

## Электронная структура стеклообразных фосфатов со сложным строением кислородной подрешетки

© А.Ф. Зацепин, В.С. Кортон, Ю.В. Шапова

Уральский государственный технический университет,  
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 20 февраля 1997 г.)

В приближении МО ЛКАО  $x_\alpha$ -методом дискретного варьирования выполнены расчеты электронного строения стеклообразных фосфатов. На основе анализа теоретических и экспериментальных электронных спектров системы  $\text{BeO-P}_2\text{O}_5$  установлены закономерности формирования валентной полосы щелочно-земельных фосфатных стекол с различным типом анионной подрешетки. Данные об электронной структуре использованы для уточнения моделей ближнего порядка; в частности, подтверждена возможность существования кислорода в тройной координации. С учетом особенностей спектра электронных состояний обсуждаются локализация носителей заряда, природа оптических переходов и явления дырочного переноса.

Строение анионной подрешетки является одним из факторов, определяющих формирование энергетического спектра электронных состояний оксидных стекол [1]. Для классических стеклообразующих оксидов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) расположение энергетических уровней валентной полосы обусловлено распределением электронной плотности связи кислород-элемент в пределах основной структурной единицы — тетраэдра  $\text{RO}_4$  [2,3]. Характерная особенность электронного спектра таких оксидов, как и большинства стекол на их основе, состоит в том, что высокоэнергетические валентные состояния представлены преимущественно несвязывающими  $2p$ -орбиталями кислорода [4]. В неупорядоченных матрицах локализация волновых функций собственных электронных состояний на границах щели подвижности носителей заряда определяет многие особенности оптических и электрофизических свойств стекол, связанные с созданием элементарных возбуждений [5].

Очевидно, что энергетический спектр и плотность локализованных кислородных состояний, как и связывающих валентных уровней, должны зависеть от координации и соотношения различных типов атомов кислорода в структуре аморфной сетки стекла. В отличие от силикатных систем стекла на основе  $\text{P}_2\text{O}_5$  характеризуются наличием целого набора структурно-неэквивалентных атомов кислорода и более низкой степенью связности анионного каркаса [6]. Количественное соотношение разнотипных атомов может целенаправленно варьироваться путем изменения содержания в структуре модифицирующих элементов [6–8]. Поэтому фосфатные стекла могут рассматриваться в качестве модельных объектов при изучении влияния анионной подрешетки на электронные свойства, энергетический спектр и природу локализованных состояний аморфных матриц. Аналогичная задача о роли катионной подрешетки в формировании указанных характеристик уже рассматривалась нами для свинцово-силикатных стекол [9].

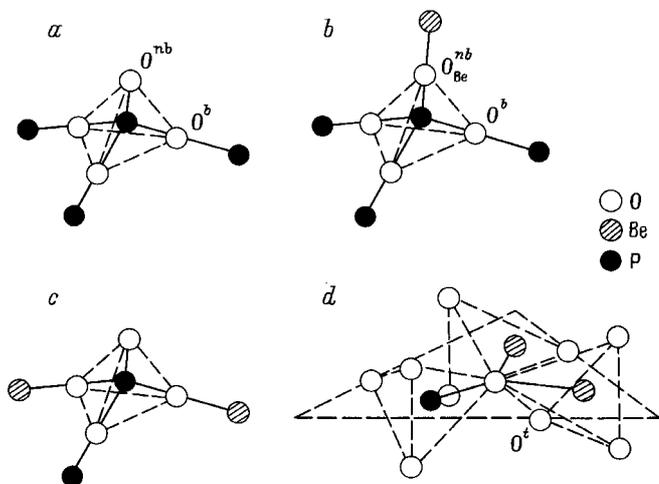
В настоящей работе на примере системы  $\text{BeO-P}_2\text{O}_5$  выполнено квантово-химическое кластерное моделирование спектра электронных состояний для стекол с раз-

личным типом ближнего порядка и структурой анионной фосфорно-кислородной подрешетки. В ряду щелочно-земельных катионов-модификаторов бериллий является единственным элементом, сохраняющим тетраэдрическое кислородное окружение независимо от состава стекла, при этом тип ближнего порядка стекла варьируется только за счет изменения координации атомов кислорода [10]. В принципе указанное обстоятельство позволяет при изучении модельной системы получить достаточно общие закономерности электронного строения стеклообразных фосфатов, исключая из рассмотрения эффекты трансформации катионной подрешетки.

