



**LATVIJAS UNIVERSITĀTES
ZINĀTNISKIE RAKSTI**

ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

568

**DEFEKTI
OPTISKOS STIKLOS**

LATVIJAS UNIVERSITĀTE

Cietvielu fizikas institūts

DEFĒKTI OPTISKOS STIKLOS

Zinātniskie raksti

568. sējums

Latvijas Universitāte

Rīga 1992



Defekti optiskos stiklos: Zinātniskie raksti/ Red. A. Silinš, V. Polmane. - Rīga: LU, 1992. - 568.sēj. - 118 lpp.

Sajā izdevumā ir ievietoti raksti par pasvielas un piejaukumu defektu generācijas mehānismiem un struktūru optiskajos stiklos. Rakstos apkopoti pēdējo gadu zinātniska darba rezultāti kā Latvijas Universitātes Ģietvielu fizikas institūtā, tā arī Fizikas un matemātikas fakultātē.

Liela uzmanība ir pievērsta autolokalizēto eksitonu dabai gan kristāliskajā, gan stiklveida silīcija dioksīdā, jo pēdējā autolokalizētā eksitona sabrukšana beidzas ar stabila elementāro pasvielas defektu pāra izveidošanos. Darbos analizēta arī eksitonu un citu ierosinājumu loma fotoinducēto centru radīšanā impulsa lampu apvalkos. Turpināta piejaukumu jonu elektronu paramagnētiskās rezonances spektroskopijas pilnveidošana, lai noteiktu šo jonu lokālo apkārtni. Iegūti jauni rezultāti par saliktu optisko stiklu jonu vadāmību, depolarizāciju, kā arī optiskās atstarošanas un absorbcijas spektriem. Apšūkojot tīru silīcija dioksīda stiklu absorbcijas joslu ar maksimumu pie 7,6 eV, analizēta šīs joslas daba. Noteikts silīcija dioksīda stiklu stehiometriskā stāvokļa iespējs uz augsttemperatūras pasvielas defektu līdzsvara koncentrācijām.

Rakstu krājums paredzēts zinātniekiem, kas darbojas optisko stiklu fizikas, ķīmijas un tehnoloģijas jomā. Tas var interesēt arī specialistus, kuri izmanto optiskos stiklus dažādu tehnisko problēmu risinājumos. Šis rakstu krājums ieteicams arī kā informatīvs mācību līdzeklis visu līmeņu studentiem, kuri nolēmuši savu zinātnisko darbību saistīt ar ģietvielu fiziku.

C

Latvijas
Universitāte,
1992

**SELF-TRAPPED EXCITONS IN CRYSTALLINE AND GLASSY SiO_2 :
PHOTO- AND X-RAY EXCITED LUMINESCENCE**

A.N. Trukhin

Institute of Solid State Physics, University of Latvia
226063, Riga, 8 Kengaraga Str., Latvia

A study of self-trapped exciton (STE) luminescence established the existence of two types of STE both in pure and Ge-doped α -quartz. In cristobalite, on the other hand, only one type of STE is observed. For α -quartz the parameters of luminescence decay kinetics are virtually independent of the STE to be created in a pure lattice or near a Ge impurity and they indicate a triplet-singlet nature of luminescing transition. This is in agreement with previous ODMR data of Hayes et al. (1984). The STE of silicon dioxide is sensitive to the lattice structure not only in different modifications of crystals, but also in disordered silica. This is reflected in temperature quenching of luminescence up to 1HeI, and in non-exponential decay kinetics ($t^{-0.7}$), which are temperature-independent, and this is consistent with the data on cathodoluminescence (Tanaka et al., 1985). These data are analyzed applicably to as previous model of STE as a Si-O bond rupture constituting the initial step towards self-trapping in pure SiO_2 (Ge-O in Ge-doped α -quartz) and from these the existence of a possibility to create an additional bond between the non-bridging oxygen of STE with a bridging oxygen is inferred. The binding energy sensitive to structure accounts for the thermal stability of STE.

I n t r o d u c t i o n

Three distinctive types of excitons can be singled out in silicon dioxide: a) those mobile at low temperatures (4.5 K) [Zakis, Trukhin, Himov, 1973; Trukhin, 1978]; b) relaxed ones mobile at high temperatures (300-600 K) [Trukhin, 1980] and self-trapped excitons [Trukhin, Plaudis, 1978, Griscom, 1979].

The study of self-trapped excitons (STE) in SiO_2 gained in popularity after the conference on Defects in insulating

crystals held in Riga in 1981 when their existence (Trukhin, Plaudis, Baumanis, 1981) become to be known by many scientists who later reported a number of new effects. Transient volume changes were found in excited SiO_2 (Tanimura, Tanaka, Itoh, 1983) with the time constant and the temperature dependence identical to those of STE luminescence. Trukhin, Depireaux and Mezger (unpublished work, 1981) detected changes in STE luminescence polarization under a magnetic field at 5 K after possible magnetic resonance was suggested (Trukhin, 1982, a). Hayes, Kane et al. (1984) established the triplet nature of STE by measuring ODMR. Trukhin (1987) found the changes in STE luminescence kinetics at low temperature (below 15 K) correspond to the splitting of the triplet state of STE in zero magnetic field, he also supplied data supporting the existence of two types of differently orientated STE, described in a monograph (Silin, Trukhin, 1985) and later - by Itoh et al., (1988), confirming the existence of the two types of luminescence and ascribing one of them to intrinsic but the other, contrary to our interpretation, to nominal defects and impurities.

The STE photoluminescence and excitation spectra have long been known. Trukhin, Plaudis (1979), Trukhin (1980) have compared STE spectra with luminescence of Ge impurity in synthetic quartz and with Al in natural one. The STE spectra under X-ray and cathodoexcitation were known as early as the late sixties, but their interpretations were not the same as the present-day ones (see the works referred to above).

Itoh et al. (1988) have observed an effect of laser-bleached STE luminescence whose photon energy lies in the range of the transient absorption band at 4.2 eV. We think this effect to be consistent with the model for the excitonic structure of SiO_2 (Trukhin, 1982, a). Itoh et al. have found a peak at 8.7 eV in the STE luminescence excitation spectra, which they assign to the indirect exciton peak. We confirm that there is some kind of a peak in the excitation spectra of STE on the long-wave absorption tail of crystalline quartz (Alexandrov et al. 1989). Unlike Itoh et al. (1989) we ascribe

this peak to competitions between absorption of pure SiO_2 and that of layer spoiled by polishing. Another effect which supports our interpretation is a discrepancy between the high value of the energy yield (20-30 %) for the X-ray luminescence of STE (emitted energy per absorbed one) and the low level of the quantum yield of the photoluminescence of STE (0.01-0.05). The last could be explained by a loss of absorbed energy on a surface layer partly damaged by polishing. A negative influence of polishing is also observed in other excitation spectra (see, for example, Trukhin, 1984) in the range of fundamental absorption.

The STE near Ge impurity in α -quartz do not exhibit this contradiction between the yield of photoluminescence (0.4), which can be excited in Ge-related absorption bands located in the quartz transparency region and the energy yield in X-ray luminescence (also 20-30 %). The STE near Ge were studied by Trukhin, Plaudis, Baumanis (1981,1982); by Plaudis, Springis (1986); Trukhin (1967); Hayes Jenkin (1988). Many experiments are also discussed in a monograph by Silin and Trukhin (1985). The STE in fused silica have also been dealt with in many works Trukhin, Plaudis (1978,1979), Griscom (1979). Many experiments have been conducted achieving strong excitation by α electron beam [Griscom, 1979; Tanaka et al., 1985; Tanimura et al., 1986]. These investigations have resulted in obtaining a luminescent band shifted to the low-energy side relatively to that in crystal, as well as in detecting transient absorption similar to that observed in quartz. The luminescence decay is no longer exponential and is described by the power law [Tanaka et al., 1985]. Practically, the luminescence intensity grows exponentially with decrease of temperature (Trukhin, 1982,b). Although a band ascribed to STE was first observed in photoluminescence as early as 1979 (Trukhin, Plaudis), the problem of creating STE in a SiO_2 glass by photons persisted until 1988 (see also Trukhin, 1989,1990). Trukhin measured the photoluminescence kinetics thus enabling it to be distinguished from other kinds of luminescence centers, whose bands are located in the same spectral region but are also excitable in

the glass transparency range. The luminescence of defects and impurities has been dealt with in so numerous works that it is difficult even to mention here all of them; the reader is referred to the monograph by Silin and Trukhin (1985). The references made here are concerned with the STE problem.

Theoretical investigations of STE in SiO_2 have been presented on in papers [Shluger, 1988]. The Griscom's model of STE (oxygen vacancy with a neighbor peroxy linkage) was calculated and a second minimum on the adiabatic potential for that model was obtained for the ground state of SiO_2 . This corresponds to stable defects. Then, calculation was made of Trukhin's model of the STE (non-bridging oxygen with three-fold coordinated silicon), and a minimum of the adiabatic potential was obtained for the excited triplet state of SiO_2 [Shluger, 1988; Shluger, Stefanovich, 1990], this more corresponds to STE. In the present paper the problem of STE is addressed from several points of view: 1) providing a full description of the latest data on the kinetics of photoluminescence decay in both crystalline and vitreous silicon dioxide; 2) a comparison of the newly detected properties to those known from the literature and clarifying the difference among them; 3) revising the model of the STE to account for the new data obtained.

Experimental technique

The SiO_2 specimens studied in the present work were nominally pure. There were also samples with Ge-containing synthetic α -quartz as well as of silica glass of three types: type III (wet) fused silica (similar to Corning Glass 7940), type IV (water-free) fused silica (Suprasil W1 and similar) and type IV containing a small concentration of alkali ions, which in some cases were replaced with copper or silver by electrolysis at high temperature. The luminescence of crystalline and glassy SiO_2 with Cu and Ag impurities is described by Trukhin (1976), Silin and Trukhin (1985). The following equipment was used in the experiments: a spark

(resistor - 15 MOhm, capacitor - 1 nF, bias - 9 kV) in a hydrogen-helium mixture (2 atm) enclosed in a stainless steel chamber with a LiF cut-crystal window, an 0.5 m Seya-Namioka vacuum monochromator with a toroidal grating. The excitation light was trained onto the samples through a LiF lens. Three specimens were attached to a sample-holder in a liquid helium cryostat. The luminescence was registered through glass filters by a photomultiplier with a S-20 photocathode PEU-79 and PEU-63 (O-Ag-Cs photocathode). One-electron pulses were selected and 5 ns pulses were formed. The kinetic curve was recorded by a multi-channel analyzer connected to a microcomputer Sinclair Spectrum ZX. The program of the computer enables to measure and mathematically to treat the luminescence spectra and the luminescence excitation spectra. The kinetic curves are also treated and the results recorded on magnetic tape or a XY recorder. The cryostat was made at the Physics Institute in Tartu (Estonia). The other equipment was made at our Institute (except the photomultiplier and the X-ray source). X-ray excited luminescence spectra were obtained with a grating monochromator MDR-2 made in Leningrad. For investigating the photoluminescence in the ns range of time, the 160 pF capacitor was used in the spark. The light pulse duration in that case is 6 ns on the half-height. The method of single photon correlated in time was used for registration, with time resolution equal to 2 ns.

Experimental results for crystalline quartz

Figure 1 presents the X-ray excited luminescence spectrum of pure α -quartz. It has been shown before (Trukhin, Plaudis, 1979) that in pure crystalline quartz samples it is only STE luminescence that is actually seen X-ray excited luminescence. We have determined the energy yield of the STE luminescence by a comparison with KJ-Tl crystals and we have estimated this value to be about 20 per cent. For the time being we cannot obtain excitation light of sufficient intensity to enable us to

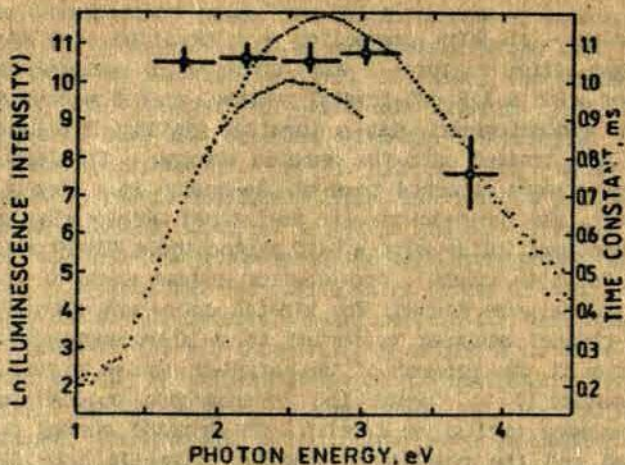


Fig. 1. X-ray luminescence spectrum of pure crystalline quartz measured by two PM (PEU-83 and PEU-100) and two grating (600 line/mm and 1200 line/mm) for low energy and high energy parts of spectra correspondingly (dots).

Photoluminescence decay time constant measured through glass filters, excitation energy 10.3 eV (circles). $T = 80$ K.

measure the time-resolved luminescence spectra. Therefore, in order to find the decay kinetics on different parts of the photoluminescence band, filters were used and the corresponding points are presented in Fig. 1. The time constant of the STE luminescence is seen not to change in the area of the luminescence band whose value is usually about 1 ms at LNT, with the exception of the ultra-violet region, where 0.7 ms was obtained. These results can be accounted for by a small bending of the STE adiabatic potential over a wide range of configuration coordinates, but the ground state of SiO_2 depends strongly on the configuration coordinate at the same place. The X-ray excited luminescence spectra were measured, the current being varied from 1 to 30 mA and the tension from 20 kV to 55 kV, and not any changes have been observed in the

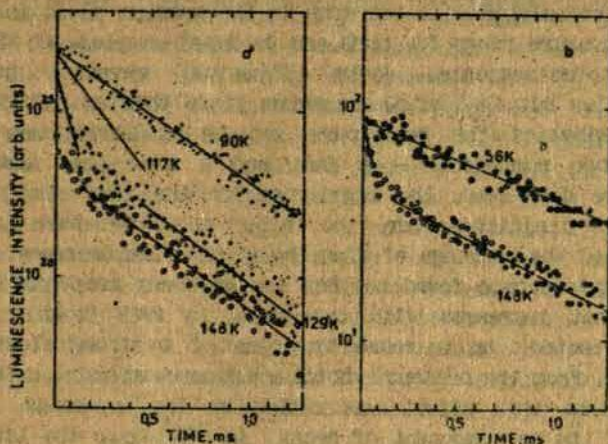


Fig. 2. Photoluminescence decay kinetics at different temperatures.

a - quartz activated with Ge 0.1 Wt%, 7.7 eV excitation energy; b - pure crystalline quartz 10.3 eV excitation energy.

luminescence band except those of intensity. Thus, at a constant temperature in our experiment in neither of the two STE luminescence sub-bands any saturation effects are observed that Itoh et al. (1988) refer to. Silin, Trukhin (1985), Trukhin (1987) have reported two STE luminescence sub-bands having both different temperature quenching and different polarization and so have Tanimura and Halliburton (1986). Fig.2 presents the decay kinetics of STE luminescence measured at the same temperatures corresponding to the range of the low-temperature STE quenching.

Analogous data for the STE near Ge are given in the same Fig.2. It can be seen there that the two components, one of them having a time constant of about 1 ms, and the other being the fast decay one, increase the temperature values as the time constant decreases. The appearance of the fast

component correlates with the drop in the quantum yield in the same temperature range for pure and Ge-doped samples. At LHET, the photoluminescence decay kinetics reveals other peculiarities but that of the quantum yield does not (Fig.3). The STE kinetics for both pure and Ge-containing samples exhibits two components - a fast and a slow one, and as temperature decreases, the light sum for the fast component grows but diminishes for the slow one. We have also investigated the ns range of time the in photoluminescence. For the STE luminescence found neither the ns decay component nor the one that increases with the time. In 1979 Trukhin and Plaudis detected an increase by means of a strong electron beam pulse. From the present photoluminescence measurements it is clear that this effect was caused by the apparatus. The absence of the ns component of decay in STE shows the latter to occur within a time period shorter than ns.

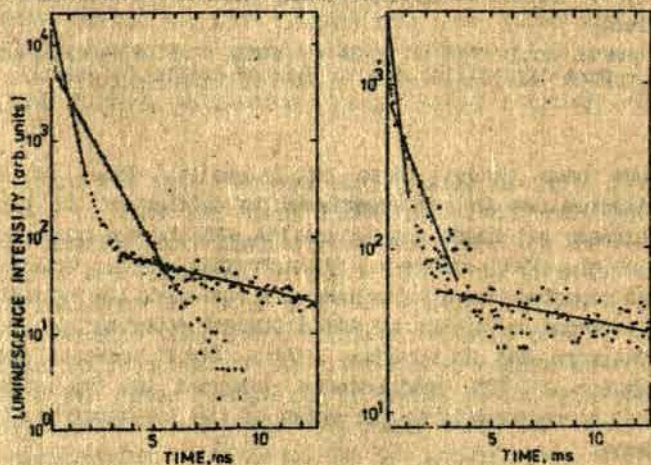


Fig. 3. Photoluminescence decay kinetics at different temperatures.

a - quartz activated with Ge 0.1 wt.%, 7.7 eV excitation energy; b - pure crystalline quartz 10.3 eV excitation energy. One component decay - $T = 80$ K; double components decay - $T = 4,5$ K.

Figures 4 and 5 present full temperature dependences of the quantum yield and the decay time constants for STE in pure and Ge-doped samples. The two components observed in STE luminescence at $LiHeF$ are in disagreement with Griscom's data (1979) according to which only one component with a time constant of about 0.84 ms was detected. The updated results allow to account for this difference by the fact that in Griscom's experiment the sample was heated with a strong electron beam pulse. The activation energy values obtained from the temperature dependence of the fast component were 10 meV and 6 meV for the pure and the Ge-doped samples, respectively. Hence is derived the information on the spin-lattice relaxation that leads to an exchange among the sublevels of the triplet states split in zero magnetic fields. The significance of the

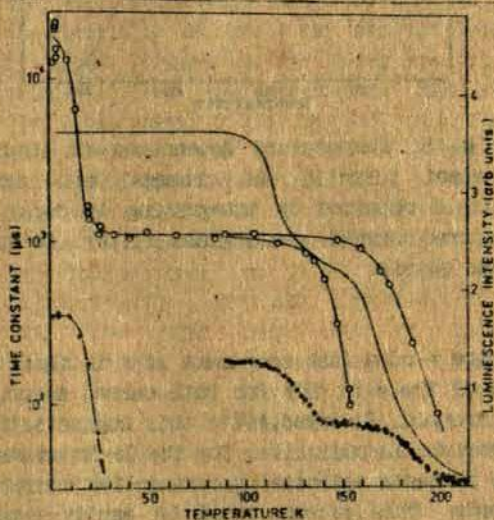


Fig. 4. Temperature dependence of luminescence decay time constant (circles and crosses) and photoluminescence quantum yield obtained by integrating of decay curves (solid line) measured through blue green glass filter. Black points x-ray excited luminescence at 1.5 eV. Pure crystalline quartz.

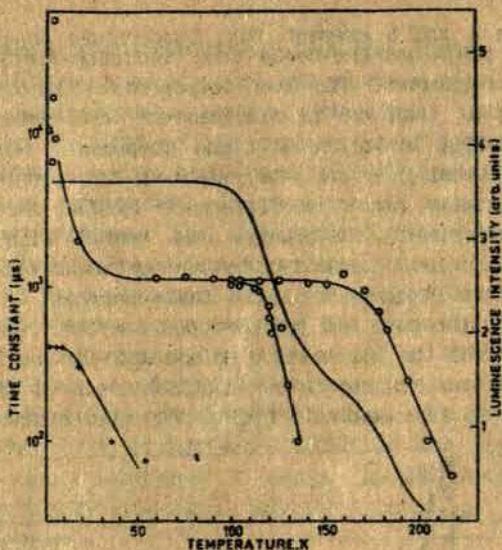


Fig. 5. Temperature dependence of luminescence decay time constant (circles and crosses) and photoluminescence quantum yield obtained by integrating of decay curves (solid line) measured through green glass filter. Ge-doped 0.1 wt.% crystalline quartz.

value of the τ of a fast component lies in that they constitute one-third of the τ at LNT for both cases. According to theory (see, for example, El-Sayed, 1971) this suggests that one of the three sublevels is radiative. For the Ge-doped samples the slow component presents essential uncertainties concerning different measurements. This effect could be easily explained by the additive influence of the recombination processes of electrons and holes (Hayes, Jenkin, 1986 and Trukhin, 1986).

In the two-stage temperature range of quenching there are correspondences between the temperature dependence of the quantum yield and the decay time constant. The co-existence of

two time constants (one stable, the other changing) in the range of the first quenching shows the two processes to be mutually independent. We have studied the temperature dependence of X-ray excited STE in a variety of samples: pure, irradiated (defect-containing), and impurity-containing synthetic and natural quartz, and have found the ratio of the STE quantity quenched at low temperatures to that quenched at 200 K to be about 1:2. Figure 4 illustrates the dependence on temperature of the IR part of the STE luminescence. There occurs also two-stage quenching which is related to intensity changes to the advantage of the low-temperature band and this is consistent with the shift of the low-temperature STE band towards the low energy side. Even neutron-irradiation (up to 10^{18} n/cm²) does not alter this relation despite a 2-3-fold decrease in the intensity of the X-ray excited luminescence, accompanied by slight changes in the X-ray spectra at 1 MeV. Thus, the share of the low-temperature STE constitutes one-third of the total energy yield. The STE luminescence could be completely suppressed under the case of X-ray excitation only by an Ge-impurity in a concentration of about 10^{18} cm⁻³. In our nominally pure samples the total impurity concentration was below 10^{17} cm⁻³. This reveals the fundamental nature of both types of luminescence in pure sample. The varied luminescence polarization indicates differences in the orientation of these STEs (also see of Tanimura and Halliburton, 1961). These luminescence bands overlap strongly but the low-temperature STE have a band shifted to the low-energy side. Itoh et al. assume that the low-energy band is due to impurities or defects. The above-given estimator require a concentration of these defects of the order of 10^{18} cm⁻³, which is not natural for our samples. The occurrence of two-stage quenching in the case of near-Ge STE reaffirms this basic property of STE in SiO₂. The near-Ge STE has a big quantum yield of photoluminescence (0.4) (Trukhin et al., 1962; Trukhin, 1967), which enables all the properties to be easily measured. Fiaulits and Springis had our data on the Ge-luminescence polarization published in 1964. These data

report two types of polarization for Ge, which are similar to those in the case of pure quartz. On the other hand, in pure samples of cristobalite, up to 14eV, no two-stage temperature quenching was detected. This suggests that the two-stage temperature quenching of STE is essentially a structural property of α -quartz. We admit that the saturation effect does occur in the experiment of Itoh et al., but it may have been caused by heating the sample under a strong electron beam pulse which quenches part of the low-temperature STE and this will be seen as a saturation effect. Special investigation is required, to clarify this point.

So two types of STE have been detected in α -quartz that are differently-oriented with respect to the crystalline lattice and also differ in their thermal stability. The low-temperature STE have the activation energy of thermal quenching of about 0.2 eV and for the high-temperature STE the corresponding value is about 0.3 eV. Both the STEs have wide (from 1.0 to 4.5 eV) and practically inseparable luminescence bands. In a cristobalite - another modification of silicon dioxide - only one type of STE is observed. At 14eV, both types of STE of α -quartz, exhibit triplet state split in zero magnetic fields. In Ge-containing α -quartz there are two types of STE near Ge. In both pure and Ge-doped crystals the properties of the STE triplet states are similar.

4. Experimental results for a glassy silica

In studying luminescence in silica glasses the attempt was made at arriving at a kinetics that were related to excitation not in the region of glass transparency but in the fundamental absorption region. In selecting the samples, the maximum of intensity of luminescence excitable in the fundamental absorption region ($h\nu > 8.5$ eV) was used as a criterion. Only a film of silicon dioxide on silicon, the best representative of types III and IV silica, does satisfy this criterion. Figure 6

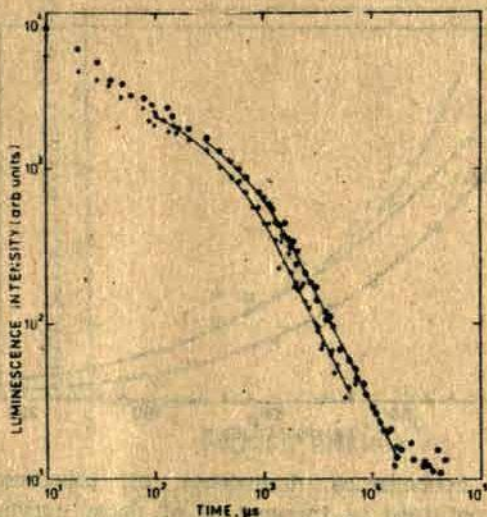


Fig. 6. Photoluminescence decay kinetics of 8200 Å thin film of SiO_2 on p-type Si. Excitation energy 10.3 eV, black points - 4.5 K, crosses - 60 K. The silica glasses of III and IV types have similar decay curves. Decay kinetics were measured on three ranges of multichannel analyzer and were sewed in the areas of superposition.

presents the decay kinetics of luminescence excitable only in the fundamental absorption region of silicon dioxide. The kinetics are essentially non-exponential ($t^{-0.7}$), regardless of the temperature. The intensity of photoluminescence depends on the temperature. The decay kinetics and its temperature dependence are very similar to those measured by Tanaka et al. (1985) with an electron beam. The quantum yield of the luminescence is low. The dependence on temperature of the photoluminescence intensity and the excitation spectra were measured by integrating the decay kinetics curves at every

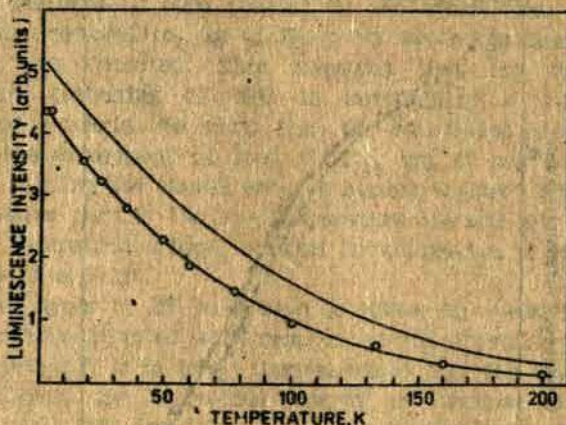


Fig. 7. Temperature dependence of photoluminescence quantum yield obtained by integrating of decay curves of SiO_2 thin film on Si (solid line with circles) measured through blue green glass filter, excitation energy 10.3 eV. Solid line - temperature dependence of x-ray excited luminescence intensity of silica glass type IV (Suprasil W1).

temperature or excitation photon energy. The temperature dependence is shown in Fig.7, the excitation spectra are presented in Fig.8. In Fig.7 the temperature dependence of X-ray luminescence is also presented. The similarity of both dependences is well seen. Thus, the difficulties with the photoexcitation notwithstanding, we have been also able to obtain the luminescence spectra for glass by measuring the X-ray luminescence, which is demonstrated in Fig.9. Surely, the small shoulder of about 1.9 eV corresponds to a non-bridging oxygen (NBO) band since due to previous X-irradiation, red photoluminescence (excitation at 7.7 eV) with a time constant of 14 μs is induced in Suprasil W1 samples. Given kinetics excitable in the fundamental

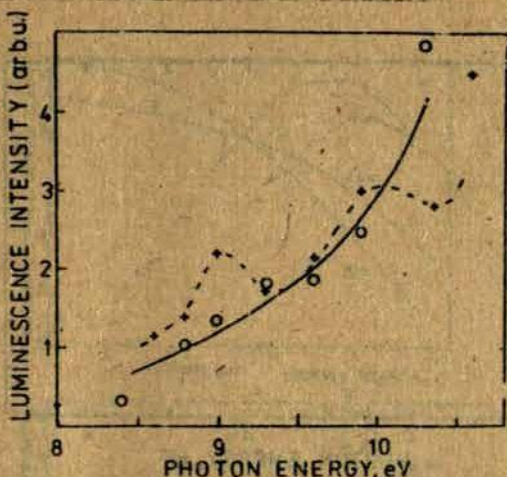
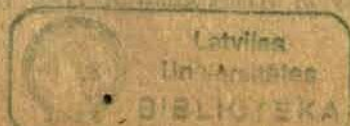


fig. 8. Excitation spectra of the host material luminescence in glassy silica. The intensity determined by integrating of decay curves. Crosses - SiO_2 thin film on Si. Circles - Suprasil W1. Measurements through blue green filter. $T = 4.5 \text{ K}$.

absorption range, does not essentially affected by this red luminescence.

Thus, in a silica glass we have a intrinsic luminescence, which can be excited by low-energy photons of the range of the fundamental absorption only, its band ranging from 1.0 to 4.5 eV with a maximum at 2.5 eV. The decay kinetics are temperature-independent and can be approximated by the power law $t^{-0.7}$ at the end of the decay, which is in good agreement with previous cathodoluminescence measurements (Tanaka et al., 1985). The similarities of the properties observed using different excitation sources (photo-, X-ray-, cathodoexcitation) go to prove the STE photoluminescence existence in silica.



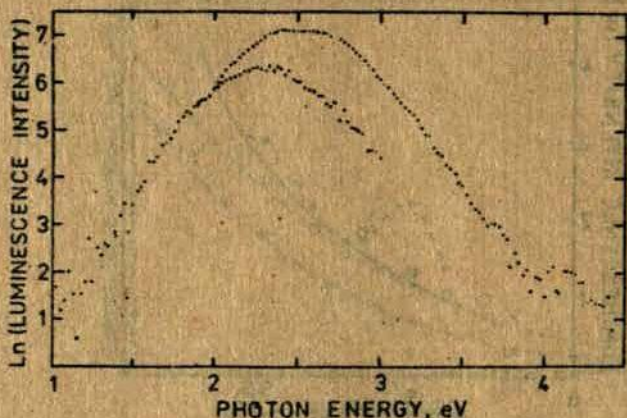


Fig. 9. X-ray luminescence spectrum of pure silica glass (Suprasil W1) measured by two PM (FEU-100) and two grating (600 line/mm and 1200 line/mm) for low energy and high energy parts of spectra correspondingly (dots).

