглощение в спектральном районе от 200 нм до инфракрасной области (~ 1200 нм) [1,2,3]. Полоса поглощения в диапазоне от 560 нм до инфракрасной области, согласно [1], является сложной и приписывается трем центрам захвата: двум электронным и дырочному; при этом по измерениям температурной зависимости оптической плотности в данной области поглощения установлено, что один из центров захвата нестабилен при температурах выше 220 К [1,4] (E_1 -центр по [1]). Стимуляция светом в полосе наведенного рентгеновским излучением поглощения E_1 -центра вызывает просветление поглощения преимущественно в той же полосе [1,4,5]. Просветление сопровождается фотолюминесценцией в районе 3-3,8 эВ [1].

Кривая термостимулированной люминесценции (ТСЛ) подвергнутого рентгеновскому облучению при 4,2 К натриевосиликатного стекла имеет несколько полос, самая интенсивная из которых простирается от 40 до ~ 220 К (с максимумом при 105 К) [5]. Часть данной полосы (77-220 К) приписывается

термической ионизации центров захвата E_1 с последующей рекомбинацией носителей заряда на центре свечения H_1^+ [1]. Вполне возможно, что полоса ТСЛ от 40 до 220 К обуславливается ионизацией нескольких типов центров захвата (также в интервале 77-220 К), но пока прямых доказательств такого факта не имеется. Поэтому в дальнейшем под центром E_1 будет подразумеваться совокупность центров, термическая стабильность которых соответствует интервалу температур от 77 до 220 К.

При температурах возбуждения ниже 220 К с последующим охлаждением образца до температуры жидкого азота в стеклах $Na_2O \cdot 3SiO_2$ наблюдается температурно независимое послесвечение - туннельная люминесценция (ТЛ) [6-8].

Метод оптической стимуляции успешно применяется для изучения свойств центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах [9]. Цель данной работы - исследовать влияние оптической стимуляции на кинетику послесвечения, ТЛ, спектр ТЛ и форму кривой ТСЛ возбужденного рентгеновским излучением образца стекла $Na_2O \cdot 3SiO_2$ для определения роли центра захвата E_1 в туннельной рекомбинации.

Методика экспериментов

Исследован образец стекла $Na_2O \cdot 3SiO_2$ с примесями CaO около 5 и примесями переходных элементов менее 10^{-4} вес.%. Установлено, что присутствие CaO в образце мало влияет на спектр наведенного рентгеновским излучением поглощения. Образец возбуждали излучением рентгеновской трубки ЕСВ2- W в режиме 50 кВ при токе от 5 до 20 мА. Свечение образца регистрировали фотоэлектронным умножителем ФЭУ-106, работавшим в режиме счета фотонов. Спектр свечения выделялся светосильным монохроматором МДР-2. Во время измерений образец помещали в вакуумный азотный криостат. Скорость нагревания образца при измерении ТСЛ - 0,1 К/с. Стимулирующий свет от лампы накаливания мощностью 90 Вт (при стимуляции монохроматическим светом) выделялся монохроматором СПМ-1. Стимуляция в районе 700-2700 нм производилась светом ксеноновой

лампы ХНР 2500/2 с оптическим фильтром КС-17. Для регистрации ТЛ стимуляция проводилась при 110 К с последующим охлаждением образца до 77 К, для регистрации послесвечения стимуляция проводилась при 77 К.

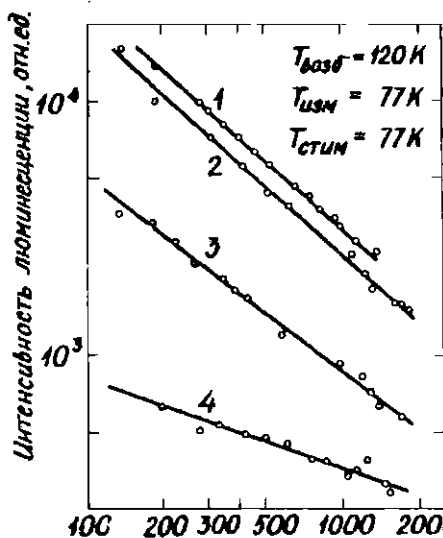
Результаты и их обсуждение

Установлено, что стимуляция светом длиной волны 600 и 800 нм, а также в районе от 700 до 2700 нм уменьшает запасенную в образце при возбуждении светосумму, что проявляется как уменьшение площади под кривой ТСЛ по сравнению с кривой ТСЛ образца, не подвергнутого стимуляции. В то же время происходит снижение интенсивности послесвечения и ТЛ. При понижении дозы стимуляции в кинетике послесвечения (рис.1), а также в ТЛ наблюдается вспышка, кинетика затухания которой хорошо аппроксимируется асимптотическим законом Беккереля:

$$I = \frac{1}{t^{\alpha}},$$

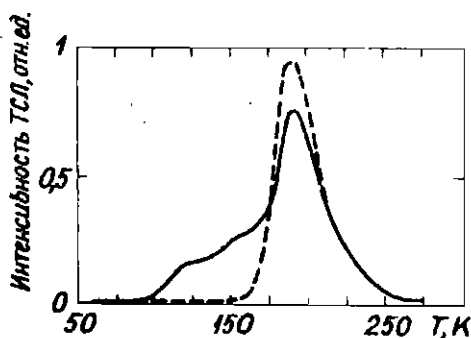
где t - время с момента выключения стимуляции. В случае, если стимуляция проводилась при температуре ниже температуры возбуждения образца T_{0030} , кривая ТСЛ указывает на образование центров E_s , термически стабильных при температурах ниже T_{0030} (рис.2). Максимум спектра ТЛ после стимуляции сдвигается в высокоэнергетическую сторону (рис.3). Стимуляция светом при длинах волн 360 и 420 нм таких изменений не дает.

Полученные результаты дают основание полагать, что при стимуляции светом в полосе поглощения E_s -центров происходит освобождение носителя заряда от центра захвата с последующей миграцией его по объему образца. Процесс миграции сопровождается многократными актами перезахвата носителя заряда, о чем свидетельствует заполнение ранее пустых центров. Процесс миграции может закончиться рекомбинацией или захватом носителя заряда на центре другого типа,



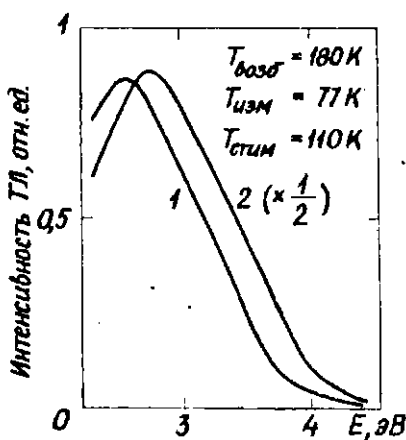
Р и с. 1. Кинетика затухания послесвечения: 1 - до стимуляции (ТЛ), 2,3,4 - после стимуляции светом в полосе 700-2700 нм.

Продолжительность стимуляции, с: 2 - 5, 3 - 60, 4 - 300. Начало отсчета времени: 1 - выключение возбуждения; 2,3,4 - выключение стимуляции (~ 1200 с после выключения возбуждения).



Р и с. 2. Кривые термостимулированной люминесценции возбужденного при 160 К образца: - - - - - без стимуляции, — — — — — после стимуляции светом в полосе 700-2700 нм при 110 К.

Продолжительность стимуляции 5 с.



Р и с. 3. Спектр ТЛ до (1) и после (2) оптической стимуляции светом в полосе 700–2700 нм.

Продолжительность стимуляции 5 с.

при этом уменьшается поглощение данного типа центров окраски [1,4,8] и наблюдается люминесценция [1], которую в этом случае можно считать рекомбинационной.

Известно, что с понижением температуры возбуждения спектр ТЛ сдвигается в высокоэнергетическую сторону [7], а интенсивность ТЛ растет [6]. Подобный эффект наблюдается при малых дозах оптической стимуляции (рис.3). Корреляция между изменением заполнения центров захвата E_1 по их глубинам и интенсивностью ТЛ, а также спектром ТЛ указывает на то, что E_1 -центр является одним из центров, участвующих в туннельной рекомбинации.

В ы в о д ы

1. Оптическая стимуляция в полосе поглощения наведенных рентгеновским излучением центров захвата E_1 (нестабильных выше температуры 220 К) в стекле $Na_2O \cdot 3SiO_2$: во-первых, осуществляет перераспределение носителей заряда по ловушкам различной глубины, во-вторых, вызывает сдвиг спектра ТЛ в более высокоэнергетическую сторону.

2. Одним из центров, участвующим в процессе туннельной рекомбинации, является E_1 -центр.

Автор выражает благодарность И.К.Витолу, В.Я.Грабовскому и А.Р.Кангро за руководство работой, а также за всестороннюю помощь при выполнении экспериментов, И.А.Тале за любезное предоставление экспериментальной установки и М.Н.Толстому за предоставление образцов стекла.

Л И Т Е Р А Т У Р А

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

2. Bishey A. Radiation Induced Color Centers in Multicomponent Glasses. - J.Non-Cryst.Solids, 1970, vol.3, p.54-114.

3. Sigel J.H. Ultraviolet Spectra of Silicate Glasses: a Review of Some Experimental Evidence. - J.Non-Cryst. Solids, 1973/74, vol.18, p.372-398.

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

5. Гагарин А.П., Глебов Л.Б., Докучаев В.Г., Коржи-
кова Л.М. Взаимодействие центров окраски, образующихся в
силикатных стеклах, с ИК-излучением. - Оптические и спек-
тральные свойства стекол. Тезисы докладов IV Всесоюзного
симпозиума. Рига, 1977, с.18-19.

✓ 6. Кангро А.Р., Толстой М.Н., Витол И.К., Грабовс-
кис В.Я., Карисс Я.Э. Туннельная люминесценция в силикат-
ных стеклах особой чистоты. - Физ. и хим. стекла, 1978, т.4,
с.717-722.

✓ 7. Аболтынь Д.Э., Боканс Я.Я., Витол И.К., Грабовс-
кис В.Я., Гринфелдс А.У., Кангро А.Р., Толстой М.Н. Кине-
тика TL в щелочно-галлоидных кристаллах и $Na_2O \cdot 3SiO_2$ стек-
лах. - Тезисы XXV Соевещания по люминесценции. Львов, 1978,
с.70.

✓ 8. Kangro A.R., Tolstoy M.N., Vitols I.K. Tunneling
Recombination Luminescence in $Na_2O \cdot 3SiO_2$ Glass. - Enlarged
Abstracts International Conference on Luminescence, Paris,
1978, p.98-99.

9. Боганс Я.Р., Лейнерте-Нейланде И.Ф., Кандерс У.К.
Процессы генерации и разрушения пар в щелочно-галлоидных
кристаллах. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1973, т.193, с.138-150.

Статья поступила 25 апреля 1978 года.

ТУННЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКЛА $Na_2O \cdot 3SiO_2$ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ ПРИ ОПТИЧЕСКОМ И ПРИ РЕНТГЕНОВСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

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

В стеклах $Na_2O \cdot 3SiO_2$ особой чистоты обнаружена электронная туннельная рекомбинационная люминесценция после оптического возбуждения в области 5,7–6,2 эВ. Измерен спектральный состав и кинетика этой люминесценции, а также сделана оценка соотношения светосумм туннельной и термоактивационной рекомбинационной люминесценции при оптическом и при рентгеновском возбуждении.

В в е д е н и е

Туннельная люминесценция (ТЛ) – спонтанные излучательные переходы электрона между пространственно разделенными локализованными состояниями – в настоящее время обнаружена во многих твердых телах с кристаллической, а также с неупорядоченной структурой [1–6]. ТЛ стекла $Na_2O \cdot 3SiO_2$ при рентгеновском возбуждении описана в работах [7,8,9].

В настоящей работе приведены результаты измерений ТЛ при оптическом возбуждении (спектр возбуждения ТЛ, спектральный состав и закон затухания этого свечения), а также сделано сравнение некоторых характеристик ТЛ для случаев оптического и рентгеновского возбуждений.

Методика эксперимента

Исследовались образцы стекла $Na_2O \cdot 3SiO_2$, содержащие примеси CaO около 5, примеси переходных элементов менее 10^{-4} вес.%. Оптическое возбуждение образцов производилось

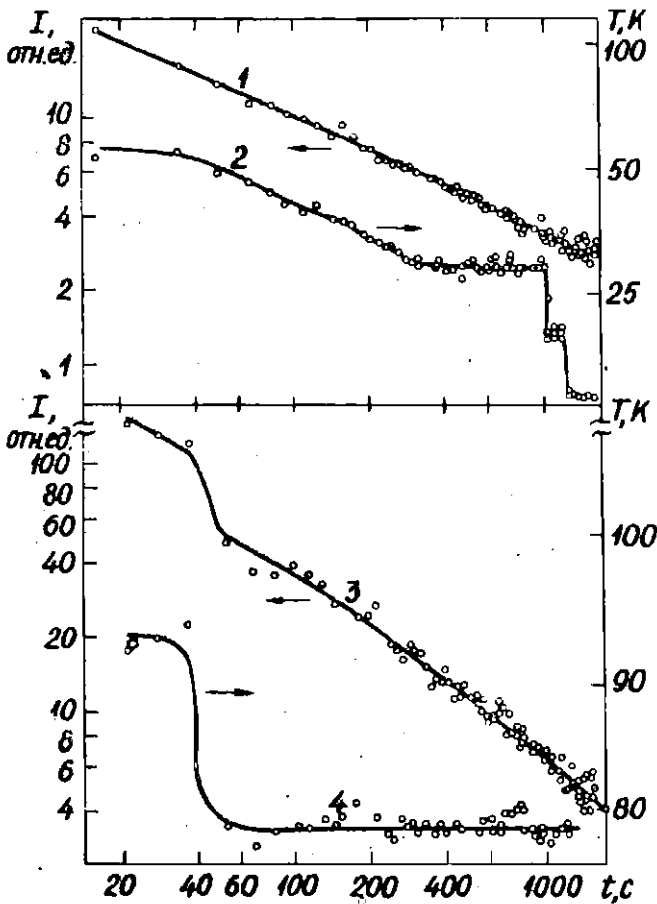
светом дейтериевой лампы ДДС-400 через монохроматор МДР-2 или через интерференционные светофильтры в области 5,6-6,2 эВ.

На тех же образцах для сравнения повторены измерения ТЛ при рентгеновском возбуждении: с использованием рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом, работающей в режиме 50 кВ, 15 мА. Измерения в диапазоне азотных температур проводились в азотном вакуумном криостате. Для измерений в диапазоне гелиевых температур образцы помещались в иммерсионный светосильный гелиевый криостат с двумя кварцевыми окнами и бериллиевым окном для рентгеновского возбуждения. Спектральное разложение люминесценции производилось монохроматором МДР-2. Свечение регистрировалось фотозлектронным множителем ФЭУ-106, который работал в режиме счета фотонов.

В спектрах, приведенных на рис.3, не учтена спектральная чувствительность тракта, но кривые 1 и 2 скорректированы с учетом изменения интенсивности послесвечения во время измерения спектра. Спектр возбуждения ТЛ (кривая 3 на рис.3) скорректирован с учетом спектрального состава возбуждающего света.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Зависимость интенсивности интегральной люминесценции I от времени t измерялась после оптического возбуждения при 50 К (кривая 1 на рис.1) и 94 К (кривая 3 на рис.1); изменения температуры образца во время затухания люминесценции изображены кривыми 2 и 4 соответственно. Рекомбинационная люминесценция образца после возбуждения при 94 К (кривая 3 на рис.1) резко уменьшается при охлаждении образца до 77 К (кривая 4 на рис.1), что свидетельствует о наличии двух составляющих рекомбинационной люминесценции: температурно-зависимой и температурно-независимой. При более низких температурах возбуждения (кривая 1 на рис.1) наблюдается только температурно-независимая составляющая послесвечения, которая интерпретируется как туннельная люминесценция.



Р и с. 1. Зависимость интенсивности интегральной люминесценции I от времени t (кривые 1,3) при изменениях температуры образца, показанных кривыми 2 и 4 соответственно.

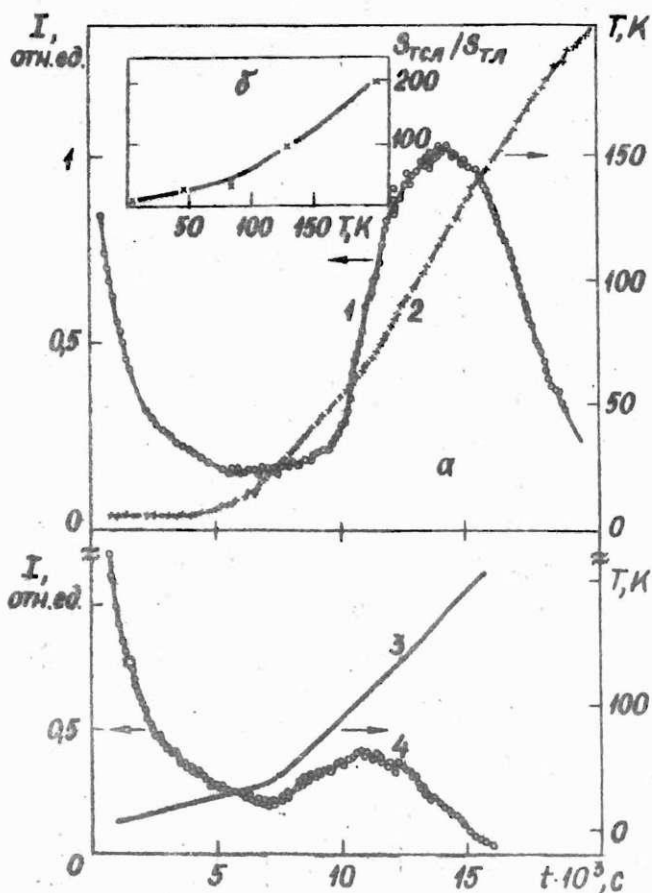
Энергия кванта и длительность возбуждения: 1 - 5,1 эВ, 35 мин; 3 - 6,1 эВ, 3 мин.

Затухание температурно независимой составляющей послесвечения (кривые 1 и 3 на рис.1, начиная с $t > 60$ с) хорошо аппроксимируется законом Беккереля:

$$I(t) = \frac{I(0)}{(1 + \delta t)^\alpha},$$

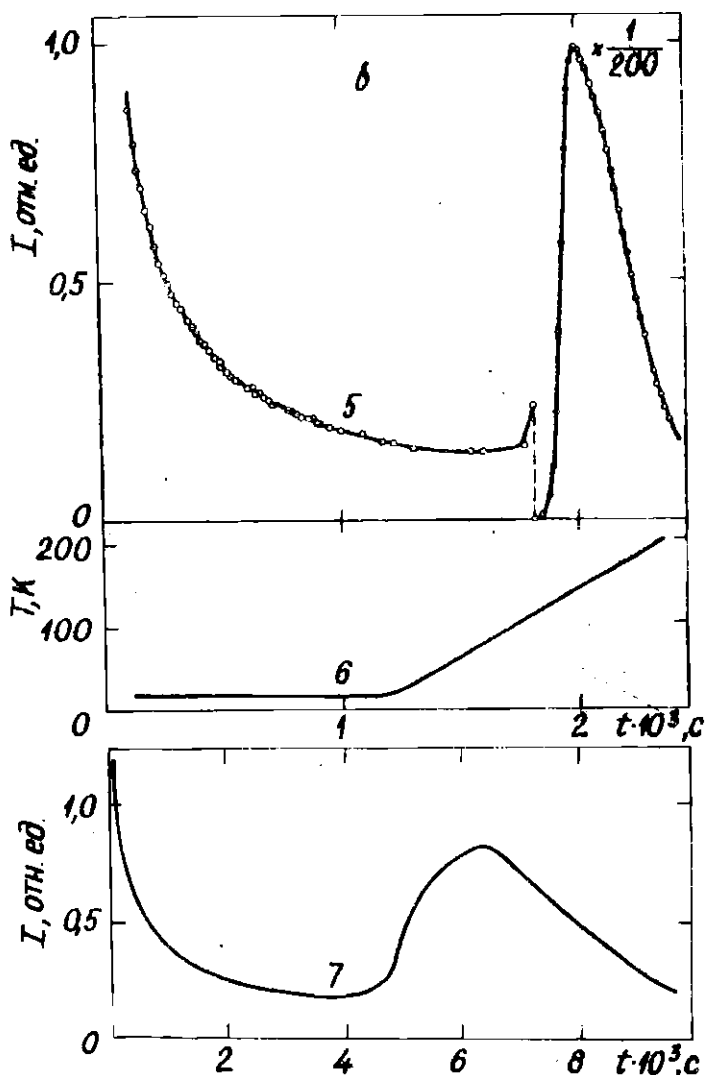
где α , δ - постоянные, $I(0)$ - интенсивность при $t = 0$. Более пологий начальный участок кинетик (см.рис.1) объясняется влиянием времени возбуждения t_0 на закон затухания ТЛ. После пологого участка при времени $t > 3t_0$ кинетики стремятся к асимптотическому закону затухания $I(t) \sim 1/t$. Вышеупомянутые свойства затухания послесвечения полностью соответствуют феноменологической теории кинетики ТЛ, с которой также согласуются результаты исследования кинетики ТЛ в других материалах [10-15]. Доминирующую роль туннельной составляющей послесвечения в кривых, снятых в области низких температур (см.кривую 1 на рис.1), а также наличие термоактивационной составляющей рекомбинационных процессов в кривых, снятых при азотных температурах (см.кривую 3 на рис.1), подтверждают кривые термостимулированной люминесценции, измеренной после возбуждения образца при гелиевых температурах (рис.2,а). Следует отметить схожий вид пиков термостимулированной люминесценции при оптическом и при рентгеновском возбуждении (см.кривые 1 и 4 на рис.2,а). Кроме того, анализ кривых 1 и 4 (рис.2,а), проведенный по аналогии с [7], показывает, что уменьшение концентрации центров в результате термовысвечивания является причиной спада интенсивности ТЛ. Этот результат означает, что в ТЛ и в термостимулированной люминесценции при оптическом и при рентгеновском возбуждении один центр (донор или акцептор) является общим.

Отношение светосумм термостимулированной люминесценции $S_{ТЛ}$ и туннельной люминесценции $S_{ТЛ}$ в зависимости от температуры и вида возбуждения было измерено в следующем режиме эксперимента: 1) возбуждение образца рентгеновским или оптическим излучением при температуре T ; 2) быстрое охлаждение образца до гелиевой температуры (на рис.2, в этот процесс не отображен); 3) измерение затухания ТЛ для опре-



Р и с. 2. Зависимость интенсивности интегральной люминесценции I от времени t (кривые 1, 4) при изменениях температуры образца; показанных кривыми 2, 3 соответственно (а) и зависимость отношения S_{TSL}/S_{TL} от температуры рентгензации T (б).

Температура, длительность и вид возбуждения: 1 - 4,2 К, 5 мин, рентгеновское; 4 - 4,2 К, 50 мин, энергия кванта 6,1 эВ.



Р и с. 2, в. Зависимость интенсивности интегральной люминесценции I от времени t (кривые 5, 7) при изменениях температуры образца, показанных кривой 6.

Температура, длительность и вид возбуждения: 5 - 77 К, 2,5 мин, рентгеновское; 7 - 77 К, 35 мин, энергия кванта 6,1 эВ.