### 1. Кластерные модели

В расчетах использован нерелятивистский спин-ограниченный вариант кластерного  $x_\alpha$ -метода дискретного варьирования с обменно-корреляционным потенциалом Гуннарссона-Лундквиста [11,12]. Для сравнения наряду с системой  $\text{BeO-P}_2\text{O}_5$  моделировались также стекла с классическим щелочным модификатором  $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ . В базис численных атомных орбиталей (АО) включались  $\{1s, 2s, 2p\}$ ,  $3s, 3p, 3d$ -орбитали фосфора,  $\{1s\}$ ,  $2s, 2p$ -орбитали кислорода,  $\{1s\}$ ,  $2s, 2p$ -орбитали бериллия и  $\{1s\}$ ,  $2s$ -орбитали лития. К орбиталям, обозначенным скобками, применялась процедура замороженного остова [13]. Численные АО для атомов P, O, Be и Li были получены из уравнений Хартри-Фока-Слэтера [13]. Самосогласование по зарядам и конфигурациям проводилось с использованием анализа заселенностей по Малликену [14]. Граничные атомы кластера в процесс самосогласования не включались, а их заряды и конфигурации имели фиксированные значения, соответствующие атомам в объеме матрицы.

Кластерные модели выбирались с учетом данных о структуре ближнего порядка стекол [6–8,10]. При этом учитывалось, что в стеклах ультрафосфатных составов преобладают структурные мотивы цепочечного типа, "сшитые" кислородными тетраэдрами катионов



**Рис. 1.** Кластерные модели ближнего порядка стекол  $\text{BeO-P}_2\text{O}_5$  (для наглядности рисунка граничные атомы кислорода кластеров не показаны). *a* —  $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ , *b* —  $[\text{BeP}_4\text{O}_{16}]^{10-}$ , *c* —  $[\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_{13}]^{12-}$ , *d* —  $[\text{Be}_2\text{PO}_{10}]^{11-}$ .

бериллия. В стеклообразном и кристаллическом метафосфате  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  реализуется высокополимеризованная кварцеподобная структура со смешанным бериллиево-фосфатным каркасом, когда модификатор выступает в роли второго стеклообразователя. В полифосфатных матрицах ( $\text{MeO} > 50 \text{ mol.}\%$ ) имеет место дополнительное встраивание бериллиевых атомов в смешанный кварцеподобный каркас. Принималось во внимание, что в последнем случае трансформация анионной подрешетки стекла может сопровождаться возникновением фрагментов с трехкоординированным атомом кислорода [10]. Аналогичные элементы структуры хорошо известны в решетке кристаллических ортосиликатов (фенакита  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  и его аналога виллемита  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  [15]). Отметим, что имеющаяся информация о существовании тройной координации кислорода в структуре силикатных стекол [16,17], а также в поверхностных слоях плавленного кварца [18] определяет самостоятельный интерес к изучению электронной структуры подобных объектов.

На рис. 1 представлены кластерные модели, отображающие возможные типы неэквивалентных атомов кислорода в фосфатных стеклах: 1)  $\text{O}^b$  — двухкоординированный мостиковый кислород связи  $\text{P-O-P}$ , объединяющий фосфатные тетраэдры в цепи или пространственные каркасы (присутствует во всех исследуемых кластерах); 2)  $\text{O}^{nb}$  — однокоординированный кислород, являющийся типичным элементом структуры ультрафосфатной матрицы с кратной связью  $\text{P} = \text{O}$  (кластер  $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ ) и представляющий собой собственный дефект в мета- и полифосфатных стеклах (кластер  $[\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_{13}]^{12-}$ ); 3)  $\text{O}_{\text{Be}}^{nb}$  — двухкоординированный немостиковый кислород связи  $\text{P-O-Be}$  в ультра- (кластер  $[\text{BeP}_4\text{O}_{16}]^{10-}$ ), мета- (кластер  $[\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_{13}]^{12-}$ ) и полифосфатах (фрагмент  $[\text{Be}_3\text{P}_2\text{O}_{16}]^{16-}$ ); 4)  $\text{O}'$  — трехкоорди-

нированный атом кислорода в структуре полифосфатов (фрагмент  $[\text{Be}_2\text{PO}_{10}]^{11-}$ ).

Межатомные расстояния для связей  $\text{P-O}$  и  $\text{Be-O}$  в расчетах составляли соответственно 1.50 и 1.65 Å (согласно данным для кристаллического  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  [19]). Углы мостиковых связей из соображений симметрии выбирались равными  $180^\circ$ , что вполне оправдано из-за слабого влияния углового расположения лигандов на энергетический спектр оксидных матриц с ионно-ковалентным типом связи [2]. Замена щелочно-земельного катиона на щелочной моделировалась кластером  $[\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7]^{2-}$ , аналогичным по симметрии кластеру, показанному на рис. 1, с.