Photoluminescence of the STE in a glass is sensitive to the presence of impurities. Fig.10 illustrates the case of fused silica of type IV containing small quantity of impurities. Initially, the sample contained a trace of alkali ions (possibly, Li⁺) and silver was introduced electrolytically. It is seen that, although a luminescence band, more effectively excitable in the fundamental absorption region, appears at 2.4 eV, this is not host luminescence since its kinetics changes with temperature, excitable below 8.5 eV and was found to be silver-induced (according to Trukhin and Shendrik (1980), it is possibly Ag⁺). The corresponding centers interact more effectively with the host material atoms excitations than Si-O-Ag⁺ centers (band at 3.4 eV, Trukhin, 1976). In a given sample the photoluminescence under study is completely suppressed. Unlike in X-ray excited luminescence, the intensity in silica glass of types III and IV have among

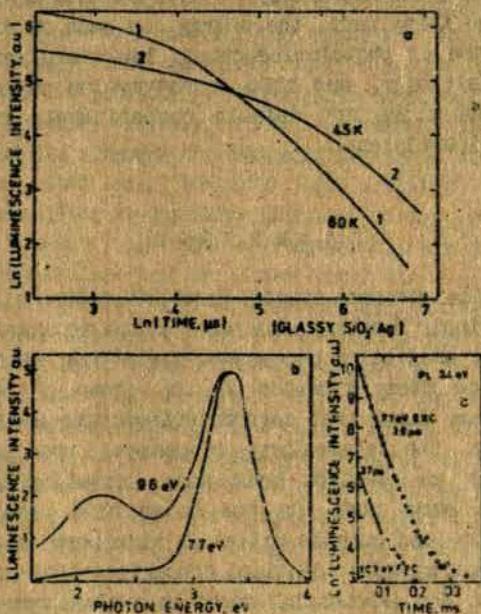


Fig. 10. Photoluminescence decay kinetics measured through a green filter (a), photoluminescence spectra (b) and decay kinetics measured through an ultraviolet filter (for 3.4 eV band) of silver containing silica of IV type.

them virtually equal levels despite the silver contained in the swept samples or alkali ions in the unswept ones. Alkali ions have ultraviolet luminescence bands (at about 4 eV, according to Trukhin, (1966, 1968, a)), but these do not affect essentially the X-ray luminescence in samples under study. This discrepancy between photo- and X-ray excited luminescence can be explained by the mode (Trukhin, 1962) of the electronic structure of SiO_2 , which ascribes the SPR in SiO_2 to the highest excited states (a hole in a deeper valence band, an electron in the

conduction band, corresponding to anti-bonding orbitals). In the case of the X-ray part, the energy can pass on directly to STE. In the case of photoluminescence, low-energy excitations are created initially, and then a conversion process takes place. The impurities and defects competitively reduce the number of quasiparticles.

D i s c u s s i o n

Our photoluminescence studies have shown pure silica glass to reveal intrinsic luminescence with a non-exponential decay in the simplest excitation processes. The strong similarity of the luminescence decay kinetics in the cases of photo- and cathodoexcitation shows that cathodoluminescence provides also information on the elementary processes, upon a strong excitation with an electron beam also creating long-lived defects at the same time. On the other hand, the kinetics similar in photo- and cathodoexcitation also permits to assume transient absorption with identical properties also to occur in photoexcitation. Non-exponential decay in a glass may be due to two principal processes. One of these is the unequal positions of the self-trapping sites. STE may be created from an exciton and from an electron in the conduction band and a hole in the valence band (for the model of these processes see Trukhin, (1982,a). Another possible mechanism may be tunneling recombination of the trapped electrons and holes. We have observed STE luminescence in a pure recombination process - thermostimulated release of electrons and holes from traps - neither in crystal nor in glass. Therefore such a mechanism is not being discussed here. The tunneling mechanism requires existence of self-trapped electrons and holes, which were not yet detected in a crystalline quartz (Hayes and Jenkin, '86, Trukhin, 1985). We were trying to detect some influence of self-trapped holes on STE luminescence in silica according to a paper by Griscom (1989) on self-trapped holes discovered in silica glass by EPR. Host luminescence is

governed by the power law $t^{-0.7}$ and it does not undergo any changes either with increase of the photoexcitation duration or of its intensity (we have changed the capacitor of the spark from 1.0 to 3.3 nF which increases not only the excitation duration but also its intensity). Moreover, under excitation by electron beam [Tanaka et al., 1965] the same kinetics of luminescence and its temperature independence were arrived at. This indicates that the kinetics are related to some inner-center transition probability and not to any recombination process, where as the non-exponentiality is due to structural non-equivalence of the sites where the self-trapping takes place and it also causes the non-uniform broadening. If there is some STH, absence of any recombination processes for the STE excitation and hence lack of correlation between STH and STE confirm the idea [Trukhin, 1962] that the STE belong to higher excited states in SiO_2 . Low energy holes, which admit of self-trapping, belong to non-bonding p orbitals of oxygen but the STE's holes belong to a deeper valence band. At present a recombination process cannot be completely ruled out but no evidence has been found for it either. The sensitivity of STE to disorder suffices for a contemporaneous interpretation of non-exponentiality.

Actually, the STE properties in SiO_2 are sensitive to the structure of the first coordination spheres, which is suggested by the data on crystalline α -quartz and cristobalite. In quartz the luminescence band is at 2.6 eV and the time constant is about 1 ms. In cristobalite the luminescence band is at 2.3 eV and the time constant is 0.8 ms (according to Trukhin and Piaulis, 1979). Obviously, in a glass structure there is a wide spectrum of different orientations of SiO_2 , which, in addition to homogeneous expanding of parameters, gives a non-uniform distribution of spectral-kinetics parameters. Transformation of the absorbed energy, by excitonic states or by electron-holes of conduction-valence bands of glass to STE luminescence has low efficiency. Many channels are responsible for the energy loss, one of them being the temperature quenching. The latter has in glasses a spectrum of activation energy with its maximum of

states density near zero [Kastner et al., 1976] and STE in silica glass corresponds to this case.

Another channel of energy loss is also connected with a structure: the sensitivity of STE luminescence to structural disorder is observed in the case of crystals. It manifests itself in a discrepancy between the high energy yield of X-ray luminescence and a low photoluminescence yield possibly because of the disordered surface layer. In a glass the energy yield of X-ray luminescence is small (about 0.2%). This argues for a certain disordering influence upon the glass volume. Before making an experiment, we can speculatively expect disordering to stimulate self-trapping and, in the absence of temperature quenching, a high energy yield is to be expected (see, for example, the data on sodium silicate glasses [Trukhin, 1989], which does not occur in the case of silica in reality. The STE would have some peculiarity to account for this effect. Trukhin (1987) suggested extending his primarily proposed model [Trukhin and Plaudis, 1978, 1979] to bond creation between non-bridging oxygen (NBO) of STE and some bonding oxygen. Such an idea is supported by the absence of NBO luminescence of the STE in both crystals and silicon dioxide glass. The appearance of the red luminescence of NBO with $\tau = 14 \mu\text{s}$ is due to the Jahn-Teller effect (see, for example, Silin, Trukhin, 1985). It is known to disappear in the case of a static bond between the NBO and the environment. It is the energy of this bonding that determines the thermal stability of STE. In a silica glass with a free plume [Zakis, 1984] the possibilities for bonding of that kind are smaller and a broken silicon-oxygen bond - an initial step towards self-trapping - is recreated without radiation. In other words, the adiabatic potential of most sites for STE in glass has no barrier to the ground state.

Another argument for an additional oxygen-oxygen bonding in STE is the STE lifetime constant, which is almost insensitive to silicon or germanium incorporated in STE. Even in GeO_2 crystal Godmanis and Hohenau (1989) obtained 0.6 ms for possible STE luminescence at 80 K. For example, a triplet-singlet luminescence of twofold-coordinated silicon and twofold

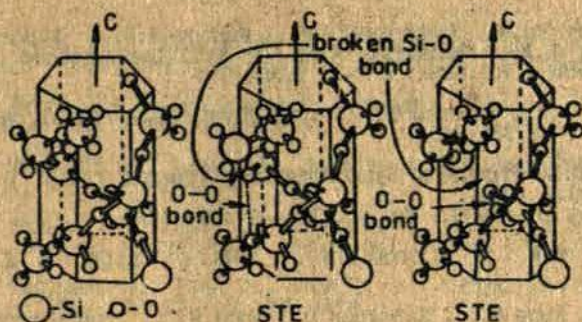


Fig. 11. Structural model of self-trapped exciton in α -quartz.

coordinated germanium have time constants of 10 ns and of 0.12 ns, respectively [Skujia, Streletsky, Pakovich 1984; Skujia, Trukhin, Plaudis, 1984]. This suggests a mixture of a triplet state with a singlet one by spin-orbital interaction, whose efficiency increases in an array from silicon to germanium. In the case of STE in SiO_2 , spin-orbital interaction of the electrons with silicon and germanium nuclei is small, therefore the time constants do not change for Si and Ge, and for the spin-orbital coupling, which allows partially transition, with only oxygen remaining. Models proposed by other authors also include oxygen vacancy and peroxy linkage and assume similar properties of STE in differing SiO_2 structures, but we discern certain differences in different SiO_2 modifications and depict them in a speculative picture in Fig.11. The additional bonding of non-bridging oxygen of STE with bridging oxygen of the nearest screw-chain. The two different orientated screw-chains respectively to the z-axis provide two differently orientated NBO-BO bondings. In Fig.11 the two mutually perpendicular structures of STE are proposed correspondingly for observing the two types of STE luminescence polarization.

I would like to thank L.Skujia for affording me the use of the computer program in making the experiments.

REFERENCES

- Alexandrov Yu.M., Vishnakov V.M., Makhov V.M., Sidorin K.K., Trukhin A.N., Yakimenko M.N. // Nucl.Instr.Method in Phys. Res.- 1989 - Vol.A282, N 2-3. P.580-582.
- Godmanis I.T., Hohenau W. // 1989 Phys.status solidi, a.- 1989.- Vol.111.- P.335-343.
- Griscom D.L. Proc.32nd Symp.Frequency Control (Atlantic City).- 1979.
- Phys.Rev.B.- 1989.- Vol.40, N 6.-P.4224-4227.
- El-Sayed M.A. // J.Chem.Phys.- 1971.- Vol.54, N 2.- P.680-691.
- Hayes W., Kane M.J., Salminen O., Wood R.L., and Doherty S.P. // J.Phys.C: Solid State Phys.- 1984.- Vol.17.- P.2943-2951.
- Hayes W., Jenkin T.J.L. // J.Phys.C: Solid State Phys. 1986.- Vol.19.- P.6211.
- J.Phys.C: Solid State Phys.- 1988.- Vol.21.- P.2391-2398.
- Itoh C., Tanimura K. and Itoh N. // J.Phys. C: Solid State Phys.- 1988.- Vol.21.- P.4693-4702.
- Phys.Rev.B.- 1989.- Vol.39, N 15.- P.11183-11185.
- Kastner M., Gee C.M. // Phys Rev Lett.- 1976.- Vol.37, N 22.- P.1504-1507.
- Mc Knight S.V.// Proc.Phys.MOS Insulator (North Carolina).- 180.- P.137-141.
- Plaudis A.E., Trukhin A.N., Baumanis E.A. // Voprosy atomnoi nauki i tekhniki: Phys.radiation damage and radiation material science.- 1982.- N 4(23).- P.35-37.
- Plaudis A.E., Springis K.J. // Latv.SSR. Ser.Fiz.Tekh.- 1986.- N 1.- P.107-113.
- Kowe J.E. // Appl.Phys.Lett.- 1974.- Vol.25.- N 10.- P.576-578.
- Shluger A.L. // J.Phys.C: Solid State Phys.- 1988.- Vol.21.- P.L431-L434.
- Shluger A.L., Stefanovich E. // Phys.Rev.B.- 1990.- Vol.42.- P.9644.
- Silin A.R., Trukhin A.N. // Point Defects and Elementary Excitations in Crystalline and Glassy SiO₂.- Riga, 1988.- 244 p.

Skuja L.N., Streletsky A.N., Pakovich A.B. // Solid State Commun.- 1984.- Vol.50.- P.1069.

Skuja L.N., Trukhin A.N., Plaudis A.E. // Phys.status solidi.- 1984.- Vol.84.- P.K153.

Tanimura K., Tanaka T., Itoh N. // Phys.Rev.Lett.- 1983.- Vol.51, N 5.- P.423-426.

Tanaka T., Eshita T., Tanimura K. and Itoh N. // Crys. Latt. Def.and Amorph.Mat.- 1985. Vol.11.- P. 221-228.

Tanimura K., Itoh C., Itoh N. // J.Phys. C: Solid State Phys.- 1983.- Vol.21.- P.1869-1876.

Tanimura K., Halliburton L.E. // Phys.Rev.B.- 1986.- Vol.34, N 4.- P.2933-2935.

Treadway H.J., Passenheim B.C., Kitterer B.D., // IEEE Trans.Nucl.Sci.- 1975.- Vol.22, N 6.- P.2253-2258.

Trukhin A.N. // Optika i Spektroskopiya.- 1976.- Vol.40, N 4.- P.756-758.

- Phys.status solidi,b.- 1978.- Vol.86.- P.67-75.

- Phys.status solidi,b.- 1980.- Vol.98.- P.541-549.-

- (a) Fiz.Tverd.Tela.- 1982.- Vol.24.- P.993-997. (Soviet Phys.Solid State.- Vol.24.- P.564-567)

- (b) Fiz. i Khimia Stekla.- 1982.- Vol.8, N 5.- P.590-596 (Soviet Phys.and Chem.of Glass).

- Izv.akad.Nauk Latv.SSR. Ser.Fiz.Tekhn.- 1984.- N 3.- P.77-92

- Fiz.Tverd.Tela.- 1986.- Vol.28.- P.1460-1464. (Soviet Phys.Solid State.- Vol.28.- P.822-824).

- Phys.status solidi,b.- 1987.- Vol.142.- P.K93-K98.

- (a) Zh.Prikladnoi Spektroskopii.- 1988.- Vol.43, N 1.- P.138-141 (Soviet J.Appl.Spectr.).

- (b) Glass Creating System Spectroscopy.- 1988 - P.54-67 (Riga, University of Latvia)

- Proc.XV Int.Congress on Glass.- Leningrad, 1989.- N 1a.- P.95-101.

- J.of Non-Cryst.Solids.- 1990 (In press).

Trukhin A.N., Plaudis A.E. // Proc. Soviet Union Conf.Rad.Phys.Chem. of Ionic Cryst.- Salaspils, 1973.- P.337-338.

Trukhin A.N., Plaudis A.E. // Fiz.Tverd.Tela.- 1979.- Vol.21.- P.1109-1113. (Soviet Phys.Solid State.- Vol.21.- P.644-649.

Trukhin A.N., Shendrik I.V. // Phys.status solidi,b.- 1980.- Vol.98.- P.K13-K14.

Trukhin A.N., Plaudis A.E., Baumanis E.A. // Proc.Int. Conf.Defects in Insulating Crystals.- Riga, 1981.- P.321.

Zakis J.R. // Defects in Materials on Glassy State.- Riga, 1984.

Zakis J.R., Trukhin A.N., Khimov V.P. // Fiz.Tverd.Tela.- 1973.- Vol.15.- P.216-219. (Soviet Phys.Solid State.- Vol.15, N 1.- P.149-151)

Received May 9, 1991.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЧИСТОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ВОЗБУЖДАЕМОГО В ПОЛОСЕ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ 7,6 ЭВ

А.Н.Трухин, Л.Н.Скуя, А.Г.Боганов*, В.С.Гуденко*

* Институт химии силикатов АН СССР
* 199164, Ленинград, ул.Макарова,2

Полоса оптического поглощения при 7,6 эВ, появляющаяся в чистом стеклообразном диоксиде кремния, имеющем дефицит по кислороду, не коррелирует с сигналом ЭПР. Длительное облучение при 77 К в области полосы при 7,6 эВ приводит к значительному увеличению интенсивности полосы поглощения при 5,0 эВ, которая принадлежит двухкоординированному атому кремния. Прогрев восстанавливает начальный уровень полосы при 5,0 эВ. Эти данные свидетельствуют о том, что полоса при 7,6 эВ обусловлена комплексным дефектом, включающим двухкоординированный атом кремния.

В в е д е н и е

Люминесцентный метод в настоящее время дает возможность обнаружить собственные дефекты — нестиковый атом кислорода [1] и двухкоординированный атом кремния [2], а также примесные дефекты — двухкоординированный атом германия [3] и центры свечения одновалентных ионов меди, серебра, лития, калия [1,4]. Кроме того, многоаспектные оптические и ЭПР-исследования радиационных центров в кварцевом стекле [5] позволяют утверждать, что полоса оптического поглощения при 7,6 эВ связана с пероксидным радикалом, имеющим характерный сигнал ЭПР. Нами замечено [6], что в исходном необлученном образце высокочистого кварцевого стекла КС-4В содержится полоса при 7,6 эВ, однако сигнала ЭПР пероксидных радикалов при этом не наблюдается, и можно сказать, что в необлученном стекле никаких сигналов ЭПР не замечено. Мы поставили также себе задачу проанализировать люминесцентные свойства стекла разных типов и

попытаться найти связь между известными дефектами и полосой поглощения при 7,6 эВ в исходных, не облученных ионизирующим излучением образцах.

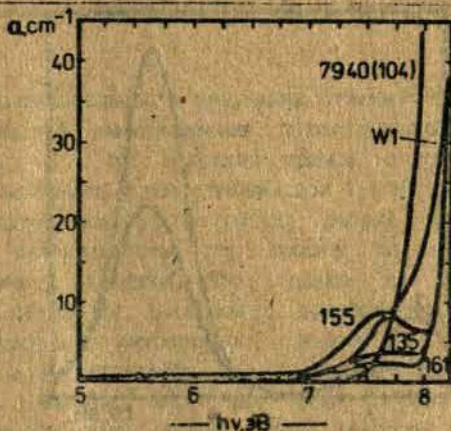
Методика исследований

Для анализа люминесцентных свойств стеклообразного диоксида кремния проводились измерения спектров фотолюминесценции и возбуждения люминесценции, кинетики затухания фотолюминесценции, их зависимости от температуры, а также спектров оптического поглощения. Часть образцов подвергалась воздействию рентгеновского облучения с целью измерения спектров рентгенолюминесценции. Кварцевое стекло всех четырех типов использовалось в качестве образцов исследования. Это были стекла КИ - I тип, КВ - II тип, КУ-1, Corning 7940 - III тип, КУВИ, Suprasil W1 и КС-4В. В последнем случае использовались образцы многих плавок; об их особенностях речь пойдет далее.

Аппаратура исследований состояла из монохроматора анализа люминесценции (МДР-12), 0,5-метрового вакуумного монохроматора типа Сейя-Намиюка с тороидальной дифракционной решеткой для анализа возбуждения. Для измерения импульсов использовали искру в смеси гелия и водорода, а для стационарных измерений - дейтериевую лампу ЛДД-400. Образцы мы помещали в гелиевый криостат. Использовались окна из фтористого лития для возбуждения и окна из кварцевого стекла КУ-1 для регистрации люминесценции. Люминесценция регистрировалась ФЭУ-79 или ФЭУ-130 с последующим селективированием одноэлектронных импульсов и считыванием их либо частотомером ЧЗ-63, либо тауметром, изготовленным в ИИТ. Измерения проводились по программе микрокомпьютером Sinclair Spectrum ZX, результаты накапливались в памяти персонального компьютера Искра-1030. Программы компьютеров позволили обработку результатов.

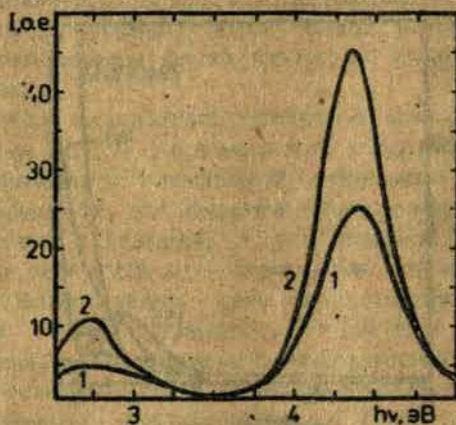
Результаты исследований

На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения для образцов III и IV типов. Видно, что всем стеклам присуще поглощение в области, примыкающей к краю фундаментального поглощения, но стекла КС-4В имеют наиболее коротковолновое пропускание и сравнительно четко выраженную полосу поглощения при 7,6 эВ. Оказалось, что в чистых необлученных стеклах при возбуждении фотонами с энергией 7,6 эВ наблюдаются полосы люминесценции при 2,8 и 4,4 эВ (рис. 2). Это могут быть полосы свечения двухкоординированного атома кремния. В таком случае возникает вопрос, почему полоса возбуждения около 5 эВ крайне слаба. Кроме этого, полоса при 4,4 эВ в стеклах КС-4В наблюдалась при преднамеренной активации стекла ионами щелочных металлов [4]. Эти два случая легко различимы между собой, если проанализировать кинетику затухания. Для двухкоординированного

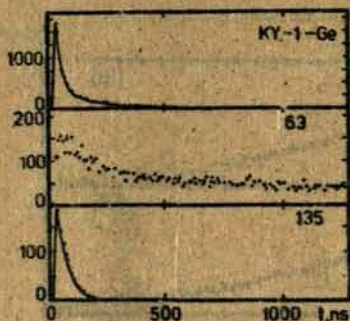


Р и с. 1. Сопоставление спектров оптического поглощения кварцевого стекла КС-4В (синтез N I35 - обычные условия, N I55 - конечная обработка хлором, N I61 - конечная обработка кислородом) и стекло марок Corning 7940 и Suprasil W1. Температура комнатная.

атома кремния полоса свечения при 4,4 эВ имеет быстрое (нс) затухание, а полоса при 2,8 эВ – медленное, экспоненциальное, с постоянной времени 10 мс. Для ионов щелочных металлов ультрафиолетовая полоса имеет медленное (сотни мкс) неэкспоненциальное затухание, аналогичное собственной люминесценции щелочно-силикатных стекол [7]. Измерения показали быструю кинетику затухания полосы свечения при 4,4 эВ преднамеренно неактивированных стекол КС-4В (рис.3) при их возбуждении фотонами при 7,6 эВ. Поэтому уверенно можно сказать, что такое свечение является синглетной люминесценцией двухкоординированного атома кремния. Даже следов медленного затухания в полосе при 4,4 эВ не обнаружено и по сопоставлению с образцом преднамеренно активированным литием (около 10^{-8} мас.%), концентрация центров $Si-O-Li$ в чистых образцах меньше 10^{-6} мас.%. Полоса свечения при 2,8 эВ имеет длительное затухание в области миллисекунд.

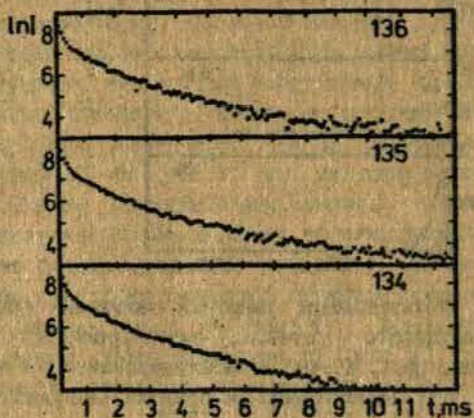


Р и с. 2. Спектры фотолюминесценции кварцевого стекла КС-4В (синтез 155) при возбуждении фотонами с энергией 7,7 эВ при 80 К. 1 – исходный необлученный образец; 2 – образец после облучения в течение часа фотонами с энергией 7,7 эВ.



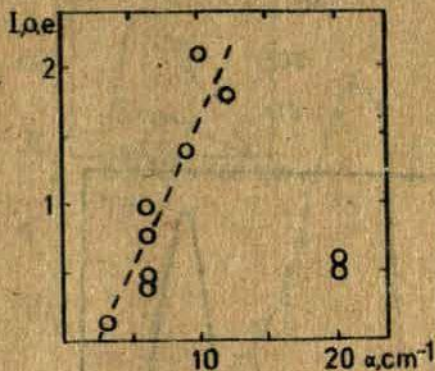
Р и с. 3. Сопоставление кинетики затухания свечения при 4,4 эВ для кварцевого стекла, активированного германием (KY-I-Ge), литием (№3, КС-4В) и неактивированного стекла КС-4В (синез N 135) при возбуждении короткими импульсами искры. Энергия фотонов возбуждения 7,7 эВ; температура 80 К.

однако неэкспоненциальность затухания отличает ее от известной полосы триплетной люминесценции двухкоординированного атома кремния (рис. 4). Мы получили прямое соответствие между интенсивностью полосы люминесценции при 4,4 эВ и интенсивностью полосы поглощения при 7,6 эВ (рис. 5) разных образцов, имеющих разную по интенсивности эту полосу по тем или иным технологическим причинам, но только для образцов, не подвергнутых обработке. В образцах, обработанных при 1200 °С в атмосфере водорода, интенсивность полосы при 7,6 эВ сильно возрастает, а интенсивность полосы при 4,4 эВ даже падает. По-видимому, водород тем или иным образом влияет на излучательные переходы. Такой эффект известен по пониженной синглетной люминесценции центров двухкоординированных атомов германия и кремния в стеклах II типа [8], которые все же могут быть выявлены по облучению коротковолновым излучением близко к краю фундаментального поглощения, что было объяснено [8] отходом протона от дефекта, порождающего изучаемое свечение (только тогда еще не было известно, что это свечение двухкоординированных атомов).



Р и с. 4. Сопоставление кинетики затухания свечения при 2,7 эВ для неактивированного стекла КС-4В (синтез № 134, 135, 136) при возбуждении короткими импульсами искры. Энергия фотонов возбуждения 7,7 эВ; температура 80 К.

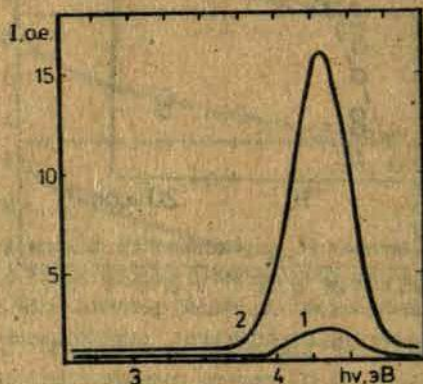
Аналогичный эффект получен при проведении настоящих исследований. Оказалось, что интенсивность фотолуминесценции возрастает со временем облучения в полосе поглощения при 7,6 эВ (рис. 2 и 6). Этот эффект более ярок при низкой температуре, но имеет место и при комнатной температуре и при температуре жидкого гелия. После облучения наблюдается значительный рост интенсивности полосы свечения при 4,4 эВ, возбуждаемой в области 5 эВ (см. рис. 6), что, по-видимому, указывает на создание изолированных центров двухкоординированного атома кремния. Подтверждается это появлением триплетной луминесценции данного центра из-за прямого возбуждения триплет-синглетных переходов (полосы свечения при 2,8 эВ и возбуждения около 4 эВ). Последующий прогрев приводит к термолуминесценции, в



Р и с. 5. Зависимость интенсивности полосы свечения при 4,4 эВ от интенсивности поглощения в полосе при 7,6 эВ в стекле КС-4В. Кружки принадлежат образцам разного синтеза. Кружки около 20 см^{-1} соответствуют образцам, обработанным в водороде при 1500 К.

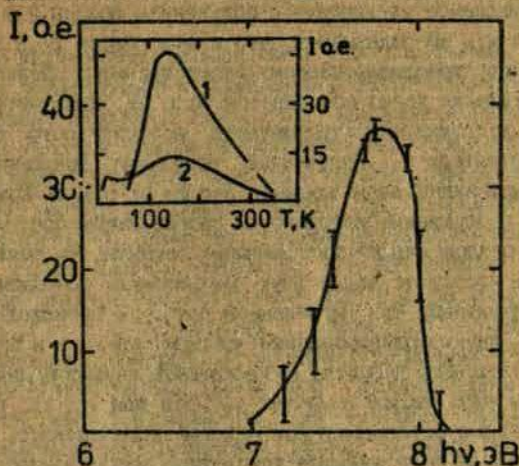
центре которого видна только полоса при 2,8 эВ и не видна полоса при 4,4 эВ. Пик термовысвечивания сильно расщеплен на температуру (рис.7, вставка) и имеет место при температуре от гелиевой до комнатной. Это свидетельствует о многообразии процессов под действием облучения-нагрева. Спектр создания пика термовысвечивания начинается с полосой поглощения при 7,6 эВ и примыкает к области фундаментального поглощения, так что он полностью обусловлен поглощением в области полосы при 7,6 эВ и не связан с фундаментальным поглощением, т.е. процесс схож с фотостимулированным развалом молекул и стабилизацией продуктов в окружающем пространстве. Обратное восстановление развалившейся молекулы возможно при термически стимулированном сближении отдельных частей.

Кинетика роста интенсивности полос свечения при 2,8 и 4,4 эВ в случае стационарного возбуждения различается для разных образцов. Так в образце, обработанном в водороде, интенсивность свечения возрастает до некоторого предела, в



Р и с. 6. Спектры фотолюминесценции кварцевого стекла КС-4В при возбуждении фотонами с энергией 5,2 эВ при 80 К. 1 - исходный необлученный образец; 2 - образец после облучения в течение часа фотонами с энергией 7,7 эВ.