Т а б л и ц а

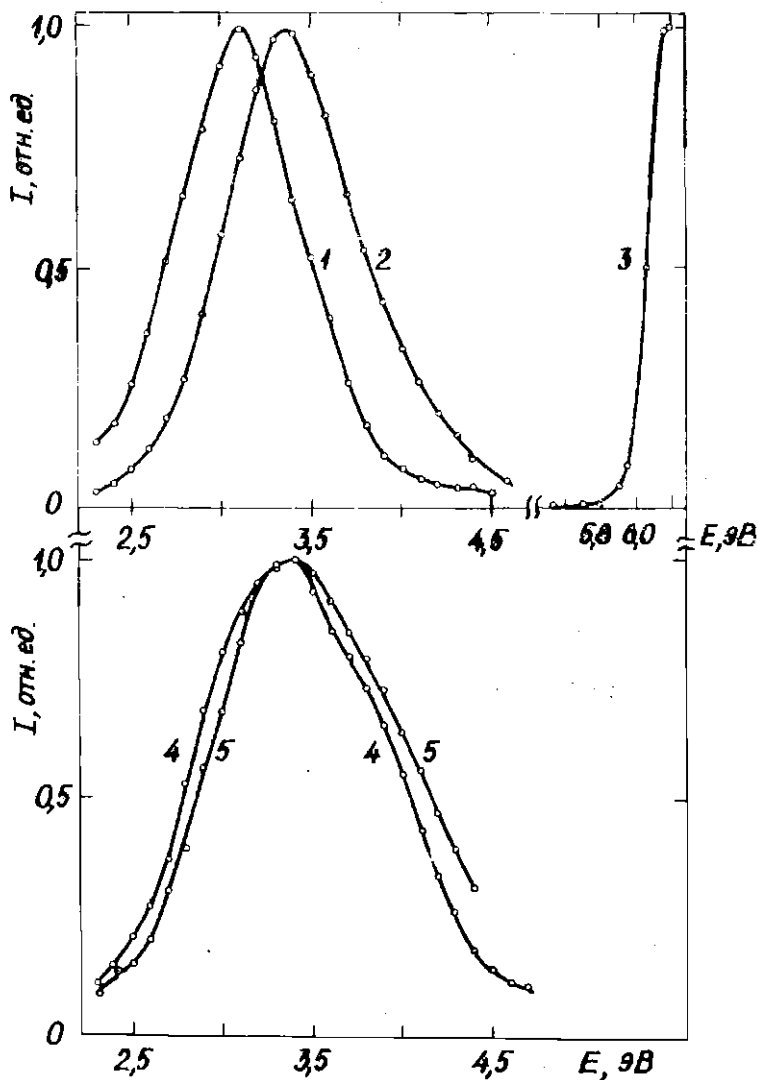
Зависимость $S_{ТсЛ} / S_{ТЛ}$ от вида и температуры возбуждения

Температура возбуждения T , К	$S_{ТсЛ} / S_{ТЛ}$, рентгеновское	$S_{ТсЛ} / S_{ТЛ}$, оптическое
77	40	4,8
4,2	4	1,1

деления светосуммы $S_{ТЛ}$ в интервале значений времени, отличающихся на один порядок (напр., 500-5000 с на рис.2,а или 150-1500 с на рис.2,в); 4) линейный нагрев образца до 200 К для определения $S_{ТсЛ}$ из площади под пиком термовысвечивания. Численные значения отношения $S_{ТсЛ} / S_{ТЛ}$ при оптическом и при рентгеновском возбуждениях приведены в табл. Возрастание вклада ТЛ в рекомбинационный процесс при оптическом возбуждении по сравнению с вкладом ТЛ при рентгеновском возбуждении, вероятно, можно объяснить меньшим расстоянием между электронными и дырочными центрами в парах при оптическом возбуждении [9]. Уменьшение отношения $S_{ТсЛ} / S_{ТЛ}$ с понижением температуры возбуждения более детально исследовано в случае рентгеновского возбуждения (см. рис.2,б). Отношение $S_{ТсЛ} / S_{ТЛ}$ уменьшается с понижением температуры возбуждения, т.е. вклад ТЛ увеличивается с уменьшением глубины центров захвата, участвующих в рекомбинационном процессе, что, вероятно, объясняется большим радиусом волновых функций.

Возбуждение люминесценции и измерение свечения при 3,1 эВ (кривая 3 на рис.3) проведены при температуре жидкого гелия, поскольку послесвечение при 4,2 К является полностью туннельным. ТЛ возбуждается оптически в области края фундаментального поглощения, где, в частности, расположен и спектр образования центров окраски данного стекла [16,17].

Спектр ТЛ в области 2,3-6,0 эВ при оптическом и при рентгеновском возбуждении имеет одну полосу (кривые 1 и 2 на рис.3). Положение максимума спектра зависит от температуры рентгенизации [7,8]. В случае одинаковых температур возбуждения и измерения максимум спектра ТЛ при оптическом возбуждении сдвинут в длинноволновую сторону на 0,1-0,5 эВ



Р и с. 3. Спектры ТЛ после оптического (1) и рентгеновского (2) возбуждений, спектр возбуждения ТЛ (3), спектры фотолуминесценции (4) и рентгенолуминесценции (5). Все спектры сняты при 4,2 К.

по отношению к максимуму спектра ТЛ при рентгеновском возбуждении. При повышении температуры рентгенизации или после прогрева образца выше температуры рентгенизации максимум спектра сдвигается в длинноволновую сторону. Кривые термостимулированной люминесценции показывают (рис.2) [7], что при понижении температуры рентгенизации заполняются все более мелкие состояния центров, участвующих в термостимулированной люминесценции и, следовательно, в ТЛ. По мнению авторов [18], термостимулированная люминесценция в исследуемом стекле в области 77-200 К вызвана освобождением электрона от центра локализации (E_1 -центр) с последующей рекомбинацией на дырочном центре. В таком случае температурные сдвиги максимумов в спектрах ТЛ объясняются разным заполнением мелких и глубоких состояний донора, хотя аналогичные явления могут возникнуть, если вместо донора рассматривать акцептор. Зависимость спектра ТЛ от соотношения заполнения мелких и глубоких центров захвата указывает на наличие прямых туннельных излучательных переходов между основными состояниями доноров и акцепторов.

Автор благодарен И.К.Витолу за руководство настоящей работой, М.А.Толстому и Я.Я.Вокану за участие в исследовании и В.Г.Плеханову и А.А.О'Коннель-Бронину за помощь при проведении измерений в области гелиевых температур.

В ы в о д ы

1. В стеклах $Na_2O \cdot 3SiO_2$ особой чистоты после возбуждения рентгеновским или ультрафиолетовым излучением наблюдается длительное послесвечение - ТЛ, которое можно связать с туннельными электронными переходами между пространственно-разделенными электронными и дырочными центрами.

2. ТЛ возбуждается светом в области края фундаментального поглощения, начиная с 5,7 эВ и выше.

3. Кинетика ТЛ после оптического и рентгеновского возбуждений хорошо аппроксимируется гиперболическим законом Беккереля.

4. Максимум спектра ТЛ при оптическом возбуждении сдвинут в длинноволновую сторону на 0,1-0,5 эВ по отношению к максимуму спектра ТЛ при рентгеновском возбуждении.

5. Отношение светосуммы термостимулированной люминесценции $S_{ТЛ}$ к светосумме ТЛ $S_{ТЛ}$, высвеченной в течение интервала времени величиной в один порядок, уменьшается приблизительно в 20 раз при понижении температуры рентгеновского возбуждения от 200 до 4,2 К. Таким образом, вклад ТЛ в рекомбинационный процесс увеличивается с уменьшением глубины центров захвата, участвующих в этом процессе.

6. При оптическом возбуждении отношение $S_{ТЛ}/S_{ТЛ}$ примерно в 4-10 раз меньше, чем при рентгеновском возбуждении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Delbecq C.J., Toyozawa Y., Yuster P.H. Tunneling Recombination of Trapped Electrons and Holes in KCl:AgCl and KCl:TlCl. - Phys.Rev.B: Solid State, 1974, vol.9, No.10, p.4497-4505.

2. Dean P.J. Inter-Impurity Recombination in Semiconductors. - In: Progress in Solid State Chemistry. Pergamon Press. Vol.8. Oxford, New York, 1973, p.1-126.

3. Miller J.R. Reaction of Trapped Electrons by Quantum Mechanical Tunneling Observed by Pulse Radiolysis of an Aqueous Glass. - J.Phys.Chem., 1975, vol.79, No.11, p.1070-1078.

4. Боганс Я.Р., Валбис Я.А., Кандерс У.А., Лейнерте-Нейланде И.Ф., Миллер Д.К., Нагорный А.А., Тале И.А. Туннельная люминесценция чистых и активированных Тl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1973, т.37, № 4, с.741-746.

5. Aboltin D.E., Grabovskis V.J., Kangro A.R., Lushchik Ch., O'Connell-Bronin A.A., Vitol I.K., Zirap V.B. Thermally Stimulated and Tunneling Luminescence and Frenkel Defect Recombination in KCl and KBr at 4,2 to 77 K. - Physica status solidi, a, 1978, vol.47, p.667-675.

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

✓ 7. Кангро А.Р., Толстой М.Н., Витол И.К., Грабовский В.Я., Карисс Я.Э. Туннельная люминесценция в силикатных стеклах особой чистоты. - Физ.и хим.стекла, 1978, т.4, с.717-722.

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

✓ 9. Аболтынь Д.Э., Боканс Я.Я., Витол И.К., Грабовский В.Я., Гринфелдс А.У., Кангро А.Р., Толстой М.Н. Кинетика туннельной люминесценции в щелочно-галлоидных кристаллах и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ стеклах. - Тезисы XXV Сопещения по люминесценции. Львов, 1978, с.70.

10. Гайлитис А.А. Кинетика туннельной рекомбинации в ионных кристаллах: две модели. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.234, с.42-58.

11. Пармон В.Н., Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. Формальная кинетика туннельных реакций переноса электрона в твердых телах. - Физ.твёрдого тела, 1974, т.16, № 9, с.2572-2577.

12. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовский В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных пар электронно-дырочных центров по расстояниям между их компонентами. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1974, т.208, с.16-30.

13. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.M. Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors. - Phys.Rev., 1965, vol.140, No.1A, p.202-220. ◊

✓ 14. Грабовский В.Я., Денкс В.П., Кангро А.Р., Руус Т.В. Туннельная и рекомбинационная люминесценция катодохромных содалитов. - Тр.Ин-та физ.АН ЭССР, 1978, № 48, с.

✓ 15. Витол И.К., Гайлитис А.А., Аболтынь Д.Э., Грабовский В.Я., Кангро А.Р., Чугунов Л.А. Интерпретация и применение закона Беккереля. - Тезисы XXIII Всесоюзной конференции по люминесценции. Кишинев, 1976, с.8.

16. Глебов Л.В., Толстой М.Н. Спектры образования центров окраски в лазерных стеклах. - Квантовая электроника, 1974, № 1, с.119-123.

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

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

Статья поступила 25 апреля 1978 года.

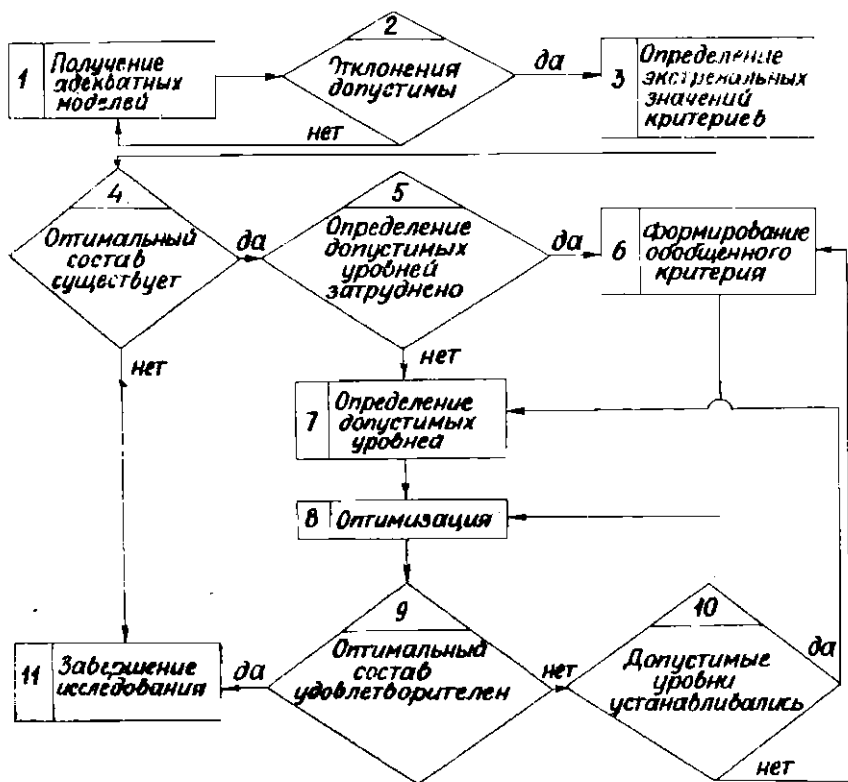
ПОИСК СОСТАВОВ С ОПТИМАЛЬНЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ
В СИСТЕМЕ $GeO_2-SiO_2-P_2O_5$, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОКИСЛАМИ
ЭЛЕМЕНТОВ II ГРУППЫ

В.М.Козюков, У.Я.Седмалис
Рижский политехнический институт

Описывается новый метод исследования многокомпонентных систем, позволяющий получать составы с оптимальным комплексом свойств. Метод основывается на использовании методов планирования эксперимента, скалярной и векторной оптимизации. На примере стекол систем $RO-GeO_2-SiO_2-P_2O_5$ ($R - Zn, Sr, Cd$) показана реализация метода. Показаны также возможности повышения адекватности моделей без увеличения числа коэффициентов и оценки существования составов с заданным значением свойства в исследованных системах.

В последнее время для исследования многокомпонентных систем используются методы планирования эксперимента и скалярной (однокритериальной) оптимизации [1,2], что позволяет получать составы, оптимальные по отдельным свойствам. Однако для практических целей необходимы составы с оптимальным комплексом свойств. Такие составы являются компромиссными из-за невозможности достижения оптимальности по всем свойствам одновременно. Задачи, решения которых являются компромиссными, решаются методами векторной (многокритериальной) оптимизации [3]. Поэтому поиск составов с оптимальным комплексом свойств должен основываться на сочетании методов планирования эксперимента, скалярной и векторной оптимизации.

После получения методами планирования эксперимента моделей, адекватно описывающих свойства составов (блок I на рис.1), оцениваются величины отклонений между экспериментально определенными значениями критериев (свойств) и рас-



Р и с. 1. Блок-схема метода поиска составов с оптимальным комплексом свойств.

считанными по моделям значениями критериев (блок 2 на рис.1) Если отклонения выше допустимых, то осуществляется поиск новых моделей с пониженными значениями критерия Фишера. В противном случае скалярной оптимизацией моделей отыскиваются составы с максимальными $\varphi_{i(\max)}$ и минимальными $\varphi_{i(\min)}$ значениями критериев (блок 3 на рис.1). Для характеристики интервала $\varphi_{i(\max)} - \varphi_{i(\min)}$ вводится относительная величина $D_i = (\varphi_{i(\max)} - \varphi_{i(\min)}) / \varphi_{i(\max)}$, $i = 1, 2, \dots, N$; N - число критериев.

Значение этого интервала дает возможность оценить существование составов с требуемым значением критерия в исследуемой системе. Если оно попадает в данный интервал, то в системе существует состав с заданным значением критерия, в противном случае он отсутствует (блок 4 на рис.1). В первом случае целесообразно продолжение исследования, во втором - оно бесперспективно. В блоках 6-9 проводится векторная оптимизация критериев. Для ее реализации необходимо установить принцип оптимальности, т.е. правило, согласно которому будет происходить выбор наилучшего состава (блок 5 на рис.1). Для многокомпонентных систем целесообразно использование принципа выделения главного критерия и принципа взвешенной суммы критериев [3]. Первый принцип предполагает выделение одного критерия в качестве главного и проведение его скалярной оптимизации при условии, что уровни остальных критериев не меньше допустимых (блоки 7,8 на рис.1). В условиях, когда определение допустимых уровней затруднительно, используется второй принцип (блоки 6,8 на рис.1). При этом минимизируется обобщенный критерий вида [4] с учетом ограничения $x_j \in A$

$$W(x_j) = \sum_{i \in I_1} \rho_i \frac{\hat{g}_i^0 - \hat{g}_i(x_j)}{\hat{g}_i^0 - \hat{g}_{i(\min)}} + \sum_{i \in I_2} \rho_i \frac{\hat{g}_i(x_j) - \hat{g}_i^0}{\hat{g}_{i(\max)} - \hat{g}_i^0}, \quad (I)$$

где $j = 1, 2, \dots, q$; q - число компонентов; A - область изменения компонентов x_j ; I_1, I_2 - множества максимизируемых и минимизируемых критериев; $\rho_i \in [0, 1]$ - весовые коэффициенты, учитывающие приоритет (важность) критериев; \hat{g}_i^0 - оптимальное значение критерия; $\frac{\hat{g}_i^0 - \hat{g}_i(x_j)}{\hat{g}_i^0 - \hat{g}_{i(\min)}}$, $\frac{\hat{g}_i(x_j) - \hat{g}_i^0}{\hat{g}_{i(\max)} - \hat{g}_i^0}$ - преобразования, приводящие критерии к безразмерному виду.

При оптимизации функции (I) возможно значительное отклонение отдельных критериев от оптимальных значений ввиду того, что их значения изменяются в различных пределах, характеризующихся величиной D_i . Для усреднения этих отклонений вводится масштабный коэффициент

$$K_i = \frac{D_i}{\sum_{i=1}^n D_i} \quad (2)$$

При одинаковой важности критериев весовые коэффициенты численно равны K_i , а с учетом приоритета и масштабных коэффициентов рассчитываются относительные весовые коэффициенты

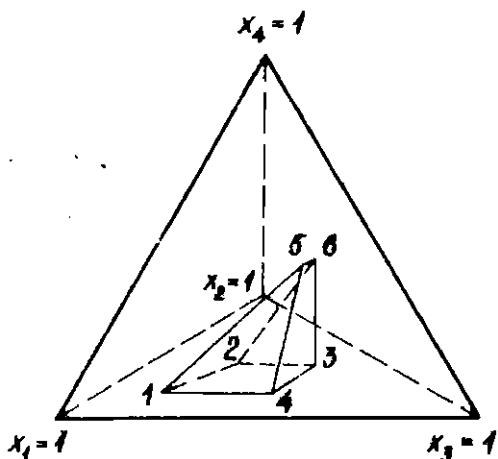
$$\rho'_i = \frac{\rho_i K_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i K_i} \quad (3)$$

Результатом минимизации функции (1) является состав, так как оптимизация проводится по x_j . Значения критериев данного состава будут приближены к оптимальным значениям в соответствии с величинами весовых и масштабных коэффициентов. Если комплекс значений критериев для экспериментатора удовлетворителен, то найденный состав принимается и исследование завершается. В противном случае, в зависимости от выбранного принципа оптимальности (блок 10 на рис.1), устанавливаются другие допустимые уровни или весовые коэффициенты и оптимизация проводится заново.

Использование регрессионных уравнений в качестве моделей предполагает нахождение расчетных значений критериев внутри эллипсоидов рассеяния, определяемых дисперсиями адекватности моделей. Поэтому получаемый векторной оптимизацией состав с оптимальным комплексом критериев будет находиться в подобласти составов, значения свойств которых ограничены пересекающимися эллипсоидами рассеяния моделей. Разности между значениями критериев такого состава и значениями свойств истинного состава будут определяться средними квадратическими ошибками от дисперсий адекватности моделей.

Следовательно, для повышения точности расчетов необходимо использовать модели повышенной адекватности.

По данному методу проведено исследование стекол систем $RO - GeO_2 - SiO_2 - P_2O_5 (R-Zn, Sr, Cd)$. Свойства стекол изучались в локальной области, одинаковой для всех систем, изменения компонентов x_j , представляющей шестигранник (рис.2). Выбор этой области обусловлен расположением областей стек-



Р и с. 2. Область планирования эксперимента.
 $x_1 - \text{GeO}_2$; $x_2 - \text{SiO}_2$; $x_3 - \text{P}_2\text{O}_5$; $x_4 - \text{RO}$.

дообразования. Эксперимент проведен по плану, использующему вершины исследуемой области [1]. Для более полного охвата области план был расширен точками, лежащими на серединах отрезков, соединяющих центр тяжести шестигранника с вершинами 1-4 и серединой ребра 56.

Для исследованных по стандартной методике [5] стекло определены коэффициент линейного термического расширения $\alpha \cdot 10^{-7}$, температура размягчения T_p , нижняя температура кристаллизации T_n , химическая устойчивость XU и показатель преломления n_D . Дисперсии воспроизводимости по каждому свойству определены по трем параллельным измерениям свойств одного состава стекла. В каждой точке плана проводился один опыт. Коэффициенты моделей b рассчитаны методом наименьших квадратов на ЭВМ "Мир-2". Оптимизация проведена методом случайного поиска на ЭВМ "Минск-32".

Матрица планирования и экспериментальные значения свойств стекол представлены в табл. I. В предположении нели

Таблица I

Матрица планирования и значения свойств стекол

Точка планца	Состав, мол. доли				$\alpha, 1/^\circ\text{C}$			$T_p, ^\circ\text{C}$			$T_n, ^\circ\text{C}$			ХУ, %			n_D		
	x_1	x_2	x_3	x_4	I*	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
I	0,70	0	0,20	0,10	66,2	75,7	87,0	578	600	572	830	806	796	44,8	45,9	37,0	1,595	1,610	1,617
2	0,35	0,30	0,25	0,10	54,8	68,3	59,4	688	682	673	950	886	866	31,0	37,4	25,1	1,548	1,555	1,564
3	0,25	0,30	0,35	0,10	55,8	57,1	56,4	795	735	748	915	830	876	11,4	32,3	36,3	1,544	1,544	1,555
4	0,55	0	0,35	0,10	60,5	70,9	62,8	675	555	680	873	820	780	64,1	60,6	70,2	1,591	1,600	1,615
5	0,15	0	0,45	0,40	63,8	104,4	76,9	540	545	600	775	782	710	23,7	0,2	0,3	1,557	1,583	1,627
6	0,10	0,05	0,15	0,40	61,6	104,3	77,7	550	535	585	775	782	715	21,2	0,5	1,1	1,544	1,568	1,606
7	0,47	0	0,33	0,20	62,4	83,7	70,2	625	635	620	784	803	733	53,6	57,4	43,4	1,578	1,605	1,621
8	0,26	0,09	0,40	0,25	60,3	84,3	69,2	655	660	655	830	817	800	47,9	28,8	37,3	1,556	1,573	1,601
9	0,23	0,22	0,35	0,20	53,6	80,2	58,5	694	670	658	883	862	840	40,5	47,1	28,5	1,546	1,557	1,577
10	0,32	0,09	0,34	0,25	59,5	85,1	70,3	600	648	625	854	817	820	42,7	36,3	35,0	1,565	1,583	1,610
11	0,46	0,15	0,29	0,10	59,6	68,5	59,5	670	665	688	875	851	870	50,1	43,8	42,6	1,578	1,576	1,589
12	0,35	0,11	0,34	0,20	58,2	79,4	67,4	642	662	640	865	840	825	43,1	46,8	37,8	1,565	1,580	1,610
13	0,52	0,05	0,28	0,15	62,2	77,6	67,2	610	631	606	847	823	810	44,0	46,3	37,5	1,580	1,595	1,613
14	0,35	0,20	0,30	0,15	56,5	73,8	63,4	675	667	660	907	862	845	37,1	42,1	31,5	1,556	1,567	1,587
15	0,30	0,20	0,35	0,15	57,0	73,3	61,9	718	698	695	890	850	835	27,2	39,5	37,1	1,554	1,562	1,582
16	0,45	0,05	0,35	0,15	59,3	75,4	65,1	658	608	660	869	830	802	53,6	53,7	54,1	1,578	1,560	1,612
17	0,24	0,06	0,40	0,30	60,4	91,9	72,4	595	600	616	820	810	768	32,8	23,8	19,3	1,558	1,575	1,613

* Здесь и далее в тексте обозначение систем: I - $ZnO - GeO_2 - SiO_2 - P_2O_5$; II - $SrO - GeO_2 - SiO_2 - P_2O_5$; III - $CaO - GeO_2 - SiO_2 - P_2O_5$.