## 2. Эффективные заряды атомов кислорода

Расчеты показывают, что неэквивалентные атомы кислорода различаются зарядовым состоянием и характером химической связи (табл. 1). Наибольшей степенью ковалентности связи обладает мостиковый кислород  $\text{O}^b$  эффективным зарядом  $Z_{\text{eff}} = -(0.73-0.75)$ . Найденная величина существенно ниже соответствующего значения  $Z_{\text{eff}} = -(1.10-1.13)$  для мостикового кислорода в силикатных стеклах [3], полученного в рамках той же расчетной схемы, и отражает известный факт уменьшения ионности при переходе от  $\text{SiO}_2$  к  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Заряды атомов  $\text{O}^{nb}$  и  $\text{O}_{\text{Be}}^{nb}$  оказываются весьма близкими, что объясняет энергетическую неразличимость соответствующих полос в рентгеноэлектронных спектрах остовных  $\text{O}1s$ -уровней фосфатных стекол [20]. В то же время параметры немостиковых атомов кислорода в бериллиевых кластерах коренным образом отличаются от таковых в щелочном фрагменте. Указанные закономерности наглядно проявляются при нормировании зарядов немостиковых атомов на заряд мостикового кислорода соответствующего кластера. Из табл. 1 видно, что если для атома  $\text{O}_{\text{Li}}^{nb}$  отношение  $Z_{\text{eff}}^{nb}/Z_{\text{eff}}^b = 1.59$ , то в случае атомов  $\text{O}_{\text{Be}}^{nb}$  и  $\text{O}^b$  заряды близки по величине, а их отношение не превышает 1.19–1.25. Этот результат отражает существенное различие силовых полей катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Be}^{2+}$  и, кроме того, указывает на тенденцию атомов  $\text{Be}$  к проявлению (наряду с атомами  $\text{P}$ ) сеткообразующих свойств.

Расчет кластера  $[\text{Be}_2\text{PO}_{10}]^{11-}$  дает существенное увеличение ковалентности химической связи в структуре с трехкоординированным атомом кислорода  $\text{O}'$ . При этом эффективный положительный заряд атомов  $\text{P}$  и  $\text{Be}$  резко уменьшается соответственно до  $Z_{\text{eff}} = 1.20$  и  $0.30$ , а величина электронной плотности на атоме  $\text{O}'$  становится сопоставимой с плотностью на мостиковом кислороде  $\text{O}^b$ . Близость зарядовых характеристик и параметров химической связи мостиковых атомов  $\text{O}^b$  фосфатных цепей и атомов  $\text{O}'$  фенакитоподобных групп определенно указывает на полимерно-связывающую функцию трехкоординированного кислорода в анионной подрешетке стекла.

Таблица 1. Эффективные заряды неэквивалентных атомов кислорода

Тип атома	$Z_{\text{eff}} (Z_{\text{eff}}/Z_{\text{eff}}(\text{O}^b))$				
	$[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$	$[\text{BeP}_4\text{O}_{16}]^{10-}$	$[\text{Be}_2\text{PO}_{10}]^{11-}$	$[\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7]^{2-}$	$[\text{SiBe}_2\text{O}_{10}]^{12-}$
$\text{O}^b$	-0.73(1.00)	-0.74(1.00)		-0.46(1.00)	
$\text{O}^{nb}$	-0.80(1.09)				
$\text{O}_{\text{Me}}^{nb}$		-0.88(1.19)		-0.73(1.61)	
$\text{O}^i$			-0.72(0.97)		-0.80(0.73)

Примечание. В скобках даны значения  $Z_{\text{eff}}$ , нормированные на заряд мостикового кислорода.

Таблица 2. Парциальный состав молекулярных орбиталей  $\text{O}2p$ -полосы кластера  $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$  (симметрия  $C_{3v}$ ), моделирующего атомы  $\text{O}^b$  и  $\text{O}^{nb}$ 

Представление	Энергия, eV	$\text{P}_{\text{center}}$			$\text{O}^{nb}$		$\text{O}^b$		P		
		3s	3p	3d	2s	3s	2s	2p	3s	3p	3d
14e	0.0			3		49		9			3
3a <sub>2</sub>	-1.9							36			7
9a <sub>1</sub>	-2.2	3			3	23	2	10		6	5
8a <sub>1</sub>	-2.9		5		5	23	1	1		13	1
2a <sub>2</sub>	-3.8							37		20	11
8e	-4.1					1		30	6	12	1
7e	-4.4					2	1	33	7	8	1
6e	-4.9		1	5				70		7	2
6a <sub>1</sub>	-5.5	1	9	3	8	4		66		3	1
5e	-10.5		12	1				67	2	10	
5a <sub>1</sub>	-12.3	3	3		10		5	57	1	14	1

Примечание. Энергия наивысшей заполненной молекулярной орбитали принята равной нулю.