затем падает. Это указывает на сдвиг баланса между процессами создания и разрушения центров свечения облучением. Образец, плавка которого производилась сразу после обработки его хлором, имеет эффект нарастания интенсивности; полосы свечения при 4,4 эВ со слабой тенденцией к насыщению, однако процессы разрушения для этого образца проявляются. В начальной стадии кинетики роста интенсивности люминесценции в течение нескольких минут облучения имеет место легкий спад интенсивности. В образце,



Р и с. 7. Спектр создания пика термовысвечивания в кварцевом стекле КС-4В (синтез № 165); режим облучения 1 час при 80 К. Вставка - пик термовысвечивания после облучения при 80 К (кривая 1) и при 5,5 К (кривая 2) фотонами с энергией 7,7 эВ.

плавку которого проводили после промывки исходной шихты кислородом, процесс роста интенсивности люминесценции при 4,4 эВ быстро выходит на насыщение.

Образование новых центров наиболее отчетливо видно по появлению полосы возбуждения при 5,0 эВ. Чрезвычайно слабая, даже во многих образцах не различимая на фоне шума фотозлектронного умножителя, эта полоса возрастает более чем на порядок после облучения (см. рис. 2). На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции, возбужденной фотонами с энергией 5,0 эВ. Как и характерно для двухкоординированного атома кремния, при низкой температуре триплетная люминесценция в этой полосе не возбуждается. Однако известно [6], что при возбуждении в более коротковолновых полосах двухкоординированных атомов германия и кремния триплетная люминесценция возбуждается независимо от температуры, что связано с отсутствием необходимости в активации для конверсии между синглет-триплетными состояниями.

Поэтому наблюдаемое увеличение с облучением полосы 2,8 эВ наряду с полосой 4,4 эВ показывает, что и эта полоса (2,8 эВ) принадлежит двум координированному атому кремния. Неэкспоненциальность затухания легко объясняется большей чувствительностью к окружению долгоживущего триплетного возбужденного состояния центра. Действительно, полученный результат показывает, что двухкоординированный атом кремния входит в состав комплексного дефекта, возбуждение которого на разрыхляющие состояния приводит к его разложению на составляющие дефекты. Мы должны предположить сосуществование двух механизмов фотолиза — мгновенный и длительный. При мгновенном фотолизе происходит разрыв связи между двухкоординированным атомом кремния и оставшейся частью комплексного дефекта. Возбужденный двухкоординированный атом кремния либо быстро излучает (полоса при 4,4 эВ) и восстанавливает связь с оставшимся фрагментом комплексного дефекта, либо переходит на долгоживущее триплетное возбужденное состояние, время жизни в котором более чувствительно к ближайшему положению оставшегося фрагмента. Действительно, при возбуждении короткими импульсами в области 7,6 эВ интенсивность как синглетной полосы, так и триплетной не зависит от облучения, приводящего к усилению стационарной люминесценции. Однако импульсное возбуждение в области около 5 эВ указывает на увеличение концентрации центров, поскольку свечение при таком возбуждении возрастает после облучения образца светом водородной лампы, включая и вакуумное ультрафиолетовое излучение. Длительный механизм фотолиза соответствует суммарному воздействию нескольких подмеханизмов возбужденного комплексного дефекта. Основной из них — это короткоживущий развал комплексного дефекта на двухкоординированный атом кремния и оставшуюся часть с высвечиванием полос 2,8 и 4,4 эВ и быстрым восстановлением комплексного дефекта. Этот подмеханизм в основном работает при возбуждении короткими импульсами света. Другие подмеханизмы связаны с долгоживущим развалом возбужденного комплексного дефекта при стабилизации в сетке стекла двухкоординированного атома кремния и оставшейся части комплексного дефекта. В случае таких механизмов не меняется полное количество двухкоординированных атомов кремния, что проявляется как независимость импульсного возбуждения от воздействия длительного облучения, однако приво-

дит к увеличению стационарного уровня свечения. Отсюда следует, что в возбужденном комплексном дефекте осуществляются безызлучательные переходы. Разделение возбужденного комплексного дефекта уменьшает долю безызлучательных переходов. Поскольку последующий прогрев до комнатной температуры восстанавливает исходный уровень фотолуминесценции, то, по-видимому, имеет место термостимулированное восстановление комплексного дефекта.

Таким образом показано, что возникающие при облучении в полосе оптического поглощения при 7,6 эВ полосы луминесценции при 2,7 и 4,4 эВ связаны с триплетной и синглетной полосами двухкоординированного атома кремния. Сильное отклонение кинетики затухания полосы триплетной луминесценции при 2,7 эВ свидетельствует о возмущении долгоживущего возбужденного состояния окружающими дефектами. Малая величина интенсивности полосы поглощения двухкоординированного атома кремния около 5 эВ и сильное увеличение интенсивности в процессе фотостимуляции в полосу при 7,6 эВ свидетельствует о вхождении двухкоординированного атома кремния в некий комплексный дефект, фотостимулированное разложение которого приводит к выявлению двухкоординированного атома кремния. Процесс такого выявления является составным. Либо имеет место быстрое восстановление фотодиссоциированного дефекта, о чем свидетельствует и высокий уровень стационарной луминесценции и проявление обеих полос двухкоординированного атома кремния при возбуждении короткими (несколько наносекунд) импульсами. Либо фотодиссоциация сопровождается стабилизацией продуктов разложения в сетке стекла с увеличением концентрации сравнительно изолированных двухкоординированных атомов кремния, причем обратное восстановление комплексного дефекта происходит в термостимулированном процессе. В этом случае термостимуляция не имеет одной определенной энергии, так как процесс восстановления проявляется в виде монотонной и широкой полосы пика термовысвечивания. По-видимому, процесс восстановления сопровождается диффузией подвижного продукта разложения. Чувствительность изучаемых эффектов к технологии изготовления образцов указывает на то, что технологические примеси, такие как, например, водород или хлор, могут входить в состав комплексного дефекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Силинь Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . - Рига, 1985. - 244 с.
2. Skuja L.N., Streletsky A.N., Pakovich A.B. // A New Intrinsic Defect in Amorphous SiO_2 : Twofold Coordinated Silicon // Solid State Commun. - 1984. - Vol. 50, N 12. - P. 1069-1072.
3. Skuja L.N., Trukhin A.N., Plaudis A.E. Luminescence in Germanium-doped Glassy SiO_2 // Phys. status solidi, a. - 1984. - Vol. 84, N 2. - P. K153-K. 57.
4. Трухин А.Н., Руденко В.С. // Спектрально-кинетические исследования центров люминесценции немостииковый атом кислорода - одновалентный ион металла в кварцевом стекле // Физика и химия стекла. - 1987. - Т. 13, N 2. - С. 213-241.
5. Friebele E.J., Criscom D.L., and Stapelbroek M. Fundamental Defect Center in Glass: the Peroxy Radical in Irradiated, High-purity, Fused Silica // Phys. Rev. Lett. - 1979. - Vol. 42, N 20. - P. 1346-1348.
6. Трухин А.Н., Боганов А.Г., Праулиныш А.М. К вопросу о природе центров люминесценции (396 и 280 нм) в кварцевом стекле // Физика и химия стекла. - 1979. - Т. 5, N 3. - С. 346-353.
7. Трухин А.Н., Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Сопоставление люминесценции кварцевого стекла, активированного натрием, и натриевосиликатного стекла // Физика и химия стекла. - 1988. - Т. 14, N 4. - С. 547-551.
8. Закис Ю.Р., Трухин А.Н. Фотоллюминесценция кварца при возбуждении вакуумным ультрафиолетовым излучением // Физика и химия стеклообразующих систем. - Рига, 1973. - Вып. I. - С. 50-54.

Статья поступила 6 мая 1991 года.

**ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЦЕНТРЫ В КВАРЦЕВЫХ ОБОЛОЧКАХ
ИМПУЛЬСНЫХ ИСТОЧНИКОВ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО СВЕТА**

А. В. Шендрик

Методом ЭПР исследованы стабильные при комнатной температуре парамагнитные центры, образующиеся в кварцевых оболочках источников высокоинтенсивного света. Показано, что в кварцевых стеклах I типа, из которых изготовлены оболочки ламп, создаются парамагнитные центры, наблюдавшиеся ранее только в кварцевых стеклах разных типов и различной степени чистоты. Одновременное воздействие на оболочку лампы мощного излучения газового разряда, температуры и происходящая при этом из охлаждающей жидкости диффузия водорода приводит к накоплению в больших концентрациях парамагнитных центров типа пероксирадикалов, что вызывает локальные изменения плотности стекла и в конечном итоге - разрушение оболочки лампы.

В процессе работы импульсных источников высокоинтенсивного света (ИВИС) их кварцевые оболочки испытывают воздействие ультрафиолетового излучения газового разряда широкого спектрального диапазона и большие градиенты температуры на внешней и внутренней поверхностях разрядной трубки. Для большинства ИВИС характерны высокие уровни рассеиваемой электрической энергии так, что при небольших размерах колб в них создаются большие световые и тепловые нагрузки; температура стенок лампы может достигать 800-1100 °С. При таких жестких условиях оболочки ламп должны по возможности сохранять прозрачность в видимой области спектра и механическую прочность. Кроме этого очень важно, чтобы стекло имело минимальную газоотдачу в процессе работы, так как это может существенно изменить условия зажигания лампы и привести к ее отказу.

Ранее [1] было показано, что в процессе работы в кварцевой оболочке импульсной лампы накапливаются стабильные при комнатной температуре парамагнитные центры. Частично эти центры ответственны за ухудшение прозрачности оболочки лампы в видимой области спектра.

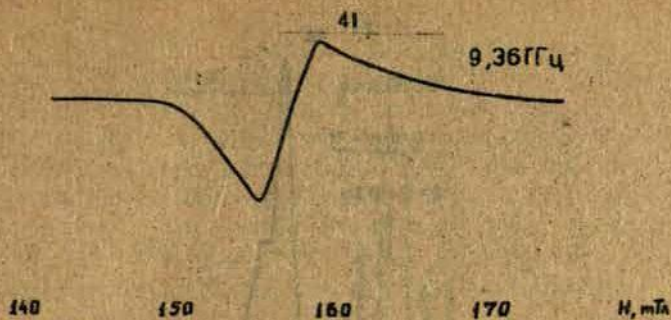
Нами методом ЭПР исследованы парамагнитные центры, накапливающиеся в процессе работы в оболочках ксеноновых импульсных ламп. Обычно при определенном времени наработки лампы производилось их разрушение, и это вносило неопределенность: не было возможности на одной и той же лампе наблюдать кинетику накопления парамагнитных центров до естественного разрушения самой лампы. Чтобы избежать этого, мы выбрали лампы, геометрические размеры которых позволяли бы исследовать их без разрушения оболочки, пропуская лампу через резонатор спектрометра ЭПР. С помощью такой методики можно проследить за кинетикой накопления парамагнитных центров в каждой конкретной лампе до ее разрушения. В качестве объектов исследований были выбраны трубчатые импульсные ксеноновые лампы типа ИСП-2500.

Измерение спектров ЭПР проводилось на трехсантиметровом радиоспектрометре типа РЭ 1307. Частоту генератора СВЧ измеряли частотомером ЧЗ-54 с преобразователем частоты ЯЗ4-4Г. Калибровку магнитного поля проводили измерителем магнитной индукции Ш 1-9.

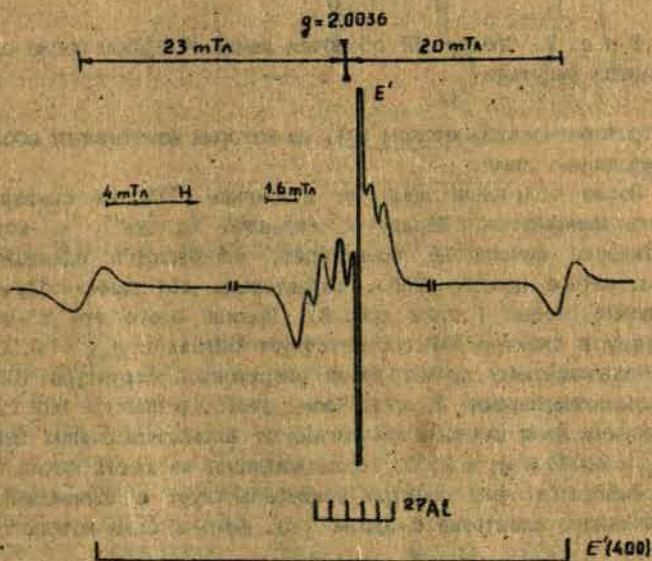
Наработка ламп ИСП-2500 осуществлялась в стандартных условиях, определяемых технической характеристикой лампы. Режим включения и световая нагрузка лампы не превышали паспортных значений. Для охлаждения оболочек ламп использовали проточную воду.

Волговыносливость лампы ИСП-2500, определяемая ее технической характеристикой, составляет $3600 \cdot 10^3$ вспышек, что при частоте импульсов 1 Гц составляет 1000 часов. Для сокращения времени наработки ламп до разрушения их оболочек частота следования импульсов увеличивалась до 50 Гц и даже до 400 Гц. Для выявления специфики воздействия ультрафиолетового излучения проводилось облучение новых, еще не работавших ламп на источнике ^{60}Co дозой $5 \cdot 10^7$ р при комнатной температуре. Всего было исследовано 50 ламп.

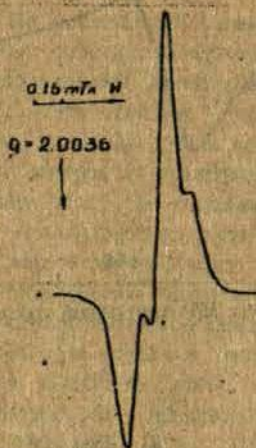
Для спектров ЭПР практически всех необлученных оболочек ламп ИСП-2500 характерно наличие сигнала трехвалентного железа Fe^{3+} с $g = 4,26$ и полушириной $\Delta H = 4$ мГл (рис. 1). Примесь железа является одной из наиболее характерных микропримесей кварцевых стекол, наплавленных из природной двуокиси кремния



Р и с. 1. Спектр ЭПР кварцевой оболочки лампы ИСП-2500.



Р и с. 2. Спектр ЭПР кварцевой оболочки лампы ИСП-2500, облученной при 300 К на источнике ^{27}Ac дозой $5 \cdot 10^7$ р.

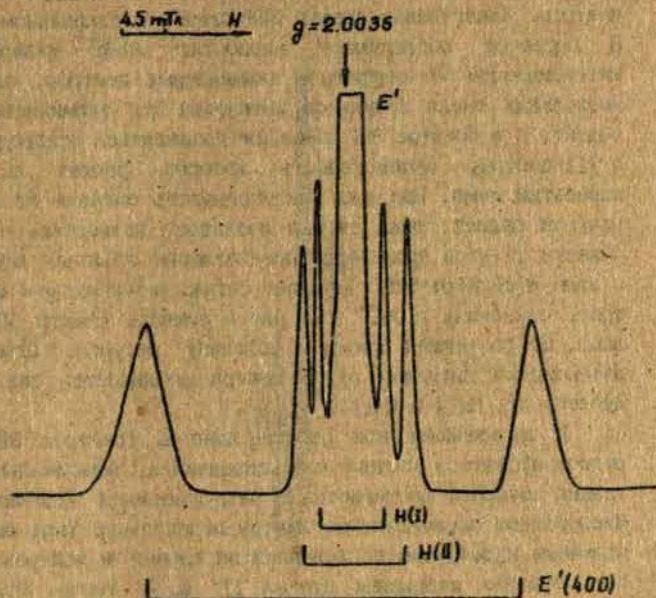


Р и с. 3. Спектр ЭПР оболочки лампы ИСП-2500 после одного светового импульса.

электротермическим методом [2], из которых изготавливают оболочки исследованных ламп.

После облучения ламп на источнике ^{60}Co их спектр ЭПР сильно изменяется. Наряду с сигналом от Fe^{3+} , с которым практически ничего не происходит, наблюдаются радиационные парамагнитные центры (РПЦ), характерные для гамма-облученных кварцевых стекол I типа (рис.2). Прежде всего это E' -центр, которому в спектре ЭПР соответствует сигнал с $g_{\text{эф}} = 2,0013$ и сопутствующий ему дублет линий сверхтонкой структуры (СТС) с расщеплением порядка 40 мТл. Кроме этого, в спектре ЭПР гамма-облученных ламп наблюдается сигнал от аллюминислородных центров с $g_{11} = 2,002$ и $g_{\perp} = 2,00$, расщепляющийся на шесть линий СТС с $A = 0,82$ мТл. Вид спектра свидетельствует о взаимодействии неспаренного электрона с ядром ^{27}Al , ядерный спин которого $I = 5/2$.

Если интенсивность сигнала E' -центра для оболочек ламп, облученных одной дозой, приблизительно равна, то интенсивность аллюминиевого сигнала существенно различается, что связано с различным содержанием алюминия в кварцевых оболочках ламп.



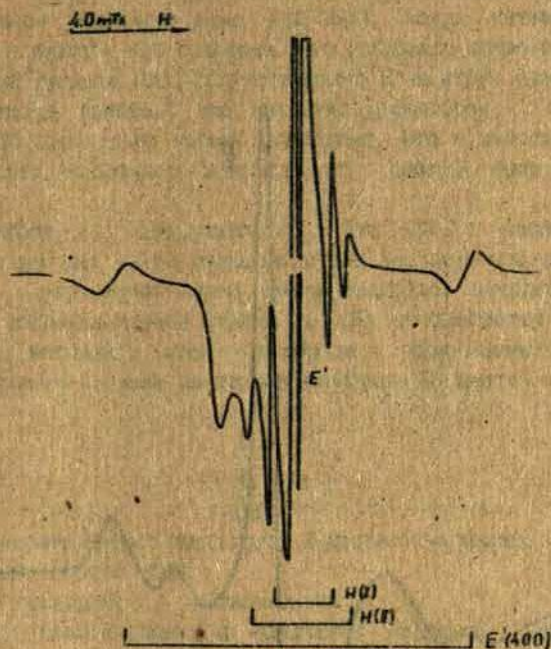
Р и с. 4. Вторая гармоника частоты модуляции оболочки лампы ИСП-2600, наработавшей $1,2 \cdot 10^6$ импульсов.

Затем все гамма-облученные лампы были прогреты при температуре 900°C , чтобы полностью отжечь все центры, наведенные ионизирующей радиацией. В дальнейшем проводилась наработка ламп. После одного или нескольких импульсов в спектре ЭПР в районе $g = 2,00$ наблюдается сложный сигнал, который представляет собой суперпозицию сигналов от двух различных центров (рис.3). Такого типа спектры были получены ранее [3] на образцах кварцевых стекол I и II типов, облученных ультрафиолетовым излучением. На обычный для кварцевых стекол сигнал кремниевого E'-центра с $g_{\parallel} = 2,0000$ и $g_{\perp} = 2,0020$ накладывается сигнал от E'-центра, связанного с примесными атомами германия с $g_{\parallel} = 2,001$ и $g_{\perp} = 1,995$. При дальнейшей наработке ламп происходит резкое увеличение интенсивности сигнала

кремниевого E^* -центра и появляется сигнал от алюминиевых центров. Качественно спектр ЭПР близок к показанному на рис.2. В процессе последующей наработки ламп происходит рост интенсивности E^* -центров и алюминиевых центров, однако после нескольких тысяч импульсов интенсивность алюминиевого сигнала падает, а в спектре ЭПР начинают проявляться водородные $H(I)$ - и $H(II)$ -центры, интенсивность которых растет со временем наработки ламп. При этом интенсивность сигнала от алюминиевых центров падает, пока сигнал пропадает полностью, а в видимой области спектра происходит просветление оболочек ламп. Наряду с этим в спектре ЭПР пропадает сигнал в районе $g = 4,26$ от центров, связанных с Fe^{2+} . На рис.4 показан спектр ЭПР одной из ламп, отработавшей примерно половину ресурса. Одновременно с интенсивным сигналом от E^* -центра наблюдается два водородных дублета СТС $H(I)$ и $H(II)$.

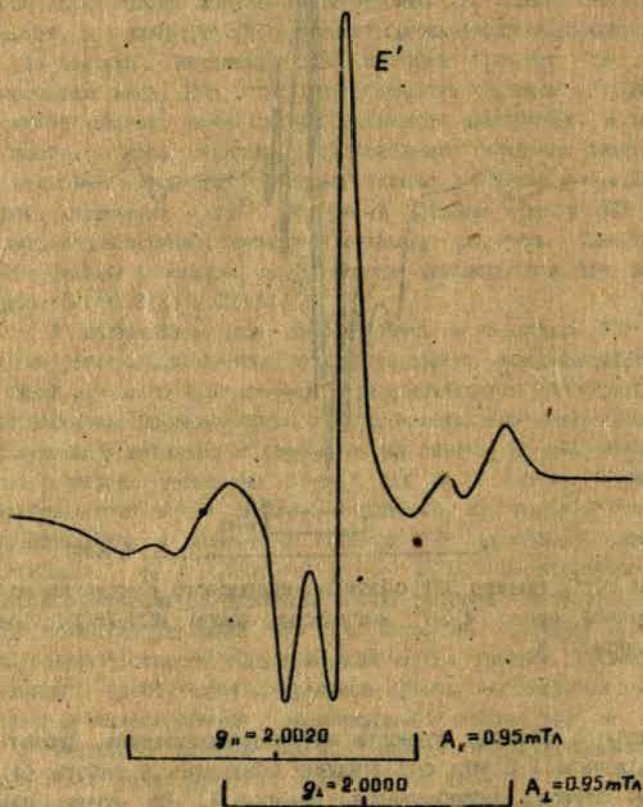
В дальнейшем при работе ламп в спектрах ЭПР начинает регистрироваться сигнал пероксирадикала, максимальная концентрация которого достигается в разрушившихся оболочках (рис.5). Кислородные парамагнитные центры перекисного типа были впервые получены и детально исследованы на гамма- и нейтронно-облученных образцах кварцевых стекол III и IV типов. Отличительной особенностью таких центров является их высокая термическая устойчивость и наличие в спектре ЭПР аксиально-симметричного сигнала с $g_{||} = 2,07$ и $g_{\perp} = 2,01$. В кварцевых стеклах пероксирадикалы разрушаются после прогрева облученных образцов при температуре выше $600^{\circ}C$. Часто на обломках колб ламп с внутренней стороны видна мелкая сетка трещин. Кроме этого на лампах, отработавших длительное время, наблюдается интенсивная красная люминесценция с максимумом в районе 1,85 эВ.

Наряду с сигналом пероксирадикала в разрушившихся оболочках ламп регистрируется интенсивный дублет СТС с расщеплением порядка 1,2 мТл, который наблюдается и ранее [4]. Однако, в нашем случае на некоторых образцах ламп интенсивность этого сигнала становится сравнимой с интенсивностью сигнала E^* -центра, так что без труда удается получить форму линий этого центра (рис.6). Как следует из рисунка, $A_{||} = A_{\perp} = 0,55$ мТл, значения g -факторов ($g_{||} = 2,0020$ и $g_{\perp} = 2,0030$) для дублета СТС



Р и с. 5. Спектр ЭПР обломков кварцевого стекла из колбы, отработавшей около $4 \cdot 10^6$ импульсов лампы ИСП-2500. Спектр измерен при 77 К.

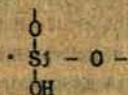
и E' -центра в пределах точности измерений совпадают. Дублет СТО с расщеплением 1,2 мТл был впервые обнаружен в работе [4] на образцах стекол, обработанных водородом. Но из-за низкой концентрации таких центров и большой интенсивности центрального сигнала E' -центра наблюдались лишь крайние компоненты дублета, расщепление между которыми было порядка 1,2 мТл. В работе [5] было показано, что низкополевая компонента этого сигнала является аксиально-симметричной, однако из-за малой концентрации этих центров не удавалось получить форму



Р и с. 6. Центральная часть спектра ЭПР кварцевой оболочки лампы ИСП-2500, наработавшей $3,2 \cdot 10^6$ импульсов. Высокополюсовый компонент, которая частично перекрывалась с

сигналом E'-центра. Это удалось сделать на образцах стекол из разрушившихся оболочек ламп ИСП-2500, когда интенсивность E'-центра и дублета СТС сравнима. Это позволило точно прописать форму линий дублета СТС, сопутствующего E'-центру. Проведенный анализ спектра показал, что значения g-факторов E'-центра и дублета СТС достаточно хорошо совпадают. Это с большой долей достоверности позволяет говорить об общей природе этих центров.

В работе [4] предполагалось, что СТС с расщеплением 1,2 мЭв возникает из-за взаимодействия неспаренного электрона E'-центра с магнитным ядром атома водорода, находящегося в соседней координационной сфере. В [5] предлагается модель, согласно которой атом водорода образует связь непосредственно с одним из атомов кислорода E'-центра следующим образом:



Модели не противоречат друг другу и достаточно хорошо объясняют наблюдаемый спектр ЭПР.

Роль водорода в радиационных процессах, происходящих в кварцевых стеклах, исследована достаточно основательно, и она двояка. С одной стороны, водород эффективно подавляет аллюминиевые центры, поглощающие в видимой области спектра. Аллюминиевый комплекс, обуславливающий поглощение в полосе с максимумом около 550 нм, перестраивается в аллюминиеводородный, который не поглощает в видимой области спектра. С другой стороны, известно, что наличие водорода в сетке кварцевого стекла способствует более эффективному образованию E'-центров. Было показано [5], что для одних и тех же кварцевых стекол, облученных одной и той же дозой, но отличающихся содержанием водорода, концентрация E'-центров будет существенно выше для стекол, содержащих водород. Частично восстанавливая кремний, водород вызывает образование в сетке больших концентраций кислорода и вакансий.

В определенных температурных условиях атомы водорода благодаря малым размерам легко проникают в сетку кварцевого стекла и диффундируют, попадая в ксенон. Следовательно, водород

может являться причиной отказа ламп, так как даже небольшие количества молекулярных газов способны резко изменять напряжение зажигания лампы. Этим можно объяснить тот факт, что после определенной наработки часть ламп вообще перестает зажигаться. Условие минимальной газоотдачи элементов лампы в процессе работы должно хорошо выполняться.

Таким образом, старение кварцевых оболочек импульсных ламп вызвано образованием больших концентраций собственных и примесных радиационных дефектов, обусловленных одновременным воздействием мощного оптического излучения широкого спектрального диапазона, созданием температурных условий, близких к закалке, и диффузией водорода. Два фактора — температура и оптическое излучение — способны вызвать генерацию собственных и примесных дефектов в диоксиде кремния, а присутствие водорода в сетке кварцевого стекла многократно увеличивает эффективность этих эффектов. Накопление в больших концентрациях радиационно-парамагнитных центров в дальнейшем приводит к структурным нарушениям. Мощное термофотонное воздействие в присутствии молекулярного водорода, растворенного в сетке кварцевого стекла, сопровождается локальными изменениями плотности материала и накоплением упругих нарушений.

В результате проведенных исследований было установлено, что появление сетки микротрещин на поверхности кварцевой оболочки лампы коррелирует с накоплением радиационно-парамагнитных центров типа пероксирадикалов, концентрация которых в разрушенных лампах может достигать 10^{18} – 10^{19} см⁻³. Наличие центров перекисного типа свидетельствует о том, что в процессе работы лампы в кварцевом стекле эффективно идут процессы деструктуризации по кислороду. Склонность кварцевого стекла термического синтеза к дефициту по кислороду хорошо известна, и она является причиной возникновения в нем нерегулярных узлов, обусловленных кислородными вакансиями. Накопление в больших концентрациях кислородных вакансий можно представить как процесс постепенного накопления структурных нарушений, перетекающих в микротрещины и приводящее в конечном итоге к разрушению оболочки лампы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амосов А.В. Центры окраски в кварцевом стекле оболочек высокоинтенсивного света // Физ.и хим.стекла.- 1980.- Т.6.- С.218-223.
2. Шендрик А.В. Влияние примеси железа на спектры ЭПР кварцевых стекол // Ж.прикл.спектроскопии.- 1989.- Т.61.- С.696-697.
3. Игнатьев Е.Г., Шендрик А.В., Юдин Д.М. Фотоиндуцированные сигналы ЭПР в стеклообразном кварце // Уч.зап.ЛГУ.- Рига, 1975.- Т.231, Вып.3.- С.19-25.
4. Cherenda N.G., Shendrik A.V., Yudin D.M. Hyperfine Interactions in High-Silicate and Quartz Glasses // Phys.status solidi.- 1976.- Vol.69.- P.687-698.
5. Tsai T.E., Griscom D.L. On the Structures of Hydrogen-associated Defect Centers in Irradiated High-purity α -SiO₂:OH // J.Non-Cryst.Solids.- 1987.- Vol.91.- P.170-179.

Статья поступила 20 мая 1991 года.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ КОНФИГУРАЦИИ d^1 В СТЕКЛЕ

А.Бальс*, Я.Клява**

* Институт физики твердого тела ЛУ

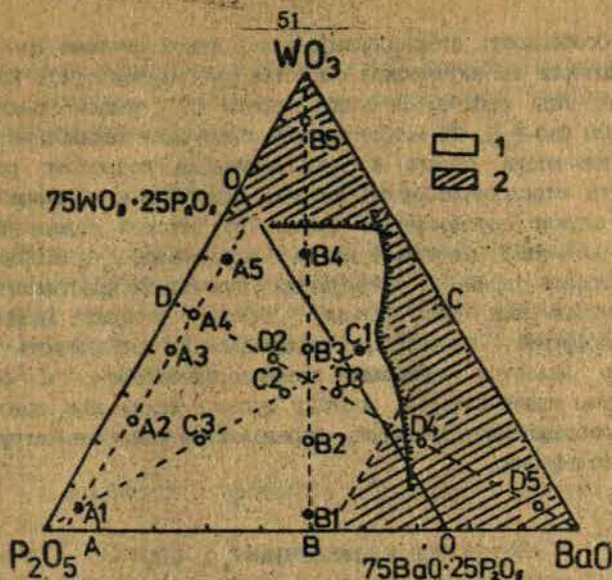
** Физико-математический факультет ЛУ

Используя результаты машинного моделирования спектров ЭПР изотопически обогащенного молибдена в фосфатных стеклах различного состава, рассчитан ряд структурных характеристик его ближнего окружения. Оценены величины аксиального и ромбического искажений окружения иона Mo^{4+} , а также параметры ковалентности связи парамагнитных ион-лиганд, ширины относительных распределений параметров ковалентности связи и расщеплений уровней энергий иона Mo^{4+} .