нейности зависимости свойств стекол от состава экспериментальные данные были описаны моделями второго порядка.

$$\hat{y}_i(x_j) = \sum_{j=1}^4 b_j x_j + \sum_{1 \leq j < k \leq 4} b_{jk} x_j x_k \quad (4)$$

Проверка моделей по критерию Фишера F показала их адекватность: значения $F_{\text{экс}}$ не превышают табличные (табл.2.).

Отклонения, даваемые моделями (табл.2) по T_p и n_D стекол системы II, являются повышенными. Для снижения величин отклонений необходимо повысить адекватность моделей, что обычно достигается увеличением их порядка. При этом возрастает число коэффициентов и появляются затруднения в их определении на малых ЭВМ из-за ограниченности памяти машины. Поэтому были получены новые модели для T_p

$$\hat{y}(x_j) = \sum_{j=1}^4 b_j x_j + \sum_{1 \leq j < k \leq 4} b_{jk} x_j x_k / (x_j + x_k) \quad (5)$$

и n_D

$$\hat{y}(x_j) = \sum_{j=1}^4 b_j x_j + \sum_{1 \leq j < k \leq 4} b_{jk} x_j x_k \cdot (x_j + x_k)^2 \quad (6)$$

Т а б л и ц а 2

Значения $F_{\text{экс}}$ и средних отклонений моделей второго порядка

Свойство		$F_{\text{экс}}$			Отклонение		
обозначение	дисперсия воспроизводимости	I	II	III	I	II	III
α , I/°C	5,65	0,09	0,03	0,60	0,4	0,2	0,9
T_p , °C	16,33	2,02	12,20	3,66	3	7	4
T_K , °C	32,00	4,47	1,92	3,86	5	4	5
XU , %	10,64	2,88	0,74	0,84	2,7	1,3	1,5
n_D	0,000018	0,29	5,50	0,97	0,001	0,004	0,002

Примечание. $F_{\text{табл}} = 19,4$ взято для уровня достоверности 99,5% при степенях свободы $f_1 = 7$, $f_2 = 2$.

с прежним числом коэффициентов и пониженными значениями $F_{\text{эсп}}$ (10,67; 4,22) и отклонений (4; 0,02) соответственно.

Согласно результатам скалярной оптимизации моделей (табл.3), в исследуемой области систем существуют лишь составы стекол, значения свойств которых заключены в полученных пределах.

Для проведения векторной оптимизации использованы оптимальные значения критериев $\alpha_{\text{мин}}$, $T_D(\text{макс})$, $T_K(\text{макс})$, $\chi_{\text{У мин}}$, $\rho_D(\text{макс})$, полученные скалярной оптимизацией моделей. Составы с оптимальным комплексом свойств (табл.4) получены при использовании принципов выделения главного критерия (№ I в табл.4) и взвешенной суммы критериев (№ 2-5 в табл.4). Значения K_i и ρ_i' рассчитаны по формулам (2) и (3).

При одинаковом приоритете критериев (№ 2,3 в табл.4) введение масштабных коэффициентов привело к существенному улучшению свойств стекла (№ 3 в табл.4). Оптимальные составы стекол в системах II-III найдены с учетом масштабных коэффициентов при одинаковой важности всех критериев (№ 4 и 5 в табл.4).

o

В ы в о д ы

1. Разработан метод поиска составов с оптимальным комплексом физико-химических свойств в многокомпонентных системах и этим методом исследованы стеклообразующие системы $RO-GeO_2-SiO_2-P_2O_5$ ($R-Zn, Sr, Cd$).

2. По комплексу изученных физико-химических свойств состав стекла, найденный в системе $ZnO-GeO_2-SiO_2-P_2O_5$, превосходит аналогичные составы стекол в системах с SrO и CdO .

Т а б л и ц а 3
Результаты скалярной оптимизации моделей

Система	Экстремальные значения свойств									
	$\alpha, 1/^\circ\text{C}$		$T_D, ^\circ\text{C}$		$T_K, ^\circ\text{C}$		$\chi Y, \%$		n_D	
	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.
I	66,4	54,2	796	530	995	760	66,0	10,3	1,596	1,540
II	105,1	67,0	737	526	890	770	62,0	0	1,607	1,542
III	79,4	55,9	755	583	910	700	70,6	0,2	1,630	1,552

Т а б л и ц а 4
Составы с оптимальным комплексом свойств в системах I-III

№ со- ста- ва	Состав, мол. %				Значения свойств					α	T_D	T_K	χY	n_D
	ZnO	GeO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅	$\alpha, 1/^\circ\text{C}$	$T_D, ^\circ\text{C}$	$T_K, ^\circ\text{C}$	$\chi Y, \%$	n_D					
1	10,06	27,51	27,52	34,91	55,6	780	910	14,7	1,550	≤60	≥750	≥850	≤15	-
Допустимые уровни														
Бесовые коэффициенты														
2	10,0	64,61	0,38	25,01	63,6	620	830	58,2	1,592	0,05	0,05	0,05	0,10	0,75
3	10,0	25,01	29,99	35,0	55,3	800	915	10,3	1,544	0,06	0,11	0,07	0,57	0,18
4	10,0	42,75	22,25	25,0	68,3	670	870	34,0	1,570	0,20	0,16	0,07	0,55	0,02
5	10,0	30,44	24,56	35,0	58,0	750	900	42,0	1,569	0,17	0,12	0,13	0,55	0,03

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Зедгенидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. М., 1976. 392 с.

2. Сулейменов С.Т., Абдувалиев Т.А., Орлова Г.В., Дукина Л.Н. Свойства стекол в системе $CaAl_2Si_2O_8-CaSiO_3-CaMgSi_2O_6$. - Физ. и хим. стекла, 1977, т.3, № 1, с.67-73.

3. Емельянов С.В., Борисов В.И., Малевич А.А., Черкашин А.М. Модели и методы векторной оптимизации. - Итоги науки и техники. Серия техническая кибернетика, 1973, т.5, с.366-448.

4. Растринин Л.А. Системы экспериментального управления. М., 1974. 632 с.

5. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла. М., 1970. 218 с.

Статья поступила 28 апреля 1978 года.

О СТРУКТУРЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ,
СОДЕРЖАЩИХ ФТОР

Я.И.Сетиня, Г.И.Седмале, У.Я.Седмалис
Рижский политехнический институт

При помощи дифференциально-термического, рентгенографического и электронно-микроскопического методов анализа исследована структура стекол систем $RO-P_2O_5-RF_2$, где $R-Mg, Ca, Sr, Ba$ и $SrO-P_2O_5-ZnO(x_2)$, где $x-F, Cl$. Установлено, что структура стекол исследованных систем изменяется в зависимости как от катионной, так и от анионной составляющей стекла. Главными структурными мотивами являются мета- и пирофосфатные группировки. Выяснено, что исследованные стекла имеют микрогетерогенную структуру. Размеры неоднородных областей увеличиваются с возрастанием ионного радиуса катиона-модификатора и с увеличением содержания фторида. На примере стекол систем $SrO-P_2O_5-ZnO(x_2)$ показано, что при изменении анионной части соединения цинка в ряду $O-F-Cl$ происходит увеличение каплевидных областей расслаивания.

В в е д е н и е

Настоящая работа посвящена изучению структуры стекол систем $RO-P_2O_5-RF_2$ ($R-Mg, Ca, Sr, Ba$) и $SrO-P_2O_5-ZnO(x_2)$ $x-F, Cl$. Стеклообразование и свойства стекол систем $RO-P_2O_5-RF_2$ и $SrO-P_2O_5-ZnO(x_2)$ изучены ранее [1,2]. Было установлено [1,2], что в процессе синтеза стекол происходит улетучивание фтора, причем наблюдается закономерное влияние расчетного содержания фторида на зависимость состав - структура - свойства. Сделано предположение, что присутствие фтора в процессе стеклообразования приводит к образованию структуры стекла, имеющей участки с ослабленными связями [1,2].

Имеются данные [3,4], что структура фосфатных стекол, содержащих фтор, находится в прямой зависимости как

от катионного, так и от анионного состава, который, в свою очередь, определяется составом стекол и условиями синтеза.

Электронно-микроскопические исследования [4] показывают, что введение фтора способствует расслоению фаз и при увеличении его содержания в стеклах области неоднородностей укрупняются и через лабиринтно-образную структуру переходят в капельную.

Применение дифференциально-термического, электронно-микроскопического и рентгенофазового методов исследования дало возможность определить изменения структуры стекол в зависимости от: катионной составляющей и введенного количества фторида в стеклах системы $RO-P_2O_5-RF_2$ ($R-Mg, Ca, Sr, Ba$) и от анионной составляющей соединения цинка в стеклах системы $SrO-P_2O_5-ZnO(x_2)(x-F, Cl)$. Полученные результаты изложены в данной статье.

Методика исследования

Электронно-микроскопические исследования проведены на электронном микроскопе TeslaBS-242 по методу реплик, оттененных смесью угля и палладия, при увеличении в 8500 раз.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проведен на фоторегистраторе Н.С.Курнакова ФПК-55. Скорость нагревания составляла $10^{\circ}C/мин$. Образцы измельчались до прохождения через сито № 0056, навеска 1 г.

Рентгенофазовый анализ проведен на рентгенодифрактометре ДРОН-1 при отфильтрованном K_{α} -излучении меди.

Результаты и их обсуждение

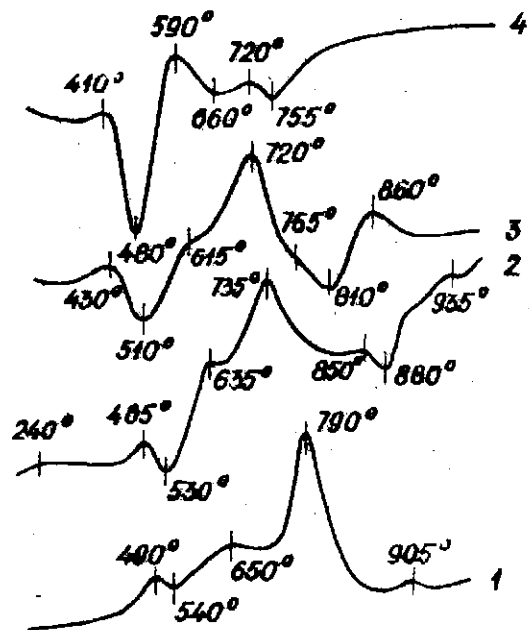
Термографический анализ проведен для составов систем $RO-P_2O_5-RF_2$ с содержанием P_2O_5 60 мол.% (рис.1). Первый эндотермический эффект, связанный с образованием жидкой фазы, появляется соответственно при температурах 540; 530; 510; 480° С. С увеличением ионного радиуса катиона-модификатора происходит смещение эндотермического эффекта в сторону более низких температур, что хорошо согласуется с данными, полученными при определении dilatометрической температуры размягчения стекол этих же составов. Маловыраженный экзотермический эффект при температурах 490; 485; 430; 410° С, вероятно, связан с некоторыми структурными перегруппировками, происходящими перед появлением жидкой фазы [5].

Экзотермические эффекты при 735 и 850, 720 и 765, 590 и 720° С связаны с образованием соответствующих метафосфатов, а именно: $\delta-Ca(PO_3)_2$, $\alpha-Sr(PO_3)_2$ и $\gamma-Sr(PO_3)_2$, $Ba(PO_3)_2$ или $Ba_2(PO_3)_4$ и $Ba_3P_4O_{13}$. Экзотермические эффекты стекла системы $MgO-P_2O_5-MgF_2$ при температурах 650 и 790° С связаны с появлением пиро- и метафосфатов магния, на существование которых указывают также рентгенограммы закристаллизованных стекол этой системы.

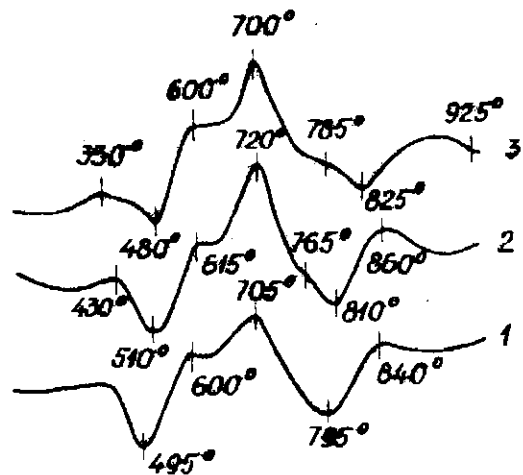
Эндотермические эффекты при 880; 810; 755° С в стеклах систем $CaO-P_2O_5-CaF_2$, $SrO-P_2O_5-SrF_2$ и $BaO-P_2O_5-BaF_2$ указывают на плавление образовавшихся ранее кристаллических фаз.

Как видно из рис.2, с увеличением содержания фторида (SrF_2) в стеклах системы $SrO-P_2O_5-SrF_2$ наблюдается определенное смещение экзотермических и эндотермических эффектов. Помимо этого (см.рис.2, кривые 2 и 3), появляется маловыраженный экзотермический эффект при 765 и 785° С, связанный с появлением второй кристаллической фазы - соответствующего метафосфата стронция.

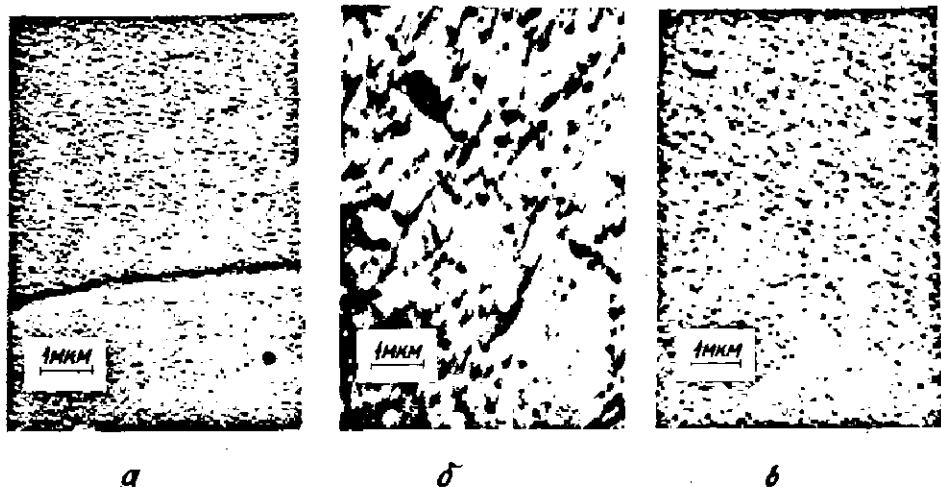
Влияние катионной и анионной части проявляется также на электронно-микроскопических снимках стекол систем



Р и с. 1. Термограммы стекол системы $RO-P_2O_5-RF_2$ при соотношении компонентов $\frac{RO}{RF_2} = 1$, содержания P_2O_5 60 мол.%.
 1 - $MgO-P_2O_5-MgF_2$; 2 - $CaO-P_2O_5-CaF_2$;
 3 - $SrO-P_2O_5-SrF_2$; 4 - $BaO-P_2O_5-BaF_2$.



Р и с. 2. Термограммы стекол системы $SrO-P_2O_5-SrF_2$.
 Содержание SrF_2 , мол. %: 1 - 0; 2 - 20;
 3 - 40; содержание P_2O_5 60 мол. %.



Р и с. 3. Структура стекол системы $SrO-P_2O_5-SrF_2$ при содержании SrF_2 , мол. %:
 а - 0, б - 20 и в - 40.
 Содержание P_2O_5 60 мол. %.

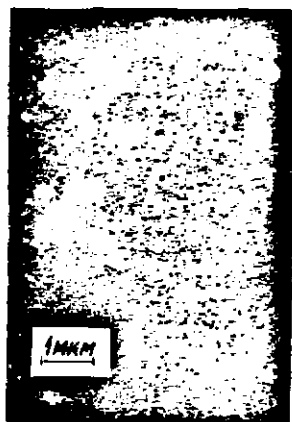


Р и с. 4. Структура стекол системы $BaO-P_2O_5-BaF_2$ (P_2O_5 50 мол.%) в зависимости от содержания BaF_2 , мол.%; а - 0, б - 20.

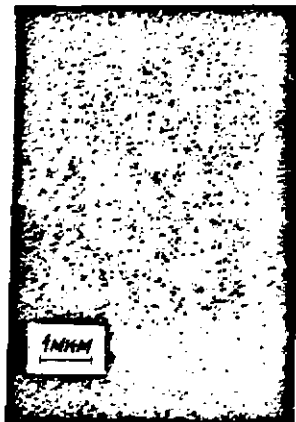
$RO-P_2O_5-RF_2$. Стекла систем $RO-P_2O_5-RF_2$ имеют микрогетерогенное строение, (рис.3, б, в; рис.4, б), что хорошо согласуется с литературными данными о строении фосфатных стекол, содержащих галогены [6]. Структура двухкомпонентных стекол $RO-P_2O_5$ зависит от ионного радиуса катиона-модификатора. С увеличением ионного радиуса модификатора в ряду $Mg-Ca-Sr-Ba$ наблюдается укрупнение областей расслаивания (рис.3, а; 4, а).

При введении фторида в двухкомпонентные стекла систем $SrO-P_2O_5$ и $BaO-P_2O_5$ наблюдается образование более неоднородной структуры. Например, на рис.4, б при соотношении компонентов $BaO/BaF_2 = 1:1$ видны крупные каплевидные образования. Предполагается, что такая структура стекла состоит из областей (островков), в которых в наибольшей мере проявляется остаточное воздействие фтора.

Области расслаивания укрупняются не только с увеличением ионного радиуса катиона-модификатора, но и с увеличением содержания введенного фторида. Вероятно, даже после улетучивания фтора его локальное воздействие на структуру стекла сохраняется.



a



б



в

Р и с. 5. Структура стекол системы: а - P_2O_5-ZnO , б - $P_2O_5-ZnF_2$ и в - $P_2O_5-ZnCl_2$.
Содержание компонентов $ZnO(x_2)$ 50 и P_2O_5 50 мол. %.

Электронно-микроскопические исследования стекол систем $SrO-P_2O_5-ZnO(x_2)$, где $x - F, Cl$, показали (рис.5), что при изменении анионной части цинка в ряду $O-F-Cl$ каплевидные образования увеличиваются. Это свидетельствует об ослаблении и разрушении структуры стекла, связанном с появлением большого числа односвязанных ионов кислорода типа $O-P$, на что указывает резкое изменение физико-химических свойств [2].

Выводы

1. Дифференциально-термическим и рентгенографическим методами анализа установлено, что главными структурными мотивами в стеклах систем $RO-P_2O_5-RF_2$ ($R - Mg, Ca, Sr, Ba$) являются мета- и пирофосфатные группировки.

2. В стеклах исследованных систем, содержащих фтор, при переходе $Mg-Ca-Sr-Ba$ наблюдается смещение первого эндотермического эффекта и последующих экзотермических эффектов (связанных с образованием мета- и пирофосфатов) в сторону более низких температур.

3. Стекла исследованных систем имеют микрогетерогенную структуру. Микрогетерогенность увеличивается с возрастанием ионного радиуса катиона-модификатора и с увеличением содержания фторида.

4. Показано, что при изменении анионной части соединения цинка в ряду $O-F-Cl$ происходит увеличение областей расслаивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Седмалис У.Я., Сетиня Я.Я., Седмале Г.Н. Эйдук Г.А. Физико-химические свойства и фазовый состав кристаллических образований стекол систем $MeO-P_2O_5-MeF_2$. - Учен. зап. Батв. ун-та, 1974, т.203, с.145-156.

2. Сетиня Я.Я., Седмалис У.Я., Седмале Г.П., Эй-
дук Ю.Я. Физико-химические свойства стекол систем $SrO -$
 $-P_2O_5 - ZnX_2$. - В кн.: Неорганические стекла, покрытия и
материалы. Вып.2. Рига, 1975, с.73-78.

3. Рогинская Ю.Э. и др. Влияние фтора на кристалли-
зацию стекол в системе $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - R_2O$. - Изв.АН СССР.
Неорган.материалы, 1975, т.11, № I, с.140-141.

4. Paolletti G. Studio sulle possibilita di diminu-
zione delle perdite del fluoro nel corso della produzio-
ne di vetro opale.- Riv.staz.sfer.vetro, 1974, vol.4,
No.6, p.241-247.

5. Берг Л.Г. Введение в термографию. М., 1969.395 с.

6. Петровский Г.Т., Урусовская Л.Н., Юдин Д.М.
Влияние фтора на микроструктуру фосфатных стекол. - Изв.
АН СССР. Неорган.материалы, 1973, т.9, № 9, с.1615-1620.

Статья поступила 22 мая 1978 года.

ЭПР АТОМАРНЫХ ЦЕНТРОВ СЕРЕБРА В БОРАТНЫХ, ФОСФАТНЫХ
И СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХР.А.Житников, Д.П.Перегуд
Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе АН СССР

Методом ЭПР проведено исследование центров серебра в боратных, фосфатных и силикатных стеклах. Установлено, что под действием рентгеновского облучения в стеклах, содержащих примесь серебра, образуются нейтральные атомы Ag^0 и молекулярные ионы Ag_2^+ . Изучены спектры ЭПР, определены значения констант сверхтонкой структуры и g -факторов электронных оболочек этих центров и их зависимость от температуры. Делаются предположения о природе мест стабилизации центров серебра в стеклах.

Авторами работы [1] были обнаружены и исследованы методом ЭПР нейтральные атомы серебра в облученных неорганических стеклах. Эти исследования получили дальнейшее развитие [2-5]. Нами проводилось исследование центров серебра в стеклообразном борном ангидриде B_2O_3 [1,2], метафосфатном стекле $Ca(PO_3)_2$ [1,3] и фотохромных стеклах (ФХС)* алюмоборосиликатной системы на основе серебра, а также в стеклах типа матрица ФХС + Ag [4]. Стекла типа матрица ФХС + Ag были получены добавлением 0,47 вес.% Ag к матрице ФХС не обладали фотохромными свойствами. Для приобретения фотохромных свойств стекла типа матрица ФХС + Ag после варки подвергались специальной термообработке.

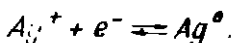
Рентгеновское облучение образцов производилось при 77 К и при комнатной температуре в течение 4-6 часов на аппарате УРС-55а с трубкой БСВ2-Мо при напряжении 55 кВ и токе 20 мА.

После облучения и последующей записи спектра, произведенной при температуре жидкого азота, образцы нагревались

* Состав фотохромных стекол: матрица ФХС + 0,47 вес.% Ag + 0,36 вес.% Cl + 0,05 вес.% CuO .

до различных температур. Затем они снова охлаждались до 77 К, их спектры повторно записывались при этой температуре. Таким образом, все спектры ЭПР зарегистрированы при 77 К.

В рентгенизованных при 77 К образцах боратных, фосфатных и силикатных стекол с примесью серебра были обнаружены нейтральные атомы Ag^0 . Исследовавшиеся образцы содержали примесь одной из солей: $AgNO_3$, $AgCl$, Ag_2SO_4 или металлического серебра, однако характеристики центров Ag оказались не зависящими от типа вводимой соли серебра. Механизм образования нейтрального атома, по-видимому, следующий. При погружении соли в расплав происходит ее диссоциация на Ag^+ и анион кислотного остатка. При рентгенизации содержащего серебро стекла происходит захват электрона по реакции:



Серебро имеет два стабильных изотопа: ^{107}Ag (51,9%) и ^{109}Ag (48,1%), ядерные спины которых одинаковы $I = 1/2$, а ядерные моменты отрицательны и несколько различны: $^{107}\mu = -0,1135\mu_N$ и $^{109}\mu = -0,1305\mu_N$. Константы сверхтонкой структуры (СТС) свободных атомов $^{107}A = 1712$ МГц и $^{109}A = 1976$ МГц. Теоретический спектр свободных атомов Ag , рассчитанный по формуле Брейта-Раби, показан в нижней части рис. 1, а.

Экспериментальные спектры атомов серебра Ag^0 , стабилизированных в различных типах стекол, схожи и очень близки к теоретическому.