Таблица 3. Парциальный состав молекулярных орбиталей  $\text{O}2p$ -полосы кластера  $[\text{BeP}_4\text{O}_{16}]^{10-}$  (симметрия  $C_{3v}$ ), моделирующего атомы  $\text{O}^b$  и  $\text{O}_{\text{Be}}^{nb}$ 

Представление	Энергия, eV	$\text{P}_{\text{center}}$			$\text{O}_{\text{Be}}^{nb}$		Be		$\text{O}_b$		P		
		3s	3p	3d	2s	2p	2s	2p	2s	2p	3s	3p	3d
13e	0.0					32		3		7			
3a <sub>2</sub>	-0.7									34		3	6
2a <sub>2</sub>	-2.6									44		20	1
8e	-3.4	0	1	3	0	4		1	0	42	6	7	1
8a <sub>1</sub>	-3.4	1	0	3	1	22		1	1	36	3	5	1
7e	-3.9		1	5						74	1	6	2
7a <sub>1</sub>	-5.4	1	16		10	39	1	1					
6e	-9.5		12	1						67	2	11	
6a <sub>1</sub>	-11.4	4	2		9				6	56	1	13	1

Примечание. Энергия наивысшей заполненной молекулярной орбитали принята равной нулю.

### 3. Электронное строение кластеров

В одноэлектронных схемах энергетических уровней всех рассчитанных кластеров воспроизводятся основные черты спектра оксидных стекол (табл. 2–4). Валентная зона формируется в основном суперпозицией  $\text{O}2s$ - (в области  $-(25-30)$  eV) и  $\text{O}2p$ -АО кислорода и  $\text{P}3s$ -,  $\text{P}3p$ -АО фосфора (до 20%) с примешиванием состояний  $\text{P}3d$  (5–7%) и  $\text{Be}2p$  ( $\sim 3\%$ ). Из расчетов кластеров,

моделирующих чистый  $\text{P}_2\text{O}_5$  и ультрафосфатные стекла ( $\text{BeO} < 50 \text{ mol.}\%$ ), следует, что спектр связывающих состояний атомов  $\text{O}^b$  и P практически не зависит от модификатора. Присутствие катионов  $\text{Be}^{2+}$  проявляется лишь в высокоэнергетическом сдвиге  $\text{O}^{nb}2p$ -состояний потолка валентной зоны, в результате чего уровни  $\text{O}^{nb}$  и  $\text{O}^b$  сближаются, а расчетная величина энергетической щели увеличивается на 0.7 eV по отношению к чистому  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Насыщение свободных кислородных связей

**Таблица 4.** Парциальный состав молекулярных орбиталей O2p-полосы кластера [Be<sub>2</sub>PO<sub>10</sub>]<sup>11-</sup> (симметрия C<sub>s</sub>), моделирующего атом O'

Представление	Энергия, eV	P			O'		Be	
		3s	3p	3d	2s	2p	2s	2p
10a <sub>u</sub>	0.0						32	
6a <sub>u</sub>	-2.7			5			20	
12a <sub>g</sub>	-3.2			6			24	4
5a <sub>u</sub>	-3.5			14			13	2
11a <sub>g</sub>	-4.2			8			34	1
4a <sub>u</sub>	-5.6		24			5	2	5
10a <sub>g</sub>	-5.8		15	2	1	21		2
9a <sub>g</sub>	-6.0		20	2	6	18		2
8a <sub>g</sub>	-7.6	18			10	14		4

Примечание. Энергия наивысшей заполненной молекулярной орбитали принята равной нулю.

катионами приводит к сужению валентной O2p-полосы от 12.5 до 10.5 eV. Менее выраженный рост энергии связи валентных электронов немоستيкового кислорода наблюдается при введении щелочного катиона (кластер [Li<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>). Указанные особенности согласуются с эффектом увеличения области оптической прозрачности фосфатных стекол за счет насыщения кратных связей P = O в результате катионного модифицирования [21]. Отметим, что для силикатных стекол в аналогичной ситуации имеет место обратная тенденция к уменьшению энергетической щели [22].

В кластере с трехкоординированным кислородом O'2p-орбитали занимают положение, близкое к положению аналогичных орбиталей атомов O<sup>b</sup>. При этом происходит уменьшение плотности заполненных состояний в области потолка зоны, энергетическая щель увеличивается, а валентная O2p-полоса сужается до 7.5 eV. Энергетическое подобие атомов O<sup>b</sup> и O', так же как и близкие величины их эффективных зарядов, соответствует высокой связности структуры бериллиевых полифосфатных стекол. Анализ энергетического спектра кластера [Be<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>]<sup>12-</sup>, моделирующего точечный дефект метафосфатного стекла в виде обрыва цепочечной связи, показывает, что уровни дефекта (-7.8 eV) образованы 2p-орбиталями атомов O<sup>nb</sup> и O<sup>nb</sup><sub>Be</sub>. Распределение электронной плотности уровня однокоординированного кислорода по лигандам дефектного тетраэдра в метафосфатах противоположно ее преимущественной локализации на атоме O<sup>nb</sup> в ультрафосфатах (кластер [P<sub>4</sub>O<sub>13</sub>]<sup>6-</sup>). Эти различия электронного строения дефектов проявляются в виде зависимости спектроскопических параметров парамагнитных центров PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> от степени полимеризации сетки стекла [23].