Представленные в данной статье результаты - это логическое продолжение ранее опубликованных работ [1, 2, 3] по структурным исследованиям фосфатных стекол методом ЭПР ионов конфигурации d^1 .

Фосфатные стекла

Исследованы трехкомпонентные фосфатные стекла системы $BaO-P_2O_5-WO_3$, сваренные по методике, описанной в [4]. Приготовлены две серии стекол, отличающиеся степенью изотопического обогащения молибдена, добавляемого в стекла в виде MoO_3 в количестве 0,05 мол.% сверх 100%. I серия - с 98% ^{98}Mo , II серия - с 92,7% ^{97}Mo . На рис. 1, приведена трехкомпонентная диаграмма фосфатного стекла и отмечены составы эвтектических серий. Там же даны условные обозначения образцов. Составы, для которых проведено моделирование спектров ЭПР, приведены в табл. 1.



Р и с. 1. Диаграмма трехкомпонентной системы $BaO-P_2O_5-WO_3$.

A, B, C, D - разрезы, по которым выбирались составы для приготовления образцов. O-O' - ортофосфатная линия. 1 - область стеклообразования; 2 - кристаллические составы. Темными кружками обозначены составы, для которых проведено моделирование спектров ЭПР.

Таблица 1

Составы фосфатных стекол, для которых проведено моделирование спектров ЭПР.

Условное обозначение образцов	Содержание компонент, мол. %		
	BaO	P_2O_5	WO_3
A1	5	90	5
A5	5	35	60
B1	48,5	48,5	3
B4	20	20	60
O1	40	20	40

Особенности стеклообразования в такой системе $BaO-P_2O_5-WO_3$ и некоторые ее химические свойства уже изучены [4]. На основе данных этой работы, а также работы [5], относительно стекол системы $BaO-P_2O_5-WO_3$ можно сделать следующие заключения. Данные по склонности стекла к кристаллизации позволяют разделить область стеклообразования на две подобласти. Границей между ними служит ортофосфатная линия (на которой содержание P_2O_5 равно 25 мол%). Стекла, в которых содержание P_2O_5 больше чем в ортофосфате бария, не обнаруживают признаков кристаллизации, в то время как для стекол, составы которых лежат выше ортофосфатной линии, кристаллизационная способность велика. Фосфор является типичным стеклообразователем, а барий — типичным модификатором, поэтому существование двух подобластей стеклообразования, очевидно, определяется различием структурной роли вольфрама.

ЭПР в стекле $BaO-P_2O_5-WO_3$

Учитывая роль, которую может играть вольфрам в фосфатном стекле, представляется интересным исследовать структуру его ближнего окружения этого элемента. Использование иона W^{5+} для получения структурной информации связано с некоторыми трудностями. Не во всех стеклах ЭПР W^{5+} хорошо регистрируется, так как в зависимости от технологии изготовления стекла содержание пятивалентного вольфрама меняется в широких пределах. Еще одна трудность использования вольфрама в качестве парамагнитного зонда связана с относительно малым значением его ядерного магнитного момента: у молибдена это 0,9485, а у вольфрама — 0,115 [6]. В результате этого сверхтонкая структура спектра ЭПР W^{5+} в стекле в X-диапазоне не разрешается. Равенство ионных радиусов Mo^{5+} и W^{5+} (0,62 Å [7]) и подробный сравнительный анализ результатов параметризации ЭПР — спектров этих ионов в одном и том же стекле [8, 9] позволяют сделать вывод, что эти ионы занимают идентичные структурные позиции. Учитывая вышесказанное, в качестве парамагнитного зонда для структурных исследований нами используется ион Mo^{5+} .

Моделировались спектры ЭПР иона Mo^{3+} четных и нечетных его изотопов. Спектры четных изотопов описываются зеемановским спин-гамильтонианом

$$\hat{H} = \beta \hat{S} \vec{g} \vec{B}, \quad (S = 1/2; I = 0), \quad (1)$$

где β — магнетон Бора, \vec{B} — индукция внешнего магнитного поля, \vec{g} — g-фактор (матрица g), \hat{S} — оператор спина.

Спектры нечетных изотопов описываются спин-гамильтонианом, имеющим дополнительное слагаемое, ответственное за сверхтонкое взаимодействие электронного спина с ядром:

$$\hat{H} = \beta \hat{S} \vec{g} \vec{B} + \hat{S} \hat{A} \hat{I} \quad (S = 1/2; I = 5/2), \quad (2)$$

где \hat{A} — совокупность параметров сверхтонкой структуры, т.е. матрица A .

Общие принципы моделирования спектров ЭПР в неупорядоченных твердых телах рассмотрены в работах [10, 11, 2]. Параметризация проводилась для спектров, характерных для различных частей области стеклообразования. В процессе параметризации спектров тщательно проверены характер и степень влияния на форму спектра всех параметров моделирования. С целью нахождения однозначного набора параметров спин-гамильтониана нами было проведено моделирование спектров, измеренных в X- и C-диапазонах частот. Формы спектров ЭПР, измеренных на разных частотах, сильно отличаются, а набор параметров спин-гамильтониана, соответствующий спектрам, один и тот же. Хорошее согласие экспериментальных спектров с теоретическими на двух частотах позволяет сделать вывод об однозначности найденного набора параметров спин-гамильтониана.

Имеет смысл сопоставить полученный набор параметров спин-гамильтониана и характеристики их распределения с величинами, непосредственно связанными со структурой окружения парамагнитного иона. Ряд экспериментальных работ по ЭПР доказывает сильную зависимость параметров спин-гамильтониана от природы лигандов [12, 13], характера связи парамагнитный ион — лиганд.

Комплексы $[\text{MoO}_6]$ и $[\text{WO}_6]$ представляют собой сжатия вдоль тетрагональной оси октаэдр симметрии O_{4v} . Неспаренный d-электрон находится на разрыхляющей d_{xy} (B_2) молекулярной орбитали [12, 14-17]. Волновые функции молекулярных орбиталей комплекса O_{4v} можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \psi(B_2) &= \beta_2 d_{xy} + \beta_2' |b_2\rangle; \\ \psi(B_1) &= \beta_1 d_{x^2-y^2} + \beta_1' |b_1\rangle; \\ \psi(E) &= \begin{cases} \epsilon d_{xz} + \epsilon' |e_x\rangle; \\ \epsilon d_{yz} + \epsilon' |e_y\rangle; \end{cases} \\ \psi(A) &= \alpha_1 d_{z^2} + \alpha_1' |a_1\rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

Для оценки распределений параметров ковалентности связи ($\beta_1, \beta_2, \epsilon, \dots$) из экспериментов по ЭПР неупорядоченных твердых тел достаточно рассмотреть упрощенные выражения, связывающие эти параметры с параметрами спин-гамильтониана [15-17]:

$$g_{\parallel} = g_0 - 8\lambda \cdot \frac{\beta_1^2 \cdot \beta_2^2}{E(B_1) - E(B_2)}; \quad (4)$$

$$g_{\perp} = g_0 - 2\lambda \cdot \frac{\beta_2^2 \cdot \epsilon^2}{E(E) - E(B_2)};$$

$$A_{\parallel} = P \cdot [-\beta_2^2 \cdot (\kappa + 4/7) + g_{\parallel} - g_0 + 3/7 \cdot (g_{\perp} - g_0)];$$

$$A_{\perp} = P \cdot [-\beta_2^2 \cdot (\kappa - 2/7) + 11/14 \cdot (g_{\perp} - g_0)].$$

В уравнении (4) λ - константа спин-орбитальной связи, $E(B_1) - E(B_2)$ и $E(E) - E(B_2)$ - средние значения расщепления до возбужденных уровней, $P = g_0 \cdot g_{\parallel} \cdot \beta \cdot \beta_{\parallel} \cdot \langle r^{-3} \rangle$, где r - расстояние между неспаренным электроном и ядром в случае свободного иона; величина κ связана с фермиевским контактным взаимодействием: $\kappa P = -8/3 \cdot \gamma \cdot g_{\parallel} \cdot g_{\perp} \cdot \beta \cdot \beta_{\parallel} \cdot |\psi(0)|^2$, где $|\psi(0)|^2$ - плотность неспаренного электрона на ядре в основном состоянии свободного иона.

Результаты параметризации спектров ЭПР

Анализ форм экспериментальных спектров ЭПР Mo^{5+} позволяет сделать предположение о наличии двух типов спектров, соответствующих двум типам окружения парамагнитного иона. Один тип спектров наблюдается в стеклах, составы которых лежат ниже ортофосфатной линии (A1, A5, B1). Выше ортофосфатной линии форма спектра резко меняется (B4, C1).

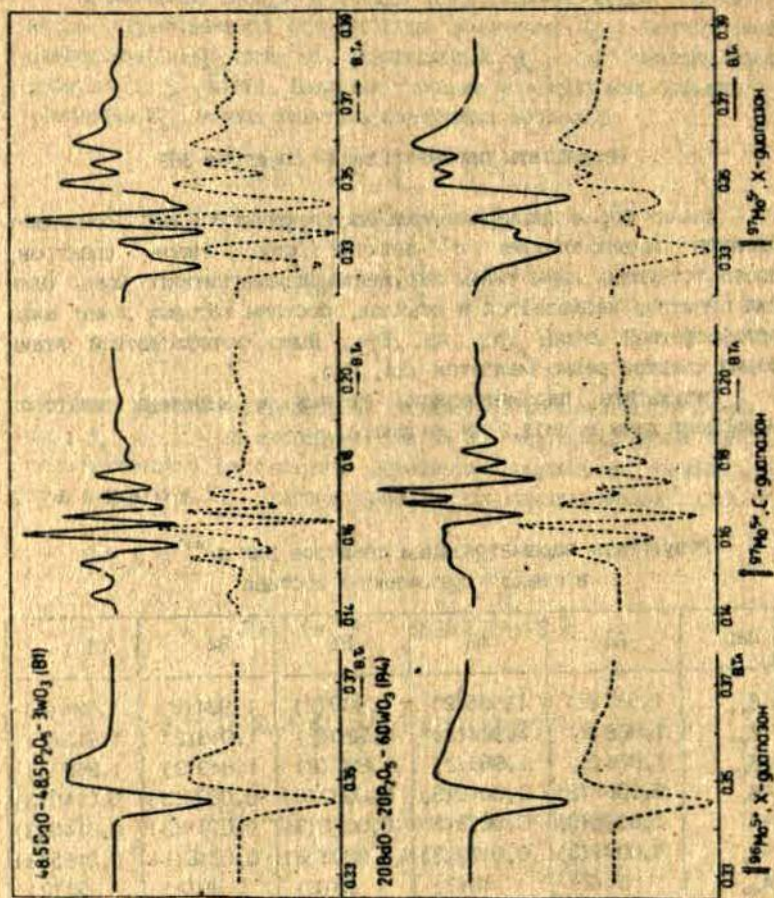
Результаты параметризации четных и нечетных изотопов молибдена даны в табл.2. и на рис.2.

Таблица 2

Результаты параметризации спектров ЭПР Mo^{5+} с $I \neq 0$
в стеклах различного состава

Пар	A1	A5	B1	B4	C1
g_{x_0}	1,937(2)	1,935(2)	1,939(2)	1,934(2)	1,934(2)
g_{y_0}	1,928(2)	1,924(2)	1,920(2)	1,913(2)	1,913(2)
g_{z_0}	1,874(2)	1,865(2)	1,887(2)	1,849(2)	1,865(2)
Δg_x	0,0067(3)	0,0070(3)	0,0082(3)	0,0098(3)	0,0110(3)
Δg_y	0,0095(3)	0,0095(3)	0,0078(3)	0,0141(3)	0,0140(3)
Δg_z	0,0097(3)	0,0179(3)	0,0092(3)	0,0215(3)	0,0185(3)
A_{x_0}	54(2)	48(2)	53(2)	49(2)	53(2)
A_{y_0}	42(3)	42(3)	39(3)	35(3)	30(3)
A_{z_0}	104(1)	104(1)	100(1)	93(1)	87(1)
ΔA_x	7(2)	6(2)	8(2)	5(2)	8(1)
ΔA_y	4(3)	5(3)	4(3)	10(2)	8(2)
ΔA_z	5(1)	9(1)	5(1)	5(1)	10(1)

Параметры A_{j_0} и ΔA_j даны в гауссах ($1, j = x, y, z$).



Р и с. 2. Результат моделирования спектров ЭПР от четных (слева) и нечетных (в центре и справа) изотопов Mo^{5+} .

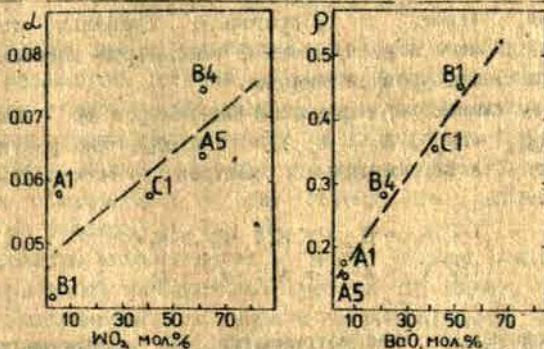
Сплошные кривые - экспериментальные спектры, штриховые - рассчитанные по ЭФМ. Верхние экспериментальные спектры измерены в стекле $48,5 \text{ BaO} - 48,5 \text{ P}_2\text{O}_5 - 3 \text{ WO}_3$ (B1); нижние спектры - в стекле $20 \text{ BaO} - 20 \text{ F}_2\text{O}_3 - 60 \text{ WO}_3$ (B4).

Для количественных оценок результатов параметризации удобно ввести коэффициенты соответственно аксиального и ромбического искажений

$$\alpha = \frac{g_{x_0} + g_{y_0}}{2} - g_{z_0} \quad (5)$$

$$\beta = \frac{g_{x_0} - g_{y_0}}{(g_{x_0} + g_{y_0})/2 - g_{z_0}}$$

С использованием данных табл.2 рассчитываются коэффициенты (5) и определяются тенденции их изменения в зависимости от химического состава стекла, что изображено на рис.3. Коэффициенты аксиального и ромбического искажений имеет смысл вводить лишь по g -фактору, так как из формул (4) видно, что компоненты сверхтонкой структуры в первом приближении не зависят от структурных параметров. Анализируя зависимости аксиального и ромбического искажений от химического состава стекла, можно констатировать наличие корреляции между величинами α и β и природой атомов, составляющих вторую координационную сферу. Из рис.3,а видно, что образцы группируются по содержанию вольфрама в стекле: B1 и A1



Р и с. 3. Тенденция изменения коэффициентов аксиального и ромбического искажения от содержания в стекле компонент WO_3 и BaO .

WO_3 - 3%-5%); A5, B4 и C1 (WO_3 более 40%). Видно также (рис.3,б), что образцы группируются по содержанию BaO компоненты: A1 и A5 (BaO - 5%); B1, B4 и C1 (BaO - более 20%). W^{5+} имеет ионный радиус 0,62 Å, а Ba^{2+} - 1,34 Å [18]. Следовательно, на степень аксиального искажения сильнее влияет наличие во второй координационной сфере вольфрама, а на степень ромбического искажения - наличие бария.

Оценки ширины распределения параметров ковалентности связи и расщепления уровней энергии Mo^{5+} в фосфатном стекле

Распределение параметров спин-гамильтониана отражает неупорядоченность структуры стекла [19]. С точки зрения ЭПР-спектроскопии распределение параметров принято связывать с пространственными флуктуациями координат лигандов парамагнитного иона [15]. Эти флуктуации приводят к распределению как величин расщепления уровней энергии парамагнитного иона, так и параметров ковалентности связи металл-лиганд.

Используя результаты параметризации спектров ЭПР иона Mo^{5+} в стеклах различного состава и некоторые разумные предположения, можно с достаточной степенью точности одновременно оценить и распределение параметров ковалентности связи, и расщепление уровней энергии.

Поскольку симметрия парамагнитных центров Mo^{5+} близка к аксиальной ($g_{x_0} \approx g_{y_0}$; $A_{x_0} \approx A_{y_0}$), что следует из результатов параметризации экспериментальных спектров, то можно положить

$$1/2(g_{x_0} + g_{y_0}) = g_{\perp}; \quad g_{z_0} = g_{\parallel};$$

$$1/2(A_{x_0} + A_{y_0}) = A_{\perp}; \quad A_{z_0} = A_{\parallel}$$

Следовательно, рассматривается ион конфигурации d^1 , имеющий аксиально-симметричное окружение (симметрия C_{4v} , октаэдрический комплекс с тригональным искажением, связь вдоль оси Z укорочена), которому соответствуют приближенные формулы (4).

При расчете использовались следующие литературные данные [20, 21] (для краткости вводятся обозначения $E(B_1) - E(B_2) = \Delta E_{\parallel}$, $E(B) - E(B_2) = \Delta E_{\perp}$:

$$\Delta E_{\parallel} = 22000 \text{ см}^{-1};$$

$$\Delta E_{\perp} = 15000 \text{ см}^{-1};$$

$$P = -55 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

$$\lambda = 820 \text{ см}^{-1}.$$

Решая систему четырех уравнений (4), находим κ , β_1^2 , β_2^2 , ϵ^2 :

$$\kappa = 4 \frac{P(3g_{\parallel} - g_{\perp} - 2g_{\perp}) + A_{\parallel} + 2A_{\perp}}{P(9g_{\parallel} - 14g_{\perp} + 5g_{\perp}) + 14(A_{\parallel} - A_{\perp})}.$$

$$\beta_1^2 = \frac{3P\Delta E_{\parallel} (g_{\parallel} - g_{\perp})}{2\lambda [P(14g_{\parallel} - 9g_{\parallel} - 5g_{\perp}) - 14(A_{\parallel} - A_{\perp})]} \quad (6)$$

$$\beta_2^2 = \frac{P(14g_{\parallel} - 9g_{\parallel} - 5g_{\perp}) - 14(A_{\parallel} - A_{\perp})}{12P}.$$

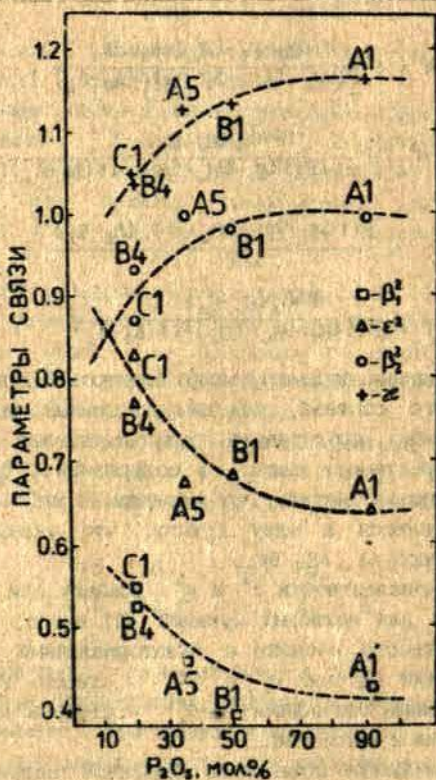
$$\epsilon^2 = \frac{6P\Delta E_{\perp} (g_{\parallel} - g_{\perp})}{\lambda [P(14g_{\parallel} - 9g_{\parallel} - 5g_{\perp}) - 14(A_{\parallel} - A_{\perp})]}.$$

Используя данные параметризации спектров ЭПР иона Mo^{5+} для стекол различного состава, находим численные значения этих параметров. Удобно представить результаты как зависимость параметров ковалентности связи от содержания P_2O_5 в составе стекла рис.4. Можно отметить, что образцы В4 и С1 на всех трех графиках объединяются в одну группу, что указывает на их отличие от образцов А1, А5, В1.

Параметры ковалентности ϵ^2 и β_1^2 убывают при росте β_2^2 и κ . Из выражений для волновых функций (3) видно, что $1 - \beta_2^2$ - степень ковалентности π -связи с экваториальными лигандами в основном состоянии (B_2 или d_{xy}); $1 - \epsilon^2$ - степень ковалентности π -связи с полярными лигандами; $1 - \beta_1^2$ - степень ковалентности σ -связи с полярными лигандами.

Возможно следующее объяснение указанной тенденции. По мере уменьшения содержания компоненты P_2O_5 меняется вероятность нахождения во второй координационной сфере ионов фосфора, бария

и вольфрама. Сравнивая разности их электроотрицательности, видим, что связь O-P наиболее ковалентная, O-Ba - наиболее ионная, а W-O занимает промежуточное значение. Следовательно, кислород, связанный с Mo^{5+} , будет иметь различный отрицательный заряд в зависимости от наличия фосфора, бария или вольфрама во второй координационной сфере парамагнитного иона - максимальный для бария и минимальный для фосфора. Таким образом следует ожидать, что средняя длина связи Mo-O в первом случае будет наименьшей, во втором - наибольшей.



Р и с. 4. Тенденция изменения параметров связи иона Mo^{5+} в стеклах различного состава.

Для основного состояния d_{xy} (B2) коэффициент β_2^2 при наличии во второй координационной сфере бария меньше, чем при наличии во второй координационной сфере фосфора. Иначе говоря, степень ковалентности в первом случае больше чем во втором, что объясняется меньшей длиной связи Mo-O в Mo-O-Ba по сравнению с Mo-O-P.

Для возбужденных состояний $E(d_{yz}, d_{xz})$ и B1 ($d_{x^2-y^2}$) зависимости ϵ^2 и β_1^2 от состава стекла имеют противоположный (по сравнению с β_2^2) характер. Это можно объяснить тем, что в этих состояниях d-электрон сильнее отталкивается от отрицательно заряженных лигандов благодаря перекрытию электронных плотностей (особенно в состоянии $d_{x^2-y^2}$).

Для расчета ширины распределения параметров ковалентности и расщеплений уровней энергии используется формула [22]

$$\Delta H_k^2 = \sum_{i,j} \left[\frac{\partial H_k}{\partial h_i} \right] \left[\frac{\partial H_k}{\partial h_j} \right] \Delta h_i \Delta h_j R_{ij}, \quad (7)$$

где h_i, h_j - случайные величины, от которых зависят параметры спин-гамильтониана H_k .

Выбор знака коэффициента корреляции между случайными величинами производится из следующих соображений. Предположим, что расстояние от парамагнитного иона до лигандов несколько уменьшается, тогда расщепление уровней энергии Mo^{3+} увеличивается, параметры β_2^2 и κ уменьшаются, ϵ^2 и β_1^2 увеличиваются. Условно изменение этих величин можно изобразить следующим образом: \uparrow - возрастание; \downarrow - уменьшение:

$$\Delta E_1 \uparrow \quad \Delta E_2 \uparrow \quad \kappa \downarrow \quad \beta_2^2 \downarrow \quad \epsilon^2 \uparrow \quad \beta_1^2 \uparrow$$

Коэффициенты корреляции для оценок примем следующими:

	ΔE_1	ΔE_2	β_2^2	ϵ^2	β_1^2	κ
ΔE_1	1	1	-1	1	1	-1
ΔE_2	1	1	-1	1	1	-1
β_2^2	-1	-1	1	-1	-1	1
ϵ^2	1	1	-1	1	1	-1
β_1^2	1	1	-1	1	1	-1
κ	-1	-1	1	-1	-1	1

(6)

корреляции равны нулю, и когда они равны ± 1 (8).

ВАРИАНТ 1: все коэффициенты корреляции равны нулю. Используя формулу (7), находим:

$$\Delta g_1^2 = \frac{64\lambda^2}{\Delta E_1^2} \left[\frac{\beta_1^* \beta_2^*}{\Delta E_1^2} (\Delta \Delta E_1)^2 + \beta_1^* \Delta \beta_2^* + \beta_2^* \Delta \beta_1^* \right], \quad (9a)$$

$$\Delta g_2^2 = \frac{4\lambda^2}{\Delta E_1^2} \left[\frac{\beta_2^* c^*}{\Delta E_1^2} (\Delta \Delta E_1)^2 + \beta_2^* \Delta c^* + c^* \Delta \beta_2^* \right], \quad (9b)$$

$$\Delta A_1^2 = P^2 \left[\Delta \beta_2^* \left(\kappa^2 + \frac{8}{7}\kappa + \frac{16}{49} \right) + \beta_2^* \Delta \kappa^2 + \Delta g_1^2 + \frac{9}{49} \Delta g_2^2 \right], \quad (9c)$$

$$\Delta A_2^2 = P^2 \left[\Delta \beta_2^* \left(\kappa - \frac{2}{7} \right)^2 + \beta_2^* \Delta \kappa^2 + \frac{121}{196} \Delta g_2^2 \right], \quad (9d)$$

$$\frac{\Delta \beta_1^2}{\beta_1^2} = \frac{\Delta \beta_2^2}{\beta_2^2} = \frac{\Delta c^2}{c^2}. \quad (9e)$$

Решая систему шести уравнений, находим искомые распределения:

$$\Delta \kappa^2 = \left[(7\kappa+4)^2 (196\Delta A_1^2 - 121P^2 \Delta g_1^2) - 4(7\kappa-2)^2 (49\Delta A_2^2 - 49P^2 \Delta g_1^2 - 9P^2 \Delta g_2^2) \right] / [2352 \beta_2^* P^2 (\kappa+1)],$$

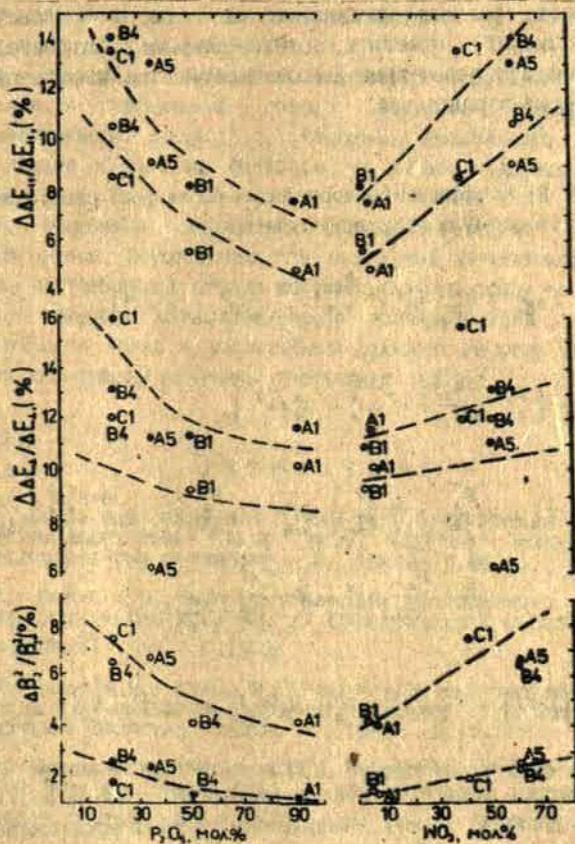
$$\Delta \beta_2^2 = \left[196 (\Delta E_1^2 - \Delta A_1^2) + P^2 (85\Delta g_1^2 - 196\Delta g_2^2) \right] / [48 P^2 (7\kappa+1)],$$

$$(\Delta \Delta E_1)^2 = \Delta E_1^2 \left[\Delta E_1^2 \Delta g_1^2 - 64\lambda^2 (\beta_1^* \Delta \beta_2^* + \beta_2^* \Delta \beta_1^*) \right] / [64 \lambda^2 \beta_1^* \beta_2^*],$$

$$(\Delta \Delta E_1)^2 = \Delta E_1^2 \left[\Delta E_1^2 \Delta g_1^2 - 4\lambda^2 (\beta_2^* \Delta c^* + c^* \Delta \beta_2^*) \right] / [4 \lambda^2 \beta_2^* c^*],$$

$$\Delta \beta_1^2 = \beta_1^2 \Delta \beta_2^2 / \beta_2^2,$$

$$\Delta c^2 = c^2 \Delta \beta_2^2 / \beta_2^2.$$



Р и с. 5. Тенденция изменения относительных величин распределения: $\Delta\beta_2^2 / \beta_2^2$; $\Delta\Delta E_{II} / \Delta E_{II}$; $\Delta\Delta E_I / \Delta E_I$ от содержания в стекле компонент P_2O_5 и WO_3 .

Светлые кружки соответствуют варианту расчета при $R_{1j} = 0$; темные кружки - варианту $|R_{1j}| = 1$.

Результаты расчета изображены на рис.5 ("светлые" кружки). Следует отметить, что ширины относительных распределений как параметров ковалентности, так и расщеплений уровней энергий порядка 10%.

ВАРИАНТ 2: Коэффициенты корреляции по модулю равны единице. Используя формулу (7), получаем:

$$\Delta E_{II} = \frac{8\lambda}{\Delta E_I} \left[\beta_1^2 \beta_2^2 \frac{\Delta \Delta E_{II}}{\Delta E_I} + \beta_1^2 \Delta \beta_2^2 - \beta_2^2 \Delta \beta_1^2 \right],$$

$$\Delta E_{II} = \frac{2\lambda}{\Delta E_I} \left[\beta_2^2 \epsilon^2 \frac{\Delta \Delta E_I}{\Delta E_I} + \epsilon^2 \Delta \beta_2^2 - \beta_2^2 \Delta \epsilon^2 \right], \quad (II)$$

$$\Delta A_{II} = \left[\left(\kappa + \frac{4}{7} \right) + 8\lambda \frac{\beta_1^2}{\Delta E_I} + \frac{6}{7} \frac{\epsilon^2}{\Delta E_I} \right] \Delta \beta_2^2 - 8\lambda \frac{\beta_2^2}{\Delta E_I} \Delta \beta_1^2 + \frac{8\lambda \beta_1^2 \beta_2^2}{\Delta E_I^2} \Delta \Delta E_{II} +$$

$$- \frac{6}{7} \lambda \frac{\beta_2^2}{\Delta E_I} \Delta \epsilon^2 + \frac{6}{7} \lambda \frac{\beta_2^2 \epsilon^2}{\Delta E_I^2} \Delta \Delta E_I,$$

$$\Delta A_I = \left[\left(\kappa + \frac{2}{7} \right) + \frac{11}{7} \lambda \frac{\epsilon^2}{\Delta E_I} \right] \Delta \beta_2^2 - \frac{11}{7} \lambda \frac{\beta_2^2}{\Delta E_I} \Delta \epsilon^2 + \frac{11}{7} \lambda \frac{\beta_2^2 \epsilon^2}{\Delta E_I^2} \Delta \Delta E_I.$$

Решая систему уравнений (11) с использованием (9e), находим ширину распределения параметров ковалентности и расщепления уровней энергий. Результаты расчета изображены на рис.5 ("темные" кружки). Видно, что порядок величин относительных распределений составляет 10%.