Вычисленные из этих спектров константы СТС и g -факторы электронных оболочек атомов оказались очень близки соответствующим величинам свободных атомов серебра: $g = 1,996$ для фотохромных стекол и $g = 2,000$ для фосфатных и боратных стекол. Величина матричного сдвига константы СТС $\delta A = (A - A_{свобод})/A_{свобод} \cdot 100\%$ составила $-1,2\%$ в случае боратных и -3% в случае фосфатных и силикатных стекол для обоих изотопов.

В экспериментальных спектрах наблюдается различие в интенсивностях и ширинах линий высокополевых и низкополевых переходов, а также некоторое различие в интенсивнос-

тых линий изотопов $^{107}\text{Ag}^0$ и $^{109}\text{Ag}^0$. Это объясняется тем, что вклад в ширину наблюдаемых линий ΔH атомов серебра, обусловленный разбросом $\pm \Delta A$ констант СТС атомов с различным ближайшим окружением, определяется формулой

$$\pm \Delta A = \pm \frac{\Delta A m_x}{g\beta} \pm \frac{1}{2H} \cdot \frac{A \Delta A}{(g\beta)^2}, \quad (1)$$

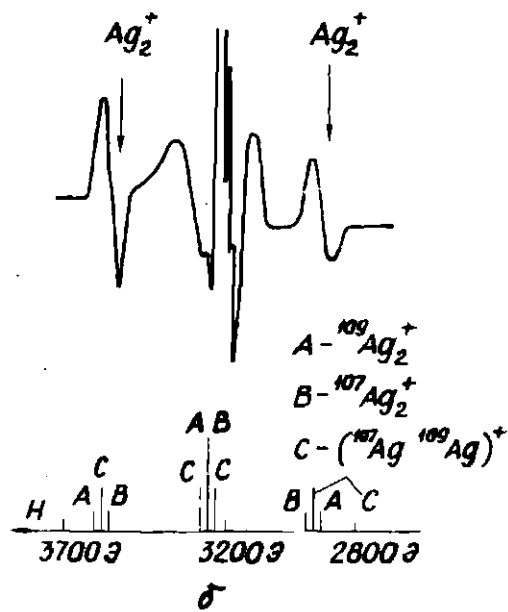
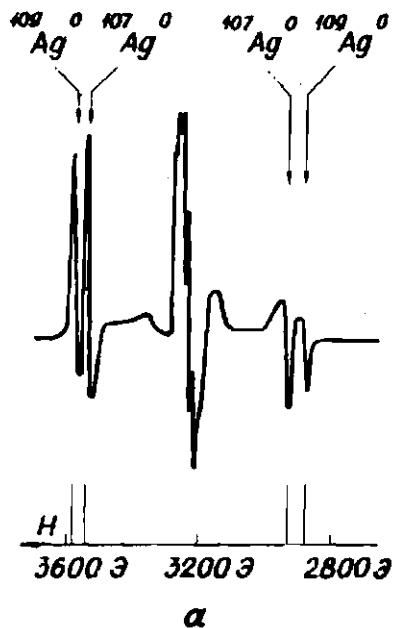
где обозначения стандартны.

Зависимость ΔH от H объясняет большую ширину линий, а следовательно, и меньшую интенсивность низкополевых компонент спектра по сравнению с шириной и интенсивностью высокополевых компонент. Разность констант СТС изотопов серебра, составляющая 15%, объясняет в соответствии с формулой (1) различия в интенсивностях и ширинах линий изотопов ^{107}Ag и ^{109}Ag .

Асимметричность спектральных линий связана, вероятно, с тем, что каждая линия представляет собой огибающую большого числа одиночных симметричных линий атомов серебра с несколько различными величинами СТС.

Таким образом, и ширина и форма линий ЭПР атомов Ag^0 в различных стеклообразных матрицах обусловлены, по-видимому, неоднородностью матричного окружения и неравномерностью распределения атомов по различным местам стабилизации. Кроме того, в экспериментальных спектрах различных стекол как со стороны высокого поля, так и, особенно, со стороны низкого поля наблюдаются широкие линии, расположенные в области спектра атомов Ag^0 . То обстоятельство, что спектр нейтральных атомов серебра накладывается на широкие линии, о которых пойдет речь далее, также объясняет асимметрию спектральных линий Ag^0 .

Нагревание образцов различных стекол с примесью серебра, подвергнутых рентгеновскому облучению при 77 К, приводит к исчезновению характерного для нейтральных атомов Ag^0 спектра и к появлению широких линий, расположенных симметрично относительно $g = 2,0$ (рис. I, б). (В нижней части рис. I, б, как и рис. I, а, соответствующий расчетный спектр.) Спектр Ag^0 полностью исчезает при 300 К в боратных и фосфатных стеклах и при 450 К - в силикатных (ФХС). Наблюдаются также изменения в центральных частях спектров.



Р и с. 1. ЭПР-спектр образца $Ca(PO_3)_2 + Ag_2SO_4$ (0,37 вес.%), подвергнутого рентгеновскому облучению в течение трех часов при 77 К.

а - немедленно после рентгенизации; б - после последующего нагревания до 300 К. Оба спектра записаны при 77 К.

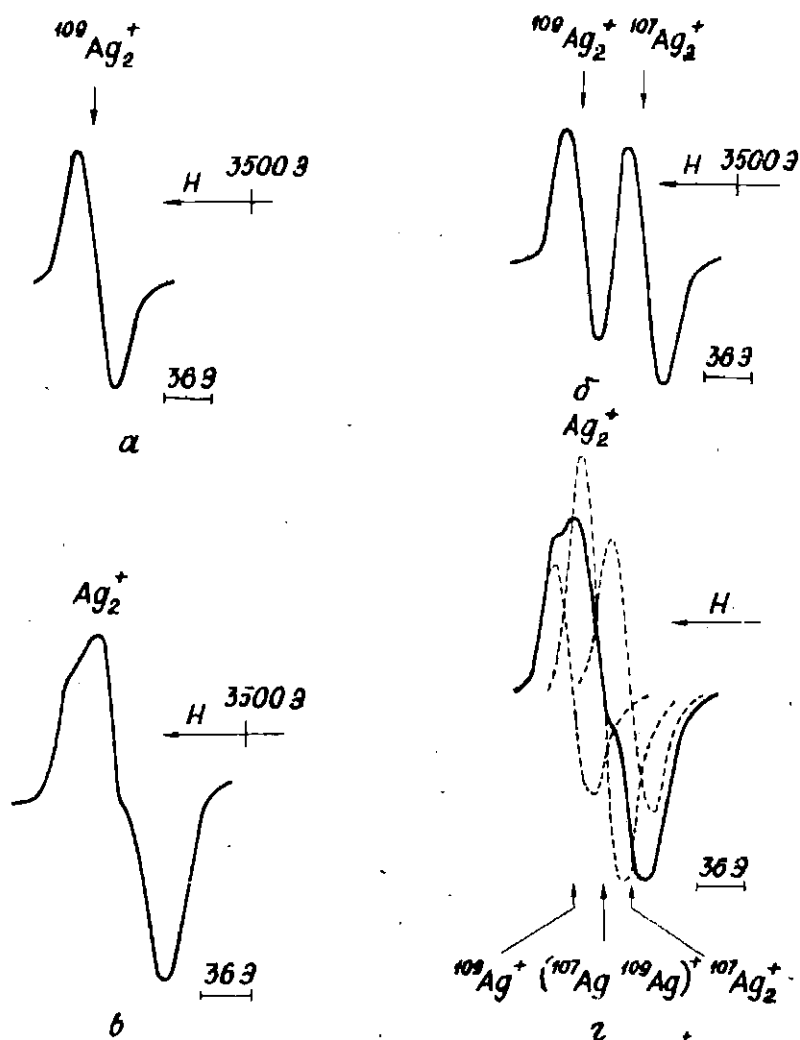
Ранее [7] делалось предположение, что новый спектр представляет собой не разрешившиеся по изотопной структуре сигналы атомов серебра, стабилизировавшихся в местах с другим характером окружения в стекле, чем окружение атомов, дающих узкие линии.

В ряде случаев большая информация о природе и свойствах центров серебра может быть получена, если в качестве примесей использовать соли серебра, обогащенные изотопом ^{107}Ag или ^{109}Ag . Применение изотопов позволяет провести подробное изучение ширины и формы линии поглощения и получить важные сведения о структуре и особенностях этих центров.

На рис.2,а показана высокополевая линия центров серебра такого типа в стекле, содержащем примесь соли серебра, обогащенной изотопом ^{100}Ag . Ширина линии 28 Э, форма линии близка к гауссовой. Эту линию следует сравнивать с аналогичной линией, полученной при использовании соли с природным содержанием изотопов (рис.2,в). Эта линия более сложной формы и ширина ее 47 ± 1 Э. Таким образом, в образцах с природной смесью изотопов происходит уширение линии поглощения в 1,7 раза и усложнение ее формы.

На рис.2,б показан спектр двух образцов, полученных в одинаковых условиях и содержащих чистые изотопы ^{107}Ag и ^{109}Ag . Образцы одновременно были помещены в резонатор. Видно, что спектр на рис.2,б значительно отличается от спектра на рис.2,в и, следовательно, эффект уширения линии ЭПР в образцах с природным содержанием изотопов не может быть объяснен наложением спектров нейтральных атомов $^{107}\text{Ag}^0$ и $^{109}\text{Ag}^0$. Отсюда можно сделать заключение, что центры серебра, дающие широкие неразрешенные линии, не являются нейтральными атомами, а имеют более сложную структуру.

Приведенные экспериментальные данные могут быть объяснены, если предположить, что спектры 1,б и 2,а,б и в принадлежат молекулярным ионам Ag_2^+ . Особенностью Ag_2^+ является то, что неспаренный электрон, находящийся на связывающей орбитали, взаимодействует с двумя ядрами серебра. Так как изотопы ^{107}Ag и ^{109}Ag имеют одинаковые ядерные спины и раз-



Р и с. 2. Высокополевая часть ЭПР-спектра Ag_2^+ -центров в $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{AgCl}$ (0,5 вес. %).

а - линия поглощения $^{109}\text{Ag}_2^+$ в $\text{B}_2\text{O}_3 + ^{109}\text{AgCl}$; б - линии поглощения $^{107}\text{Ag}_2^+$ - и $^{109}\text{Ag}_2^+$ -центров для двух образцов $\text{B}_2\text{O}_3 + ^{107}\text{AgCl}$ и $\text{B}_2\text{O}_3 + ^{109}\text{AgCl}$, одновременно помещенных в резонатор спектрометра; в - линия поглощения Ag_2^+ в образце $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{AgCl}$ с естественным содержанием изотопов серебра; г - синтезированная линия поглощения Ag_2^+ . Экспериментальные спектры а, б и в записаны при 77 К.

личные магнитные моменты ядер, спектры парных центров $(^{107}\text{Ag})_2^+$, $(^{107}\text{Ag } ^{109}\text{Ag})^+$ и $(^{109}\text{Ag})_2^+$ должны отличаться друг от друга. В случае использования смеси изотопов Ag каждый из них дает вклад в результирующий спектр Ag_2^+ -центров.

Учитывая примерно равные концентрации ^{107}Ag и ^{109}Ag , очевидно, что центры $(^{107}\text{Ag } ^{109}\text{Ag})^+$ должны встречаться в два раза чаще и интенсивность линии ЭПР от такого центра должна быть в два раза больше.

Спектр Ag_2^+ на рис.1,б теоретически рассчитан в первом приближении теории возмущений. Предполагается, что электронная плотность на ядрах Ag_2^+ в два раза меньше, чем в атоме Ag^0 . В случае Ag_2^+ -центров высокополевая и низкополевая линии ЭПР должны являться результатом наложения трех линий. Появляется возможность, используя экспериментально полученные линии $(^{107}\text{Ag})_2^+$ и $(^{109}\text{Ag})_2^+$, синтезировать спектр, который должен наблюдаться для образцов с природным содержанием изотопов. Так как ширины линий в первом приближении не зависят от типа центра, то для суммирования были взяты линии, имеющие ширину и форму, наблюдаемую в эксперименте у $(^{107}\text{Ag})_2^+$ и $(^{109}\text{Ag})_2^+$. Полученная в результате синтеза линия (рис.2,г) не только близка по ширине к экспериментальной, но воспроизводит все ее детали. Это, на наш взгляд, является существенным подтверждением правильности предложенной модели центра, дающего широкие неразрешенные линии. Спектр ЭПР Ag_2^+ -ионов может быть описан изотропным спиновым гамильтонианом:

$$\mathcal{H} = g\beta H S - A I S,$$

где $I = 1$, $S = 1/2$, все обозначения стандартны.

Для вычисления A и g -фактора электронной оболочки использовалось выражение для энергии резонансных переходов $(I, m_I, m_S) \rightarrow (I, m_I, m_{S-1})$ [7]

$$h\nu = g\beta H - A m_I + \frac{A^2}{2g\beta H} [I(I+1) - m_I^2], \quad (2)$$

где $m_I = \pm 1$.

Для константы СТС A и g -фактора Ag_2^+ -ионов во всех образцах стекол были получены следующие величины:

$$^{107}A = 325 \pm 10 \text{ МГц}$$

$$^{107}g = 1990 \pm 0,005$$

$$^{109}A = 935 \pm 10 \text{ МГц}$$

$$^{109}g = 1,990 \pm 0,005.$$

Сравнивая полученные величины с константами СТС свободных атомов Ag^0 , получим

$$\frac{^{107}A}{A_{своб}} = 0,48$$

$$\frac{^{109}A}{A_{своб}} = 0,48$$

Таким образом, можно сделать вывод, что электронная плотность на ядрах Ag_2^+ примерно в 2 раза меньше, чем для нейтрального атома Ag^0 . Это также подтверждает правильность нашего предположения.

Различие в ширинах и интенсивностях линий высоко- и низкочастотных переходов Ag_2^+ -ионов, как и в случае нейтральных атомов, объясняется разбросом величин константы СТС A . Разброс ΔA значений A связан с тем, что ионы Ag_2^+ , так же как и Ag^0 , стабилизируются в нескольких различных по характеру ближайшего окружения местах матрицы стекла. Величина уширения ΔH в этом случае определяется формулой [6]

$$\pm \Delta H = \pm \frac{\Delta A m_x}{g \beta} \pm \frac{1}{H} \frac{A \Delta A}{(g \beta)^2}$$

Температурная устойчивость Ag_2^+ -центров в разных стеклах различна. В боратных стеклах присутствие Ag_2^+ -ионов отмечается до температуры ~ 400 К, в фосфатных и силикатных до ~ 650 К.

Как уже было сказано, появление Ag_2^+ -ионов при нагревании образцов сопровождается исчезновением атомов Ag^0 . Наиболее вероятно, что образование Ag_2^+ -ионов происходит в результате миграции Ag^0 и их взаимодействия с менее подвижными ионами Ag^+ по реакции $Ag^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_2^+$. Рентгенованные образцы боратных и фосфатных стекол при 300 К сразу давали спектры Ag_2^+ , совпадающие со спектрами на рис.1, а. Кроме того, в B_2O_3 наблюдается обратный процесс: $Ag_2^+ \xrightarrow{h\nu} Ag^+ + Ag^0$. При облучении образца, содержащего Ag_2^+ -ионы, светом с длиной волны 390 нм сигнал Ag_2^+ уменьшается и появляется спектр Ag^0 [2].

В наведенных фотохромных стеклах [4] Ag_2^+ -ионы обнаружены не были. Следует отметить, что параметры спектров Ag_2^+

оказались не зависящими от типа кислотного остатка вводимой соли серебра.

Малость различия в величинах δA для атомов Ag^0 , стабилизированных в стеклах с различными стеклообразующими элементами (B, P, Si) [1-4], позволила предположить, что атомы Ag^0 (а до рентгеновского облучения ионы Ag^+) находятся в этих стеклах в кислородном окружении.

Очень малое различие констант ЭТС Ag_2^+ -центров, стабилизированных в различных типах стекол, для которых общим элементом также является только кислород, позволяет предположить, что расположение Ag_2^+ сходно с расположением Ag^+ -ионов, находящихся вблизи нестиковых атомов кислорода. Учитывая это, можно сделать вывод о том, что Ag_2^+ -центры, так же как и Ag^0 , по-видимому, имеют кислородное окружение.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Житников Р.А., Мельников Н.И. Атомы серебра, стабилизированные в неорганических стеклах. - Физ.твёрдого тела, 1968, т.10, № 1, с.110-119.
2. Melnikov N.I., Peregood D.P., Zhitnikov R.A. Investigation of Silver Centers in Glassy B_2O_3 . - J.Non-Cryst.Solids, 1974, vol.16, p.195-205.
3. Житников Р.А., Перегуд Д.П. ЭПР-исследования Ag^0 - и Ag_2^+ -центров в фосфатном стекле. - Физ.твёрдого тела, 1976, т.17, № 6, с.1655-1661.
4. Аленко Ю.Н., Житников Р.А., Красиков В.К., Перегуд Д.П. ЭПР-исследования центров серебра в фотохромных стеклах. - Физ.твёрдого тела, 1976, т.18, № 6, с.1552-1557.
5. Assabghy F., Arafa S., Boulos E., Bishay A. and Kreidi M.I. Electron Trap Centers in Ag-Borate Glasses. - J.Non-Cryst.Solids, 1977, vol.23, p.81-91.
6. Shields L. AgI and AgIII from Solvated AgII by Radiation-Chemical Conversion in γ -Irradiated Solution at 77 K. J.Chem.Phys., 1966, vol.44, No.4, p.1685-1689.
7. Shields L. Radiation-Induced Atomic Silver in Pyrex and Sodium Tetraborate Glasses. - J.Chem.Phys., 1966, vol.45, No.6, p.2332-2333.

Статья поступила 5 июня 1978 года.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОЛЬФРАМОСФАТНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМ $BaO-P_2O_5-WO_3$ И $CaO-P_2O_5-WO_3$ МЕТОДОМ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

П. Д. Цикмач, Д. Л. Дагдонс, А. Р. Лусис
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Измерена магнитная восприимчивость стекол состава $BaO-P_2O_5-WO_3$ и $CaO-P_2O_5-WO_3$. По схеме Дорфмана получены составляющие восприимчивости: диамагнетизм Ланжевена и парамагнетизм Ван-Флека. Установлено, что исследованные стекла - диамагнетики и диамагнетизм Ланжевена превышает парамагнетизм Ван-Флека и меняется линейно с изменением содержания P_2O_5 . В концентрационной зависимости парамагнетизма Ван-Флека стекол тройных систем $BaO-P_2O_5-WO_3$ и $CaO-P_2O_5-WO_3$ (разрез при постоянном отношении $BaO/P_2O_5 = 1$ и $CaO/P_2O_5 = 1$) при концентрации P_2O_5 25 мол.% наблюдается излом, связанный с образованием тетраэдрических структурных единиц WO_4 наряду с октаэдрическим WO_6 , имеющимися при концентрациях P_2O_5 менее 25 мол.%.

Прирост парамагнетизма Ван-Флека с увеличением содержания WO_3 в стеклах состава $BaO-P_2O_5-WO_3$ на разрезе с постоянным отношением $BaO/P_2O_5 = 1$ связан со значительным увеличением концентрации вольфрама, так как для иона W^{6+} характерны сильные отклонения распределения электронной плотности от центрально симметричной и, как следствие, выраженный парамагнетизм Ван-Флека.

В в е д е н и е

Зависимость магнитной восприимчивости от соотношения компонентов в стеклах позволяет в ряде случаев получить информацию о структурно-химическом составе стекол и характере межатомного взаимодействия в них.

Магнитная восприимчивость ансамбля взаимодействующих атомов стекла, не имеющих результирующего электронного спинового момента, может быть разделена на два члена [1]:

$$\chi = \chi_g + \chi_n \quad (I)$$

Первый член в (I) χ_g является обычным орбитальным вкладом (диамагнетизм Ланжевена), который представляется в виде суммы по ионным компонентам решетки, каждая из которых пропорциональна среднему размеру $\bar{\eta}^2$ электронного облака:

$$\chi_g = - \frac{Ne^2}{6\pi c^2} \sum \bar{\eta}^2, \quad (2)$$

где N - число Авогадро, e - заряд электрона, m - масса электрона, $\sum \bar{\eta}^2$ - плотность распределения электронов. Соотношение (2) применимо только к системам, имеющим сферическую или осевую симметрию относительно оси, совпадающей с направлением магнитного поля.

Второй член выражения (I) χ_n - парамагнетизм Ван-Флека (поляризационный магнетизм), не зависящий от температуры, - имеет знак, противоположный знаку первого члена в (I), и существенно зависит от вызываемого межатомной связью изменения симметрии электронного облака

$$\chi_n = \frac{2}{3} N \sum_{l \neq k} \frac{|(k|M_z|l)|^2}{E_l - E_k}, \quad (3)$$

где $E_l - E_k$ - разность энергии между нормальным k и возбужденным l состояниями структурной единицы, $|(k|M_z|l)|^2$ - недиагональный матричный элемент оператора магнитного момента, N - число Авогадро. С уменьшением упорядоченности структуры стекла возрастает искажение атомных орбит, что вызывает рост χ_n по абсолютной величине.

Вольфрамфосфатные стекла построены из цепей $P_n O_{3n+1}^{(n+2)-}$ ($n = 2-9$), образованных из PO_4 -тетраэдров, связанных вершинами полиэдров WO_z , где $z \leq 6$ [2]. При изменении содержания компонентов стекла происходит образование новых структурных единиц WO_z ($z \leq 6$), наряду с уже существующими. В результате происходящих структурно-химических превращений изменяется упорядоченность сетки стекла и связанный с упорядоченностью парамагнетизм Ван-Флека χ_n .

Методика эксперимента

Магнитная восприимчивость вольфрамфосфатных стекол тройных систем $BaO-P_2O_5-WO_3$ и $CaO-P_2O_5-WO_3$ исследовалась по различным разрезам:

- серия 3б - при изменении концентрации WO_3 от 0 до 60 мол.% сохраняется постоянное соотношение концентраций $BaO/P_2O_5 = 1$;

- серия 30б - при изменении концентрации P_2O_5 от 12,5 до 37,5 мол.% сохраняется постоянное соотношение концентраций $BaO/WO_3 = 1$;

- серия 33б - при постоянном содержании $P_2O_5 = 45$ мол.% меняется соотношение концентраций BaO/WO_3 (концентрация WO_3 меняется в пределах от 0 до 45 мол.%);

- серия 30р - при изменении концентрации P_2O_5 от 22,5 до 35 мол.% сохраняется постоянное соотношение концентраций $CaO/WO_3 = 1$.

Измерения магнитной восприимчивости проводились при комнатной температуре по относительному методу Фарадея [3]. В качестве эталона использовался стеклообразный триселенид мышьяка полупроводниковой чистоты, удельная магнитная восприимчивость которого составляла $\chi = -(0,300 \pm 0,005) \cdot 10^{-6}$ см³/г. Контроль за ферромагнитными примесями осуществлялся путем измерения магнитной восприимчивости образцов в двух полях различной напряженности.

Разделение экспериментальной величины восприимчивости на составляющие χ_g и χ_n проводилось по схеме Я.Г.Дорфмана [1]. Для этого были определены показатели преломления света n и плотность образцов d . По формуле Лоренц - Лоренца:

$$\alpha_e = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{M}{dN} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1},$$

где M - молекулярный вес, N - число Авогадро, определялись значения оптической электронной поляризуемости α_e стекол.

Для нахождения χ_g использовалось соотношение Кирквуда [1], связывающее χ_g с оптической электронной поляризуемостью α_e ,

$$\chi_g = -3,11 \cdot 10^9 \sqrt{\alpha_e \cdot z},$$

где z - суммарный заряд электронов моля стекла.