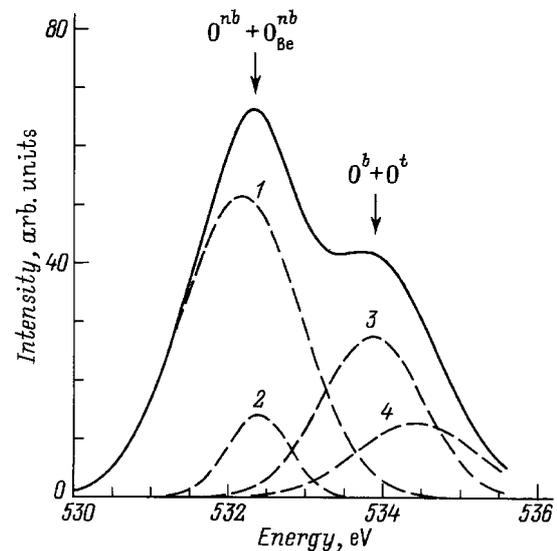
Строение кислородной подрешетки фосфатных стекол существенно влияет не только на энергетическую структуру валентной полосы, но и на спектр вакантных состояний. Если в чистом P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и ультрафосфатах с малым содержанием модификатора дно зоны проводимости

формируется преимущественно s-, p- и d-состояниями атома-стеклообразователя, то переход к мета- и полифосфатным структурам сопровождается изменением природы низкоэнергетического края зоны с определяющим вкладом в него Be2p(Li2s)-состояний модификатора или второго (условного) стеклообразователя.

#### 4. Рентгеноэлектронные спектры

Поскольку особенности электронной структуры стекол зависят от соотношения неэквивалентных атомов кислорода, для оценки этого соотношения и выбора наиболее адекватных моделей ближнего порядка необходимо сопоставить данные моделирования и эксперимента. С использованием значений сечения фотоионизации [24] были построены теоретические рентгеноэлектронные спектры, которые сравнивались с экспериментальными. Последние были получены с поверхности скола образцов на спектрометре ESCALAB-MKII с возбуждением AlK<sub>α1/2</sub> и Au4f<sub>7/2</sub>.

Типичный экспериментальный O1s-спектр показан на рис. 2. Обычно интерпретация такого спектра состоит в отнесении высокоэнергетической полосы 534.0 eV к мостиковым атомам O<sup>b</sup>, а низкоэнергетической полосы 532.3 eV — к немоستيковым атомам кислорода O<sup>nb</sup> и O<sup>nb</sup><sub>Be</sub>. Уменьшение величины спектрального отношения I<sub>534</sub>/I<sub>532</sub> при повышении содержания оксида модификатора до 50 mol.% (кривая 1 на рис. 3, a) вполне отвечает традиционным представлениям [20,25] (кривая 2 на рис. 3, a соответствует модели классического модификатора).

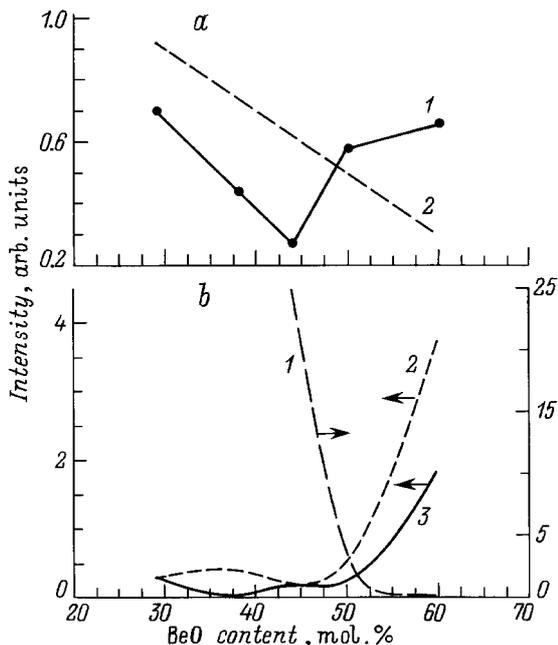


**Рис. 2.** Спектр внутренних 1s-уровней кислорода в стеклообразном метафосфате Be(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Сплошная линия — экспериментальный спектр, штриховая — гауссовы составляющие: 1 — O<sup>nb</sup> (532.2 eV), 2 — O<sup>nb</sup><sub>Be</sub> (532.4 eV), 3 — O<sup>b</sup> (533.9 eV), 4 — O<sup>t</sup> (534.4 eV).