З а к л ю ч е н и е

1. В стекле $\text{BaO-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ имеют место два типа центров Mo^{5+} , соответственно над ортофосфатной линией и под ортофосфатной линией. Это, возможно, связано с различной структурной ролью вольфрам в стекле: над ортофосфатной линией

вольфрам играет роль стеклообразователя, под ортофосфатной линией вольфрам статистически распределен в пустотах сетки стекла и играет роль модификатора.

2. Степень ромбического искажения окружения иона Mo^{5+} определяется разностью ионных радиусов атомов второй координационной сферы, а степень аксиального искажения определяется и тем же фактором, и общим содержанием WO_3 в стекле.

3. Изменение параметров ковалентности от химического состава стекла обуславливается различной химической природой атомов, составляющих вторую координационную сферу иона Mo^{5+} .

4. Ширины относительного распределения параметров ковалентности связи и расщеплений уровней энергии в фосфатных стеклах по порядку величины составляют 10%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бальс А.Н., Клява Я.Г. ЭПР Mo^{5+} в фосфатных стеклах при обогащении изотопами ^{90}Mo и ^{98}Mo // VIII Всесоюзное совещание по стеклообразному состоянию. - Л., 1986. - С.85-86.

2. Бальс А.Н. ЭПР изотопически обогащенного Mo^{5+} в стеклах системы $BaO-P_2O_5-WO_3$ // Спектроскопия стеклообразующих систем. - Рига, 1988. - С.75-85.

3. Бальс А.Н., Клява Я.Г. Структура парамагнитных центров молибдена в вольфрамфосфатных стеклах // Оптические и спектральные свойства стекол. Л., 1989. - С.114-115.

4. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $BaO-P_2O_5-WO_3$ // Физика и химия стеклообразующих систем. - Рига, 1977. - Вып.5. - С. 50-60.

5. Биелис И.Я., Миллере И.В. Строение стекол в системе $P_2O_5-WO_3-CaO$ // Физика и химия стеклообразующих систем. - Рига, 1975. - Вып.3. - С.136-150.

6. Selvaraj U, Rao K.J. ESR and Optical Studies of Mo^{5+} and W^{5+} Ions in Phosphomolybdate and Phosphotungstate Glasses // Chem.Phys. - 1983. - Vol.123. - P.141-150.

7. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. - М., 1976. - 568 с.

8. Балс А.Н., Клява Я.Г., Миллер И.В., Пуранс Ю.Я. Особенности формы спектров ЭПР d^1 -ионов в некристаллических твердых телах / Электронные процессы и структура дефектов в стеклообразующих системах. - Рига, 1982. - С.136-154.
9. Клява Я.Г., Балс А.Н. Анализ формы спектров ЭПР ионов Mo^{4+} и W^{5+} в фосфатных стеклах // Физика и химия стекла. - 1984. - Т.10. - С.47-52.
10. Балс А.Н., Кузьмина Л.М. Автоматизация научных исследований в области ЭПР неупорядоченных твердых тел: система регистрации, обработки и анализа спектров // Автометрия. - 1985. - №2. - С. 96-101.
11. Bals A., Kliava J. Simulations of ESR Spectra for d^1 Ions with Distributed Spin Hamiltonian Parameters // J. Magn. Resonance. - 1983. - Vol. 53. - P. 243-258.
12. Маров И.Н. и др. Исследование кислородсодержащих соединений молибдена (V) методом ЭПР // Ж. неорг. химии. - 1968. - Т.13. - Вып.9. - С.2445-2457.
13. Bogomolova L.D., Jachkin V.A., Lazukin V.N. et al. The Electron Paramagnetic Resonance and Optical Spectra of Copper and Vanadium in Phosphate Glasses // J. Non-Cryst. Solids. - 1978. - Vol.28. - P.375-389.
14. Triscom D.L. Electron Spin Resonance in Glasses // J. Non-Cryst. Solids. - 1980. - Vol.40. - P.211-272.
15. Клява Я.Г. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел. - Рига, 1988. - 320 с.
16. De Armond K., Garrett B.B., Gutovjaky H.S. Paramagnetic Resonance Studies of Bonding in Vanadyl and Molybdenyl Metal Complexes // J. Chem. Phys. - 1965. - Vol. 42. - P. 1019-1025.
17. Hecht H.G., Johnston T.S. Study of the Structure of Vanadium in Soda-boric Oxide Glasses // J. Chem. Phys. - 1967. - Vol.45. - P.23-34.
18. Андреева Т.В., Болгар А.С., Власова М.Б. и др. Свойства элементов / Справочник. М., 1976. - Т.1. - 600 с.
19. Peterson G.E. Magnetic Resonance and Glass Structure // Amorphous Magn. 2. Proc. 2nd Int. Symp. - Troy, N.Y. - 1976. - P.539-548.
20. Serwicka E. ESR Evidence for Structural Rearrangements Occurring upon MoO_4 Reduction // J. Stat. Chem. - 1984. - Vol.51. №3. - P.300-306.
21. Лебедев В.И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. - Л., 1969. - 156 с.
22. Корн Г., Корч Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. - М., 1973. - 832 с.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ФЛИНТОВЫХ СТЕКОЛ

И.Э. Лацис, В.Е. Гравер

Исследована термостимулированная проводимость и деполяризация флинтовых силикатных и фосфатных стекол в интервале температур от 200 до 550 К. Установлено, что электрическая поляризация в силикатных стеклах обусловлена образованием пространственного заряда, а в фосфатных стеклах — переориентацией электрических диполей. Обсуждается механизм низкотемпературной проводимости в многокомпонентных свинец содержащих стеклах.

В в е д е н и е

Механизм проводимости свинец содержащих стекол является предметом активных дискуссий в течение последних десятилетий. Различными авторами (см., напр., [1-3]) обсуждались модели переноса заряда в бинарных свинцовых стеклах с участием протонов, ионов свинца Pb^{2+} , примесных щелочных ионов и даже электронов. Результаты исследований показывают значительные расхождения в энергиях активации процессов переноса заряда, что объясняется различной термической предисторией образцов, различиями составов атмосферы варки и термообработки стекол, присутствием случайных примесей или комбинацией всех перечисленных факторов. Поэтому доминирующим является мнение о том, что механизм проводимости свинцовых стекол является как структурно- [4], так и составочувствительным [5].

В настоящей работе приведены некоторые результаты исследования термически стимулированной проводимости и деполяризации многокомпонентных свинец содержащих промышленных силикатных и фосфатных стекол. Промышленные стекла многокомпонентны, что в значительной степени определяет характер протекания релаксационных процессов в них [6]. До сих пор в таких стеклах электронно-ионные релаксационные процессы исследовались методами

термолюминесценции [7] или методом отжига наведенного поглощения и/или отжига сигналов ЭПР [6]. Нам казалось, что измерения и тех токов и термической деполяризации, сопоставленные с теорией термостимулированных деполяризационных токов, разработанной для щелочно-галогидных кристаллов (см., напр., [8,9]), могут дать новую информацию о механизмах протекания релаксационных процессов в многокомпонентных свинец содержащих стеклах.

Методика эксперимента

Были изучены стекла двух составов, силикатные промышленные стекла Ф101 (SiO_2 -74,71; PbO -19,27; K_2O -6,41; CeO_2 -0,18 мол.%) и фосфатные - (P_2O_5 -46; SiO_2 -3,6; PbO -40; Al_2O_3 -4,5; K_2O -3,0; Sb_2O_3 -0,2; Nb_2O_5 -0,5; ZnO -2; CeO_2 -0,2 мол.%).

Образцы стекол размером $10 \times 10 \times 1$ мм³ после механической полировки мы промывали в ультразвуковой ванне, чтобы удалить с поверхности активные загрязнения. На обе стороны стекол серебряной пастой наносили контакты площадью ~ 50 мм², а по периметру - заземленное экранирующее кольцо. Образцы были помещены в азотный криостат (давление остаточных газов ниже $1 \cdot 10^{-3}$ Па) и подвергнуты электрической поляризации. Напряженность поляризующего поля на образцах менялась в пределах от $5 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^5$ В/м. Поляризацию образцов осуществляли в ходе медленного ($\dot{T} = 0,2$ К/с) охлаждения от заданной температуры до 250 К. Ниже температуры 250 К в исследованных стеклах ионные процессы не наблюдались. Скорость нагрева при измерении проводимости и тока термостимулированной деполяризации ТСД была 0,2 К/с. Ток через образец измерялся электростромом В7-40. Управление температурой и сбор данных осуществляли с помощью ПЭВМ БК - 0010, внешние приборы к которой были подключены при помощи линии коллективного пользования.

Результаты

В флинтном силикатном стекле разумно детектируемая проводимость на постоянном токе ($\sigma \geq 2 \cdot 10^{-15} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) начинается приблизительно с температуры $\sim 350 \text{ К}$, а в фосфатном стекле — уже с температуры $\sim 270 \text{ К}$. Типичные температурные зависимости проводимости представлены на рис. 1.

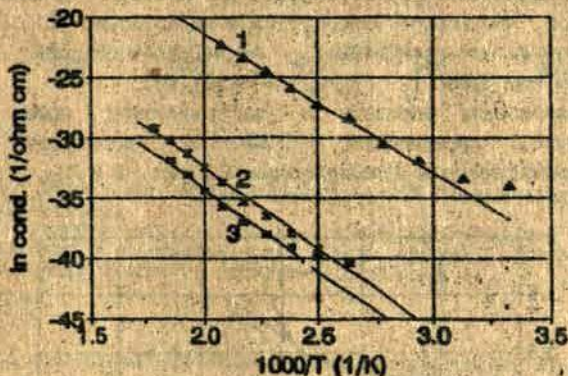


Рис. 1. Проводимость флинтных стекол на постоянном токе. 1 — фосфатное стекло; 2 — силикатное стекло- PbO ; 3 — силикатное стекло- PbO . Напряженность электрического поля $2 \cdot 10^5 \text{ В/м}$.

Линейные зависимости логарифма проводимости от обратной температуры (см. рис. 1) показывают, что в высокотемпературной области удельное сопротивление образцов подчиняется простому эмпирическому соотношению [10]:

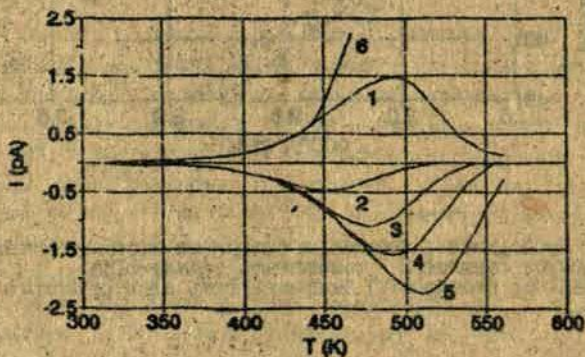
$$\lg \sigma = A + \frac{B}{T} \quad (1)$$

$$A = \lg \frac{2h}{e^2 \lambda^2 n} \exp(-\Delta S_0 / K) \quad \text{и} \quad (2)$$

$$B = 4 E_0 / K. \quad (3)$$

В выражениях (1) и (2) T - абсолютная температура, h - константа Планка, λ - расстояние между потенциальными ямами равновесных состояний для носителя, n - концентрация ионов в см^3 , e - заряд ионов, ΔS_0 - энтропия активации процесса проводимости, k - константа Больцмана. Поскольку ΔS_0 зависит от температуры, τ_0 и A является функцией температуры. Однако в узком интервале температуры A всегда принимается постоянной, что хорошо выполняется и на практике [1,10]; а в силикатном флинта при $T > 420$ К $\Delta E_0 = (1,21 \pm 0,05)$ эВ, а в фосфатном при $T > 360$ К $\Delta E_0 = (1,02 \pm 0,02)$ эВ.

Поляризация образцов в электрическом поле при температуре, превышающей 250 К, порождает токи термостимулированной деполяризации (см. рис. 2 и 3).

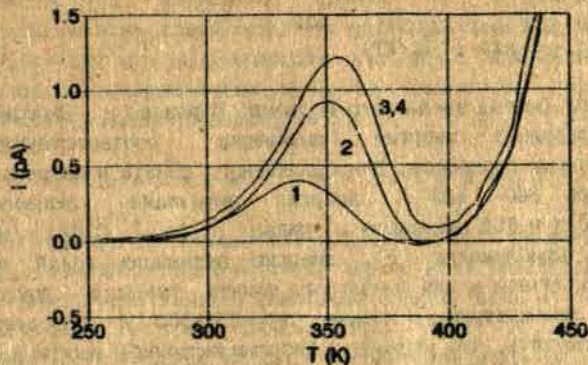


Р и с. 2. Пики токов термостимулированной деполяризации и проводимости в стеклах ФГО1.

Кривые 1 и 4 - поляризация при 500 К, 2 - при 450 К, 3 - при 480 К, 5 - при 525 К. Кривая 6 - проводимость.

Напряженность электрического поля

(1,6) - $2 \cdot 10^5$ В/м и (2-5) - $+2 \cdot 10^5$ В/м.



Р и с.3. Пики токов термостимулированной деполаризации в фосфатных стеклах. Кривая 1-поляризация при 330 К, кривая 2-поляризация при 350 К, кривая 3-поляризация при 400 К, кривая 4-поляризация при 450 К. Напряженность электрического поля $2 \cdot 10^5$ В/м.

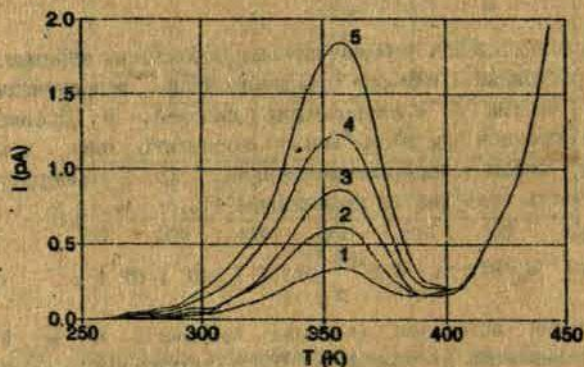
Токи ТСД появляются при термическом высвобождении зарядов из локальных состояний и/или при ориентационной деполаризации заряженных частиц - электрических диполей. В процессе нагревания образцов при этом могут возникать пики тока, аналогичные пикам термоллюминесценции. От температуры зависящая часть тока дается выражением [1],

$$I(T) = A^* \exp(-E_a/kT) \exp \left(-V^* \int_{T_0}^T \exp(-E_a/kT') dT' \right) \quad (4)$$

где E_a - энергия активации (глубина ловушки), A^* и V^* - константы, зависящие от механизма ТСД (захваченный заряд, деориентация диполей, ...) и условий измерений (площадь электродов, скорость нагревания, поляризующее электрическое поле, ...). Для области невысоких температур, вдали от максимума пика ТСД, интеграл в скобках становится мало меняющейся величиной и выражение для тока приобретает вид:

$$I(T) = I_0 \exp(-E_a/kT), \quad (5)$$

из которого (метод начального подъема Герлаха - Гибсона) была определена энергия активации соответствующих релаксационных процессов. Для силикатного флинта в интервале температуры 360-440 К энергия активации процессов проводимости и ТСД одинакова и равна $(0,44 \pm 0,02)$ эВ. Используя приближение (5), энергию активации такой же величины получаем и для фосфатного флинта, только в другом интервале температуры, а именно при 270-350 К. Следует, однако, отметить, что указанную энергию активации необходимо считать только условной характеристикой процессов проводимости и ТСД, так как температурная зависимость тока выражений (5) подчиняется только в узком интервале температуры. Это указывает на неэлементарность релаксационных процессов в исследованных нами флинтных стеклах.



Р и с.4. - Пики токов термостимулированной деполяризации в фосфатных стеклах. Температура поляризации 390 К. Напряженность поля следующая: $3 \cdot 10^5$ В/м (5), $2 \cdot 10^5$ В/м (4), $1,5 \cdot 10^5$ В/м (3), $1 \cdot 10^5$ В/м (2), $5 \cdot 10^4$ В/м (1).

Зависимости ТСД фосфатного флинта от напряженности поляризующего поля показывают, что максимум пика ТСД линейно растет с ростом напряженности и что изменения в напряженности поляризующего поля не влияли на характер высокотемпературной проводимости.

Обсуждение результатов

Температурная зависимость проводимости, отраженная на (рис. 1), позволяет сделать вывод, что во всей исследованной области электропроводность флинтных стекол нельзя описать простой эмпирической зависимостью типа (1). Такая зависимость справедлива только в высокотемпературной области собственной проводимости стекол. Энергия активации высокотемпературной проводимости силикатного флинта составляет $(1,21 \pm 0,15)$ эВ. Из литературных данных [2,5,10] известно, что энергия активации проводимости многокомпонентных свинец содержащих силикатных стекол сложным образом зависит от концентраций металлов-модификаторов, поэтому непосредственное сравнение параметров стекол различного состава затруднено. Тем не менее энергия активации диффузии Pb^{2+} в силикатном стекле (1,06 эВ [11]) и данные по высокотемпературной проводимости [1,2,5] свинец содержащих стекол заставляют нас думать, что в нашем силикатном флинте при высоких температурах заряд переносят ионы Pb^{2+} . Из рис. 1 следует, что с заметной подвижностью ионов Pb^{2+} в силикатном флинте необходимо считаться уже начиная с температуры ~ 400 К. Энергия активации собственной проводимости фосфатного флинта $(1,02 \pm 0,02)$ эВ меньше, чем силикатного. Так как работ, посвященных исследованию высокотемпературной ионной проводимости свинец содержащих фосфатных стекол нами не найдено, то, с учетом данных о окислительности свинца к агрегативации, можно только предположить, что и в фосфатном флинте собственная проводимость обусловлена ионами свинца.

Механизм высокотемпературной проводимости в стеклах обоих составов носит сложный характер. Величина кажущейся

энергии активации (0,44 эВ), измеренная в стеклах обоих составов в различных температурных областях, по величине сравнима с энергией активации при миграции ионов щелочных металлов в силикатных и фосфатных стеклах [5,10]. Поэтому не исключена вероятность, что в наших стеклах низкотемпературная проводимость обусловлена ионами калия.

Кривая температурной зависимости проводимости в интервале температур 325-430 К совпадает с начальным подъемом кривой ТСД силикатного флинта (см.рис.2). Соответственно в обоих процессах участвуют те же самые ионы и механизмы процесса, тождественны. Повышение температуры поляризации вызывает температурный сдвиг пиков ТСД. Следовательно, с учетом данных [6] можно утверждать, что ТСД в силикатном флинте обусловлена релаксацией пространственного заряда, который, в свою очередь, обусловлен подвижными ионами калия. Несмотря на то, что энергия активации пика ТСД фосфатного флинта, равная $(0,57 \pm 0,05)$ эВ, также сравнима с энергией активации низкотемпературной проводимости, механизм термостимулированной депольаризации в нем отличается от механизма ТСД в силикатном флинте. Во-первых, форма пика ТСД более симметрична (см.рис.4); во-вторых, амплитуда пика линейно растёт в зависимости от напряженности поляризующего поля; в-третьих, положение пика ТСД перестает зависеть от температуры поляризации при температуре, превышающей 400 К. То, что положение пика ТСД при температуре ниже 400 К меняется в зависимости от температуры поляризации, не позволяет его приписать пространственной релаксации диполей [8,9]. С другой стороны, форма пика и характер зависимости его амплитуды от напряженности указывает на дипольный механизм релаксации в этом пике ТСД. Такая же зависимость положения пика ТСД от температуры поляризации в фосфатном флинте менее выражена, чем в силикатном (см.рис.2 и 3). В фосфатном флинте того же состава, который не содержит активатора - церия, такая зависимость еще менее выражена. Так, при напряженности поляризующего поля $2 \cdot 10^5$ В/м температурная разность положения пиков ТСД, порожденных

поляризацией при 330 и 500 К, составляет всего 10 К.

С учетом всего сказанного, нам представляется, что механизм релаксации пика ТСД в фосфатном флинте следует отнести к пространственной переориентации электрических диполей. Несимметричность пика дипольной релаксации в фосфатных стеклах, по сравнению с Гауссовой формой пика в монокристаллах [9], может быть обусловлена неэквивалентностью ближайшего окружения релаксаторов в стеклах.

Выводы

Проводимость свинец содержащих многокомпонентных силикатных и фосфатных стекол при высоких температурах является собственной и определяется ионами свинца Pb^{2+} .

Поляризация силикатных стекол в электрическом поле при температуре, превышающей 250 К, порождает пики термостимулированной деполяризации. Пики ТСД в силикатных стеклах обусловлены релаксацией объемного заряда, образованного подвижными ионами щелочного металла - калия. Пики ТСД в фосфатных стеклах обусловлены пространственной релаксацией диполей.

Авторы выражают благодарность Арбузову В.И. за предоставление образцов для исследования.

Литература

1. Dutta B., Magruder R.H., Weeks R.A., Kinser D.I. Electrical Conduction and Polarization in Lead Silicate Glasses // J. Amer. Ceram. Soc. - 1968. - Vol. 71, N 12.-P. 1100-1103.
2. Cohen B.M. and Uhlmann D.R. Optical and Electrical Properties of Lead Silicate Glasses // J. Non-Cryst. Solids. - 1973. - Vol. 12.- P. 177-188.
3. Ohta M., Haneda H., Ueno S. The Small Anomaly in the Temperature Dependence of the Electrical Conductivity of

- Iron Containing Phosphate Glasses. // *J. Non-Cryst. Solids*. - 1991. - Vol. 45. - P. 379-387.
4. Fung C.M., Day D.E., Weeks R.A., Kinser D.L. Charge Trapping and Release in Electron and Gamma Irradiated Lead Silicate Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. - 1991. - Vol. 46. - P. 389-404.
5. Marchi G., Mazzoldi P., Miotello A. Ionic Conductivity in a Network of Silicate Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. - 1977. - Vol. 107. - P. 283-288.
6. Байдулова О.Л., Дмитрик А.Б., Петровский Г.Т., Якушкинская О.А. Ступенчатая кинетика термического обесцвечивания радиационных центров окраски в фосфатных стеклах // *Хим. физика*. 1987. - Т.6, № 6. - С.782-788.
7. Постельников С.А. Термолуминесценция γ -облученных фосфатных стекол // *Физика и химия стекла*. - 1988. - Т.14, № 4. - С.564-570.
8. Podgorsak E.D., Moran P.R. Dynamics of the Ionic Space-Charge Electret State in CaF_2 // *Phys. Rev. B*. - 1973. - Vol. 9, N 7. - P.3405-3418.
9. Larento E., Bello A., Suarez N., Diaz M. Comparison of Analyzing Procedures for Determining the Relaxation Parameters from ITC Curves // *Phys. Status Solidi, a*. - 1990. - Vol. 121, N 1. - P. K235-238.
10. Bartholomew R.F. Electrical Properties of Phosphate Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. - 1973. - Vol.12. - P.321-332.
- Статья поступила 28 мая 1991 г.

S u m m a r y

The dc conductivities and the thermally stimulated release of charge in electrically polarised multi-component lead silicate and phosphate glasses have been measured. The suggestion is made, that the electrical polarisation of silicate glasses is space-charge-limited and electrical polarization of phosphate glasses is associated with electric dipoles.

СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ СВИНЕЦ СОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Г.Я. Кокис, И.Э. Лаис

Двухлучевым методом измерены спектры отражения фосфатных флинтových стекол в абсолютных единицах в интервале энергий от 3,0 до 6,2 эВ. В приближении гомогенного однородного материала, используя формулы Френеля и дисперсионное соотношение для фазового сдвига пропускания, проведен расчет спектра поглощения. Изучены изменения расчетного спектра поглощения в зависимости от характера экстраполированного спектра отражения за пределами экспериментальных измерений. Используя экспериментально полученные спектры поглощения, до значений коэффициента поглощения $\alpha = 150$ 1/см осуществлена подгонка расчетных параметров.

В в е д е н и е

Бид спектров поглощения образцов при больших значениях коэффициента поглощения часто представляет значительный интерес. Для экспериментальных измерений в таких случаях необходима тонкие, по свойствам не отличающиеся между собой образцы, а сами измерения при больших оптических плотностях должны быть проведены точно, что не всегда осуществимо. В то же время давно известно, что оптические константы материала можно рассчитать по известному спектру отражения (см., напр., [1]). Основным недостатком таких расчетов является то, что небольшие погрешности экспериментальных данных могут порождать большие ошибки полученных оптических констант [2]. В данной работе мы провели точные экспериментальные измерения отражения и расчет спектра поглощения свинец содержащих фосфатных стекол.

Оптические свойства гомогенной среды определяются комплексным рефракционным индексом $\tilde{n} = n - ik$, который формулами Френеля связан с отражением. Так, если угол падения световой волны на данную среду выбран произвольным, получаем [3]:

$$\tilde{R}_0 = \frac{\cos \theta - \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \theta}}{\cos \theta + \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \theta}} A_0 = \tilde{r}_0 A_0, \quad (1)$$

$$\tilde{R}_p = \frac{\sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \theta} - \tilde{n} \cos \theta}{\sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \theta} + \tilde{n} \cos \theta} A_p = \tilde{r}_p A_p, \quad (2)$$

где θ - угол падения, A_0, A_p - амплитуды падающей волны, \tilde{R}_0, \tilde{R}_p - комплексные амплитуды рефлексированной волны, \tilde{r}_0, \tilde{r}_p - комплексные коэффициенты рефлексии. Комплексный рефракционный индекс $\tilde{n} = n - ik$, и $k = \frac{c\alpha}{4\pi\nu}$, где n - коэффициент преломления, k - коэффициент экстинкции, c - скорость световой волны, α - коэффициент поглощения, ν - частота световой волны. Поскольку $|A|^2$ и $|\tilde{R}|^2$ представляет интенсивности падающей и отраженной волн, то при условии, что $A_p = A_0 = A$, можно писать

$$\tilde{R} = \tilde{R}_0 + \tilde{R}_p = A (\tilde{r}_0 + \tilde{r}_p) \quad \text{и} \quad (3)$$

$$\tilde{r} = \frac{\tilde{R}}{A} = \tilde{r}_0 + \tilde{r}_p = r e^{-i\theta}, \quad (4)$$

где θ - фазовый сдвиг пропускания. При этом суммарный коэффициент рефлексии

$$R = |\tilde{r}|^2 = r^2 \quad (5)$$

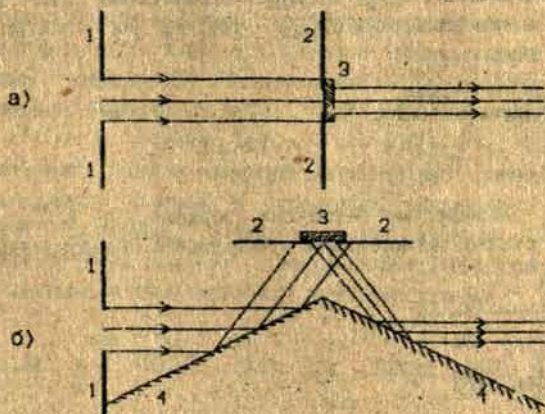
можно измерить экспериментально. Величины r и θ связаны между собой дисперсионным соотношением [1]

$$\theta(\omega) = \frac{2\omega}{n} \int_0^{+\infty} \frac{\ln |r(\omega')| d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (6)$$

Следовательно, по известному спектру отражения можно найти спектр поглощения. При решении такой задачи особое внимание следует обратить на точность измерения спектра отражения [2], а также на обоснованность экстраполяции за пределами экспериментально измеренных спектров.

Методика эксперимента

Были исследованы многокомпонентные свинец содержащие фосфатные стекла с составом P_2O_5 -46; SiO_2 -3,6; PbO -40; Al_2O_3 -4,5; K_2O -3,0; Sb_2O_3 -0,2; Nb_2O_5 -0,5; ZnO -2; CeO_2 -0,2 мол.%. Спектры отражения в интервале энергий от 3,0 до 6,2 эВ измерялись на спектрофотометре СФ-8 двухлучевым способом. Для проведения измерений спектров отражения на установке СФ-8 был сконструирован специальный держатель образцов с двумя алюминиевыми зеркалами (рис.1). Преимуществом такой конструкции держателя является возможность учесть отражательную способность зеркал. Управление разверткой спектрофотометра, сбор данных и их первичная обработка осуществлялись на ЭВМ БК-0010. Источником света служила дейтериевая лампа ДДС-25.



Р и с.1. Прохождение света в измерительном канале СФ-8.
а - режим измерения поглощения, б - отражения.

1, 2 - диафрагмы, 3 - образец, 4 - алюминиевые зеркала.