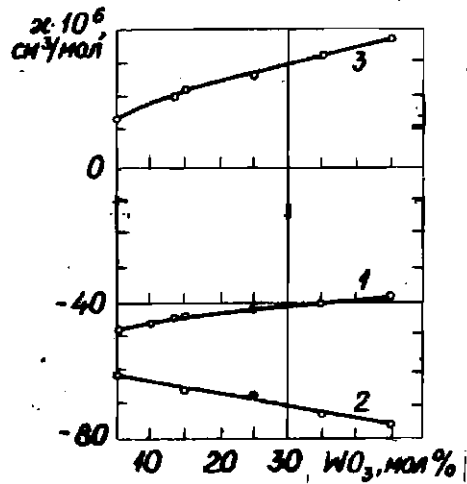
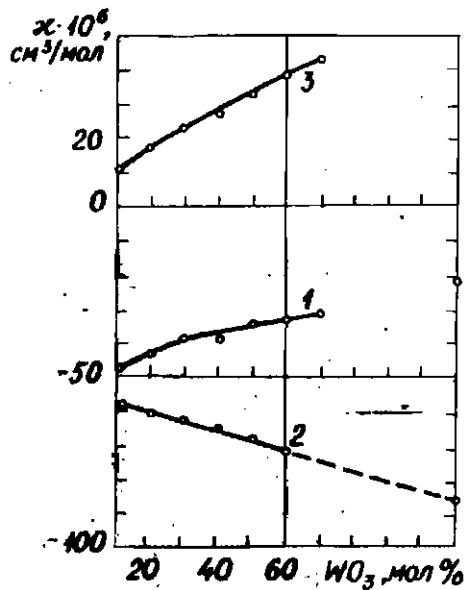
Как было показано в работах [4,5,6], соотношение Кирквуда применимо, если ширина запрещенной зоны превосходит 1,5 эВ. Для исследованных стекол ширина запрещенной зоны, определенная по краю полосы основного поглощения, составляет 3-5 эВ (см., напр., [7]). Определенный по концентрации парамагнитных центров ($\sim 10^{19}$ см⁻³) [8] ориентационный парамагнетизм $\chi_{op} = 1 \cdot 10^{-9}$ см³·г⁻¹, что существенно ниже погрешности эксперимента $\pm 5 \cdot 10^{-9}$ см³·г⁻¹. Таким образом, измеренную магнитную восприимчивость можно отнести за счет восприимчивости сетки стекла.

Результаты и их обсуждение

Обнаружено, что все исследованные стекла являются диамагнетиками (рис.1,2). При этом диамагнитная составляющая магнитной восприимчивости при увеличении содержания P_2O_5 (стекла серий 30б и 30р) и содержания WO_3 (стекла серий 3б и 33б) изменяется линейно (рис.1,2, кривые 2). Диамагнитная составляющая стекол серий 3б и 33б возрастает с увеличением содержания WO_3 , так как при этом повышается концентрация ионов вольфрама с большим среднеквадратичным радиусом электронных оболочек.

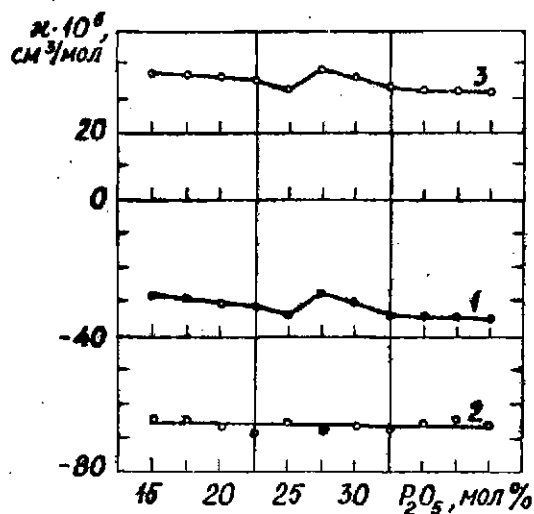
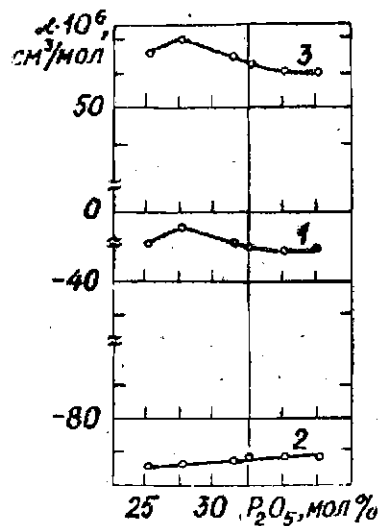
Ван-флековская парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости стекол в зависимости от состава изменяется нелинейно. Поляризационный парамагнетизм стекол серий 3б и 33б (рис.1) возрастает с повышением концентрации WO_3 , а в кривых магнитной восприимчивости стекол серий 30б и 30р (рис.2) наблюдается излом при 20-30 мол.% P_2O_5 .

Из исследований кристаллических фаз стекол системы $CaO-P_2O_5-WO_3$ [9] следует, что в стеклах разреза 30р при уменьшении концентрации P_2O_5 (меньше 25 мол.% P_2O_5) ион вольфрама переходит из октаэдрического окружения в тетраэдрическое. В таких соединениях, как $CaWO_4$ и $BaWO_4$, кото-



Р и с. I. Концентрационные зависимости составляющих магнитной восприимчивости вольфрамфосфатных стекол серии 3б (а) и серии 33б (б).

I - измеренная магнитная восприимчивость, 2 - диамагнетизм Ланжевена, 3 - парамагнетизм Ван-Флека.



Р и с. 2. Концентрационные зависимости составляющих магнитной восприимчивости вольфрамфосфатных стекол серии 30p (а) и серии 30b (б).

1 - измеренная магнитная восприимчивость, 2 - диамагнетизм Ланжевена, 3 - парамагнетизм Ван-Флека.

рые образуются в вольфрамфосфатных стеклах разреза $CaO/WO_3=1$ и $BaO/WO_3=1$, ион вольфрама находится в тетраэдрическом окружении кислорода. Следовательно, излом в кривых парамагнетизма Ван-Флека стекол серий 206 и 30p при 25 мол.% P_2O_5 связан с началом образования в сетке стекла новых структурных единиц WO_4 , наряду с имеющимися WO_6 , так как при этом уменьшается упорядоченность сетки стекла.

Прирост парамагнетизма Ван-Флека с повышением концентрации WO_3 в стеклах серий 36 и 336 связан с увеличением содержания вольфрама, так как для вольфрама (переходный металл) характерны большие отклонения распределения электронной плотности от центрально-симметричной.

В ы в о д ы

1. В исследованных вольфрамфосфатных стеклах диамагнетизм Ланжевена превышает парамагнетизм Ван-Флека и при увеличении содержания WO_3 или P_2O_5 в стеклах с постоянным соотношением остальных компонентов диамагнетизм Ланжевена меняется линейно.

2. Излом кривой зависимости парамагнитной восприимчивости Ван-Флека от содержания P_2O_5 в стеклах с постоянным отношением WO_3 к BaO или CaO при концентрации P_2O_5 25 мол.% связан с образованием тетраэдрических структурных единиц WO_4 , наряду с имеющимися октаэдрическими WO_6 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дорфман Я.Г. Диамагнетизм и химическая связь. М., 1961. 230 с.

2. Kierkegaard P., Bistrat K., Rosen-Rogenhall A. Studies on Molybdenum and Wolfram Oxide Phosphate Glasses. Acta Chem.Scand., 1964, vol.18, p.2237-2247.

3. Викторовский И.В., Байдаков Л.А. Концентрационная зависимость магнитной восприимчивости полупроводниковых стекол псевдобинарного разреза $AsSe_{15}$. - Изв.АН СССР. Неорг.матер., 1971, т.7, с.214.

4. Сирота Н.Н. Парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости полупроводниковых кристаллов по экспериментальным данным распределения электронной плотности. - Докл.АН СССР, 1963, т.150, № 4, с.781-783.

5. Сирота Н.Н., Олехнович Н.М. Парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ по данным рентгенографического анализа. - Докл.АН СССР, 1963, т.151, № 5, с.1079-1088.

6. Дорфман Я.Г. Магнетохимический метод исследования химической связи на примере диамагнитных комплексных соединений. - В кн.: Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Минск, 1965, с.5-11.

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

8. Клява Я.Г., Пуранс Ю.Я. Электронный парамагнитный резонанс вольфрама в стеклах состава $CaO-P_2O_5-WO_3$. - Учен. зап.Латв.ун-та, 1975, т.231, с.69-78.

9. Биеллис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $CaO-P_2O_5-WO_3$. - В кн.: Химическая технология и химия. Вып.2, Рига, 1974, с.56-63.

Статья поступила 25 апреля 1978 года.

ВОССТАНОВЛЕННЫЕ ФОРМЫ ВОЛЬФРАМА И КРАЙ ПОГЛОЩЕНИЯ В ВОЛЬФРАМОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

Ю.Л.Лагздовс, Я.Я.Клеперис
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Исследованы спектры поглощения вольфрамфосфатных стекол с малым содержанием WO_3 (1 мол.%), синтезированных в разных окислительно-восстановительных условиях, а также характер края поглощения вольфрамфосфатных стекол в зависимости от концентрации WO_3 (0-60 мол.%) и температуры (90-633 К). Показано, что в вольфрамфосфатных стеклах существуют два типа центров окраски, связанных с восстановленными формами вольфрама: парамагнитные центры W^{5+} и центры межвалентных переходов. Парамагнитные центры W^{5+} не влияют на характер края поглощения при больших концентрациях WO_3 . Начальный участок края поглощения описывается экспоненциальным законом. Наклон экспоненциальной зависимости не зависит от температуры в области температур 90-450 К. Изменение наклона экспоненциальной зависимости при увеличении концентрации WO_3 объясняется изменением структуры стекла. Край поглощения в вольфрамфосфатных стеклах обусловлен переходами между локализованными состояниями. Эти переходы имеют такую же вероятность, как переходы между зонами. Обсуждаются причины возникновения локализованных состояний. Оптическая ширина запрещенной зоны вольфрамфосфатных стекол уменьшается при увеличении концентрации WO_3 в стекле. Для стекол, содержащих 30; 40; 50 мол.% WO_3 , при $T = 293$ К оптическая ширина запрещенной зоны составляет 3,37; 3,31 и 3,21 эВ соответственно.

В в е д е н и е

Вольфрамфосфатные стекла (ВФС) в последнее время привлекли к себе внимание как материалы с электрически управляемым светопропусканием [1], поэтому интерес исследователей при изучении оптических свойств ВФС сосредоточен в основном на спектральной области перед краем поглощения, где наблюдаются полосы поглощения, связанные как с варочными, так и наведенными под различным воздействием (электрический ток [1], ионизирующее излучение [2] и др.) центрами вольфрама.

Однако не менее важно изучение оптических свойств ВФС в области фундаментального поглощения и его длинноволнового края, так как это может дать информацию об электронной структуре ВФС и характере электронных состояний, участвующих в оптических переходах. Поскольку синтез ВФС, как правило, сопровождается восстановлением части вольфрама, то необходимо выяснить, какие именно особенности в области фундаментального поглощения и его края связаны с присутствием восстановленных форм вольфрама. С этой целью в настоящей работе исследованы: электронные спектры поглощения и спектры ЭПР синтезированных в различных окислительно-восстановительных условиях ВФС с относительно малым содержанием WO_3 (1 мол.%), а также характер края поглощения ВФС в зависимости от содержания WO_3 и от температуры.

Э к с п е р и м е н т

Для исследований были выбраны стекла системы $BaO - P_2O_5 - WO_3$ с содержанием WO_3 от 0 до 60 мол.%. Режим варки этих стекол описан ранее [3]. Исследовались также некоторые натриевофосфатные и цинкофосфатные стекла, содержащие 1 мол.% WO_3 (табл. I), в которых, изменяя окислительно-восстановительные условия синтеза, можно более эффективно менять зарядовое состояние ионов вольфрама.

Образцы стекол представляли собой плоскопараллельные полированные пластинки разной толщины. Для измерения спектров при больших значениях коэффициента поглощения использовали тонкие пленки стекол, полученные методом выдувания пузыря из расплава стекла. Толщина пленок 3-30 мкм.

Спектры поглощения измеряли на автоматическом спектрофотометре АСТА М УП. Спектры ЭПР измеряли на стандартном радиоспектрометре РЭ-1301 при 77 К. Концентрацию парамагнитных центров W^{5+} оценивали путем сравнения площадей спектров ЭПР образца и эталона ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

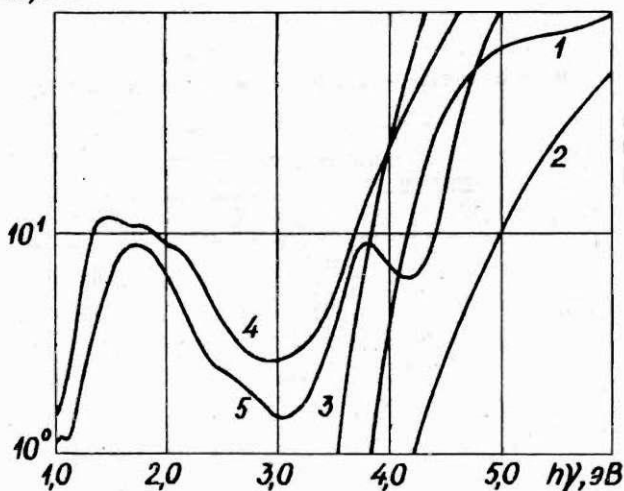
Т а б л и ц а I

Составы исследованных стекол и условия их синтеза

№ стекла	Концентрация компонентов стекол, мол. %						Условия синтеза
	WO ₃	BaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	
I	-	-	50	50	-	-	окислительные
2	-	-	50	50	-	-	восстановит.
3	I,0	-	49,5	49,5	-	-	окислительные
4	I,0	-	49,5	49,5	-	-	восстановит.
5	I,0	-	49,0	-	10	40	жесткие восстановительные
6	-	50	50	-	-	-	нейтральные
7	0,05	50	49,95	-	-	-	нейтральные
8	I,0	49,5	49,5	-	-	-	нейтральные
9	5,0	47,5	47,5	-	-	-	нейтральные
10	10	45	45	-	-	-	нейтральные
11	20	40	40	-	-	-	нейтральные
12	30	35	35	-	-	-	нейтральные
13	40	30	30	-	-	-	нейтральные
14	50	25	25	-	-	-	нейтральные
15	60	20	20	-	-	-	нейтральные

Результаты и их обсуждение

Исследованные нами натриево- и бариевофосфатные стекла, не содержащие вольфрам, прозрачны в УФ-области до 4,0-5,0 эВ (кривые I и 2 на рис. I и кривая 6 на рис. 2). При более высоких энергиях фотонов образуется почти бесструктурное плато (коэффициент поглощения до 10^2 см^{-1}), которое, например, для кальциевофосфатных стекол простирается вплоть до 7,5 эВ, где начинается фундаментальное поглощение P₂O₅. В зависимости от окислительно-восстановительных условий синтеза характер поглощения в УФ-области сильно меняется



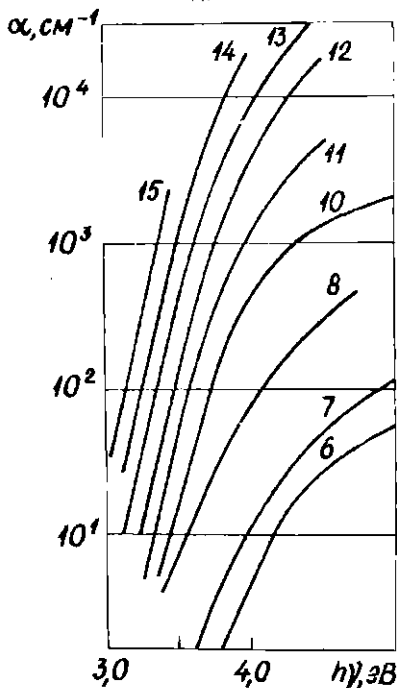
Р и с. 1. Спектры поглощения стекол № 1, 2, 3, 4, 5.

Цифры на кривых соответствуют номерам стекол в табл. I.

(ср. кривые 1 и 2 на рис. 1): более прозрачны в указанной области стекла, синтезированные в восстановительных условиях. Установлено, что присутствие немостиковых атомов кислорода снижает светопропускание фосфатных стекол в УФ-области [4].

При добавке 1 мол. % WO_3 край поглощения фосфатного стекла сдвигается в сторону меньших энергий (кривые 3, 4 на рис. 1), однако в области до 4,0 эВ характер края определяется только присутствием WO_3 в стекле и условиями синтеза.

Рассмотрим подробнее влияние условий синтеза, которые фактически меняют соотношение между разновалентными ионами вольфрама W^{5+}/W^{6+} в стекле [5]. Ионы W^{5+} парамагнитны и их можно обнаружить методом ЭПР. В спектре ЭПР стекла № 3 сигнал парамагнитных центров (ПЦ) W^{5+} не обнаружен. Это означает, что в этом стекле их концентрация ниже 10^{16} см^{-3} . Поскольку общая концентрация ионов вольфрама в стеклах № 3, 4, 5, оцененная по составу и известной плотности, равна



Р и с. 2. Край поглощения ВФС.

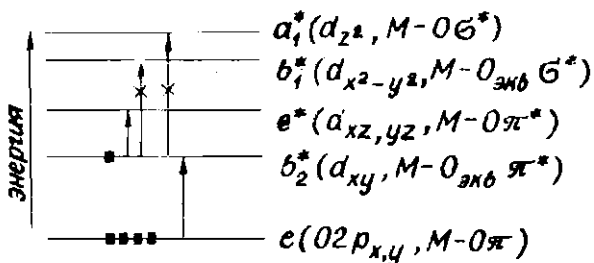
Цифры на кривых соответствуют номерам стекол в табл. I.

$\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, то следует, что практически весь вольфрам в стекле № 3 представлен в виде ионов W^{6+} , которые и обуславливают характер края поглощения (см. кривую 3 на рис. I). В спектре ЭПР стекла № 4 наблюдается сигнал ПЦ W^{5+} ; концентрация ПЦ, определенная методом ЭПР, равна $1,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В области 1,0-2,5 эВ спектра поглощения этого стекла (см. кривую 4 на рис. I) наблюдается сложная полоса поглощения, в которой можно выделить две или три полосы с максимумами при энергиях 1,5; 1,7 и 2,0 эВ. Аналогичные полосы обнаруживаются в бариевофосфатных [5] и бинарных вольфрамфосфатных стеклах системы $WO_3-P_2O_5$ [6]; их сила осциллятора порядка $10^{-1}-10^{-2}$. Столь большие силы осциллятора не позво-

ляют приписывать эти полосы внутрицентровым $d-d$ -переходам в ПЦ W^{5+} [8]. Причины появления названных полос рассмотрим ниже.

В спектре ЭПР стекла № 5 также наблюдается сигнал ПЦ W^{5+} ; их концентрация равна $9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что в пределах ошибок совпадает с общей концентрацией ионов вольфрама в стекле ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$). В спектре поглощения стекла № 5 наблюдаются полосы с максимумами при 1,7 и 3,8 эВ и отсутствует круто возрастающее поглощение, начиная с 3,5 эВ, характерное для ионов W^{6+} (см. кривую 3 на рис. 1). Интересно отметить, что характер спектра поглощения стекла № 5 совпадает с характером спектра мономерных оксогалогенидных комплексов W^{5+} симметрии T_{4v} (напр., $WOCl_5^{2-}$ и $WOCl_4Br^{2-}$ [7]). Совокупность этих фактов позволяет однозначно приписывать наблюдаемые в спектре стекла № 5 полосы при 1,7 и 3,8 эВ ПЦ W^{5+} . Полученные нами по формуле Смакулы значения сил осциллятора f для этих полос равны $3 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ соответственно.

Для построения схемы молекулярных орбиталей (МО) и идентификации переходов, ответственных за появление полос при 1,7 и 3,8 эВ, необходимо более подробно остановиться на геометрической модели ПЦ W^{5+} . Спектры ЭПР (аксиальная симметрия ПЦ W^{5+}) и спектры поглощения (сходство со спектрами оксогалогенидных комплексов W^{5+} симметрии C_{4v} [7]) указывают на то, что ПЦ W^{5+} в ВЭС обладают симметрией C_{4v} . Мы предполагаем, что ион W^{5+} , так же как и ион W^{6+} , координирован шестью атомами кислорода, однако с одним из них (по оси z) связь отсутствует. В таком случае симметрия ПЦ W^{5+} ($5d^1$) - C_{4v} . Поскольку основное влияние на энергетическое положение расщепленных d -уровней, очевидно, будет иметь связанный с вольфрамом атом кислорода на оси z , то симметрию центра следует рассматривать как близкую к линейной. В таком предположении строение ПЦ W^{5+} в ВЭС аналогично строению оксогалогенидов d^1 -ионов (Mo^{5+} , W^{5+} и др.), где симметрия центров также близка к линейной и имеется выделенный атом кислорода. Выполнить с достаточной точностью расчёты по методу МО для комплексов $4d^1$ - и $5d^1$ -ионов трудно, и,



Р и с. 3. Схема молекулярных орбиталей центра $W^{5+}(M)$ в ВЭС.

* отмечены разрыхляющие орбитали. В скобках приведены атомные орбитали, из которых преимущественно состоит данная МО. $O_{эпб}$ - ионы кислорода в плоскости xy ; O - выделенный на оси z кислород.

Насколько нам известно, для оксогоалогенидных комплексов до настоящего времени такие расчеты не проводились. Поэтому для отнесения связанных с ПЦ W^{5+} полос в ВЭС мы можем воспользоваться схемой МО, разработанной для оксогоалогенидных комплексов типа MOX_4Y (M - ион металла, O - ион кислорода, X и Y - разные ионы галогенов) [9], и диаграммой относительного перемещения расщепленных d -уровней для одного d -электрона при понижении симметрии от C_{4v} к линейной [10]. На полученной в итоге схеме МО ПЦ W^{5+} (рис. 3) неспаренный электрон находится на разрыхляющей орбитали b_2^* . Соображения симметрии показывают, что единственным разрешенным $d-d$ -переходом является переход $b_2^* \rightarrow e^*$, а переходы $b_2^* \rightarrow b_1^*$ и $b_2^* \rightarrow a_1^*$ запрещены. Запрещенным переходам, если они происходят, очевидно, должна соответствовать значительно меньшая сила осциллятора, чем переходам $b_2^* \rightarrow e^*$. Из так называемых переходов с переносом заряда первым ожидается переход $e \rightarrow b_2^*$.