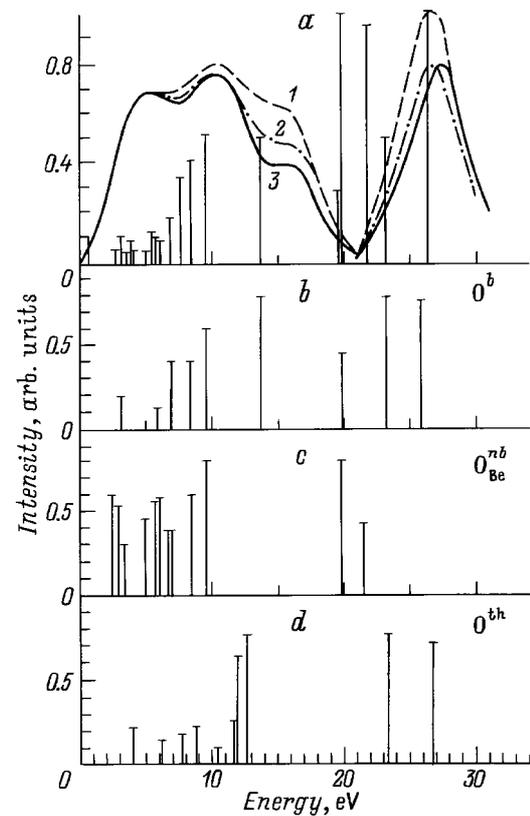
Для объяснения роста отношения  $I_{534}/I_{532}$  при содержании  $\text{BeO}$  выше 50 mol.% необходимо допустить образование нового структурного типа кислородных атомов, энергетически близких к атомам  $O^b$ . Согласно результатам кластерного моделирования, этому требованию отвечает трехкоординированный кислород  $O^t$ . Более того, специальные эксперименты с использованием в качестве эталона кристаллов  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  подтвердили, что в рентгеноэлектронных спектрах фенакита элементарный  $O^t 1s$ -пик трехкоординированного кислорода действительно совпадает по энергии связи с  $O^b 1s$ -линией мостиковой связи в силикатных стеклах.

Экспериментальные спектры хорошо описываются суммой четырех гауссовых компонент с энергиями связи 532.2 ( $O^{nb}$ ), 532.4 ( $O_{\text{Be}}^{nb}$ ), 533.9 ( $O^b$ ) и 534.4 eV ( $O^t$ ) (рис. 2), что позволяет интерпретировать величину  $I_{534}/I_{532}$  как отношение  $[O^{nb} + O_{\text{Be}}^{nb}]/[O^b + O^t]$ . Количественная оценка содержания различных форм кислорода (рис. 3, *b*), полученная на основе разложения  $O 1s$ -спектра, показывает, что экстремальный ход концентрационной зависимости  $I_{534}/I_{532}$  в значительной степени обусловлен увеличением содержания  $O^t$ .

На рис. 4 показаны спектры валентных полос стекол и парциальные вклады плотности состояний различных типов атомов кислорода. Видно, что наиболее высокоэнергетические валентные состояния, как правило, представлены  $2p$ -орбиталями атомов  $O_{\text{Be}}^{nb}$ , а при наличии



**Рис. 3.** Соотношение различных форм атомов кислорода в структуре стекол  $\text{BeO-P}_2\text{O}_5$ . *a* — отношение  $I_{534}/I_{532}$ , полученное разложением экспериментального  $O 1s$ -спектра на две гауссовы составляющие (1) и рассчитанное в рамках модели классического модификатора (2); *b* — отношение интенсивностей гауссовых компонент  $O 1s$ -спектра с учетом наличия четырех типов неэквивалентных атомов кислорода: 1 —  $I(O^{nb})/I(O_{\text{Be}}^{nb})$ , 2 —  $I(O^b)/I(O^{nb})$ , 3 —  $I(O^t)/I(O^{nb})$ .



**Рис. 4.** Спектры валентной полосы (*a*) и расчетные значения парциальных вкладов плотности электронных состояний структурно-неэквивалентных атомов кислорода (*b-d*) стекол системы  $\text{BeO-P}_2\text{O}_5$ . Кривые 1–3 — эксперимент (1 — 55 mol.%, 2 — 45 mol.%, 3 — 30 mol.%  $\text{BeO}$ ), гистограммы — результат кластерных расчетов. Теоретический спектр валентной полосы показан для кластера  $[\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_{13}]^{12-}$ .

концевых групп фосфатных цепей —  $2p$ -орбиталями  $O^{nb}$ . Средний по энергии пик плотности состояний образован суперпозицией  $2p$ -орбиталей  $O^b$  и  $O_{\text{Be}}^{nb}$ . Наиболее глубокий по энергии пик  $O 2p$ -полосы, весьма чувствительный к содержанию модификатора, обусловлен  $O^b 2p$ - и  $O^t 2p$ -орбиталями. С учетом спектров остовных  $O 1s$ -уровней рост указанного пика в стеклах с  $\text{BeO} > 50$  mol.% можно объяснить формированием атомов кислорода в тройной координации. Таким образом, полученные результаты следует рассматривать как экспериментальное подтверждение возможности существования в структуре стеклообразных полифосфатов трехкоординированных атомов кислорода.