Коэффициент рефлексии (5) определяется отношением интенсивностей отраженной и падающей волн

$$R = \frac{I_{\text{отр}}}{I_{\text{пад}}} \quad (7)$$

Так как нами использован двухлучевой метод измерения и регистрация сигнала осуществлялась при помощи ФЭУ, выражение (7) можно заменить следующим

$$R = \frac{I_{\text{обр}} - I_{0\%}}{I_{100\%} - I_{0\%}} \quad \text{с} \quad L_1 = \frac{I_1}{I_{\text{оп}}} \quad (8)$$

где $I_{\text{оп}}$ - интенсивность опорного канала, L_1 - отношения интенсивностей: $I_{\text{обр}}$ - для образца, $I_{0\%}$ - для абсолютно черной поверхности (включает в себя рассеянный свет и темновой ток ФЭУ), $I_{100\%}$ - для идеального отражателя. В дальнейшем нами принято, что $I_{100\%}$ не зависит от длины волны. Если учесть, что при измерении $I_{\text{обр}}$ и $I_{0\%}$ использованы два реальных зеркала, а при измерении $I_{100\%}$ - три, то их спектры можно вычитать, поскольку

$$I_{100\%} \cdot R_{\text{зерк}}^3 = I_{100\%}^{\text{изн}} \quad \text{и} \quad (9)$$

$$I_{\text{обр}} \cdot R_{\text{зерк}}^2 = I_{\text{обр}}^{\text{изн}} \quad (10)$$

где $R_{\text{зерк}}$ - коэффициент рефлексии зеркала, а $I_{100\%}^{\text{изн}}$ и $I_{\text{обр}}^{\text{изн}}$ являются реально измеренными отношениями. Следовательно,

$$R = \frac{I_{\text{обр}}^{\text{изн}} - I_{0\%}}{I_{100\%}^{\text{изн}} - I_{0\%}} R_{\text{зерк}} \quad (11)$$

если учесть, что

$$I_{100\%}^{\text{изн}} - I_{0\%} = \gamma R_{\text{зерк}}^3 \quad \text{или} \quad (12)$$

$$R_{\text{зерк}} = \delta (I_{100\%}^{\text{изн}} - I_{0\%})^{1/3} \quad (13)$$

где γ и δ - константы, появляющиеся из-за наличия диафрагмы дополнительного блока (см. рис.1). Из соотношения (11), с учетом (13), получаем окончательное выражение, которое мы применяли для расчета коэффициента рефлексии:

$$R = \frac{I_{\text{бер}}^{\text{изм}} - I_{0\%}}{(I_{100\%}^{\text{изм}} - I_{0\%})^{2/3}} \delta \quad (14)$$

Константа δ определяется выражением (13), если $R_{\text{зеп}}$ измерено независимым методом и принято, что $\delta \neq \delta(\omega)$.

Результаты

Используя экспериментально измеренную величину $R(\omega)$ и численно решив интегральное выражение (6) при помощи выражений от (1) до (4), можно получить спектр $k = k(\omega)$. Однако при этом приходится считаться с тем, что, во-первых, экспериментальный спектр рефлексии конечен по частотному интервалу и функцию $\Gamma(\omega')$, при стремлении ω' к нулю и $+\infty$, необходимо дополнить экстраполированными значениями. Для простоты мы приняли, что за частотными границами экспериментального спектра коэффициент рефлексии является линейной функцией энергии световой волны. Дополнительные оценочные измерения подтвердили разумность такого приближения. Уместно отметить, что подинтегральная функция $1/(\omega^2 - \omega'^2)$ резко убывает, когда $\omega' \ll \omega$ или $\omega' \gg \omega$. Поэтому $\Theta(\omega)$ чувствителен к виду и точности выбранной экстраполяции только при значениях ω , близких к граничным значениям измеренных спектров. Во-вторых, подинтегральная функция (5) имеет сингулярную точку при $\omega = \omega'$. Следовательно, интеграл является несобственным, и при численном интегрировании

$$\Theta(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \left[\int_0^{\omega-\epsilon} \frac{\ln[\Gamma(\omega')]}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' + \int_{\omega+\epsilon}^{+\infty} \frac{\ln[\Gamma(\omega')]}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \right] \quad (15)$$

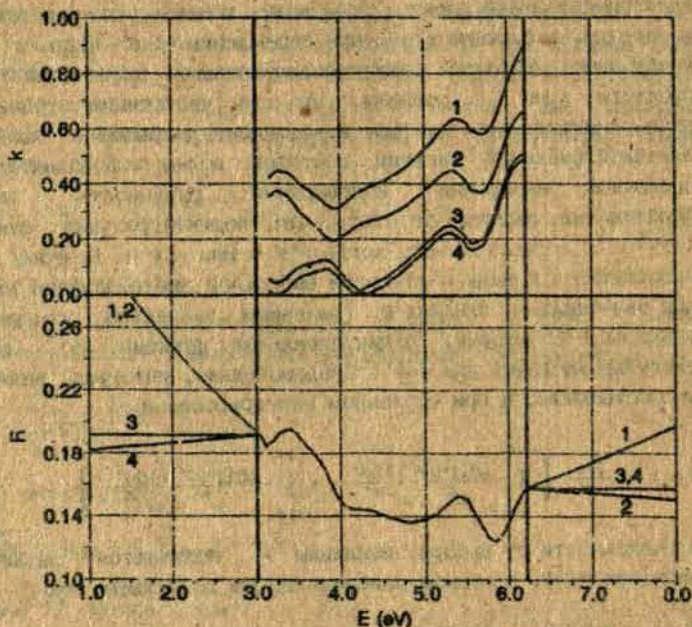
В зависимости от выбора величины ϵ получаются различные значения $\Theta(\omega)$. В первом приближении мы допускаем, что

$$\Theta(\omega) = a(\epsilon) \Theta_{\text{расч}}(\omega, \epsilon) + b(\epsilon) \quad (6)$$

где $\Theta_{\text{расч}}(\omega, \epsilon)$ - расчетная величина фазового сдвига пропускания, $a(\epsilon)$ и $b(\epsilon)$ - коэффициенты, которые определялись методом "сшиваия" экспериментально измеренного спектра

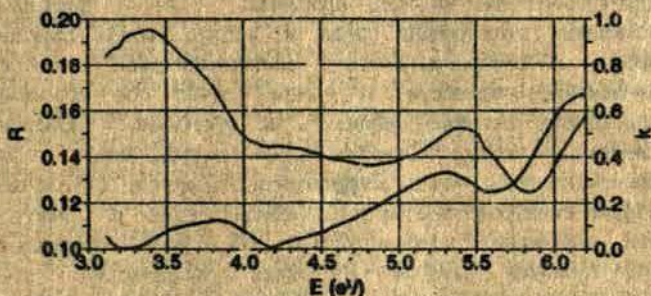
поглощения с расчетным. Программа для расчетов $\alpha = \alpha(\omega)$ была написана на языке "Turbo-Basic", а расчеты сделаны на ЭВМ типа IBM/AT 28 287.

На рис.2 проиллюстрированы изменения в расчетном спектре поглощения при различном виде экстраполирования спектра отражения за пределами экспериментальных измерений. Видно, что даже при существенных изменениях экстраполированных функций, спектр поглощения качественно не меняется. Следовательно, вид экстраполированных значений коэффициента отражений существенно не влияет на результат, если коэффициент поглощения представлять в относительных единицах.

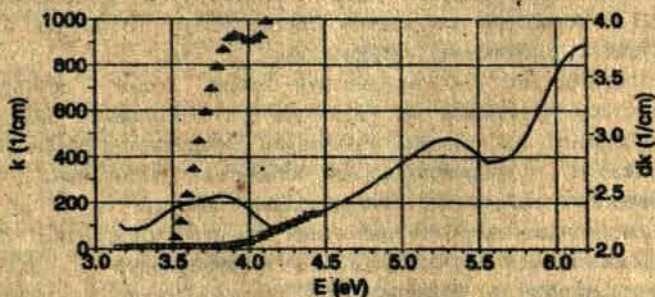


Р и с.2. Изменения в расчетном спектре поглощения при различном виде (1-4) экстраполирования спектров отражения.

На рис.3 представлены экспериментально измеренный спектр отражения и расчетный спектр поглощения, а рис.4 иллюстрирует "сшивание" расчетного и экспериментально измеренного спектров поглощения.



Р и с.3. Экспериментально измеренный спектр отражения и расчетный спектр поглощения. Концы спектра отражения экстраполированы константой (см. 3 на рис.2).



Р и с.4. Сшивание расчетного и экспериментально измеренного спектра поглощения. — — расчетный спектр поглощения; --- — экспериментально измеренный спектр поглощения; ▲▲▲ — наведенная рентгеновским излучением полоса поглощения.

Обсуждение результатов

При анализе полученных результатов особое внимание следует обратить на две проблемы, т.е. применимость приближения однородной среды к исследованным стеклам и точность и воспроизводимость экспериментально измеренных коэффициентов рефлексии. В нашем случае обе проблемы в определенной степени сводились к состоянию поверхности исследуемых стекол. Относительная погрешность разброса экспериментальных точек коэффициента отражения, обусловленная дрейфами спектрофотометра в его механических и электронных узлах, в интервале энергии от 3,0 до 5,8 эВ не превышает $\pm 0,1\%$. Различия же в состоянии поверхности стекла, обусловленные различной технологией полировки, промывки, хранения и термообработки, могут вызвать более существенные изменения в значениях коэффициента отражения. Но и здесь относительная погрешность только в ряде случаев достигает $\pm 5\%$. Обычно экспериментальная погрешность ниже этого значения. Таким образом можно считать, что независимо от способа обработки поверхности стекла спектр отражения нами измерен с достаточной надежностью.

Вопрос же о однородности среды более серьезный. Известно, что поглощение (особенно при небольших значениях коэффициента поглощения) в основном определяется объемной, а отражение — приповерхностной областью материала. Если оптические свойства материала вблизи поверхности и в его объеме не одинаковы, то расчетный спектр поглощения будет отображать свойства поверхности, а измеренный — свойства объема материала. Действительно, во всех спектрах отражения наблюдается полоса с максимумом в районе 3,8 эВ, хотя в спектрах поглощения отожженных стекол при этих же энергиях никаких полос не наблюдается (см. рис. 4). Интенсивность этой полосы отражения можно уменьшить примерно на 40%, если учесть многократное отражение в тонком слое, но избавиться от нее полностью невозможно. Таким образом представляется, что полоса отражения и соответствующая ей полоса поглощения с максимумом в районе 3,8 эВ в основном определяется

приповерхностной области стекла и перерасчет отражения в поглощение в интервале энергий от 3 до 4 эВ не совсем корректен. С другой стороны, не исключены ситуации, когда и экспериментально измеренный спектр поглощения порожден свойствами приповерхностной области материала. Так, например, в исследованных стеклах в интервале энергий 3,5 - 4,0 эВ наблюдается наведенная рентгеновским излучением полоса поглощения с максимумом при 3,9 эВ (см. рис.4). Несмотря на существенные разности значений коэффициентов наведенного и расчетного поглощения, не исключено, что обе эти полосы поглощения имеют одинаковую природу.

Относительно природы спектров отражения и расчетного поглощения при энергиях, превышающих 4,5 эВ, можно лишь указать, что измеренный УФ-край поглощения в исследованных стеклах вряд ли является фундаментальным. Полоса поглощения с максимумом при 5,25 эВ коррелирует с полосой возбуждения люминесценции Pb^{2+} -центров в силикатных флинтах [4].

Выводы

Использованная нами конструкция образцедержателя позволяет на спектрофотометре СФ-8 измерять спектры отражения в интервале энергий от 3,0 до 5,8 эВ с достаточной точностью для их дальнейшего перерасчета в спектры поглощения или для определения оптических констант материала.

Полоса отражения с максимумом при 3,8 эВ в фосфатном флинте, по всей видимости, обусловлена свойствами приповерхностной области стекла. Следовательно, приближение гомогенной среды для законов распространения световой волны при энергиях ниже 4 эВ в применении к нашим стеклам является не корректным.

Литература

1. Barker A.S., Tinkham M. Par-Infrared Ferroelectric Vibration Mode in $SrTiO_3$, // Phys. Rev. - 1962. - Vol.125, N 5. - P. 1527-1530.

2. Leveque G., Villachon-Renard Y. Determination of Optical Constants of Thin Film From Reflectance Spectra. // Appl. Optics - 1990. : Vol.29, N 22. - P. 3207-3212.
3. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М., Наука, 1967. - 376 с.
4. Trukhin A.N. Localized States of Silicon Dioxide, Sodium and Lead Silicate Glasses. // J. Non-cryst. Solids. - 1990. - Vol.125. - P. 250-257.

Статья поступила 28 мая 1991 г.

S u m m a r y

The reflectivity of multi-component lead phosphate glasses has been measured with precision two-beam method for the region 3,0 to 6,2 eV. The optical absorption spectra have been obtained from an analysis of the reflectivity. We present a calculation based on applying the dispersion relation to the reflectance $R(\omega)$ to obtain the phase shift $\theta(\omega)$. The conclusion is made that the presented method is applicable for obtaining optical absorption spectra of lead phosphate glasses in the region above 4,0 eV.

STIKLVEIDA SILICIJA DIOKSIDA UN TĀ KAUSĒJUMA TERMODINAMISKA LIDZSVARA STRUKTŪRAS DAUDZVEIDĪBAS

L. Lāce* un A. Silins**

* LU Matemātikas un informātikas institūts

** LU Cietvielu fizikas institūts

Aprakstīta pasvieles defektu generācijas, mijiedarbības un rekombinācijas reakciju kopa, ieskaitot atomārā un molekulārā skābekļa līdzdalību, kas ļauj pemt vērtīgu stiklveida silīcija dioksīda stehiometrisko stāvokli. Ar skaitliskām metodēm risināta vienādojumu sistēma, kas apraksta defektu līdzsvara koncentrācijas. Tādējādi noteiktas šo koncentrāciju konkrētās vērtības atkarībā no materiāla temperatūras un tā stehiometriska stāvokļa. Izanalizēts, kā šādi pasvieles defekti, kas saglabājusies paraugā pēc tā atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai, ietekmē stikla spektroskopiskās īpašības.

I e v a d s

Vielas stiklveida stāvoklim ir raksturīgs tas, ka tajā var stabili eksistēt viselementārākie pasvieles defekti, resp., vienas pārrautas ķīmiskās saites gali jeb brīvie radikāļi. Šādu izolētu defektu stabila eksistence tās pašas vielas kristāliskajā stāvoklī nav iespējama tādēļ, ka pastāv tālas kārtības noteikumi. Kristālā parasti elementāro defektu pāri veido vakance un starpmezglu atoms (jons), kas rodas vismaz divu ķīmisko saišu pārraušanas rezultātā. Līdz ar to elementāro pasvieles defektu generācijas minimālā enerģija kristālā ir vismaz divas reizes lielāka par elementāro pasvieles defektu generācijas enerģiju tās pašas vielas stiklveida stāvoklī. Turklāt šo defektu difūzija stiklā noris daudz grūtāk nekā kristālā, jo stikla elementārie defekti (pārrautās saites gali) ir stipri saistīti ar stikla tīklu. Tāpēc augstās temperatūras apstākļos, kad iestājas līdzsvars starp defektu termisko generāciju un to rekombināciju, stiklā rodas daudz lielākas defektu līdzsvara koncentrācijas. Materiālu dzesējot,

elementārie pasvieļas defekti stiklā "iesalst" ātrāk nekā kristālā. Tāpēc daudzreiz stiklu īpašības būtiski ir atkarīgas tieši no sāniem iesaldētiem pasvieļas defektiem, kuri īpaši ātras dzesēšanas gadījumos var saglabāties ievērojamās koncentrācijās.

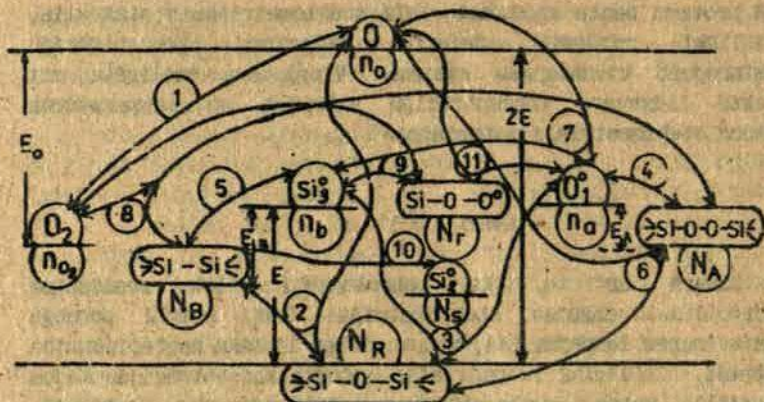
SiO_2 stiklā elementāro pasvieļas defektu pāri veido neitrāls netiltna skābekļa atoms un neitrāls triskoordinēts silīcija atoms (E' centrs), t.i., telpiski atdalīti parrautas Si - O saites gali jeb brīvie radikāļi [1]. Šo defektu klātbūtne ir konstatējama pēc SiO_2 stiklam raksturīgu spektroskopisko īpašību parādīšanās. Abi elementārie pasvieļas defekti ir paramagnētiski - [2] un optiski aktīvi (triskoordinētie silīcija atomi rada absorbcijas joslu pie 5,75 eV, bet netiltna skābekļa atomi - absorbcijas joslas pie 4,75 un 2,0 eV, kuras ierosinās luminescenci pie 1,9 eV [3]). Tādās īpašības ir novērojamas SiO_2 stiklu optiskajiem viļņvadiem pēc to izgatavošanas. Ir konstatēts, ka ātras dzesēšanas rezultātā defekti "iesalst" paaugstinātās koncentrācijās, kuru konkrētās vērtības ir būtiski atkarīgas no piemaisījumu koncentrācijas viļņvadu sagatavē, ka arī no materiāla stehiometrijas. Stehiometrijas letēkmi uz materiāla īpašībām pērsjā laikā tiek plevēsta liela uzmanība [4]. Jo stehiometrija var būt par cēloni ne tikai defektu koncentrācijas izmaiņām izematerialā, bet tā stipri iespaido arī dažādu defektu ģenerācijas efektivitāti gan optisko viļņvadu izgatavošanas procesā, gan gaismas vai cita starojuma iedarbības rezultātā. Tas norāda, ka SiO_2 stiklā no augsttemperatūras līdzsvara defektiem saglabājas ne vien elementārie pasvieļas defekti, bet arī to agregāti, kas vēlāk, tālāku iedarbību rezultātā, liguš kā elementāro defektu prieksteči.

Augsttemperatūras līdzsvara defektu veidošanas mehānismi un to koncentrācijas SiO_2 stiklā an kausējuma ir apskatītas darā [5], bet stipri vienkāršota variāntā, vienīgi taj iegūta analītiskas izteiksmes, kas izskaidro dažādu defektu līdzsvara koncentrācijas atkarību no temperatūras. Ar stehiometrijas iespaidu uz minētajām koncentrācijām darā [5] ir analizēts mūsdienā.

Soreiz aplūkosim pilnveidotu pasvielas defektu generācijas, mijiedarbības un rekombinācijas reakciju kopu, kurā protams ņemts vērā materiāla stehiometriskais stāvoklis, skaitliski risināta defektu līdzsvara koncentrāciju raksturojošo vienādojumu sistēma. Vienlaikus analizēta arī defektu līdzsvara koncentrāciju atkarība no temperatūras dažādas stehiometrijas materiālos.

Modelis

Sakarā ar to, ka tehnoloģiski tiek realizētas (kontrolētas) dažādas stehiometrijas SiO_2 stiklu paraugu izgatavošanas iespējas [4], rodas arvien lielāka nepieciešamība novērtēt, cik lielas ir pasvielas defektu koncentrācijas tādos materiālos, kuros parādās atkāpes no stehiometrijas. Darbā [4], piemēram, tiek uzskaitīts, ka ar skābekli bagātinātajos paraugos viss virastehiometriskais skābeklis atrodams molekulārā vai atomārā veidā. Lai noskaidrotu, cik šis pieņēmums ir pamatots, analizējamo reakciju kopā (bez tām, kas aplūkotas darbā [5]) papildus vēl ietvertas reakcijas, kurās piedalās atomārais un molekulārais skābeklis. Ja realizējam šādu pieeju, parauga stehiometrisko stāvokli varam definēt kā sākotnēju noteiktas koncentrācijas skābekļa molekulu pārpalikumu (oksidojošie apstākļi) vai iztrūkumu (reducējošie apstākļi) attiecībā pret ideāli stehiometrisku SiO_2 stikla tīklu, kurā uz katru silīcija atomu ir divi skābekļa atomi. Protams augstas temperatūras apstākļos, kad starp defektu veidošanās un rekombinācijas reakcijām iestājas līdzsvars, parauga stehiometriskais stāvoklis izpaudīsies ar skābekli bagātu un nabadzīgu pasvielas defektu koncentrāciju attiecību dažādībā. Ja materiālu dzesē ar dažādu ātrumu, paraugā var tikt iesaldētas tās vai citas temperatūras defektu līdzsvara koncentrācijas, tāpēc viena un tā paša stehiometriskā stāvokļa paraugā pie istabas temperatūras var būt pasvielas defekti dažādās koncentrācijās, un šo koncentrāciju attiecības var būt atšķirīgas.

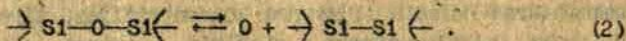


1. z 1 m. SiO_2 stikla pašvielas defektu ģenerācijas, mijiedarbības un rekombinācijas reakciju kopas shēma.

Apskatīsim konkrētu reakciju kopu. Tajā ņemta vērā stiklā esošā molekulārā un atomārā skābekļa līdzdalība (1.zīm.). Augsttemperatūras apstākļos skābekļa molekulas var disociēt atomos, bet tie, savienojoties no jauna, var veidot molekulas:

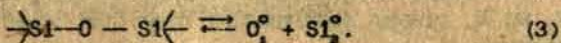


Skābekļa molekulu disociācijas enerģija ir zināma: $E_0 = 4,41$ eV [6]. Tiesās skābekļa molekulu reakcijas ar SiO_2 stikla tīklu ir enerģētiski neizdevīgas, tāpēc tās darbā netiek apskatītas. Vēl atomārais skābeklis stikla tīklā var parādīties, kad tiesi veidojas skābekļa vakances, kurām piemīt spēja veidot Si - Si saites:

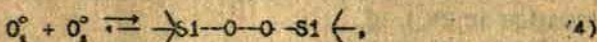


Sajā reakcijā vienlaicīgi jūparrauj divas Si - O saites, bet veidojas viena Si - Si saite, tādējad! šīs reakcijas aktivācijas enerģija būs $2E - E_s$, kur Si - O saites enerģija $E = 3,82$ eV, bet Si - Si saites enerģija $E_s = 1,83$ eV [6].

Kā atomārais, tā molekulārais skābeklis var mijiedarboties ar stiklā esošajiem pasvielas defektiem, tāpēc modeli katrā ziņā tiek lietvertas jau darbā [5] analizētās pasvielas defektu veidošanās un mijiedarbošanās reakcijas, kas noris nepārtrauktā stikla tīklā. Vispirms aplūkosim Si - O saites pārraušanas reakciju, kuras rezultātā parādās elementārie pasvielas defekti - netiltna skābekļa atoms (O_1°) un triškoordinēts silīcija atoms (Si_3°)

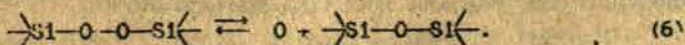


Šīs reakcijas aktivācijas enerģija ir minētas Si - O saites enerģija $E = 3,82$ eV [6]. Augstas temperatūras apstākļos elementārie pasvielas defekti SiO_2 stiklā vai kausējumā ir kustīgi. Satiekoties vienas zīmes elementārajiem defektiem, veidojas vienkāršākie agregātu defekti - peroksīda tiltiņš (4) vai Si - Si saite jeb skābekļa vakance (5):



Abas šīs reakcijas ir enerģētiski izdevīgas, un rezultātā tiek iegūta atbilstoši O - O saites enerģija $E_A = 1,44$ eV un Si - Si saites enerģija $E_B = 1,83$ eV [6].

Aplūkosim gadījumu, kad atomārais skābeklis stikla tīklā var parādīties arī no esošajiem pasvielas defektiem. Piemēram, no peroksīda tiltiņa var izdalīties skābekļa atoms, un tīkls kļūst regulārs:



Reakcijas rezultātā izzūd viena O - O saite, tāpēc tās aktivācijas enerģija ir arī šīs saites enerģija $E_A = 1,44$ eV.

Skābekļa atoms var atrasties arī no silīcija netiltna skābekļa atoma defekta, veidojot triškoordinēto silīcija atomu:



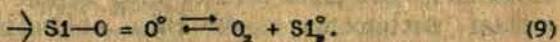
Sis reakcijas aktivācijas enerģija ir Si - O saites enerģija $E = 3,82$ eV.

Arī molekulārais skābeklis var mijiedarboties ar esosajiem pasvielas defektiem. No peroksīda tiltiņa var izdalīties skābekļa molekula, veidojot skābekļa vakanci:



Sis reakcijas aktivācijas enerģija ir $2E + E_A - E_O - E_B$, kur E , E_A , E_O un E_B pieņem iepriekšējās reakcijas uzrādītās skaitliskās vērtības.

No peroksīda radikāļa var izdalīties skābekļa molekula, un rezultātā rodas triskoordinētais silīcija atoms:



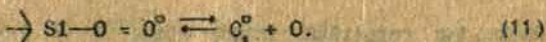
Sis reakcijas aktivācijas enerģija ir $E + 2E_A - E_O$ (tiek pieņemts, ka peroksīda radikāļi starp skābekļiem izveidotās saites enerģija ir $2E_A$).

Darbā [7] ir konstatēts, ka skābekļa deficīts SiO_2 stiklā galvenokārt parādās divkoordinēto silīcija atomu (Si_2°) veidā. Tas nozīmē, ka sis defekts ir enerģētiski izdevīgāks nekā skābekļa vakance, kaut gan šie defekti pēc ķīmiskā sastāva ir vienādi:



Pieņemsim, ka Si_2° ir enerģētiski izdevīgāks par skābekļa vakanci ar enerģiju $E_B = 0,1$ eV.

Veļ jāatzīmē, ka no peroksīda radikāļa var atdalīties skābekļa atoms, veidojot netiltiņa skābekļa atomu:



Sis reakcijas aktivācijas enerģija ir $2E_A$.

Augstas temperatūras apstākļos minētajās defektu ģenerācijas un rekombinācijas reakcijas, kas noris SiO_2 stikla tīklā vai kausējumā, iestājas līdzsvars. Līdzsvara iestāšanās laiks ir atkarīgs no kustīgo defektu difūzijas aktivācijas enerģijas, un šis laiks eksponenciāli samazinās, ja paaugstina

temperaturu. Līdzsvarā ikvienam no apskatītajiem defektiem ir noteikta koncentrācija, kuras lielums ir atkarīgs no līdzsvara temperatūras un materiāla stehiometriskā stāvokļa.

Tālāk apskatīsim vienādojumu sistēmu, kuras atrisinājums dod mūs interesējošo defektu līdzsvara koncentrācijas dažādas stehiometrijas SiO_2 stikla tīklā vai kausējumā.

Modeļa matemātiskais apraksts

Jebkurai no iepriekš apskatītajām reakcijām mēs varam piekārtot difereciālvienādojumu, kas matemātiski apraksta šīs reakcijas norisi. Piemēram, reakcijai (1), apzīmējot skābekļa molekulu koncentrāciju ar n_{O_2} un skābekļa atomu koncentrāciju ar n_{O} , molekulārā skābekļa koncentrācijas izmaiņas laikā t nosaka šāds vienādojums:

$$\frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = n_{\text{O}}^2 \omega e^{-\frac{E_1}{RT}} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{N_n} - n_{\text{O}_2} \omega e^{-\frac{E_0'}{RT}}, \quad (12)$$

kur ω ir frekvencu faktors, kas rāda, cik reizu sekundē skābekļa atoms mēģina pārvietoties citā pozīcijā vai skābekļa molekula mēģina saraut saiti (ir dabiski abos gadījumos pieņemt, ka ω vērtība ir vienāda ar atomāro svārstību frekvenci, t.i., 10^{12} s^{-1}), E_1 ir skābekļa atomu difūzijas aktivācijas enerģija, bet E_0' ir skābekļa molekulas saites sarašanas enerģija. Tā kā skābekļa molekulas disociācijas enerģija E_0 raksturo enerģijas zudumu, kas paliek, kad atomi tiek aiznesti bezgalīgi tālu, tad $E_0' - E_1 = E_0$, t.i., O_2 molekulas saites enerģija. Loceklis $\frac{n_{\text{O}}}{N_n}$ raksturo varbūtību, pēc cik pārlēcieniem viens atomārais skābeklis satiks citu un varēs izveidot skābekļa molekulu, jo N_n ir regulāro mezglu koncentrācija SiO_2 stiklā un tā sastāda $2,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Ievērojot, ka līdzsvara gadījumā $\frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = 0$, un vienkāršojot vienādojumu (12), iegūstam, ka

$$n_{\text{O}}^2 = n_{\text{O}_2} \cdot N_{\text{n}} e^{-\left(\frac{E_{\text{O}}}{kT}\right)} \quad (13)$$

Līdzīgā veidā no pārējām apskatītajām reakcijām ir iegūstami arī šādi līdzsvara stāvokli raksturojoši vienādojumi: no reakcijas (2) seko, ka

$$n_{\text{O}} \cdot N_{\text{n}} = N_{\text{n}}^2 \cdot e^{-\left(\frac{2E - E_{\text{n}}}{kT}\right)}, \quad (14)$$

kur N_{n} ir skābekļa vakancu (Si - Si saīsu) koncentrācija; no reakcijas (3) seko, ka

$$n_{\text{n}} \cdot n_{\text{O}} = N_{\text{n}}^2 \cdot e^{-\left(\frac{E}{kT}\right)}, \quad (15)$$

kur n_{n} ir netiltina skābekļa atomu koncentrācija, bet n_{O} - triskoordinēto silīcija atomu koncentrācija; no reakcijas (4) seko, ka

$$n_{\text{O}}^2 = N_{\text{A}} \cdot N_{\text{n}} e^{-\left(\frac{E_{\text{A}}}{kT}\right)}, \quad (16)$$

kur N_{A} ir peroksīda tiltiņu koncentrācija; no reakcijas (5) seko, ka

$$n_{\text{O}}^2 = N_{\text{A}} \cdot N_{\text{n}} e^{-\left(\frac{E_{\text{A}}}{kT}\right)}; \quad (17)$$

no reakcijas (6) seko, ka

$$n_{\text{O}} = N_{\text{A}} e^{-\left(\frac{E_{\text{A}}}{kT}\right)}; \quad (18)$$

no reakcijas (7) seko, ka

$$n_{\text{O}} \cdot n_{\text{O}} = n_{\text{O}} \cdot N_{\text{n}} e^{-\left(\frac{E}{kT}\right)}; \quad (19)$$

no reakcijas (8) seko, ka

$$n_{O_2} \cdot N_D = N_A \cdot N_H \cdot e^{-\left(\frac{2E + E_A - E_O - E_H}{kT}\right)}; \quad (20)$$

no reakcijas (9) seko, ka

$$n_{O_2} \cdot n_h = N_r \cdot N_n \cdot e^{-\left(\frac{E + 2E_A - E_O}{kT}\right)}; \quad (21)$$

kur N_r ir peroksida radikāļu koncentrācija.