Что обнаруживается в спектрах поглощения комплексов MO^{5+} и W^{5+} симметрии C_{4v} с выделенным атомом кислорода? Литературные данные и результаты наших исследований обобщены в табл. 2. Отнесение низкоэнергетической полосы к внут-

Т а б л и ц а 2

Полосы поглощения и их интерпретация в спектрах комплексов Mo^{5+} и W^{5+} симметрии C_{4v}

Комплекс	Энергия переходов, эВ	$f \cdot 10^4$	Отнесение полос	Данные работ
$MoOCl_5^{2-}$	1,74	2,4	$\delta_2^* \rightarrow e^*$	[11]
Mo^{5+} в H_3PO_4	1,67	-	$\delta_2^* \rightarrow e^*$	[12]
$MoOBr_5^{2-}$	2,69	-	$\delta_2^* \rightarrow \delta_1^*$	[13]
$MoOCl_5^{2-}$	2,79	1,6	$\delta_2^* \rightarrow \delta_1^*$	[11]
$MoOCl_5^{2-}$	2,67	-	$\delta_2^* \rightarrow \delta_1^*$	[13]
Mo^{5+} в H_3PO_4	3,32	-	$\delta_2^* \rightarrow \delta_1^*$	[12]
$MoOBr_5^{2-}$	3,03	-	} первая полоса с переносом заряда ?	[13]
$MoOCl_5^{2-}$	3,49	60		[11]
$MoOCl_5^{2-}$	3,10	-		[13]
Mo^{5+} в H_3PO_4	4,5	-		[12]
$WOCl_5^{2-}$	1,76	2,0	$\delta_2^* \rightarrow e^*$	[7]
$WOBr_5^{2-}$	3,22	-	$\delta_2^* \rightarrow \delta_1^*$	[13]
$WOCl_5^{2-}$	3,14	-	$\delta_2^* \rightarrow \delta_1^*$	[13]
$WOCl_5^{2-}$	3,12	1,1	$\delta_2^* \rightarrow \delta_1^*$	[7]
$WOCl_4Br^{2-}$	3,12	1,26	$\delta_2^* \rightarrow \delta_1^*$	[7]
$WOBr_5^{2-}$	3,57	-	} первая полоса с переносом заряда	[13]
$WOCl_5^{2-}$	4,11	-		[13]
W^{5+} в ВЭС	1,7	3,0	$\delta_2^* \rightarrow e^*$	настоящая работа
W^{5+} в ВЭС	3,8	2,0	$e \rightarrow \delta_2^*$ (с переносом заряда)	настоящая работа
W^{5+} в ВЭС	>4,6	30	другие полосы с переносом заряда	настоящая работа

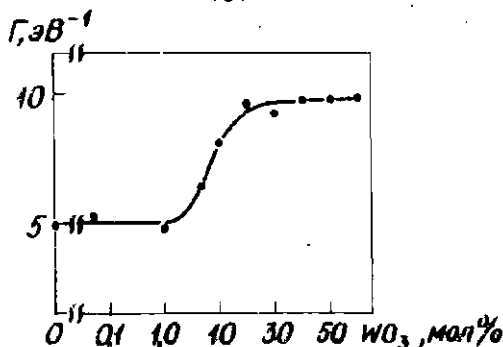
рицентрированным $d-d$ -переходам $b_2^* \rightarrow e^*$ как в оксогалогенидах, так и в ВЭС можно считать почти доказанным. Однако вопрос о второй полосе, которую в первом случае приписывают переходам $b_2^* \rightarrow b_1^*$, остается дискуссионным. Против такой интерпретации второй полосы говорят следующие факты: во-первых, переход $b_2^* \rightarrow b_1^*$ запрещен по симметрии, однако соответствующая ему сила осциллятора незначительно ниже силы осциллятора для разрешенных переходов $b_2^* \rightarrow e^*$; и, во-вторых, поскольку переход $b_2^* \rightarrow b_1^*$ должен происходить между орбиталями, которые построены в основном из атомарных орбиталей металла и экваториальных лигандов, то его энергия должна меняться при замене экваториальных лигандов. Но, как видно из табл.2, замена Cl на Br практически не влияет на энергетическое положение указанных переходов. Аналогичная закономерность обнаруживается и при частичном замещении экваториальных лигандов другими [10]. Резюмируя эти доводы, вторую полосу в спектрах оксогалогенидов нельзя отнести к переходам $b_2^* \rightarrow b_1^*$. Более правомерно приписывать ее разрешенным переходам $e \rightarrow b_2^*$, т.е. переходам с орбиталей, локализованных в основном на выделенном атоме кислорода, на орбиталь, локализованную в основном на ионе металла (первая полоса с переносом заряда).

Однако замена ионов галогена на ионы кислорода (в растворе H_3PO_4) вызывает существенный сдвиг переходов в сторону больших энергий, составляющий в случае Mo^{5+} $3,3 - (2,7-2,8) = 0,6-0,5$ эВ (см. табл.2). Если провести некоторую аппроксимацию для аналогичной полосы в случае иона W^{5+} , то получим значение энергии $(3,1-3,2) + (0,5-0,6) \approx 3,7$ эВ, что хорошо совпадает с положением второй полосы (3,8 эВ) в спектрах ВЭС. Это и понятно, потому что в обоих случаях (в растворе H_3PO_4 и в ВЭС) ближайшее окружение изолированных ионов W^{5+} образуют тетраэдры PO_4 . Интересно отметить, что определенное в результате расчета схемы MO комплекса $[WO_6]^{7-}$ в SnO_2 энергетическое положение первой полосы с переносом заряда составляет около 3,3 эВ [15]. Тем не менее для однозначного отнесения полосы при 3,8 эВ в ВЭС необходимы, очевидно, дальнейшие исследования.

Наличие в спектрах поглощения ВФС как с малым, так и с большим содержанием WO_3 полос при 1,5 и 2,0 эВ свидетельствует о том, что в этих стеклах, кроме ПЦ W^{5+} , существуют также другие центры восстановленных форм вольфрама. Электронная структура этих центров отличается от структуры ПЦ W^{5+} . Поскольку переходы, ответственные за полосы при 1,5 и 2,0 эВ, имеют большую силу осциллятора (порядка $10^{-1}-10^{-2}$), то их можно отнести к оптическим межвалентным переходам [16] типа $W^{5+}-W^{6+}$.

Полоса при 3,8 эВ находится в области края поглощения стекол № 7-15 (см. рис. 2). Оценим коэффициент поглощения α' этих стекол в максимуме полосы. Учитывая тот факт, что концентрация ПЦ W^{5+} в них не превышает $1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [2] и значение $f = 2 \cdot 10^{-4}$, по формуле Смакулы получаем $\alpha \approx 7,4 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$, что значительно меньше значения коэффициента поглощения χ при 3,8 эВ стекол с большим содержанием WO_3 ($10^2-10^4 \text{ см}^{-1}$). Следовательно, ПЦ W^{5+} не влияют на характер края поглощения при больших концентрациях WO_3 в стекле. Однако их влияние существенно при относительно малых концентрациях WO_3 (≤ 1 мол.%) и восстановительных условиях синтеза стекол. О влиянии центров межвалентного перехода на характер края поглощения однозначно судить пока трудно. Исходя из теоретических соображений [16], ожидать в ВФС появления других полос, связанных с межвалентными переходами, маловероятно.

Далее рассмотрим особенности фундаментального поглощения ВФС в зависимости от концентрации WO_3 в стекле (см. рис. 2). В спектральных зависимостях $\lg \alpha$ от $h\nu$ для всех стекол можно выделить три участка: 1) начальный участок при энергиях 3,0-3,8 эВ и значениях α $10^1-10^3 \text{ см}^{-1}$ (в зависимости от концентрации WO_3 в ВФС), который хорошо аппроксимируется прямой; 2) "коллено", где $\lg \alpha$ перестает быть линейной функцией $h\nu$; 3) участок при энергиях выше 4,6 эВ, где $\lg \alpha$ плавно выходит на насыщение (проведенные нами в области 4,5-6,5 эВ измерения α и коэффициента отражения для части стекол не выявили какой-либо выраженной структуры).



Р и с. 4. Значения Γ для ВЭС с различным содержанием WO_3 , полученные из участков спектра, где α описывается формулой (1).

Начальный участок края поглощения для всех исследованных стекол описывается экспоненциальным законом (модифицированное правило Урбаха [17]):

$$\alpha = \alpha_0 \exp \Gamma \cdot h\nu, \quad (1)$$

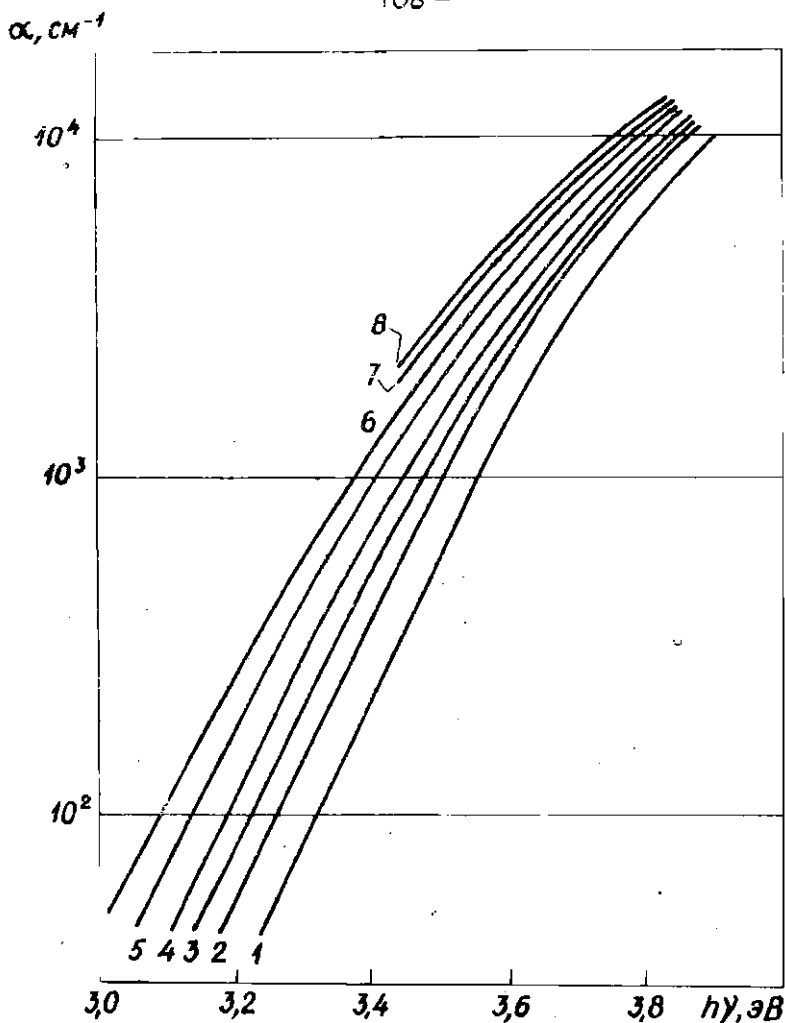
где α_0 - постоянная, см^{-1} ; Γ - параметр, определяющий наклон прямого участка края поглощения, эВ^{-1} ; $h\nu$ - энергия фотонов, эВ. Изменение параметра Γ с увеличением содержания WO_3 показано на рис. 4.

При энергиях фотонов выше экспоненциального участка коэффициент поглощения хорошо описывается кубической зависимостью

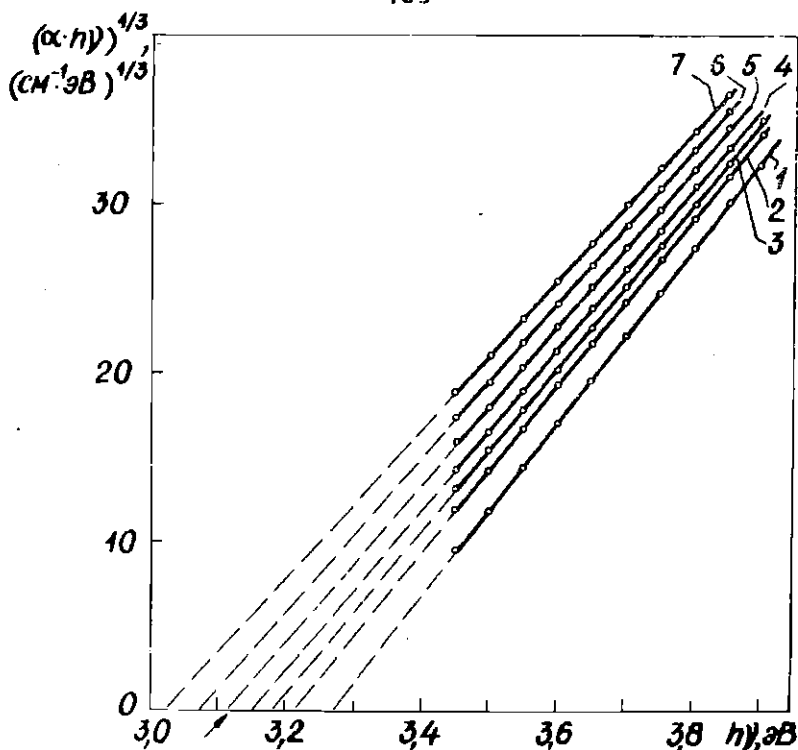
$$\alpha = \frac{\kappa (h\nu - E_0)^3}{h\nu}, \quad (2)$$

где E_0 - оптическая ширина запрещенной зоны, эВ; κ - некоторая постоянная.

Характерное для ВЭС с большим содержанием WO_3 изменение края поглощения с температурой представлено на рис. 5 и 6. В области экспоненциального участка до температур ~ 450 К имеет место параллельный сдвиг края в сторону мень-

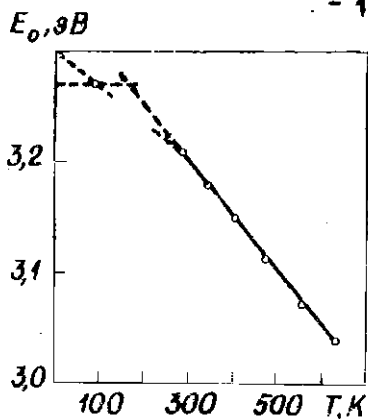


Р и с. 5. Край поглощения ВФС № 14, измеренный при разных температурах T , К: 1 - 90; 2 - 293; 3 - 343; 4 - 403; 5 - 473; 6 - 533; 7 - 593; 8 - 633.



Р и с. 6. Зависимость края поглощения $(\alpha \cdot h\nu)^{1/3}$ выше экспоненциального участка от температуры T , К: 1 - 90; 2 - 293; 3 - 343; 4 - 403; 5 - 473; 6 - 553; 7 - 633.

ших энергий фотонов, а выше указанных значений температуры сдвиг сопровождается изменением наклона прямых (см.рис.5), т.е. уменьшением параметра Γ в зависимости (1). Спектральная зависимость α выше экспоненциального участка (см.рис.6) во всем исследованном интервале температур описывается выражением (2). На рис.6 зависимости $(\alpha \cdot h\nu)^{1/3} = \kappa(h\nu - E_0)$



Р и с. 7. Температурная зависимость оптической ширины запрещенной зоны для стекла № 14.

экстраполированы до значений $\alpha \cdot h\nu = 0$. Согласно выражению (2), в этой точке $h\nu = E_0$. Полученная таким образом зависимость $E_0(T)$ представлена на рис. 7 (значения E_0 определены из соотношения (2)). На начальном участке зависимости $E_0(T)$ получена одна точка при $T = 90$ К.

Что следует из приведенных результатов? Вначале рассмотрим экспоненциальную часть кривой. Хотя экспоненциальная зависимость α от $h\nu$ обнаружена во многих материалах, в том числе в молибденофосфатных

[19] и ванадиевофосфатных [20] стеклах, природа ее в последних неизвестна. За появление экспоненциального участка в аморфных полупроводниках ответственными предполагаются внутренние электрические поля. Источником полей могут быть: во-первых, статические пространственные флуктуации потенциала, возникающие благодаря вариациям плотности или отсутствию дальнего порядка; во-вторых, продольные оптические фононы [18].

Как видно из рис. 4, наклон экспоненты в зависимости от концентрации WO_3 существенно меняется в области концентраций WO_3 от $\sim 1,0$ до 30 мол.%, а при концентрациях от 0 до $\sim 1,0$ и от ~ 30 до 60 мол.% наклон сохраняет постоянное значение.

Необходимо отметить, что участки, аналогичные обнаруживаемым на рис. 4, выделяются и в зависимостях других свойств стекла от содержания WO_3 : в зависимости коэффициента поглощения в максимуме полос при 1,5 и 2,0 эВ (см. рис. 1) выделяются участки при концентрациях WO_3 1-10 мол.%;

10-35 мол.% и 35-60 мол.% [5]; максимумы указанных полос сдвигаются в сторону меньших энергий при концентрациях $WO_3 \approx 30$ мол.% [5]; заметная электронная проводимость в ВЭС наблюдается только, начиная с концентраций WO_3 30 мол.% и выше *.

Эти факты можно объяснить, приняв во внимание то обстоятельство, что при изменении концентрации WO_3 в столь широких пределах меняются строение и структура стекла. И если при малых концентрациях WO_3 (0-1,0 мол.%) фундаментальные свойства, в том числе характер края поглощения, в основном определяет матрица - бариевофосфатное стекло, то при больших концентрациях (≈ 30 мол.%), оптические, электрические и другие свойства стекла определяет WO_3 . Область концентраций 10-30 мол.% WO_3 является переходной. Таким образом, параметр Γ отражает структурные изменения в исследованных стеклах. Учитывая сказанное, характер края поглощения, связанный с присутствием WO_3 в стекле, и зависимость края поглощения от температуры мы рассматривали в области концентраций WO_3 от 30 до 60 мол.%, в которой структура стекла уже практически не меняется.

Спектральная зависимость коэффициента поглощения выше экспоненциального участка для этих стекол хорошо описывается кубической зависимостью (2) в широкой области энергий (0,5-0,7 эВ). Такая зависимость получена для ряда многокомпонентных веществ [18]. Согласно теории [18], кубическая зависимость наблюдается в случае, если за край поглощения ответственными являются переходы между локализованными состояниями, при условии, что вероятность этих переходов такая же, как вероятность переходов зона - зона. E_0 , определяемое из (2), является энергетическим расстоянием между точками в запрещенной зоне, где плотность локализованных состояний обращается в нуль. Полученные нами значения оптической ширины запрещенной зоны E_0 для ВЭС, содержащих 30; 40; 50 мол.% WO_3 , при $T = 293$ К равны 3,37; 3,31; 3,21 эВ соответственно. Как видно, увеличение концентрации WO_3 приводит к уменьшению E_0 .

* См. наст. сборник, с. 116.

Происхождение локализованных состояний можно объяснить следующим образом. При малых концентрациях WO_3 за край ответственна, очевидно, первая полоса с переносом заряда от WO , локализованных в основном на кислороде, на орбитали, локализованные в основном на ионе W^{6+} (пустые орбитали $5d t_{2g}$). При концентрациях WO_3 больше 30 мол.%, когда соединение части WO_6 -октаэдров между собой является необходимым условием построения сетки стекла, из этих орбиталей образуются валентная зона и зона проводимости соответственно. Между ними осуществляются переходы зона - зона. Однако неупорядоченное взаимное расположение WO_6 -октаэдров и PO_4 -тетраэдров, из которых построена сетка стекла, и неравномерное их пространственное распределение приводят к появлению локализованных состояний. Дополнительная возможность возникновения локализованных состояний в таких многокомпонентных стеклах, какими являются БЭС, связана с возможностью построения второй координационной сферы вольфрама из различных химических элементов, в том числе из атомов фосфора, бария, водорода (фосфатные стекла, специально не подвергнутые дегидратизации, содержат значительное количество "воды").

Рассмотрим влияние температуры на край поглощения БЭС с большим содержанием WO_3 (50 мол.% WO_3 , стекло № 14). Сдвиг всех участков края поглощения в сторону меньших энергий при увеличении температуры указывает на уменьшение оптической ширины запрещенной зоны E_0 . В области температур 293-633 К, где E_0 линейно уменьшается с температурой, можно определить температурный коэффициент сдвига края поглощения $\beta = -5 \cdot 10^{-4}$ эВ·К⁻¹. Основные факторы, которые могут вызвать в нашем случае изменение E_0 , - это электрон-фононное взаимодействие и тепловое расширение. Первый дает отрицательный, а второй - положительный вклад в величину β . Поскольку β - величина отрицательная, то, следовательно, основной вклад в температурную зависимость E_0 дает электрон-фононное взаимодействие. Более точно определить вклад каждого из факторов в данный момент невозможно из-за отсутствия термодинамических характеристик для БЭС.

Появление экспоненциальной части края поглощения ВЭС может быть обусловлено теми же причинами, что и в аморфных полупроводниках [18]. В таком случае неизменность наклона экспоненты до температур ~ 450 К можно объяснить преобладающей ролью статических флуктуаций потенциала, возникающих из-за неупорядоченности структуры. Однако ожидать структурных изменений в ВЭС при сравнительно низкой температуре (~ 450 К) маловероятно, поэтому основными факторами, определяющими уменьшение наклона экспоненциальной части при $T > 450$ К, являются, очевидно, динамические флуктуации потенциала, создаваемые фононами.

В ы в о д ы

1. С парамагнитными центрами W^{5+} в ВЭС связаны полосы поглощения при 1,7 и 3,8 эВ. За полосу при 1,7 эВ ответственны переходы $b_2^* \rightarrow e^*$, а полосу при 3,8 эВ можно отнести к переходам $e \rightarrow b_2^*$.

2. Поглощение, связанное с парамагнитными центрами W^{5+} , не влияет на характер края поглощения ВЭС с большим содержанием WO_3 .

3. Край поглощения в ВЭС обусловлен переходами между локализованными состояниями. Эти переходы имеют такую же вероятность, как и переходы между зонами.

4. Оптическая ширина запрещенной зоны в ВЭС уменьшается при увеличении концентрации WO_3 в стекле. В стеклах, содержащих 30; 40; 50 мол.% WO_3 , ее значения при $T = 293$ К равны 3,37; 3,31 и 3,21 эВ соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евдокимова Т.Ф. и др. Электрохромный эффект в вольфрамфосфатных стеклах. - Физ.и хим.стекла, 1978, т.4, № 1, с.88-91.
2. Григорьева Л.Г. и др. Комплексные исследования воздействия ионизирующих излучений на вольфрамфосфатные стекла. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Вып.5. Рига, 1977, с.61-73.
3. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $ВаО-Р_2О_5-Мо_2О_3$. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Вып.5. Рига, 1977, с.50-60.
4. Kordes E., Nieder R. Die Ultraviolett-Durchlässigkeit binären Phosphatglasern. - Glastechnische Berichte, 1968, Bd.41, N. 2, S.41-47.
5. Лагздонс Ю.Л., Клеперис Я.Я. Электронные спектры поглощения барийвольфрамфосфатных стекол. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Вып.4. Рига, 1978, с.124-131.
6. Нагиев В.М. Электронный парамагнитный резонанс и электронный спектр поглощения комплекса $W(V)$ в стеклообразных: фосфатно-вольфраматных полупроводниках. - Ж.структур.химии, 1975, т.16, № 6, с.998-1001.
7. Brunette J.P., Leroy M.J.F. Caracterisation des Ions $MoOCl_4Br^{2-}$ et $WOCl_4Br^{2-}$. - J.Inorg.Nucl.Chem., 1974, vol.36, No.2, p.289-293.
8. Берсужер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., 1976. 350 с.
9. Маров И.Н. и др. Факторы, влияющие на параметры спин-гамильтониана координационных соединений центральных ионов с конфигурацией nd^1 . - Ж.неорганической химии, 1972, т.17, № 10, с.2666-2676.
10. McClure D. Electronic Structure and Spectra of Impurities in the More Ionic Crystals. - In: Treatise on Solid State Chemistry. Vol.2. New York, 1975, p.1-132.
11. Gray H.B., Hare C.R. The Electronic Structures and Spectra of Chromyl and Molybderyl Ions. - Inorg.Chem., 1962, vol.1, No.2, p.363-368.

12. Маров И.Н. и др. Исследование кислородосодержащих соединений молибдена (V) методом ЭПР. - Ж.неорганической химии, 1968, т.13, № 9, с.2445-2457.

13. Sabat H., Rudolf M.P., Jeżowska-Trzebiejowska B. The Synthesis and Electronic Structure of Oxoisothiocyanatomolybdates (V) and -Tungstates (V). - Inorg.chem.acts, 1973, vol.7, No.3, p.365-369.

14. Garner C.D., Lambert P., Mabbs F.E. Single-Crystal and Molecular Structure and Polarised Single-Crystal Electronic Absorption and Electronic Spin Resonance Spectrum of Trichlorooxobis Tris(Dimethylamino)Phosphine Oxide Molybdenum (V). - J.Chem.Soc.Dalton Trans., 1977, No.12, p.1191-1198.

15. Meriadeu P. et al. g-Hyperfine and Superhyperfine Tensors of Pentavalent Tungsten in Polycrystalline Tin Dioxide. - Phys.Rev.B: Solid State, 1977, vol.15, No.1, p.30-36.

16. Allen G.C., Hush N.S. Intervalence-Transfer Absorption. - Progr.Inorg.Chem., 1966, vol.8, p.357-444.

17. Андреев А.А. и др. Температурная зависимость края поглощения As_2Se_3 и As_2Se в твердом и жидком состояниях. - Физ.твердого тела, 1976, т.18, № 1, с.53-57.

18. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1974. 472 с.