## 5. Локальные центры и динамика носителей заряда

Найденные закономерности формирования электронного спектра с учетом пространственно-энергетического критерия классификации энергетических состояний [26]

позволяют объяснить некоторые особенности процессов локализации и переноса заряда в фосфатных стеклах.

Анализ энергетической структуры стекол показывает, что локализация дырок в хвостах валентной зоны возможна на следующих состояниях: на  $O_{Me}^{nb} 2p$ -уровнях в ультра- и метафосфатах; на  $O' 2p$ -уровнях в полифосфатах; а в случае щелочно-фосфатного стекла на гибридной  $2p$ -орбитали энергетически подобных атомов  $O^{nb}$  и  $O_{Me}^{nb}$ . Кроме того, в стеклах  $BeO-P_2O_5$  возможно образование заряженных центров на  $O^{nb} 2p$ -состояниях цепочечных концевых групп, которые в силу их пространственной и энергетической изолированности следует классифицировать как дискретные уровни дефектов  $D^-$ -типа в модели Стрита–Мотта [27].

Разнообразие вариантов локализации дырок в фосфатных стеклах экспериментально проявляется в зависимостях спектроскопических характеристик образующихся центров от концентрации модификатора и силы его ионного поля [23,26,28,29]. Обнаруженное в стеклах полифосфатного состава экстремальное изменение постоянной сверхтонкой структуры и других параметров дырочных  $PO_4^{2-}$ -центров [26,28] может быть интерпретировано на основе результатов настоящей работы как следствие изменения микроструктуры центра при захвате дырки на кислород  $O'$ -типа. Локализация дырок на трехкоординированном кислороде ранее была обнаружена в алюмосиликатных стеклах [17].

Край зоны проводимости исследуемых стекол имеет особенности, отличающие их от других стеклообразующих систем. Так, вакантные уровни, ответственные за формирование зонного хвоста плотности состояний, в ультрафосфатной области представлены  $3s$ -,  $3p$ -,  $3d$ -орбиталями основного стеклообразователя, а для полифосфатных структур  $2p$ -орбиталями второго стеклообразователя  $Be$ . Качественно иная природа состояний края зоны проводимости фосфатных стекол должна обеспечивать образование специфических электронных центров, не связанных с состояниями модификатора, как это имеет место, например, в щелочно-силикатных стеклах [30]. Подобные центры действительно регистрируются методом ЭПР в стеклообразных фосфатах после низкотемпературного гамма-облучения [29]. Результаты моделирования указывают на то, что урбаховский хвост собственного поглощения многих фосфатных стекол должен быть обусловлен переходами  $O 2p \rightarrow 3s, 3p, 3d$  между состояниями одного тетраэдра  $PO_4$  без оптического возбуждения атомов модификатора. В стеклах полифосфатного состава возможна реализация оптических переходов  $O 2p \rightarrow Be 2p$ .

Процессы переноса заряда, определяемые зонной энергетической структурой твердого тела, для кристаллов описываются в приближении эффективной массы, применение которого в случае аморфных веществ сталкивается с принципиальными трудностями. Между тем получаемая в кластерном расчете функция плотности состояний позволяет прогнозировать величину подвижности  $\mu$ . В представлении Андерсона–Мотта [31] пере-

нос носителей по распространенным состояниям вблизи границы подвижности стекла связан с шириной разрешенной зоны  $I$  и значением параметра разупорядочения  $W$  (амплитудой флуктуаций атомного потенциала):

$$\mu = \frac{A}{eg(E)kT} \left( \frac{I}{W} \right)^2,$$

здесь  $A$  — константа для данного материала,  $e$  — заряд электрона,  $g(E)$  — плотность состояний на краю щели подвижности.

Сравнение параметров энергетической структуры разрешенных зон, полученных в рамках единого расчетного метода, показывает, что они существенно различаются для стекол на фосфатной и силикатной основах. Например, ширина  $O 2p$ -подзоны метафосфата бериллия, являющегося кристаллохимическим аналогом диоксида кремния, составляет  $\sim 11$  eV, что заметно выше соответствующего значения ( $\sim 4-5$  eV) для  $O 2p$ -подзоны кварца. Даже пренебрегая различием параметров  $W$  и  $g(E)$  для "изоструктурных" стекол  $Be(PO_3)_2$  и  $SiO_2$ , получаем величину подвижности дырок метафосфатного стекла вблизи границы локализованных и распространенных состояний, превышающую аналогичную величину для стеклообразного кварца в пять-десять раз.