No reakcijas (10) seko, ka

$$N_D = N_s \cdot e^{-\left(\frac{E_s}{kT}\right)}, \quad (22)$$

kur N_s ir divkoordinēto silīcija atomu koncentrācija.

No reakcijas (11) seko, ka

$$n_D \cdot n_o = N_r \cdot N_n \cdot e^{-\left(\frac{2E_A}{kT}\right)}, \quad (23)$$

Lai būtu ņemts vērā materiāla stehiometrijas iespalds uz apskatīto defektu līdzsvara koncentrācijām, jāuzrāda, vai paraugā ir skābekļa pārpalikums vai deficīts. Tas izdarāms, izveidojot vienādojumu:

$$n_{O_2} + \frac{n_O}{2} + \frac{N_s}{2} \cdot \frac{3N_r}{4} + \frac{n_a}{4} - \frac{n_h}{4} - \frac{N_D}{2} - \frac{N_n}{2} = N_i^e, \quad (24)$$

kur $N_{O_2}^e$ - sakotnējā (nosacītā) skābekļa molekulu koncentrācija attiecībā pret bezdefektu (ideālu) SiO_2 stikla tīklu. Ja šī koncentrācija ($N_{O_2}^e$) ir pozitīva, tad paraugā atrodas oksidējosos apstākļos, bet ja negatīva, tad - reducējosos apstākļos. Neitrālos apstākļos $N_{O_2}^e = 0$.

Lai atrisinātu vienādojumu sistēmu (13-24), ir lietderīgi visas aplūkojamo defektu koncentrācijas izteikt ar vienu, teiksim n_{O_2} , un dabūtās izteiksmes ievietot vienādojumā (24). Pēc tam šo vienādojumu var atrisināt ar skaitliskām metodēm. Algebriski analizējot vienādojumus (13-23) un ievietojot rezultātus vienādojumā (24), iegūstam vienādojumu

$$\frac{n_{\text{O}}^2}{N_{\text{N}}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{O}}}{kT}} + \frac{n_{\text{O}}}{2} + \frac{n_{\text{O}}}{2} \cdot e^{\frac{E_{\text{A}}}{kT}} + \frac{3n_{\text{O}}^{3/2}}{4 \cdot \sqrt{N_{\text{N}}}} \cdot e^{-\frac{2E_{\text{A}}}{kT}} + \frac{\sqrt{n_{\text{O}} \cdot N_{\text{N}}}}{4} -$$

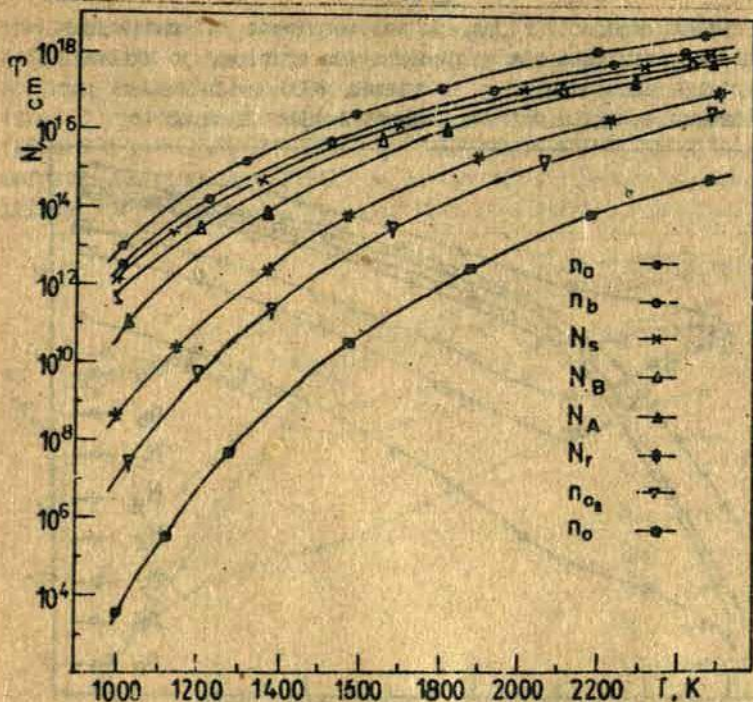
$$- \frac{N_{\text{N}}^{3/2}}{4 \cdot \sqrt{n_{\text{O}}}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} - \frac{N_{\text{N}}^2}{2n_{\text{O}}} \cdot e^{-\frac{(2E-E_{\text{N}})}{kT}} - \frac{N_{\text{N}}^2}{2n_{\text{O}}} \cdot e^{-\frac{(2E-E_{\text{N}}-E_{\text{N}})}{kT}} = N_{\text{O}_2}^{\text{O}} \quad (25)$$

Vienādojums (25) tika atrisināts ar tuvināto skaitlisko metodi pie noteikuma, ka n_{O} recizitāte ir $\pm 1\%$. Rezultāta iegūtas visu mūs interesējošo defektu līdzsvara koncentrācijas pie temperatūrām 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2200 un 2500 K. Oksidējosus apstākļus raksturoja šādas $N_{\text{O}_2}^{\text{O}}$ vērtības: 10^{14} , 10^{15} , 10^{16} , 10^{17} , 10^{18} , 10^{19} un 10^{20} cm^{-3} , bet reducējosus apstākļus - šādas $N_{\text{O}_2}^{\text{O}}$ vērtības:

-10^{14} , -10^{15} , -10^{16} , -10^{17} , -10^{18} , -10^{19} un -10^{20} cm^{-3} .
Neitrālā situācijā $N_{\text{O}_2}^{\text{O}} = 0$ cm^{-3} .

Iegūto rezultātu analīze

Ir dabiski rezultātu apskatu sākt ar dažādo pasvielas defektu koncentrāciju analīzi stehiometriskā SiO_2 stiklā un kausējumā ($N_{\text{O}_2}^{\text{O}} = 0$). Šo defektu koncentrācijas atkarībā no temperatūras ir parādītas 2. zīmējumā. Paaugstinoties temperatūrai, visu defektu koncentrācijas monotonī pleaug. Parasti tilpuma paraugos pie istabas temperatūra saglabājas ("sasilst") tādas defektu koncentrācijas, kādas sasniegtas pie stikla atšaidināšanas temperatūras, kas bieži vien ir apmēram 1400 K, t.i., ap 1100 °C. Kā redzams zīmējumā, pie šīs temperatūras vislielākā koncentrācija ir elementārajiem pasvielas defektiem: netilpīga skābekļa atomu koncentrācija ir $4,6 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} , bet trīskordinēto silīcija atomu koncentrācija ir $1,6 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} . Vēlā nemazas koncentrācijas ir arī agregātu defektiem: peroksīda tilpņu koncentrācija ir $1,6 \cdot 10^{14}$ cm^{-3} .

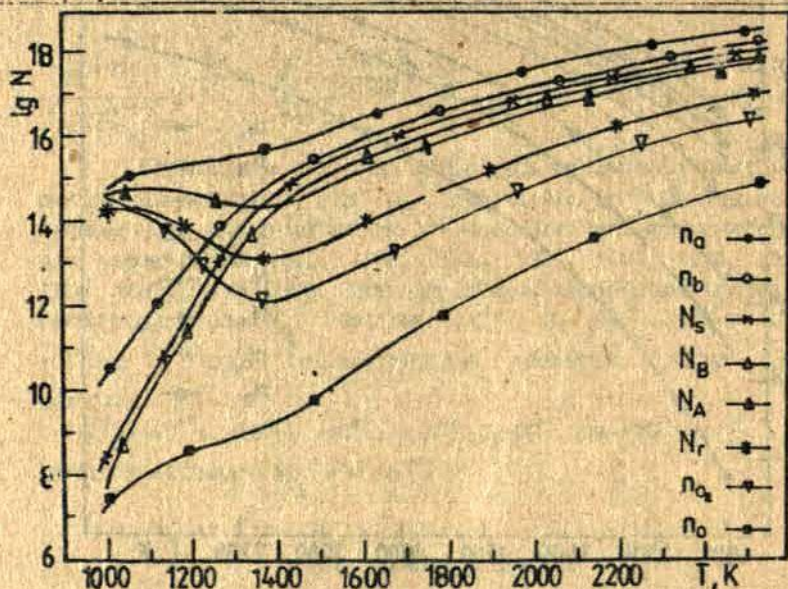


2. z 1 m. Stehiometriška SiO_2 stikla pasvieļas defektu līdzsvara koncentrāciju atkarība no temperatūras.

skābekļa vakancu (Si - Si saīsu) koncentrācija ir $5,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, bet divkoordinēto silīcija atomu koncentrācija ir $1,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Salīdzinājuma ar minētajām, ievērojami mazākas ir atomārā (10^6 cm^{-3}) un molekulārā ($3,8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) skābekļa koncentrācijas. Arī peroksīda radikāļu koncentrācija nav sevišķi liela ($5,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$). Šīs pēdējās koncentrācijas, izņemot peroksīda radikāļu koncentrāciju, būtībā ir mazākas par parasto spektroskopisko metožu jutības sliekšni. Atomārās un molekulārās skābekļa šāda situācija arī nevar jātūmi ietekmēt

pārējo defektu koncentrācijas, ja tas termiskās vai radiācijas stimulācijas rezultātā sak mijiedarboties ar tiem, jo skābekļa koncentrācija abos stāvokļos ir vismaz 1000 reizu mazāka par elementāro un agregātu defektu koncentrācijām. Līdz ar to

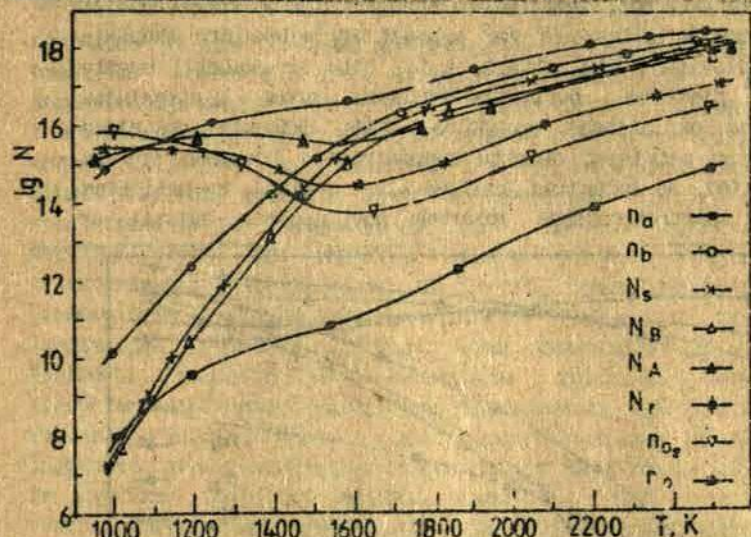


3. z i m. Pasvielas defektu līdzsvara koncentrāciju logaritma atkarība no temperatūras SiO_2 stiklā, kurā ir neliels skābekļa pārkāums ($N_{\text{O}_2}^{\circ} = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

būtiskas ir tikai ārēji stimulētas defektu mijiedarbības reakcijas starp elementārajiem pasvielas defektiem un to agregātiem.

Apskatīsim neliela skābekļa pārkāuma ($N_{\text{O}_2}^{\circ} = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) jeb viegli oksidējošu apstākļu ietekmi uz defektu līdzsvara koncentrācijām, kas parādītas 3.zīm. Kā redzams, tikai pie pašām zemākajām temperatūrām (1000-1100 K) šīs koncentrācijas tiek būtiski izmainītas attiecībā pret stehiometrisku paraugu.

Praktiski šādas temperatūras apstākļos ļoti lēnas defektu difūzijas dēļ līdzsvara koncentrācijas sasniegt nevar. Tāpēc aprēķinu rezultātiem attiecībā uz šo temperatūras apgabalu ir tikai ilustrējoss raksturs. Parastajā stiklu atšaldīšanas temperatūras rajonā (1300–1500 K), kurā samērā ātri izveidojas defektu līdzsvara koncentrācijas un tās var arī pamatā saglabāt ("iesaldēt"), paraugi atdzesējot, līdzsvara defektu koncentrā-

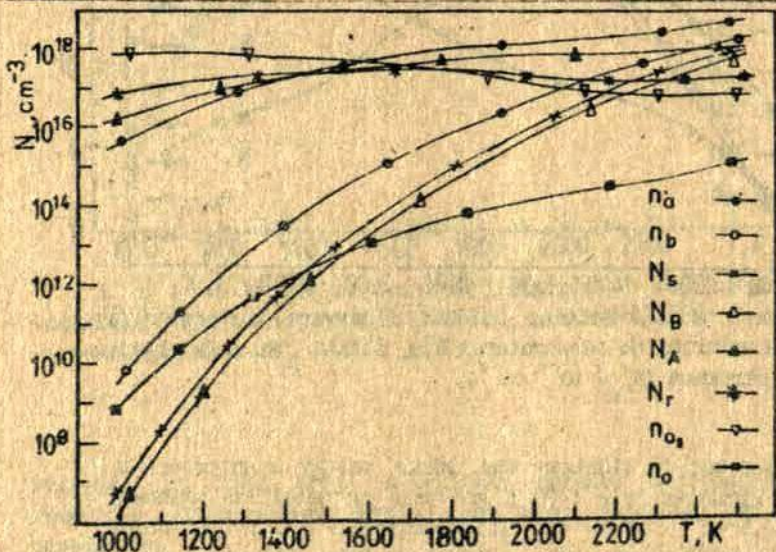


4. z 1 m. Pasvielas defektu līdzsvara koncentrāciju logaritma atkarība no temperatūras SiO_2 stiklā, kurā ir videjais skābekļa pārākums ($N_{\text{O}} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

ciju attiecības ir līdzīgas tam, kādas pastāv stehiometriskā paraugā. Piemēram, pie 1400 K galvenie ir netiltna skābekļa atomi ($6,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) un triskoordinētie silīcija atomi ($1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), tad seko divkoordinētie silīcija atomi ($6,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), skābekļa vakances ($2,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) un peroksīda tiltni ($2,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), bet atomārā ($1,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) un molekularā ($1,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) skābekļa koncentrācijas ir vismaz par di-

vām kārtām zemākas. Līdzīga situācija veidojas arī nedaudz stiprāk oksidējosos apstākļos (4.zīm.), kur $N_{O_2}^o = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Sajos gadījumos interesi izraisa molekulārā skābekļa līdzsvara koncentrācijas atkarība no temperatūras. Tā rāda, ka zemas temperatūras apstākļos (ap 1000 K) minētā koncentrācija ir ļoti tuva sākotnējai (izejas) skābekļa pārākuma koncentrācijai, bet, temperatūru paaugstinot, šī koncentrācija sāk strauji kristies. To var saprast kā molekulārā skābekļa ķīmisku izskisānu SiO_2 stiklā, t.i., citu ar skābekli bagātu defektu, piemēram, netīltina skābekļa atomu pastiprinātu veidošanos oksidējosos apstākļos. Šāds skābekļa apstrādes iespāids uz pasvieelas defektu koncentrāciju izmaiņām ir jau novērots [8]. No izdarītās analīzes kļūst skaidrs, ka netīltina skābekļa spektroskopiskās īpašības nav nozīmes saistīt ar



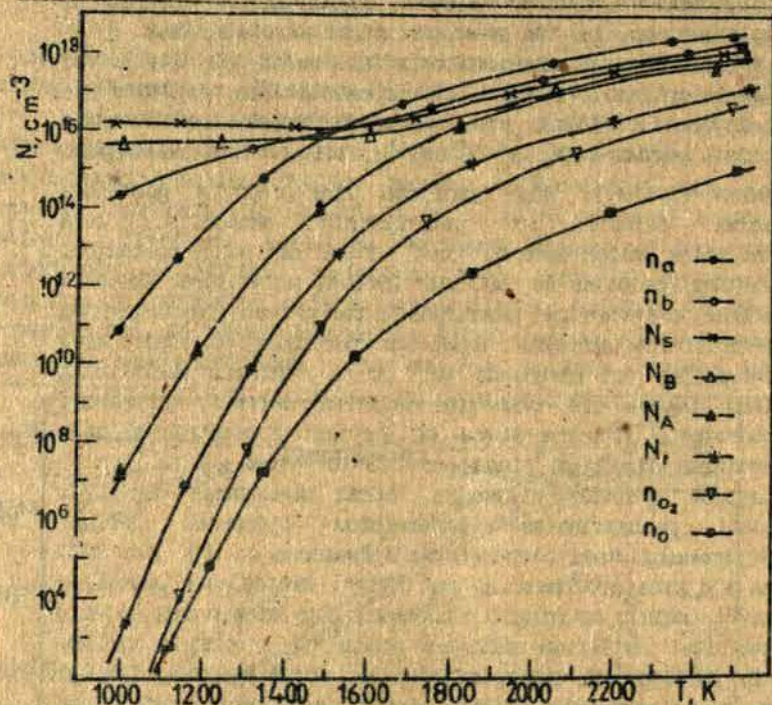
5. zīm. Pasvieelas defektu līdzsvara koncentrāciju atkarība no temperatūras SiO_2 stiklā, kurā ir stiprs skābekļa pārākums ($N_{O_2}^o = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

molekulāro vai atomāro skābekli, kā tas meģināts darīt arī

[4], jo pēdējo līdzsvara koncentrācijas pie stikla atlaidīšanas vai optisko viļņvadu izgatavošanas temperatūras ir nepietiekamas, lai tās spektroskopiski varētu novērot.

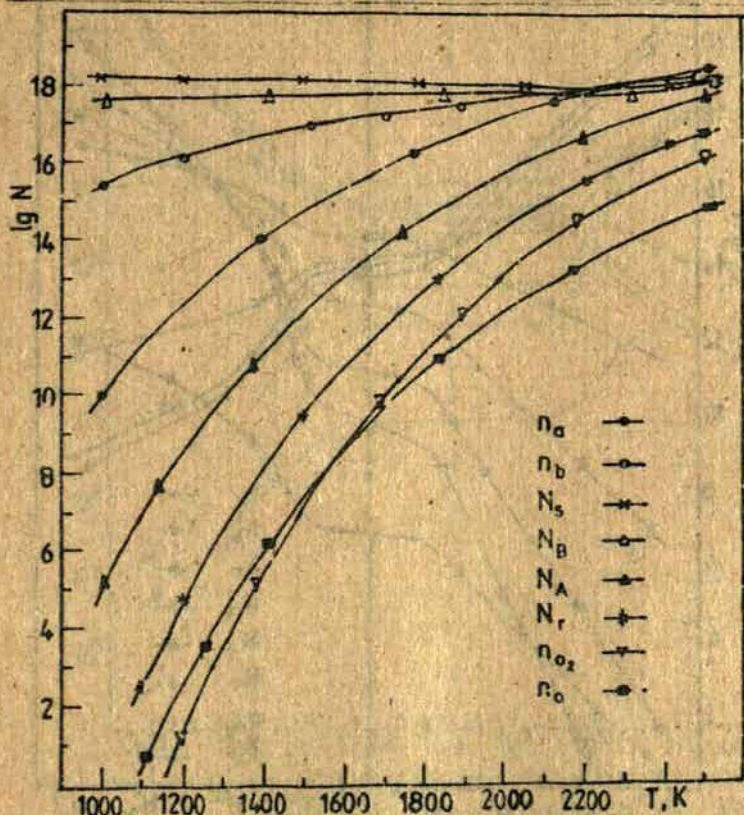
Molekulārā un atomārā skābekļa ietekme uz 3SiO_2 stiklu vai izgatavoto optisko viļņvadu spektroskopiskajām īpašībām var sākt izpausties tikai pie sākotnējā molekulārā skābekļa ievērojama pārākuma ($N_{\text{O}_2}^0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), t.i., stipri oksidējosos apstākļos (5.zīm.). Šajā gadījumā līdz 1600 K galvenais pasvieļas defekts ir molekulārais skābeklis, kura koncentrācija paliek tuva 10^{18} cm^{-3} . Tomēr arī šajos apstākļos, temperatūrai ceļoties no 1600 līdz 2200 K, molekulārā skābekļa koncentrācija ievērojami samazinās un par galvenajiem defektiem kļūst netiltna skābekļa atomi un peroksīda tiltni, kuru koncentrācijas pat pārsniedz 10^{18} cm^{-3} . Jūtamos skaitliskas vērtības iegūst arī skābekļa deficīta defekti, piemēram, triskoordinēto silīcija atomu (E' centru) koncentrācija šajā temperatūras diapazonā pieaug no $8,3 \cdot 10^{14}$ līdz $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Izgatavojot optiskos viļņvadus, ātrās dzesēšanas dēļ tiek fessaldēti paaugstinātas temperatūras līdzsvara defekti (iespējams atbilstoši temperatūras diapazonam no 1600 līdz 2200 K), un tad kļūst redzams, ka pat stipri oksidējosos apstākļos izgatavoto stiklu optiskajos viļņvados, kur kā galvenie defekti ir sagaidāmi netiltna skābekļa atomi un peroksīda tiltni centri, parādās arī triskoordinēto un divkoordinēto silīcija atomu, kā arī skābekļa vakantu centri, kuru koncentrācijas ir līdzīgas molekulārā skābekļa koncentrācijām.

Reducējosī apstākļi daudz vienošīgāk iespaido SiO_2 stikla pasvieļas defektu līdzsvara koncentrācijas. Gan viegli reducējosos apstākļos ($N_{\text{O}_2}^0 = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), gan arī stipri reducējosos apstākļos ($N_{\text{O}_2}^0 = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) pārsvarā ir divkoordinētie silīcija atomi un skābekļa vakances (6. un 7.zīm.). Viegli reducējosos apstākļos (skat.5.zīm.) šī situācija saglabājas gan tikai līdz 1400 K, bet pie augstākam temperatūram atkal pārsvaru gūst netiltna skābekļa atomu koncentrācija. Toties stipri reducējosos apstākļos divkoordinēto silīcija atomu un skābekļa vakantu pārsvars saglabājas līdz 2000 K (skat.7.zīm.).



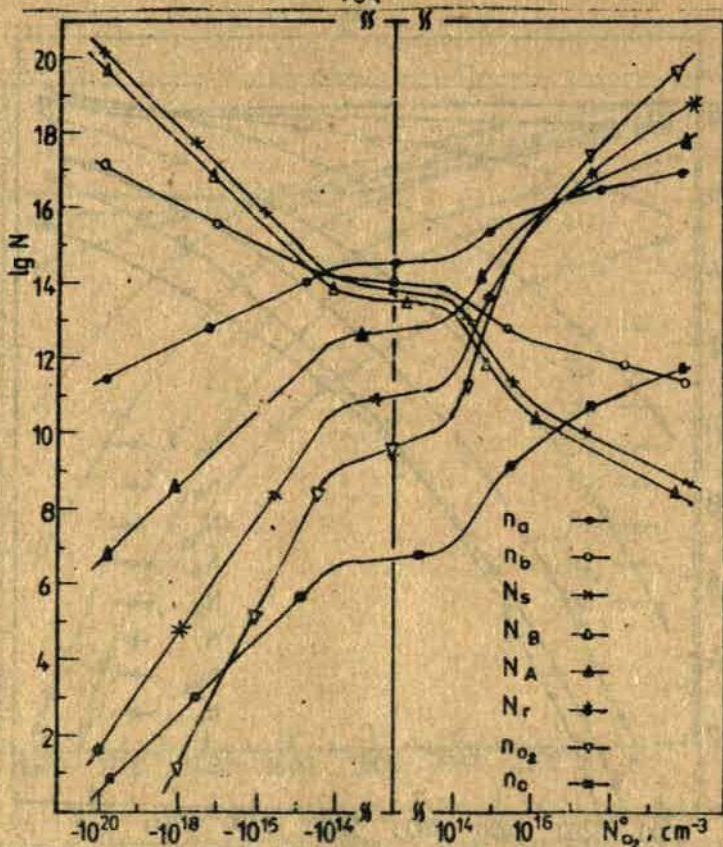
6. z. 1 m. Pasvielas defektu līdzsvara koncentrāciju atkarība no temperatūras SiO₂ stiklī; kurā ir viegls skābekļa deficīts ($N_{O_2}^o = -10^{19}$ cm⁻³).

silīcija atomi un skābekļa vakances (6. un 7.zīm.). Viegli reducēšos apstākļos (skat.6.zīm.) šī situācija saglabājas gan tikai līdz 1400 K, bet pie augstākām temperatūrām atkal pārsvāru gūst netilptina skābekļa atomu koncentrācija. Toties stipri reducēšos apstākļos divkoordinēto silīcija atomu un skābekļa vakancu pārsvars saglabājas līdz 2000 K (skat.7.zīm.). Abos gadījumos tajos temperatūras diapazonos, kuros saglabājas divkoordinēto silīcija atomu un skābekļa vakancu pārsvars, to



7. z 1 m. Pasvieļas defektu līdzsvara koncentrāciju logaritma atkarība no temperatūras SiO_2 stikla, kurā ir stiprs skābekļa deficīts ($N_{O_2}^c = -10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

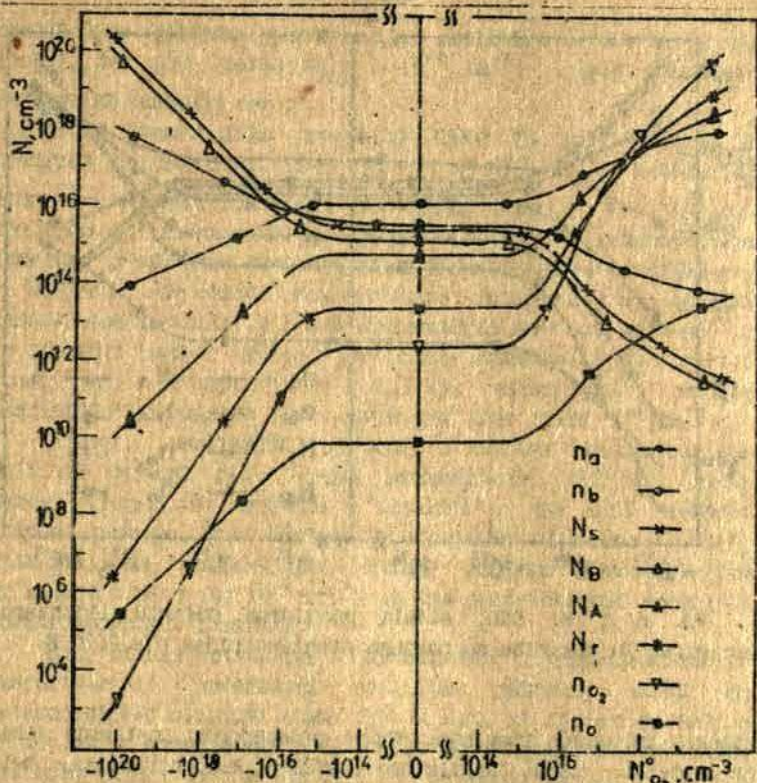
Koncentrācijas ir aptuveni vienādas ar skābekļa deficīta koncentrāciju un tās tikai nedaudz mainās, mainoties temperatūrai. Tas nozīmā, ka šis skābekļa deficīta centri labi atspoguļo varaņa reducētības pakāpi neatkarīgi no tā, kāda ir atslaidināšanas temperatūra. Bez tam tajos temperatūras diapazonos, kur pārsvarā ir divkoordinētie silīcija atomi un



8. zīm. SiO_2 pasvielas defektu līdzsvara koncentrāciju logaritma atkarība no parauga stehiometrijas pie 1200 K.

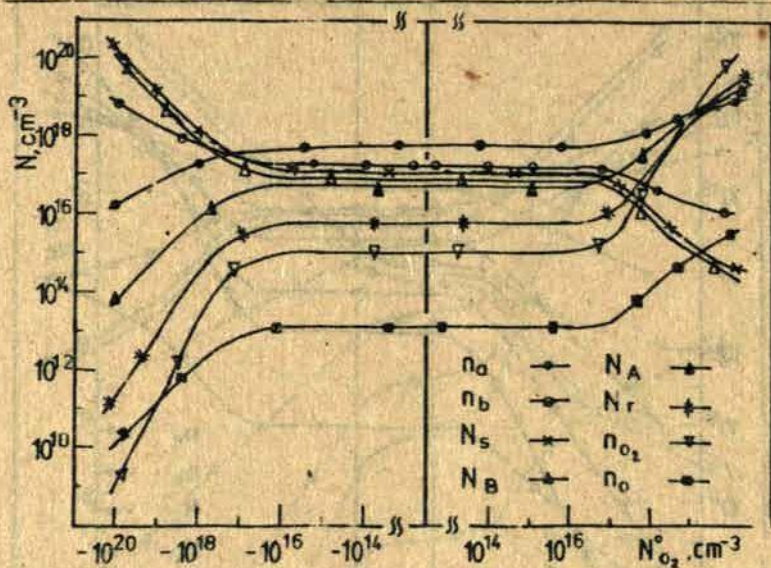
skābekļa vakances, reducējosie apstākļi stipri pārsniedzina netiltna skābekļa atomu, bet jo sevišķi atomārā un molekulārā skābekļa koncentrācijas, kaut arī koncentrāciju skaitliskās vērtības vienmēr paliek pozitīvas.