19. Austin I.G., Sayer M., Sussmann R.S. Hopping Conduction and Optical Absorption in High Electric Fields. - In: Proceedings of 5th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Garmisch-Partenkirchen, BRD, Sept., 1973, p.1343-1350.

20. Anderson G.W., Compton W.D. Optical Absorption Properties of Vanadate Glasses. - J.Chem.Phys., 1970, vol.52, No.12, p.6166-6174.

Статья поступила 25 апреля 1978 года.

ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ ВОЛЬФРАМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Я.Я. Пинныс

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Исследовалась электропроводимость вольфрамфосфатных стекол серий $(100-x)(P_2O_5 \cdot BaO) \cdot xWO_3$ с $x = 0-60$ мол.% и $45P_2O_5 \cdot (55-x)BaO \cdot xWO_3$ с $x = 0-40$ мол.% на постоянном токе в зависимости от температуры. Исследованные стекла высокоомны, их проводимость при $200^\circ C$ в зависимости от состава меняется в пределах от $2 \cdot 10^{-12}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, а энергия активации проводимости составляет 1,3-0,76 эВ. При концентрациях WO_3 до 30 и 20 мол.% соответственно для исследованных серий электропроводимость незначительно зависит от состава стекла, а при более высоких концентрациях WO_3 проводимость с содержанием WO_3 увеличивается. Наблюдаемая зависимость электропроводимости от концентрации WO_3 объясняется неоднородным строением стекла: при малых концентрациях WO_3 проводимость определяется областями стекла, обедненными вольфрамом, и является ионной, а при высоких концентрациях WO_3 области, обогащенные вольфрамом, соединяются и проводимость становится электронной. Обсуждается возможность реализации поляронно-прыжкового механизма электропроводимости.

В в е д е н и е

Согласно современным теоретическим представлениям [1-4], электропроводимость полупроводниковых оксидных стекол обеспечивается прыжками поляронов малого радиуса (ПМР) между ионами переходного металла, что качественно подтверждается экспериментом [5-12]. Однако добиться количественного совпадения экспериментальных результатов с теорией обычно не удается даже для двухкомпонентных стекол с высоким содержанием ионов переходного металла [5-7]. Стекла более сложного состава и стекла с низкой концентрацией ионов переходных металлов исследованы мало, к соответствию экспериментальных результатов теории

для этих стекол еще хуже [9,10]. Это несоответствие теоретических и экспериментальных данных, а также развитие представлений о микронеоднородности строения стекол [13] привели к объяснению электрических свойств полупроводниковых оксидных стекол неоднородным распределением ионов переходного металла в этих стеклах [11,12,14].

Исследования особенностей стеклообразования [15], а также ЭПР и оптического поглощения, приписываемого ПМР [16], указывают на несоответствие распределения ионов вольфрама в трехкомпонентных вольфрамфосфатных стеклах (ВФС) среднестатистическому. Цель настоящей работы - углубить представление о неоднородном распределении ионов вольфрама и выяснить применимость теории ПМР для описания электропереноса в ВФС.

Образцы и методика

В работе исследовались ВФС составов $(100-y)(P_2O_5 \cdot BaO) \cdot yWO_3$ (серия А) и $45P_2O_5 \cdot (55-y)BaO \cdot yWO_3$ (серия В), где y менялось от 0 до 60 и 40 мол.% соответственно. Стекла были синтезированы порциями по 100 г по методике, описанной в работе [17]. Из полученного стекла вырезались пластинки площадью 1-2 см² и шлифовались до толщины 0,1-1 мм. На шлифованные поверхности термическим напылением наносились золотые или медные электроды.

Измерения проводились в вакуумном криостате в режиме постоянного напряжения. Ток измерялся электрометром Keithley-616.

При проведении измерений в разных диапазонах температуры использовалась методика, предложенная Мазуриным [18]. При измерении проводимости ниже 10^{-13} Ом⁻¹·см⁻¹ образцы выдерживались под напряжением в течение длительного времени, достаточного для установления тепловой ионной поляризации. При проводимостях выше 10^{-9} Ом⁻¹·см⁻¹ напряжение на образец подавалось только в течение времени, не-

обходимого для определения тока, а при проводимостях выше $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ большая скорость образования приэлектродной поляризации не позволила использовать метод постоянного тока для определения электропроводности образцов с малым содержанием триоксида вольфрама. В стеклах с высоким содержанием триоксида вольфрама приэлектродная поляризация отсутствовала, но при нагревании их в вакууме до температур около 400°C имели место необратимые изменения поверхности, приводящие к значительному увеличению их поверхностной проводимости. В этом случае для измерения объемной электропроводности был применен защитный электрод.

Т а б л и ц а I

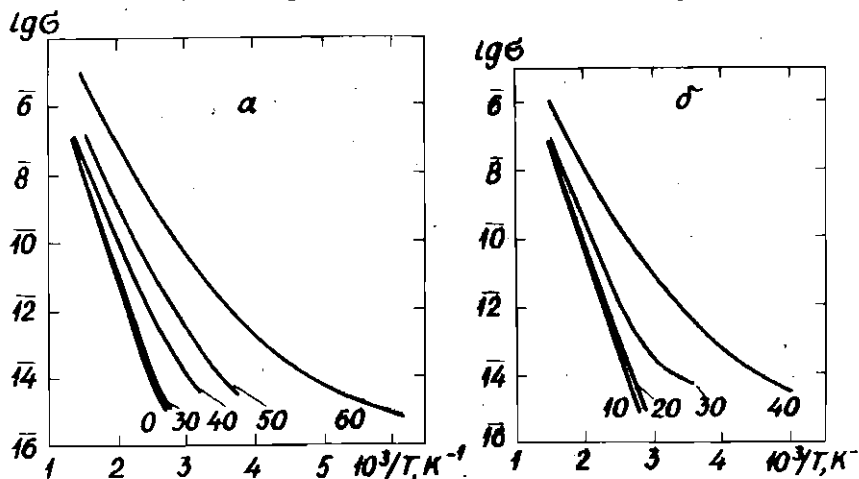
Составы исследованных образцов, мол. %

Образец	P_2O_5	BaO	WO_3
A0	50	50	-
A01	49,5	49,5	1
A025	48,75	48,75	2,5
A05	47,5	47,5	5
A10	45	45	10
A20	40	40	20
A30	35	35	30
A40	30	30	40
A50	25	25	50
A60	20	20	60
B10	45	45	10
B20	45	35	20
B30	45	25	30
B40	45	15	40

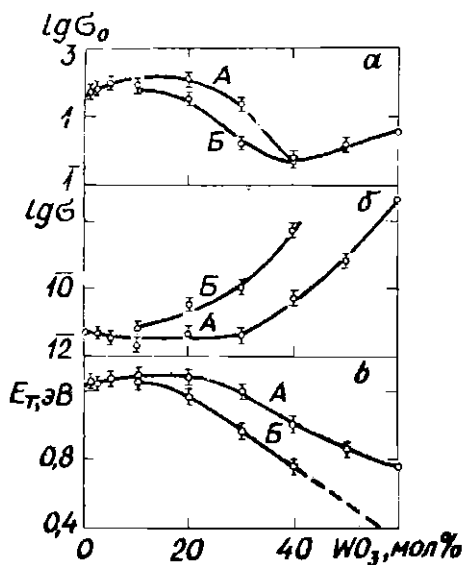
Результаты эксперимента

Зависимость электропроводимости $\bar{\sigma}$ от температуры (рис. 1, а и б) для стекол серии А и Б в областях концентрации WO_3 , 0-30 и 0-20 мол. % соответственно выражена слабо. В концентрационных зависимостях $\bar{\sigma}$ (рис. 2, б) можно выделить две области: уже упомянутую, в которой электропроводимость незначительно уменьшается с содержанием вольфрама в стекле, и другую, где концентрация WO_3 выше 30 и 20 мол. % соответственно для серий А и Б, с ярко выраженной зависимостью проводимости от концентрации. В районе концентраций WO_3 , 10-20 мол. % для стекол серии А наблюдается слабовыраженный максимум энергии активации и минимум проводимости, а около 40 мол. % наблюдается минимум $\bar{\sigma}$ (рис. 2).

Зависимость проводимости от концентрации WO_3 для стекол серии Б выражена сильнее и начинается при меньших



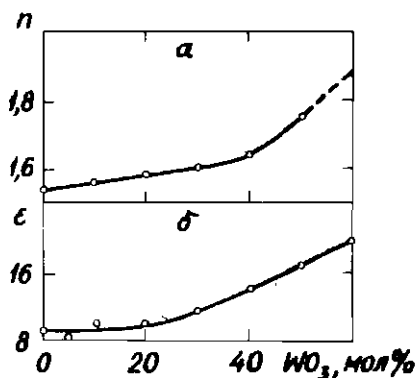
Р и с. 1. Температурная зависимость электропроводимости, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$: а - для стекол серии А, б - для стекол серии Б.



Р и с. 2. Зависимость: а - предэкспоненциального множителя G_0 , $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$, б - электропроводности G , $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$ и в - энергии активации E_T , определенных при $200^\circ C$, от концентрации WO_3 для стекол серий А и Б.

концентрациях WO_3 , чем для стекол серии А. Интересно, что экстраполяция зависимости энергии активации от концентрации WO_3 до 55 мол. % для серии Б (стекло без бария) дает значение энергии активации 0,42 эВ, что находится в хорошем согласии с значением, полученным экстраполяцией энергии активации двухкомпонентных ВЭС [6,10] до такого же состава.

Изломы на кривых зависимостей типа состав - свойство в районе концентраций WO_3 20-40 мол. % характерны и для других свойств исследованных стекол: концентрации парамагнитных ионов вольфрама, оптической плотности, положения полосы поглощения [19], а также для низкочастот-



Р и с. 3. Зависимость: а - коэффициента преломления n и б - низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ от концентрации WO_3 для стекол серии А.

ной диэлектрической проницаемости и коэффициента преломления n , приведенных на рис.3.

Характерной особенностью стекол с концентрацией WO_3 выше 30 и 20 мол.% соответственно для серий А и Б является уменьшение энергии активации со снижением температуры, причем в стеклах с меньшим содержанием вольфрама уменьшение энергии активации начинается при более низких температурах.

В табл.2 приведены параметры исследованных стекол серии А с концентрацией WO_3 40 и более мол.%. a - среднестатистическое расстояние между ионами вольфрама, рассчитанное по исходному составу, n - коэффициент преломления, ϵ - низкочастотная диэлектрическая проницаемость. Экспериментальные значения предэкспоненциального множителя B_0 и энергии активации E_T соответствуют температуре 200° С. Значения концентрации парамагнитных ионов вольфрама N_p взяты из работы [16].

* Автор благодарит П.Д.Цикмача за предоставление данных о коэффициенте преломления для стекол серии А.

Т а б л и ц а 2

Параметры стекол серии А с высокой концентрацией WO_3

Стекло	$\alpha, \frac{1}{\text{л}}$	n^2	ϵ	$G_0, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$E_T, \text{эВ}$	$N_p, 10^{19} \text{см}^{-3}$
A40	5,4	2,69	14,0	0,5	1,0	1,2
A50	5,0	3,10	16,5	1,6	0,66	0,9
A60	4,7	3,53	19,5	3,2	0,76	0,6

Обсуждение результатов

Зависимость электропроводимости от температуры, хорошо аппроксимируемая экспоненциальным законом с постоянной энергией активации при концентрациях WO_3 до 30 и 20 мол. % соответственно для серий А и Б (область низких концентраций WO_3) и требующая уменьшения энергии активации со снижением температуры при таком же аппроксимировании при более высоких концентрациях вольфрама (область высоких концентраций), указывает на различные механизмы проводимости в этих двух областях концентраций WO_3 . Хорошее согласие значений $E_T \approx 1,2$ эВ и $G_0 \approx 50 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в области низких концентраций WO_3 со значениями, полученными Петросяном [20] для ионопроводящих двухкомпонентных барийфосфатных стекол, свидетельствует о ионном характере проводимости исследованных нами ВЭС с низкой концентрацией вольфрама. Ионный характер проводимости подтверждается и наблюдающейся при высоких температурах приэлектродной поляризацией, когда прошедший за время измерения заряд больше $10^{-3} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$ [21].

Рост проводимости и уменьшение энергии активации с увеличением содержания вольфрама, а также отсутствие поляризационных явлений при высоких температурах в стеклах с высокой концентрацией WO_3 указывают на электронную проводимость в этой области концентраций WO_3 . Об электронной природе проводимости свидетельствует и близость полученного в результате экстраполяции зависимости E_T от содержания WO_3 в серии Б до состава стекла без бария значения E_T к значению энергии активации для двухкомпонентного ВФС того же состава, проводимость которого удовлетворительно описывается теорией IMP [6].

То обстоятельство, что сильновыраженная зависимость проводимости от содержания WO_3 начинается только при концентрации WO_3 выше 30 и 20 мол. % соответственно для серий А и Б, свидетельствует, по-видимому, о микронеоднородности строения исследованных стекол, а именно, о существовании в стеклах областей с повышенным или пониженным содержанием вольфрама по сравнению с его среднестатистической концентрацией. В стеклах с низкой концентрацией WO_3 области, обогащенные вольфрамом, изолированы и проводимость определяется участками, обедненными вольфрамом, и, как и в стекле без вольфрама, является ионной, а в стеклах с высокой концентрацией WO_3 области, богатые вольфрамом, соединены и проводимость является электронной. Микронеоднородность строения трехкомпонентных ВФС подтверждается также литературными данными о строении близких по составу фосфатных стекол [14, 20-22] и результатами исследования стеклообразования [15], ЭПР и оптического поглощения [16] тех же стекол, что были исследованы в настоящей работе.

Зависимость ионной проводимости от содержания WO_3 в области низких концентраций может определяться изменениями в микронеоднородном строении стекол. На то, что такие изменения имеют место, указывает диаграмма фазового равновесия в системе $(BaPO_3)_2 - WO_3$ (серия А в настоящей работе), приведенная в работе [15]. Интересно, что слабовыраженный максимум энергии активации и минимум проводимости

для 10-20 мол.% WO_3 отвечают эвтектическому составу (18 мол.% WO_3), а начало сильного уменьшения E_T и увеличения проводимости - тенденции WO_3 к выпадению из расплава при концентрациях WO_3 выше 30 мол.%.

Характер зависимости $lg\sigma$ от $1/T$ для стекол с высокой концентрацией WO_3 качественно соответствует теоретическому для ПМР: непрерывное уменьшение энергии активации с понижением температуры. При малой концентрации ионов переходного металла в низковалентном состоянии из теории ПМР следует [1,2]

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

$$\sigma_0 = \frac{NcR^2e^2\nu_0}{kT} \rho \quad (1b)$$

где туннельный множитель $\rho = 1$ для адиабатических прыжков

$$\text{и} \quad \rho = e^{-2\alpha a} \quad (2)$$

для неадиабатических прыжков поляронов. Здесь N - концентрация мест локализации ПМР, т.е. концентрация ионов переходного металла, c - доля занятых мест, или доля ионов переходного металла в низковалентном состоянии, R - среднее расстояние прыжка полярона, e - элементарный заряд, ν_0 - предельная частота продольных оптических фононов, принятая равной 10^{13} с^{-1} [6], k - константа Больцмана, T - абсолютная температура, $N \cdot c$ - концентрация ионов W^{5+} , принятая равной концентрации парамагнитных ионов вольфрама N_p , α - константа затухания $5d$ -волновых функций. α может быть определена по формуле из [1]

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE_0}{n^2}} \quad (3)$$

где m - масса электрона, а E_0 - расстояние между d -уровнями вольфрама и зоной проводимости или валентной зоной. При значении E_0 , равном половине расстояния от валентной $2p^0$ -зоны кислорода до пустой $6s^0$ -зоны в WO_3 , т.е. при $E_0 = 2,2 \text{ эВ}$ [25] α равно $0,8 \text{ \AA}^{-1}$.

Принимая в выражении для ϵ_0 (16) $R = a$ и используя экспериментальные значения ϵ_0 , можно оценить величину туннельного множителя ρ . Полученные таким образом экспериментальные значения ρ (табл.3) порядка единицы и многократно превышают теоретические значения, полученные из (2) при $\alpha = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ и $R = a$ (около $3 \cdot 10^{-4}$), что указывает на неприменимость (2) для исследованных стекол. Следовательно, электроперенос в этих стеклах осуществляется адиабатическими прыжками поляронов между близко расположенными ионами вольфрама [2]. Разброс значений ρ , а также R , определенных по той же формуле (16) при $\rho = 1$, по-видимому, связан с применением значений параметров a , N_p и ϵ_0 , характеризующих стекло интегрально, для вычисления параметров α и R , характеризующих проводящую фазу.

Экспериментально определенным параметром, характеризующим проводящую фазу, является энергия активации проводимости E_T , для которой теория ПМР дает [1,2]

$$E_T = W_N + \frac{1}{2} W_D \quad (4)$$

с энергией активации прыжка W_N

$$W_N = \frac{e^2}{16\pi \epsilon_0 \epsilon_s^2 r_p} \quad (5)$$

при $T > \frac{T_D}{2}$ и убывающей до нуля при $T = \frac{T_D}{4}$ и энергией W_D , связанной с разбросом d -уровней

$$W_D \approx \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_s R} \quad (6)$$

Здесь ϵ_0 - диэлектрическая постоянная, ϵ_s - статическая диэлектрическая проницаемость, которую мы принимаем равной ϵ , T_D - температура Дебая, составляющая около 600 К для двухкомпонентных ВЭС [6]. Обратная эффективная диэлектрическая проницаемость определяется формулой

$$\frac{1}{\epsilon^*} = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_s} \quad (7)$$

а радиус полярона [2]

$$r_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} a \quad (8)$$

Т а б л и ц а 3

Расчетные значения параметров, характеризующих электроперенос ПМР

Стекло	ρ	$R, \text{Å}$	$W_D, \text{эВ}$	$W_N^E, \text{эВ}$	ϵ^*	$r_D, \text{Å}$	$W_N^T, \text{эВ}$
A40	0,40	3,4	0,19	0,90	3,3	2,2	0,50
A50	2,0	6,9	0,17	0,78	3,8	2,02	0,47
A60	6,7	12,0	0,16	0,68	4,3	1,9	0,44

П р и м е ч а н и е. При расчете значений ρ и W_D вместо значений R взяты значения a .

Используя экспериментальные значения E_T и оценивая W_D согласно (6), по формуле (4) можно найти значения энергии активации прыжка W_N^E , которые будем считать экспериментальными, в отличие от теоретических значений W_N^T , определенных по (5). Значения W_N^E и W_N^T , а также W_D, ϵ^* и r_D для стекол A40-A60, рассчитанные по формулам (4)-(8), приведены в табл.3.

Высокие значения W_N^E , сильно отличающиеся от теоретических значений W_N^T , указывают на присутствие другого источника стабилизации электронов на ионах W^{5+} , помимо автолокализации. Если допустить, что дополнительная стабилизация электронов на ионах W^{5+} осуществляется вблизи от мест с дефицитом кислорода, представляющих собой широкие перекрывающиеся потенциальные ямы для электронов [26], то можно понять зависимость E_T от состава стекла, указывающую на связь дополнительной энергии активации с BaO , и чувствительность ее к присутствию BaO вплоть до низких концентраций последнего: увеличение дефицита кислорода при понижении концентрации BaO и повышении концентрации WO_3 в стекле ведет к перекрыванию потенциальных ям, снижая энергию активации, связанную с этими потенциальными ямами.

В ы в о д ы

1. Электропроводимость в стеклах серий: $(100-f) \times (P_2O_5 \cdot BaO) \cdot fWO_3$ и $45P_2O_5 \cdot (55-f)BaO \cdot fWO_3$, является ионной при $f < 30$ и $f < 20$ мол. % соответственно для указанных серий и электронной при более высоких концентрациях вольфрама.

2. Зависимость электропроводимости от концентрации WO_3 объясняется микронеоднородным строением стекол: при $f < 30$ и $f < 20$ мол. % соответственно для указанных серий области, богатые вольфрамом, изолированы, а при более высоком f они соединяются между собой, обеспечивая сквозную электронную проводимость.

3. Экспериментальные значения энергии активации проводимости в исследованных стеклах выше значений, вычисленных из теории ПМР, что может быть вызвано дополнительной стабилизацией электронов в местах с локальным дефицитом кислорода.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Mott N. Электроны в неупорядоченных структурах. М., 1969. 172 с.
2. Austin I.G., Mott N.F. Polarons in Crystalline and Non-Crystalline Materials. - *Advances Phys.*, 1969, vol. 18, p.41-102.
3. Mott N., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1974. 472 с.
4. Owen A.E. The Electrical Properties of Glasses. - *J.Non-Cryst.Solids*, 1977, vol.26, p.370-423.
5. Sayer M., Mansingh A. Transport Properties of Semiconducting Phosphate Glasses. - *Phys.Rev.B: Solid State*, 1972, vol.6, No.12, p.4629-4643.
6. Mansingh A., Dhavan A., Tandon R.P., Vaid J.K. DC Electrical Conduction in Tungsten Phosphate Glasses. - *J.Non-Cryst.Solids*, 1978, vol.27, p.309-318.

7. Mansingh A., Vaid J.K., Tandon R.P. DC Conductivity of Molybdenum Phosphate Glasses, - J.Phys.C: Solid State Phys., 1977, vol.10., p.4061-4066.
8. Лусис А.Р. Электрические свойства меднофосфатных стекол. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.231, с.III-125.
9. Hansen K.W. Semiconduction in Iron Phosphate Glasses. - J.Electrochem.Soc., 1965, vol.112, No.10, p.994-996.
10. Мирошниченко О.Я., Момбелли В.В. Механизм проводимости и структурные особенности полупроводниковых вольфрамфосфатных стекол. - Тезисы докладов к IV Всесоюзному симпозиуму по электрическим свойствам и строению стекла. Ереван, 1977, с.126-128.
11. Frazier L.L., France P.W. Compositional Dependence of the Electrical Conductivity of Vanadium Phosphate Glass. - J.Phys.Chem.Solids, 1977, vol.38, p.801-808.
12. Rawal B.S., MacCrone R.K. Electrical Conductivity and Structure of a Barium Borosilicate Glass Containing Titanium Ions. - J.Non-Cryst.Solids, 1978, vol.28, p.347-368.
13. Vogel W. Phase Separation in Glass. - J.Non-Cryst.Solids, 1977, vol.26, p.170-214.
14. Долголенко Т.Ф. Применение электронного парамагнитного резонанса ν_{EMR} к исследованию структурных и полупроводниковых свойств оксидных стекол. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. М., 1975.
15. Биелис И.Я. Фазовое равновесие в системе $(BaPO_3)_2 - NO_2$. - В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Вып.3. Рига, 1977, с.55-66.
16. Григорьева Л.Г., Клява Я.Г., Клеперис Я.Я., Лагздонс Д.Л., Пуранс Д.Я. Комплексные исследования воздействия ионизирующих излучений на вольфрамфосфатные стекла. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Вып.5. Рига, 1977, с.61-73.
17. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $BaO-P_2O_5-NO_2$. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Вып.5. Рига, 1977, с.50-58.
18. Мазурин О.В. Электрические свойства стекла. Л., 1962. 162 с.
19. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Циннис Я.И., Лагадонс К.Л.

Полярно-прыжковая проводимость в полупроводниковых оксидных стеклах. - В кн.: Электронные явления в некристаллических полупроводниках. Труды шестой международной конференции по аморфным и жидким полупроводникам. Л., 1976, с.260-264.

20. Bates C.W., Jr. Verhelle Y. Investigation of Microphase Separation in $(K_2O-P_2O_5)_x-(WO_3)_{1-x}$ Glasses by Electron Microscope Studies of Surface Replicas. - J.Non-Cryst. Solids, 1973, vol.12, No.3, p.422-434.

21. Шульц И.А., Седмалис У.Я., Бука Ю.А. Структура и некоторые физико-химические свойства стекол системы $WO_3 - P_2O_5 - SiO_2$. - В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Вып.1. Рига, 1975, с.36-41.

