

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.2

© 1994

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ
СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ
РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

А.В.Солдатов, Т.С.Иванченко, М.И.Мазурицкий

Большое разнообразие типов и широкое практическое применение силикатных стекол обеспечили в последние годы значительный интерес к изучению данного класса соединений [1]. Однако существенное изменение локальной структуры SiO_2 в зависимости от типа стекла, технологической обработки и многих других факторов делает ее исследование достаточно трудной задачей [2]. Один из современных методов, позволяющих провести исследования такого рода, базируется на анализе ближней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (международный термин XANES). Используемая в нем модель многократного рассеяния фотоэлектрона на атомах окружения позволяет на основе теоретического анализа экспериментального спектра поглощения определить полную локальную структуру и характер ее изменения в зависимости от типа стекла [3].

Недавно был проведен ряд исследований рентгеноспектральных характеристик кремниевых материалов на основе анализа $\text{SiL}_{2,3}$ -краев поглощения [4,5]. Однако к настоящему времени существует сравнительно небольшое число работ, посвященных анализу XANES у края кислорода [6,7]. Это существенно ограничивает возможности анализа локальной структуры вблизи атомов кислорода.

Нами были получены экспериментальные K -спектры поглощения кислорода в силикатном стекле на спектрометре РСМ-500 со сферической ($R = 6$ м) дифракционной решеткой скользящего падения с энергетическим разрешением 0.8 эВ. На поверхность дифракционной решетки был напылен слой золота толщиной 800 Å. Сферическое фокусирующее зеркало ($R = 4$ м) покрывалось полистиролом. Методика съемки спектров аналогична описанной ранее в [8]. Образцом служило боросиликатное стекло, у которого ионы бора непосредственно связаны с кремний-кислородным каркасом.

Теоретический анализ полученных данных проведен на основе формализма полного многократного рассеяния. Используемый нами алгоритм расчета был описан ранее в [9]. В качестве модели был использован тетраэдрический кластер SiO_2 , объединяющий 9 атомов с атомом

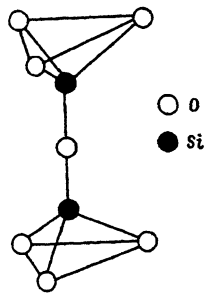


Рис. 1. Модель кластера для силикатного стекла.

кислорода в центральном положении (рис. 1). В расчете учитывались фазовые сдвиги с максимальным орбитальным моментом $l = 2$.

Для анализа XANES первоначально нами были получены теоретические спектры первой и второй сфер окружения, объединяющих соответственно два атома кремния и шесть атомов кислорода и двух сфер одновременно. Оказалось, что пик *A* соответствует рассеянию на двух атомах Si, а высокоэнергетический пик *B* связан с рассеянием на атомах кислорода (рис. 2). Поэтому следует ожидать, что энергетическое положение и относительная интенсивность пика *B* будут зависеть от расположения атомов кислорода во второй сфере окружения относительно центрального атома (рис. 1).

При совмещении экспериментальных и теоретических данных, полученных для расстояния между центральным атомом кислорода и атомами кремния, равного 1.62 \AA , обнаружилось некоторое несоответствие в относительном энергетическом положении расчетных и экспериментальных пиков *A* и *B*. В экспериментальном спектре расстояние по шкале энергий между этими двумя максимумами несколько больше, чем в теоретическом.

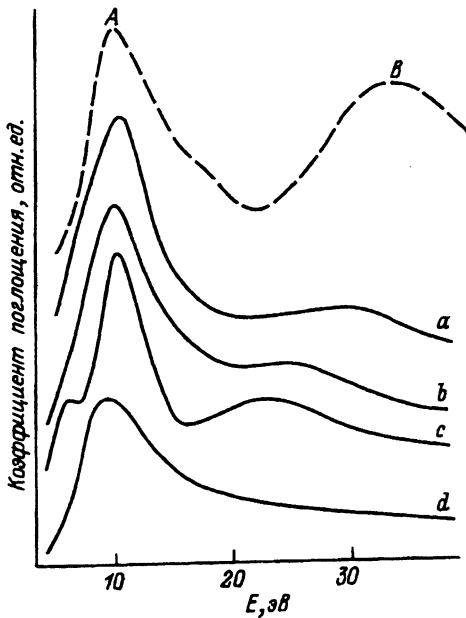


Рис. 2. К-XANES кислорода в SiO_2 : экспериментальный (штриховая линия) и теоретические (сплошная линия) спектры для дистанции Si-O 1.42 \AA (*a*), дистанции Si-O 1.62 \AA (*b*), второй сферы окружения (*c*), первой сферы окружения (*d*).

Естественно предположить существование некоторых отклонений величин используемых нами параметров локальной структуры от реальных. Известно, что длины связей у мостиковых атомов кислорода напрямую зависят от ионных радиусов катионов. В силикатных стеклах, содержащих ионы малых радиусов (в нашем случае B), заметно уменьшение расстояния катион-кислород по сравнению с длиной связи Si-O в чистом кварце (1.62 \AA). Поэтому мы использовали новую величину дистанции Si-O (1.42 \AA). При этом были получены теоретические спектры с лучшим соответствием в относительном энергетическом положении двух максимумов XANES кислорода для экспериментальных и теоретических результатов.

Кроме того, мы изучили влияние на форму спектра поворотов кислородных тетраэдров относительно оси Si-O-Si, которые реально наблюдаются у многих силикатных стекол [10]. Но это не привело к изменениям в спектре. Мы предполагаем, что для достижения лучшего соответствия между теоретическими и экспериментальными спектрами необходимо в расчете учитывать реальное присутствие в стекле других типов атомов, кроме кремния и кислорода. Однако уже сейчас полученные результаты позволяют считать возможным успешное исследование локальной структуры силикатных стекол на основе анализа тонкой структуры рентгеновского поглощения за K -краем кислорода.

Список литературы

- [1] Chu Andrew X., Folwer W. Beall // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 5061-5066.
- [2] Sainctavit Ph., Petiau I., Benfatto M., Natoli C.R. // Physika B. 1989. V. 158. P. 347.
- [3] Combes J.-M., Brown G.E., Waychunaus G.A. // XAFS-VI. York, 1991. P. 312.
- [4] Виноградов А.С. // Автореф. докт. дис. Л., 1987.
- [5] Благовещенская Т.А. // Автореф. канд. дис. Л., 1990.
- [6] Некипелов С.В., Акимов В.Н., Виноградов А.С. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3647-3651.
- [7] Ромашенко Ю.Н. // Автореф. канд. дис. Л., 1978. 245 с.
- [8] Зимкина Т.М., Фомиев В.А. // Ультратонкая рентгеновская спектроскопия кристаллов. Л.: Изв-во ЛГУ, 1971. 131 с.
- [9] Vvedensky D.D., Saldin D.K., Penderg J.B. // Comput. Phys. Commun. 1986. V. 71. N 5. P. 383-390.
- [10] Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М., 1988. 400 с.

Ростовский государственный университет
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
30 декабря 1993 г.