Vispār paraugu stehiometrijas iespāids uz defektu līdzsvara koncentrācijām visstiprāk izpaužas zemās temperatūras apstākļos (8.zīm.); tas ir jūtams vidējās temperatūras apstākļos (9.zīm.), bet vāji izpaužas augstas temperatūras rajonā (10.zīm.).



9. z 1 m. SiO_2 stikla pasvieles defektu līdzsvara koncentrāciju atkarība no parauga stehiometrijas pie 1500 K.

Kā redzams no 8.zīm., pie 1200 K pat nelielas n_{O_2} izmaiņas no stehiometrijas ($\pm 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) par vairākām kārtām izmaina visu pasvieles defektu līdzsvara koncentrācijas. Skābekļa deficīta gadījumā ($N_{O_2}^o = (-10^{14}) - (-10^{20}) \text{ cm}^{-3}$) visu pasvieles defektu koncentrāciju izmaiņas ir proporcionālas skābekļa deficīta izmaiņām, bet skābekļa pārsvara gadījumā ($N_{O_2}^o = 10^{14} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) neviena defekta koncentrācijas izmaiņas nav proporcionālas



10. z 1 m. SiO_2 stikla pasvielas defektu līdzsvara koncentrāciju atkarība no parauga stehiometrijas pie 2000 K.

skābekļa pārsvara izmaiņām. Tāpēc reducējosos apstākļus labi var noteikt, mērot atbilstošo defektu koncentrācijas, bet oksidējosos apstākļu raksturojums ar kādu no atbilstošo defektu koncentrāciju ir apgrūtināts.

Pie vidējās temperatūras (1500 K) nelielas novirzes no stehiometrijas ($N_{\text{O}_2}^0 = +10^{17} \text{ cm}^{-3}$) faktiski neiespaido līdzsvara defektu līdzsvara koncentrācijas (skat. 9. zīm.). Ja atkāpes no stehiometrijas ir lielākas, reducējosos apstākļus atkal diezgan labi raksturo atbilstošo (skābekļa nabadzīgo) defektu koncentrāciju izmaiņas. Toties oksidējosos apstākļus raksturo ar skābekļa bagātajiem defektiem ir sarežģīti, jo neviena defekta koncentrācijas izmaiņa nav proporcionāla skābekļa pārākumam un to savstarpējās koncentrāciju attiecības pie dažādām oksidācijas pakāpēm ir ļoti atšķirīgas. Pie nelielām

oksidācijas pakāpēm galvenie ir netiltna skābekļa atomu centri, bet pie lielām ($N_{O_2}^{\circ} > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) - galvenie kļūst molekulārā skābekļa centri.

Augstas temperatūras apstākļos (2000 K) pat būtiskas novirzes no stehiometrijas ($N_{O_2}^{\circ} = \pm 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), neiespaido līdzsvara defektu koncentrācijas (skat. 10. zīm.). Pie lielākām novirzēm no stehiometrijas atbilstošo defektu koncentrāciju izmaiņas ir aptuveni proporcionālas stehiometrijas izmaiņām gan rīcējosos, gan oksidēšos apstākļos. Interesanti atzīmēt, ka oksidēšos apstākļos pie šīs temperatūras kaut gan galvenie ir ar skābekli bagāvi defekti (netiltna skābekļa atomu centri), tomēr arī triskoordinēto silīcija atomu (E') centru koncentrācijas saglabā ievērojamas vērtības (virš 10^{16} cm^{-3}).

Vispār, analizējot defektu līdzsvara koncentrācijas neitrālā paraugā pie vidējas temperatūras (150° K), kurās samērā viegli var saglabāt ("iesaldēt"), gan šķīdējot tilpuma paraugu, gan izgatavojot optiskos viļņvadus no SiO_2 stikla, varam konstatēt, ka daudzu defektu koncentrācijas ir samērā lielas (ap 10^{15} cm^{-3}) un tas spēj ietekmēt materiāla spektroskopiskas īpašības.

SiO_2 stikla optiskajos viļņvados pēc to izgatavošanas ir eksperimentāli novērojami netiltna skābekļa atomu un triskoordinēto silīcija atomu (E') centri, un to koncentrācijas ir ar kārtu apmēram 10^{15} cm^{-3} [7]. Novērojami arī peroksīda radikāļu centri [8] un daudkārt [9] absorbcijas josla pie 5.0 eV, kas saistīta ar divkoordinēto silīcija atomu klātbūtni. Tādējādi eksperimentālie rezultāti korelē ar šajā darbā iegūtajām defektu koncentrāciju vērtībām.

Protams, dažādu nemetālisku piejaukumu klātbūtnē SiO_2 stiklā var būtiski iespaidot pasvielas defektu līdzsvara koncentrācijas. Parasti piejaukumu klātbūtnē samazina novērojamās pasvielas defektu koncentrācijas, jo, mijiedarbojoties ar šiem defektiem, piejaukumi tos likvidē, pārveidojot par citu tipa defektiem. Līdz ar to iegūtie rezultāti galvenokārt kvalitatīvi raksturo pasvielas defektu līdzsvara koncentrācijas SiO_2 stiklā un to atkarību no materiāla stehiometrijas.

SiO_2 stiklu izgatavošanas un apstrādes telpā tehnoloģiskā procesa gaitā ir iespējams regulēt (kontrolēt) materiāla temperatūru un skābekļa spiedienu. Tāpēc no praktiskā viedokļa ir svarīgi zināt iegūta materiāla defektu līdzsvara koncentrāciju atkarību no šiem minētajiem parametriem. Darbā izvirzītais modelis un matemātiskās analīzes pieeja ļauj aizrīsināt arī šo problēmu.

Pie augstām temperatūrām iestājas līdzsvars ne tikai starp defektu ģenerācijas un rekombinācijas reakcijām, bet arī starp skābekļa koncentrāciju paraugā un ārpus tā, ja vien netiek speciāli realizēta visu izdalīto gāzu izvadīšana no telpas, kurā paraugs atrodas. Ja telpas efektīvais tilpums ap izgatavojamo vai apstrādājamo materiālu ir relatīvi mazs, salīdzinot ar materiāla efektīvo tilpumu (jāievēro, ka viena kondensēta materiāla efektīvā tilpuma vienība ir ekvivalenta vismaz 1000 efektīvā tilpuma vienībām šī paša materiāla gāsvielu stāvoklī), tad ap SiO_2 stiklu vai tā kausējumu iestājas tāda pati skābekļa koncentrācija, kāda ir tā iekšienē. Tādēļ gadījumā mēs varam atgriezties pie 2. zīmējuma un konstatēt, kāds ir skābekļa piesātinātā tvaika parciālais spiediens virs stehiometriskā SiO_2 stikla pie šādām temperatūrām. Zemāk tabulā šie dati ir uzrādīti, tikai ar izejas parametriem nemti konkrēti skābekļa molekulu parciālie spiedieni (P_{O_2}) un pēc 2. zīmējuma uzrādītiem datiem noteiktas temperatūras, pie kurām šie spiedieni parādās virs SiO_2 stikla vai tā kausējuma.

Ēksperimentā vai praksē varētu realizēt situāciju, kad telpā ap SiO_2 stiklu vai tā kausējumu tiek uzturēts konstants skābekļa molekulu spiediens, bet mainīta parauga temperatūra. Tādā gadījumā, atbilstoši tabulas un 2. zīmējuma datiem, ir tikai viena temperatūra, pie kuras paraugs kļūst stehiometrisks, bet pie zemākam temperatūrām materiāls oksidējas; pie temperatūrām virs stehiometrijas punkta

N.p.k.	P_{O_2} , mm Hg	n_{O_2} , cm^{-3}	T, K
1.	1	$3,55 \cdot 10^{16}$	2495
2.	10^{-1}	$3,55 \cdot 10^{15}$	2150
3.	10^{-2}	$3,55 \cdot 10^{14}$	1890
4.	10^{-3}	$3,55 \cdot 10^{13}$	1690
5.	10^{-4}	$3,55 \cdot 10^{12}$	1530
6.	10^{-5}	$3,55 \cdot 10^{11}$	1335
7.	10^{-6}	$3,55 \cdot 10^{10}$	1290
8.	10^{-8}	$3,55 \cdot 10^8$	1110

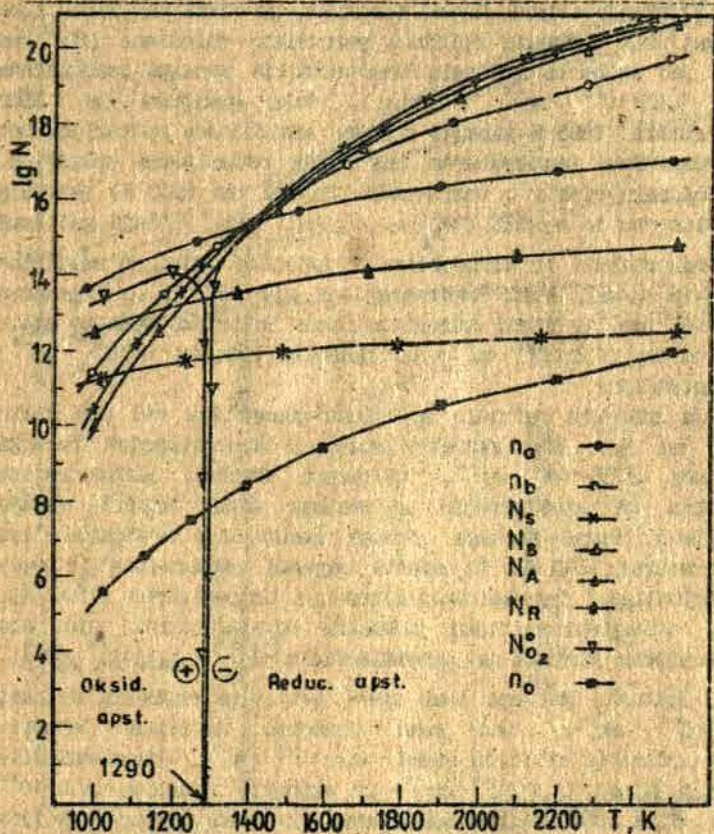
materials reducējas. Matemātiski šo situāciju var analizēt vienādojumā (24), visas kreisās puses koncentrācijas izsakot ar n_{O_2} un iegūstot sekojošu izteiksmi

$$\begin{aligned}
 n_{O_2} + \frac{1}{2} \left[n_{O_2}^{1/2} \cdot N_n^{1/2} \cdot e^{-\frac{E_0}{2kT}} \right] + \frac{1}{2} \left[n_{O_2}^{1/2} \cdot N_n^{1/2} \cdot e^{-\frac{(E_0 - 2E_A)}{kT}} \right] + \\
 + \frac{3}{4} \left[n_{O_2}^{3/4} \cdot N_n^{1/4} \cdot e^{-\frac{(3E_0 - 9E_A)}{4kT}} \right] + \frac{1}{4} \left[n_{O_2}^{1/4} \cdot N_n^{3/4} \cdot e^{-\frac{E_0}{4kT}} \right] - \\
 - \frac{1}{4} \left[n_{O_2}^{3/4} \cdot N_n^{1/4} \cdot e^{-\frac{(4E - E_0)}{4kT}} \right] - \frac{1}{2} \left[n_{O_2}^{-1/2} \cdot N_n^{3/2} \cdot e^{-\frac{(4E - 2E_n - E_0)}{2kT}} \right] - \\
 \frac{1}{2} \left[n_{O_2}^{-1/2} \cdot N_n^{3/2} \cdot e^{-\frac{(4E - 2E_n - 2E_n - E_0)}{2kT}} \right] = N_{O_2}^2.
 \end{aligned}
 \tag{26}$$

Ievietojot izteiksmē (26) kādu konkrētu $n_{O_2}^z$ vērtību un uzskatot, ka tā nav atkarīga no temperatūras, kas, citiem vārdiem runājot, nozīmē, ka mēs uzturam konstantu skābekļa molekulu koncentrāciju paraugā jeb konstantu skābekļa molekulu parciālo spiedienu ap paraugu, mēs varam noteikt pārējo defektu koncentrācijas parauga pie dažādām temperatūram, kā arī konstatēt materiāla stehiometrisko stāvokli, nosakot $N_{O_2}^c$ atkarību no temperatūras. Kā jau iepriekš darba minēts, gadījumos, kad $N_{O_2}^c > 0$, SiO_2 stiklā tie pārsvarā ir ar skābekli bagāti pasvielas defekti, bet, kad $N_{O_2}^c < 0$, pārsvarā ir ar skābekli nabadzīgi defekti.

Esam veikuši SiO_2 stiklu pasvielas defektu koncentrāciju aprēķinus pie iepriekš norādītajām temperatūram (1000, 1110, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2200 un 2500 K) un sādiem skābekļa molekulu parciālajiem spiedieniem: 100, 10, 1, 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} un 10^{-7} mm Hg. Lai ilustrētu iegūtos rezultātus, tie daļēji ir atspoguļoti 11.-14. zīmējumā.

11. zīmējumā ir parādīta pasvielas defektu līdzsvara koncentrāciju atkarība no parauga temperatūras gadījumā, kad skābekļa molekulu parciālais spiediens ir tikai 10^{-6} mm Hg (augsts vakuums), kuram atbilstošā skābekļa molekulu koncentrācija SiO_2 stiklā ir $3,55 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Kā redzams no zīmējuma, arī pie šiem apstākļiem līdz temperatūrai 1290 K paraugs atrodas oksidējosos apstākļos, jo $N_{O_2}^c$ ir pozitīvs. Temperatūru rajonā virs 1290 K $N_{O_2}^c$ pieņem negatīvas vērtības, kuras 11. zīmējumā tiek attēlotas pozitīvajā plaknē tikai ar "-" zīmes indeksu (līdzīgi attiecīgie rezultāti ir attēloti arī 12.-14. zīmējumā). Protams, šādos apstākļos apstrādājot paraugu tradicionālo efektīvo temperatūru rajonā (ap 1500 K), tajā izveidojas jūtams skābekļa deficīts ($N_{O_2}^c = -2,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Galvenie pasvielas defekti ir divkoordinētie silīcija atomi ($2,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) un triskordinētie silīcija atomi jeb E' centri ($1,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Tomēr arī netiltna skābekļa atomu koncentrācijai ir jūtama vērtība ($4,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), toties



11. z 1 m. Pasvielas defektu l' dzsvara koncentrāciju logaritma atkarība no temperatūras SiO_2 stikla pie skābekļa molekulu par zālā spiediena matēriāle šūpuse 10^{-4} mm Hg.

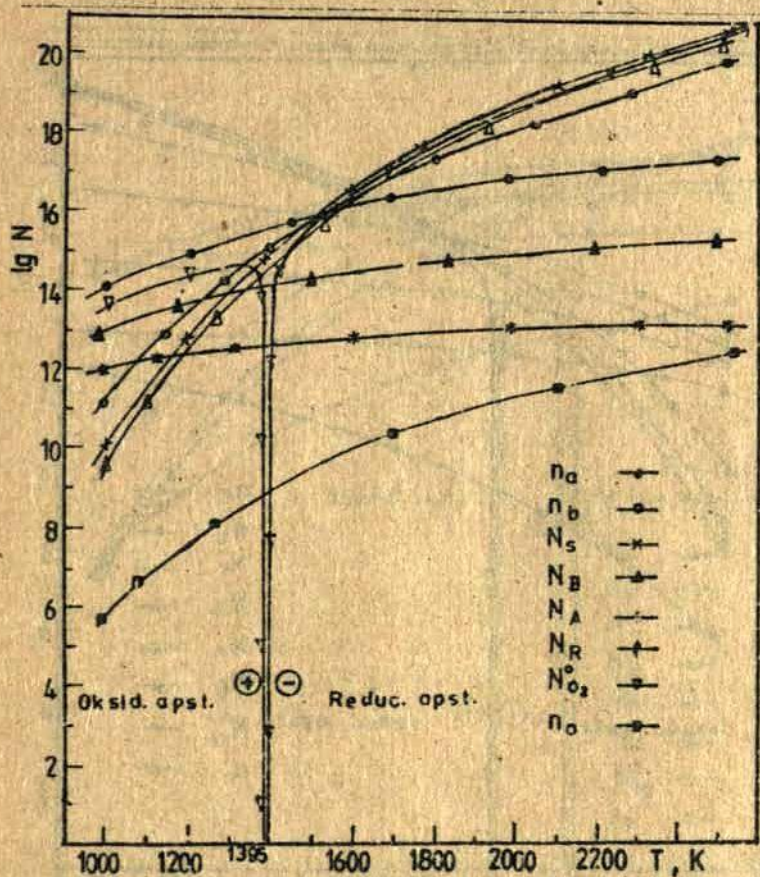
peroksīda tiltiņu ($7,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) un peroksīda radikāļu ($1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) koncentrācijas ir ievērojami mazākas.

Situācija stipri jūtami izmainās, ja tikai par kārtu tiek paaugstināts skābekļa molekulu parciālais spiediens (10^{-3} mm Hg) jeb skābekļa molekulu koncentrācija paraugā paaugstinās līdz $3,55 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (12.zīm.). Šajā gadījumā ja līdz temperatūrai 1395 K paraugs atrodas oksidējosos apstākļos, bet pie augstākām temperatūrām tas nonāk reducējosos apstākļos. Tradicionālo efektīvo temperatūru rajonā (ap 1500 K) skābekļa deficīts jau ir mazāks ($N_{\text{O}_2}^0 = -5,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Šajā gadījumā galvenie defekti ir divkoordinētie silīcija atomi un netiltiņa skābekļa atomi, kuru koncentrācijas pie 1500 K ir vienādas ($8,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Tikai nedaudz mazākas ir triskoordinēto silīcija atomu ($7,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) un skābekļa vakancu ($4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) koncentrācijas.

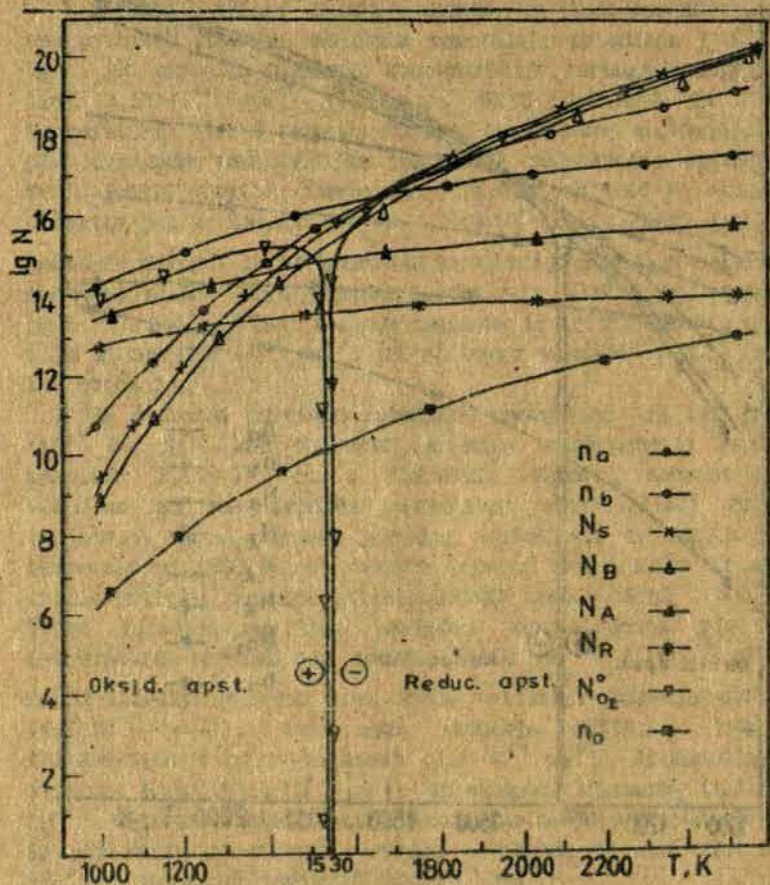
Ja skābekļa parciālo spiedienu paaugstina vēl par kārtu (10^{-4} mm Hg), kad skābekļa molekulu koncentrācija paraugā sasniedz $3,55 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, līdzsvara defektu koncentrāciju vērtības un savstarpējās attiecības atkal stipri mainās (11.zīm.). Tagad paraugs atrodas oksidējosos apstākļos līdz temperatūrai 1530 K. Šī minētā pārejas temperatūra ir tuva tradicionālajai paraugu atļaidināšanas temperatūrai (1500 K), tāpēc virsstehiometriskā skābekļa koncentrācija pie šīs temperatūras paraugā nav sevišķi liela ($N_{\text{O}_2}^0 = 1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

Tagad izteikti galveno lomu spēlē netiltiņa skābekļa defekti ($1,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), tad seko skābekļa deficīta defekti: triskoordinētie silīcija atomi ($4,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), divkoordinētie silīcija atomi ($2,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) un skābekļa vakances ($1,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Citu ar skābekli bagāto pasvielas defektu koncentrācijas ir par kārtu un vairāk mazākas: peroksīda tiltiņi ($7,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) un peroksīda radikāļi ($3,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

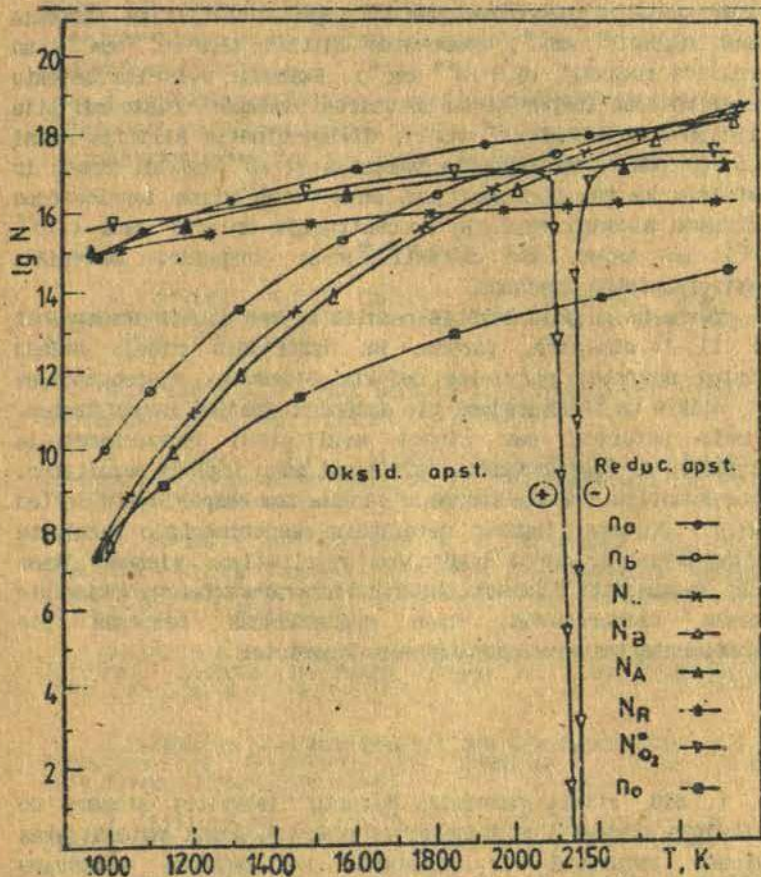
Lai panāktu visu ar skābekli bagātu un ar stikla tīklu saistīto defektu pārakumu par defektiem, kam pie 1500 K ir skābekļa deficīts, skābekļa molekulu parciālais spiediens jāpaaugstina līdz 10^{-2} mm Hg jeb skābekļa molekulu koncentrācija paraugā jāpaaugstina līdz $3,55 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (14.zīm.). Tad paraugs atrodas oksidējosos apstākļos līdz temperatūrai



12. z 1 m. Pasvielas defektu līdzsvara koncentrāciju logaritma atkarība no temperatūras SiO_2 stīva pie skābekļa molekulu parciālā spiediena materiāla ārpusē 10^{-3} mm Hg.



13. z 1 m. Pasviešas defektu līdzsvara koncentrāciju logaritma atkarība no temperatūras SiO_2 stikla pie skābekļa molekulu daļiāla spiediena materiāla ārpusē 10^{-6} mm Hg.



14. z 1 m. Pasvielas defektu koncentrācijas logaritma atkarība no temperatūras SiO_2 stikla pie skābekļa molekulu daļiā spiediena materiāla ārpusē 10^{-1} mm Hg.

2150 K. Pie 1500 K virsstehiometriskā skābekļa koncentrācija paraugā ir ievērojama ($N_{O_2}^c = 3,9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Arī ar skābekli bagāto defektu koncentrācijas ir augstas: netiltna skābekļa atomi ($8,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), peroksīda tiltni ($2,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) un peroksīda radikāļi ($6,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Skābekļa deficīta defektu koncentrācijas ir par kārtu un vairāk zemākas: triskoordinētie silīcija atomi ($7,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), divkoordinētie silīcija atomi ($8,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) un skābekļa vakances ($4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$). Tomēr ir jāatzīmē, ka pat šajā gadījumā un protams visos iepriekšējos gadījumos atomārā skābekļa koncentrācija ir ļoti zema ($< 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) un tāpēc šie defekti ievērojami ietekmē materiāla spektroskopiskās īpašības.

Darba beigū daļā iegūtie rezultāti, kas daļēji atspoguļoti arī 11.-14.zīmējumā, parāda, ka izstrādātā pieeja atļauj sekmīgi novērtēt pasvielas defektu līdzsvara koncentrācijas SiO_2 stiklā un tā kausējumā pie dažādiem ārējiem nosacījumiem. Patreiz autoriem nav zināmi kvalitatīvi eksperimentālie rezultāti, ar kuriem varētu salīdzināt mūsu iegūtos rezultātus, tomēr kvantitatīvi tie korelē ar zināmajiem eksperimentu datiem [4,8,9]. Protams, izdarot detalizētu eksperimentālo rezultātu salīdzināšanu ar darbā iegūtajiem rezultātiem, vienmēr jāņem vērā, ka šie dati raksturo defektu līdzsvara koncentrācijas pie augstām temperatūrām, kuru saglabāšanas iespējas pie eksperimenta temperatūras vienmēr jānovērtē.

S e c i n ā j u m i

1. SiO_2 stikla pasvielas defektu, ieskaitot atomāro un molekulāro skābekli, mijiedarbības reakciju kopas matemātiskās analīzes rezultātā ir noteiktas šo defektu līdzsvara koncentrācijas pie dažādām temperatūrām un atkarībā no materiāla stehiometriskā stāvokļa.

2. Skābekļa pārākums SiO_2 stiklā galvenokārt izpaužas kā netiltna skābekļa atomu un peroksīda tiltnu centru koncentrācijas pieaugums, bet molekulārā un atomārā skābekļa koncentrācijas ir ievērojami zemākas.

3. Skābekļa deficīts SiO_2 stikla izpaužas kā divkoordinēto silīcija atomu, skābekļa vakancu un triskoordinēto silīcija atomu (E' centru) līdzsvara koncentrāciju būtisks pieaugums, pie kam pirmo divu centru koncentrācijas ir proporcionālas skābekļa deficitam.

4. Uzturot noteiktu daļiālo skābekļa spiedienu SiO_2 stikla vai kausējuma ārpusē, paraugs pie noteiktas temperatūras no oksidējošiem apstākļiem nonāk reducējosos apstākļos.

L I T E R A T Ū R A

1. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига, 1985.- 244 с.

2. Griscom D.L. Point Defects in Amorphous SiO_2 . - Mat. Res. Soc. Symp. Proc. - 1986. - Vol. 61. - P. 213-222.

3. Силинь А.Р. Модели собственных дефектов в стеклообразном диоксиде кремния. // Стеклообразное состояние / Тр. VIII Всесоюз. сов., Л., 1988. - С. 78-85.

4. Awazu K. and Kawazoe H. O_2 Molecules Dissolved in Synthetic Silica Glasses and Their Photochemical Reactions Induced by ArF Excimer Laser Radiation // J. Appl. Phys. - 1990. - Vol. 68, N 7. - P. 3584-3591.

5. Silin A.R., Gray P.J., Mikkelsen J.C. High Temperature Intrinsic Defects in Fused Silica // J. Non-Cryst. Solids. - 1984. - Vol. 64, N 1. - P. 185-193.

6. Pauling L. The Nature of Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. - 1960. - Cornell Univ. Press, Ithaca, New York.

7. Silin A.R., Skuja L.N. Intrinsic Defects in Fused Silica // J. Non-Cryst. Solids. - 1985. - Vol. 71. - P. 443-445.

8. Hansfuss H., Hibino Y., Namamoto P. Formation Mechanism of Drawing-Induced Defects in Optical Fibers // J. Non-Cryst. Solids. 95&6. - 1987. - P. 655-662.

9. Nishikawa H., Tohmon R., Ohki Y., Nagasawa K., Hama Y. Defects and Optical Absorption Bands Induced by Surplus Oxygen in High-purity Synthetic Silica // J. Appl. Phys. - 1989. - Vol. 65, N 12. - P. 4672-4678.

SATURA RĀDĪTĀJS

СОДЕРЖАНИЕ

TRUFKIN A.N. Self trapped excitons in crystalline and glassy SiO_2 : photo and X-ray excited luminescence.....	3
ТРУХИН А.Н., СКУЯ Л.Н., <u>БОГАНОВ А.Г.</u> , <u>РУДЕНКО В.С.</u> Луминесценция чистого кварцевого стекла, возбуждаемого в полосе оптического поглощения при 7,6 эВ.....	27
ШЕНДРИК А.В. Фотоиндуцированные центры в кварцевых об- лучках импульсных источников высокоинтенсивного света.....	39
БАЛЪС А., КЛЯВА Я. Применение ЭПР для исследования структуры окружения ионов конфигурации α^1 в стекле.....	50
ЛАЦИС И.Э., ГРАВЕР В.Е. Ионная проводимость и термостиму- лированная деполяризация флинтowych стекол.....	67
КОКИНС Г.Я., ЛАЦИС И.Э. Спектры отражения и поглощения свинец содержащих фосфатных стекол.....	77
SILINS A. Stiklveida silicija dioksida un tā kausējuma termodinamiskā līdzvara struktūras daudzveidības.....	87