22. Кузьменков М.И., Печковский В.В. О структуре стекловидного метафосфата кальция. - В кн.: Химия и технология конденсированных фосфатов. Алма-Ата, 1970, с.57-63.

23. Петросян Б.И. Электрические свойства фосфатных стекол. - Изв.АН АрмССР, 1957, т.10, № 5, с.315-331.

24. Roe D.W. New Glass Compositions Possessing Electronic Conductivities. - J.Electrochem.Soc., 1965, vol.112, No.10, p.1005-1009.

25. Клявинь Я.К., Лагздонс Ю.Л., Лусис А.Р., Пиннис Я.Я. Электрические и оптические свойства тонких слоев трехоксида вольфрама. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Вып.4. Рига, 1976, с.142-149.

26. Sayer M., Mansingh A., Webb J.B., Noad J. Long-range Potential Centres in Disordered Solids. - J.Phys.G: Solid State Phys., 1978, vol.11, p.315-329.

Статья поступила 26 апреля 1978 года.

ЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ В ТОНКИХ СЛОЯХ WO_3 : РОЛЬ ПОРИСТОСТИ СЛОЕВ

Я.К.Клявиль, Я.Я.Клеперис, А.Р.Лусис, Я.Я.Пиннис
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Исследованы процессы окрашивания и обесцвечивания тонкопленочных электрохромных элементов $SnO_2-WO_3-MgF_2-Au$. Эти процессы представлены двумя стадиями - быстрой и медленной. В результате дифференциального термического и гравиметрического анализов установлено, что напыленные слои WO_3 содержат воду до 10 вес.%. Исследована способность тонкопленочных электрохромных элементов к окрашиванию в атмосферах разных газов. Показано, что тонкопленочные электрохромные элементы адсорбируют влагу из окружающей атмосферы. Выдвинуто предположение, что слои WO_3 пористы и вода из атмосферы адсорбируется в порах. Показано, что в этом случае две стадии в кривых окрашивания и обесцвечивания тонкопленочных электрохромных элементов определяются двумя процессами диффузии протонов в слое WO_3 : по адсорбированному слою H_2O на поверхности пор и в объеме материала WO_3 .

В в е д е н и е

Процессы электроокрашивания (электрохромный эффект) в тонких слоях трехокиси вольфрама WO_3 исследуются очень интенсивно [1-8]. Однако единого представления о механизме электрохромного эффекта до сих пор не имеется.

Во временных характеристиках процесса окрашивания (обесцвечивания) тонкопленочных электрохромных элементов (ЭХЭ) [1-9], а также элементов с жидким электролитом [10] выделяются две стадии - быстрая и медленная, которые трудно описать одним законом. Анализ двухстадийного электрохромного процесса в ЭХЭ в литературе отсутствует. Мы констатировали две стадии окрашивания в планарном электрохром-

ном элементе $Au-WO_3-Au$ и объяснили их протеканием электронных и ионных процессов [1].

Исследования показывают, что эффективное электроокрашивание в WO_3 наблюдается только, когда слои WO_3 рентгеноаморфны или имеют мелкополикристаллическую структуру, а также в присутствии влаги в слоях. В процессе электроокрашивания происходит двойная инжекция заряда (электронов и протонов) в слой WO_3 [10]. Предложены разные модели состава слоев WO_3 при электроокрашивании, например: окрашенный слой - это водородвольфрамовая бронза H_xWO_3 (гидроксидокись вольфрама $WO_{3-x} \cdot x(OH)$ по классификации Глемзера [11]); слои образованы из гидрата окиси вольфрама $WO_3 \cdot x(H_2O)$, в котором большинство молекул воды находится в некоординированных положениях [7].

Работа [12] является единственной, в которой описано исследование состава напыленных слоев прямыми методами. Авторы [12] нашли, что напыляется слой состава $H_xWO_{2,7}$, где $0,2 < x < 0,5$. Однако, по нашему мнению, методы контроля состава слоев, примененные в [12], не позволяют определить присутствие всех атомов H и O в слоях, поскольку измерения производятся в вакууме, где проявляется частичная десорбция поглощенной воды.

Цель настоящей работы - выявить значение макроструктуры слоя WO_3 в электрохромном эффекте и объяснить две стадии во временных характеристиках оптической плотности и проводимости при электроокрашивании тонкопленочных ЭХЭ.

Методика эксперимента

Слои WO_3 получены термическим испарением порошка WO_3 марки ч.д.а. в вакууме. Плотность слоев WO_3 определена взвешиванием и измерением толщины слоев. Содержание влаги в слоях WO_3 определено методом термогравиметрического анализа (ТГА) на установке "Derivatograph". Для этих исследований напыленные слои отделялись от подложки и нагрев материала

слоев (в виде порошка) производился в воздухе со скоростью 10 град/мин. В этом же режиме одновременно записывались кривые дифференциального термического анализа (ДТА). С целью сопоставления результатов были сняты характеристики ТГА и ДТА исходного порошка WO_3 и порошка H_2WO_4 .

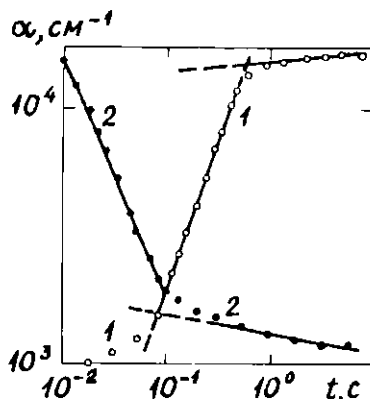
Временные характеристики изменения оптической плотности и проводимости слоев WO_3 при электроокрашивании исследовались на ЭХЭ состава $SnO_2-WO_3-MgF_2-Au$. Напряжение порядка 5 В прикладывалось к SnO_2 и Au . В режиме циклической работы (окрашивание - обесцвечивание) регистрировалось светопропускание ЭХЭ в области индуцированной полосы поглощения (1100-500 нм). Для исследования влияния окружающей атмосферы на ЭХЭ циклы окрашивание - обесцвечивание проводили в атмосфере газов O_2 , H_2 , пара H_2O , на воздухе и в вакууме.

ЭХЭ на основе WO_3 являются электрохимическими ячейками и обладают определенной ЭДС порядка один вольт, которая меняется при окрашивании и обесцвечивании и чувствительна к окружающей атмосфере. Значения ЭДС определялись подключением ЭХЭ к электрометру Keithley 610 С.

Результаты и их обсуждение

На рис. I приведен анализ цикла окрашивание - обесцвечивание ЭХЭ. Так как поглощение пропорционально концентрации поглощающих центров (образование последних связано с внедрением в слой WO_3 протонов *), то можно утверждать, что на рис. I отображены изменения концентрации протонов при окрашивании и обесцвечивании. По этим кривым можно выделить две стадии в процессе диффузии протонов в WO_3 (две касательные к кривым): быструю и медленную (последняя выходит к насыщению).

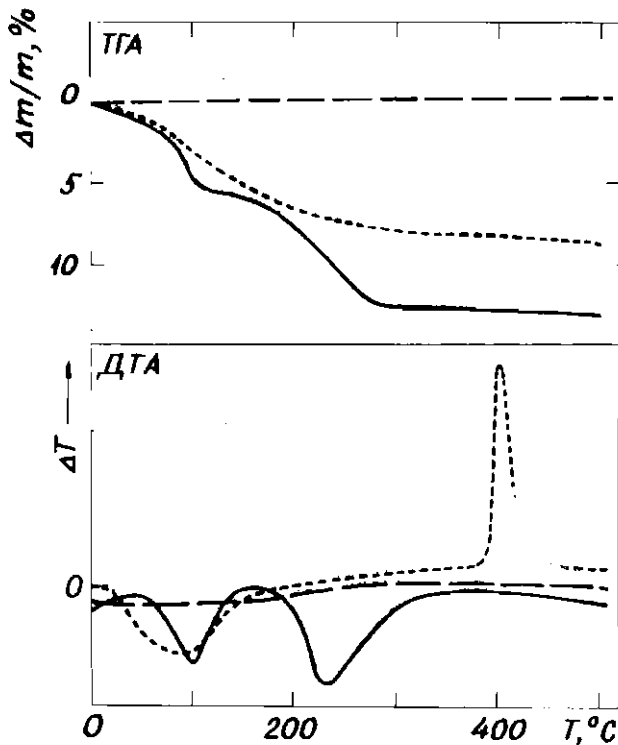
* Строго говоря, пока не выяснено, в каком состоянии находится протон, который движется по слою WO_3 при электроокрашивании (в виде протона, атомарного водорода или ином).



Р и с. 1. Временные зависимости индуцированного поглощения ЭХЭ при окрашивании (1) и при обесцвечивании (2).

Полученные значения плотности тонких слоев WO_3 составляют $5,5 \text{ г/см}^3$ ($\pm 10\%$). Такая же цифра приводится авторами работы [13]. Деб [3] упоминает значение $6,3 \text{ г/см}^3$. Плотность слоев WO_3 , полученных катодным распылением, близка по значению к плотности монокристалла WO_3 $7,3 \text{ г/см}^3$ [5]. Таким образом, совершенно очевидно, что плотность слоев WO_3 зависит от способа их получения.

Методом анализа газов обнаружено [7], что из слоя WO_3 при нагревании выделяются в основном молекулы H_2O (90%) и только в небольшом количестве H_2 и другие газы. Поэтому кривые ДТА и ТГА (рис.2) материала слоев WO_3 , так же как и H_2WO_4 , следует анализировать с точки зрения выделения воды из материала. Из кривых ТГА слоя WO_3 видно, что большая часть (до 80%) молекул воды выделяется при температуре до 200°C (минимум в кривой ДТА при 90°C), выделение остального количества происходит равномерно вплоть до 1000°C . Экзотермический пик при 400°C в кривой ДТА слоя WO_3 указывает на процесс кристаллизации материала слоя. Для



Р и с. 2. Кривые ДТА и ТГА для: - материала слоя WO_3 , — - порошка H_2WO_4 , - - - порошка WO_3 .

H_2WO_4 четко проявляются две ступени выделения воды (минимум в кривых ДТА при 100 и 220° С). Потерь веса исходного порошка WO_3 не наблюдается. Экзотермические пики кристаллизации на кривых ДТА порошков WO_3 и H_2WO_4 отсутствуют. Это связано с кристаллической структурой этих порошков. Из сравнения кривых ТГА и ДТА можно предположить, что связывание воды в слое WO_3 происходит иным образом, чем в H_2WO_4 (поскольку в кривых ТГА материала слоев WO_3 отсутствует вторая ступень при 220° С).

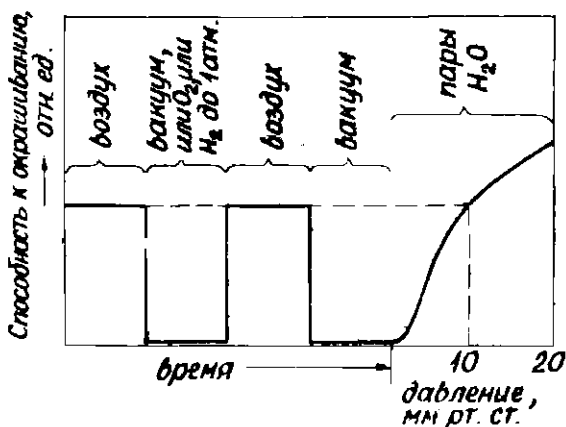
На рис.3 и 4 приведены результаты исследования влияния окружающей атмосферы на окрашивание ЭХЭ. Указанные кривые легко объяснить, приняв допущение о десорбции молекул воды из ЭХЭ в результате вакуумирования. В таком случае окрашивание ЭХЭ становится невозможным ввиду недостатка протонов, образующихся в процессе диссоциации конденсированной в ЭХЭ воды окрашивающим ч.п.р.р.р. Восстановление свойств окрашивания и изменение ЭДС (см.рис 4), наблюдаемые в атмосфере пара H_2O , подтверждают решающую роль молекул H_2O в образовании адсорбированного газа в электрохромном элементе.

Полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены, исходя из предположения о существовании в электрохромных тонких слоях пор, в которых конденсируется вода. При нагреве слоев вначале выделяется вода, конденсированная в мезопорах (капиллярная конденсация происходит лишь в мезопорах) размерами 40-200 Å по определению [14]. При дальнейшем нагреве постепенно начинает освобождаться и связанная в объеме WO_3 вода, которая в процессе вакуумного напыления встраивается в слой.

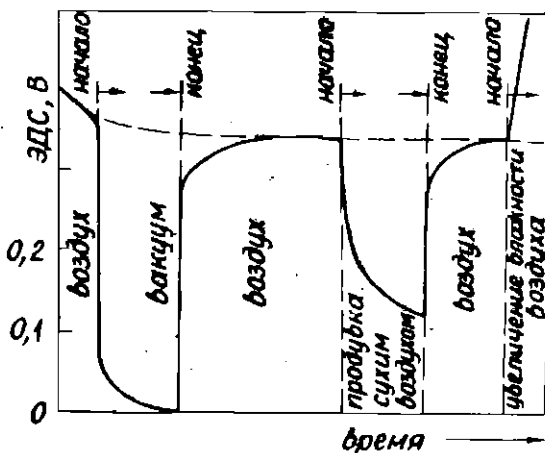
Понижение плотности слоев WO_3 по сравнению с плотностью монокристаллов также можно отнести за счет пористости структуры слоев WO_3 . Оценка активной поверхности пор затруднена, поскольку невозможно разделить всю воду на конденсированную и связанную. Однако, если принять плотность слоя WO_3 без пор равной плотности монокристалла $7,3 \text{ г/см}^3$, объем пор можно оценить по измеренной плотности слоя. Он составляет примерно 1/3 объема всего слоя WO_3 . При подсчете не принимается во внимание возможное изменение ближнего порядка при переходе из кристаллического состояния в аморфное.

В планарных электрохромных элементах $Au-WO_3-Au$ перемещение окрашивания происходит четко выраженным фронтом [1,6]. Поэтому для оценки подвижности протонов в слое используется следующая зависимость [1,6,9]:

$$M_n \approx \frac{L^2}{2Vt} \quad (1)$$



Р и с. 3. Зависимость изменения светопропускания ЭХЭ от окружающей атмосферы в циклическом режиме окрашивание - обесцвечивание.



Р и с. 4. Изменение ЭДС тонкопленочного электрохромного элемента при изменении окружающей атмосферы.

Кривая — — — отображает ход ЭДС в воздухе со временем.

где L - расстояние, пройденное фронтом окрашивания за время t ; V - напряжение, прикладываемое к элементу. В случае тонкопленочного ЭХЭ прямое наблюдение за фронтом окрашивания невозможно. Регистрируется поглощение (см. рис. I), отражающее изменение концентрации протонов в слое WO_3 . Начальный быстрый прирост поглощения может характеризовать прохождение фронта окрашивания через весь слой WO_3 , тогда L равняется толщине слоя, а t можно определить в точке пересечения касательных, проведенных к кривой окрашивания. Следует отметить, что применение зависимости (I) для оценки M_n оговорено еще одним условием: источник протонов, которым является поверхность раздела слоев MgF_2-WO_3 , обеспечивает необходимую для инжекции в слой концентрацию протонов. Протоны генерируются окрашивающим напряжением. Действительно, если напряжение окрашивания невелико, то быстрая стадия в процессе окрашивания не наблюдается ввиду недостатка протонов. Поэтому мы выбирали достаточно высокие рабочие напряжения (до 10 В). В зависимости (I) трудно выбрать значение напряжения V , падающего на слой WO_3 , поскольку ЭХЭ представляется последовательно включенными сопротивлениями слоев MgF_2 и WO_3 . Мы оценили значение V порядка десятых долей вольта.

Оцененные для совокупности ЭХЭ значения M_n находятся в интервале $10^{-5}-10^{-8}$ см²/Р·с. Соответствующие коэффициенты диффузии D_n (полученные из соотношения Эйнштейна) для протонов в быстрой стадии имеют значения порядка $10^{-6}-10^{-9}$ см²/с. Исходя из модели пористой структуры слоев WO_3 с водой, адсорбированной в порах, быструю стадию можно объяснить как диффузию протонов в слое WO_3 по адсорбированной воде и образованием центров окраски вблизи поверхности пор. Благодаря большой поверхности пор достигается значительное изменение поглощения. Для сравнения приведем значение коэффициента диффузии протона в монослое H_2O 10^{-8} см²/с [15]. Для быстрой стадии восстановления порошка WO_3 водородом в присутствии платины и влаги авторы работы [15] получили значение $D_n = 7,6 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

В отличие от быстрой стадии окрашивания, медленная стадия представляется как диффузия протонов в объеме материала WO_3 . Для оценки коэффициента диффузии использовалась зависимость [16]

$$D_n \approx \frac{L^2}{4t}.$$

Концом медленной стадии выбрали значение времени t , при котором изменение индуцированного поглощения за 60 с составляло 10^2 см^{-1} . Величина L порядка 100 \AA - размер ограниченных порами частиц объема (по оценкам электронно-микроскопического анализа). Полученные значения коэффициента диффузии порядка $10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, что согласуется со значениями D_n в монокристалле и в порошке WO_3 , 10^{-11} - $10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ [17,18], определенными методом протон-магнитного резонанса.

Все вышеизложенное о быстрой и медленной стадиях окрашивания в равной мере относится и к обесцвечиванию ЭХЭ при диффузии протонов из окрашенного слоя.

В ы в о д ы

1. Структура аморфных слоев WO_3 пористая. Объем пор, исходя из оценок плотности слоев, составляет до 1/3 объема всего слоя WO_3 .

2. Вода, обнаруженная в слоях WO_3 (до 10 вес.%), в основном адсорбирована из атмосферы в порах слоев WO_3 .

3. Наличие двух стадий в кривых окрашивания - обесцвечивания ЭХЭ объясняется двумя различными процессами диффузии протонов в слое: по адсорбированному слою H_2O на поверхности пор и в объеме материала WO_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Миколайтис В.А. Электрохромные свойства тонких слоев триоксида вольфрама. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1974, т.203, с.169-174.
2. Клявинь Я.К., Лагздонс Ю.Л., Лусис А.Р., Пиннис Я.Я. Электрические и оптические свойства тонких слоев триоксида вольфрама. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Вып.4, Рига, 1976, с.142-149.
3. Deb S.K. Optical and Photoelectric Properties and Colour Centres in Thin Films of Tungsten Oxide. - Philos. Mag., 1973, vol.27, No.4, p.801-821.
4. Faughnan B.W., Crandall R.S., Heyman R.M. Electrochromism in WO_3 Amorphous Films. - RCA Rev., 1975, vol.36, No.1, p.177-197.
5. Deutremont-Smith W.C., Green M., Kang G.S. Optical and Electrical Properties of Thin Films of WO_3 Electrochemically Coloured. - Electrochim.acta, 1977, vol.22, No.7, p.751-759.
6. Hurditch R. Electrochromism in Hydrated Tungsten-Oxide Films. - Electronics Letters, 1975, vol.11, No.7, p.142-144.
7. Zeller H.R., Beyeler H.U. Electrochromism and Local Order in Amorphous WO_3 . - Appl.Phys., 1977, vol.13, No.3, p.231-238.
8. Chang I.F., Gilbert B.L., Sun T.I. Electrochromic Systems for Display Applications. - J.Electrochem. Soc., 1975, vol.122, No.7, p.955-962.
9. Thomas C.B., Lloyd P. Electrochromic Transformations in Tungsten Oxide. - Microelectronics, 1976, vol.7, No.3, p.29-34.
10. Crandall R.S., Faughnan B.W. Dynamics of Coloration of Amorphous Electrochromic Films of WO_3 at Low Voltages. - Appl.Phys.Lett., 1976, vol.28, No.2, p.95-97.
11. Glemser O., Weidelt J., Freund F. Zur Frage der Wolframblauerbindungen. - Z.anorg.allg.Chemie, 1964, Bd.332, S.299-313.
12. Gerard P., Penzville A., Hollinger G., Tran Minh Duc. Color in "Tungsten Trioxide" Thin Films. - J.Appl.Phys., 1977, vol.48, No.10, p.4252-4255.

13. Randin J.P. Chemical and Electrochemical Stability of WO_3 Electrochromic Films in Liquid Electrolytes. - Thesis from 19th Ann. Conf. Electronic Mat. Ithaca, June 29-July 1, 1977, p.35.

14. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1970. 408 с.

15. Vannice M.A., Bondart M., Fripiat J.J. Mobility of Hydrogen in Hydrogen Tungsten Bronze. - J.Catal., 1970, vol.17, p.359-365.

16. Crandall R.S., Faughnan B.W. Measurement of the Diffusion Coefficient of Electrons in WO_3 Films. - Appl. Phys.Lett., 1975, vol.26, No.3, p.120-121.

17. Dickens P.G., Murphy D.J., Halstead T.K. Pulsed NMR Study of Proton Mobility in a Hydrogen Tungsten Bronze. - J.Solid State Chem., 1973, vol.6, No.3, p.370-373.

18. Nishimura K. Proton Mobility on H_xWO_3 Measured by Proton Magnetic Resonance. - Solid State Commun., 1976, vol.20, No.5, p.523-524.

Статья поступила 25 апреля 1978 года.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ПРАУЛИНЫШ А.М., ТРУХИН А.Н. Фотолюминесцентные свойства пленок SiO_2 на Si	3
2. SILINS A., SKUJA L., ZIEMELIS U. Elektronu un caurulu procesi augstas tiribas sintētiskos SiO_2 stiklos.....	II
3. САВЕЛЬЕВ В.Л., ТРУХИН А.Н., ГЛЕБОВ Л.Б., ТОЛСТОЙ М.Н. Исследование процесса образования центров окраски и внутреннего фотоэффекта натриевосиликатных стекол при возбуждении в области фундаментального поглощения.....	2С
4. ТАЛЕ И.А., МЕНЦЗИНЯ А.С. Кинетика и механизм электронных рекомбинационных процессов в натриевосиликатном стекле.....	30
5. БОКАНС Я.Я. Влияние оптической стимуляции на рекомбинационную и туннельную люминесценцию в стеклах $Na_2O \cdot 3SiO_2$	43
6. КАНГРО А.Р. Туннельная люминесценция стекла $Na_2O \cdot 3SiO_2$ особой чистоты при оптическом и при рентгеновском возбуждении.....	50
7. КОЗЖКОВ В.М., СЕДМАЛИС У.Я. Поиск составов с оптимальным комплексом свойств в системе $BeO_2 - SiO_2 - P_2O_5$, модифицированной окислами элементов II группы.....	6I
8. СЫТИНА Я.И., СЕДМАЛЕ Г.П., СЕДМАЛИС У.Я. О структуре щелочноземельных фосфатных стекол, содержащих фтор.....	7I

9. ЖИТНИКОВ Р.А., ПЕРЕГУД Д.П. ЭПР атомарных центров серебра в боратных, фосфатных и силикатных стеклах..... 80
10. ЦИМАЧ П.Д., ЛАГЗДОНС Ю.Л., ЛУСИС А.Р. Исследование структуры вольфрамфосфатных стекол системы $BaO-P_2O_5-WO_3$ и $CaO-P_2O_5-WO_3$ методом магнитной восприимчивости..... 89
11. ЛАГЗДОНС Ю.Л., КЛЕПЕРИС Я.Я. Восстановленные формы вольфрама и край поглощения в вольфрамфосфатных стеклах..... 97
12. ПИННИС Я.Я. Электропроводимость вольфрамфосфатных стекол..... 116
13. КЛЯВИНЬ Я.К., КЛЕПЕРИС Я.Я., ЛУСИС А.Р., ПИННИС Я.Я. Электрохромный эффект в тонких слоях WO_3 : роль пористости слоев..... 130

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ
Межвузовский сборник научных трудов

Редактор Т.Фадеева
Технический редактор М.Петровска
Корректор А.Рудуша

Подписано к печати 7.06.1979. ЯТ 1217С Ф/6 60x84/16.
Бумага ИТ. 9,3 физ.печ.л. 8,6 усл.печ.л. 6,8 уч.-изд.л.
Тираж 500 экз. Зак.№ 923 Цена 68 к.

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