Подобное заключение хорошо согласуется с результатами исследований дырочно-индуцированных процессов в бинарных фосфатных стеклах, для которых значение подвижности дырок оценивается величиной  $\mu \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [26,28]. Поскольку в ряду ультра-мета-полифосфаты наблюдается уменьшение расчетной ширины валентной  $O 2p$ -подзоны до  $\sim 7$  eV, следует ожидать уменьшения подвижности дырок в фосфатных структурах с трехкоординированными атомами кислорода. Поэтому вполне вероятно, что именно указанная причина лежит в основе концентрационного подавления дырочно-индуцированных процессов люминесценции и электронной эмиссии в многобериллиевых фосфатных стеклах при наличии высокой плотности дырочных центров [26,28]. В связи с этим уместно заметить, что в щелочно-силикатных стеклах структура энергетических уровней немоستيковых атомов кислорода обеспечивает эффективную термализацию дырок на состояниях хвоста валентной зоны, что в конечном счете приводит к преобладанию в них процессов электронного переноса при отсутствии дырочной миграции [32,33].

Таким образом, специфика локализации, возбуждения и переноса носителей заряда в фосфатных стеклах объясняется особенностями электронного строения их анионной подрешетки.

Итак, кластерные расчеты показывают, что основные закономерности формирования электронного энергетического спектра стеклообразных фосфатов обусловлены особенностями атомной структуры фосфорно-кислородного каркаса. Это позволяет при сопоставлении теоретических и экспериментальных электронных спектров определить наиболее адекватные модели ближнего

порядка стекол. Анализ энергетических диаграмм кластеров и спектров остовных уровней стекол подтверждает существование в их анионной подрешетке, как минимум, четырех типов структурно-неэквивалентных атомов, в том числе кислорода в необычной тройной координации.

В результате моделирования установлено, что разрешенные состояния вблизи границы дырочной подвижности щелочно-земельного стекла образованы  $O_{Be}^{nb}2p$ - (в случае ультра- и метафосфатов) и  $O'2p$ -орбиталями (в случае полифосфатов). Природа локализованных состояний края зоны проводимости ультра- и метафосфатов может быть обусловлена преимущественно  $3s$ -,  $3p$ -,  $3d$ -орбиталями основного стеклообразователя, а для полифосфатов  $Be2p$ -орбиталями второго (условного) стеклообразователя. Для щелочно-фосфатного стекла граничные валентные состояния представлены суперпозицией  $2p$ -орбиталей атомов типа  $O^{nb}$  и  $O_{Li}^{nb}$ , а состояния, отвечающие за формирование хвоста зоны проводимости, —  $2s$ -орбиталями атома-модификатора.

Применение результатов моделирования к анализу процессов локализации и переноса заряда в аморфных матрицах указывает на то, что разнообразие типов дырочных центров и эффективность дырочно-индуцированных процессов в фосфатных стеклах являются следствием электронного строения их анионной подрешетки.

Работа выполнена при поддержке ISSEP (грант d1237).

## Список литературы

- [1] D.L. Griscom. *J. Non-Cryst. Sol.* **24**, 155 (1977).
- [2] Ю.Ф. Журавлев, А.Ф. Зацепин, С.П. Фрейдман, Г.Б. Черлов, Ю.В. Щапова. *Физика и химия стекла* **12**, 4, 471 (1986).
- [3] Г.Б. Черлов, С.П. Фрейдман, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортков, В.А. Губанов. *Физика и химия стекла* **11**, 5, 513 (1985).
- [4] В.А. Губанов, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортков, С.П. Фрейдман, Г.Б. Черлов. *Физика и химия стекла* **13**, 6, 811 (1987).
- [5] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. М. (1990). Т. 1. 368 с.
- [6] В.Д. Везер. *Фосфор и его соединения*. М. (1962). 688 с.
- [7] Т. Okura, K. Yamashita, T. Kanazawa. *Phys. Chem. Glas.* **29**, 1, 13 (1988).
- [8] R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T. Myers, C.C. Phifer. *J. Non-Cryst. Sol.* **191**, 459 (1995).
- [9] V.A. Gubanov, A.F. Zatsepin, V.S. Kortov, D.L. Novikov, S.P. Freidman, G.B. Cherlov, J.V. Shchapova. *J. Non-Cryst. Sol.* **127**, 259 (1991).
- [10] E. Kordes, W. Vogel, R. Fererovsky. *Z. Elektrochem.* **57**, 4, 282 (1953).
- [11] F.V. Averill, D.E. Ellis. *J. Chem. Phys.* **59**, 6412 (1977).
- [12] O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist. *Phys. Rev.* **B13**, 4274 (1976).
- [13] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros. *Chem. Phys.* **2**, 41 (1973).
- [14] F. Hermann, S. Skillman. *Atomic structure calculations*. N.Y. (1963).
- [15] Х. Лозиковский, Р. Уилсон, Ф. Холуй. *Физика минералов. Сборник статей*. Мир, М. (1971). С. 77–86.
- [16] K. Fukumi, S. Sakka, T. Kokubo. *J. Non-Cryst. Sol.* **93**, 190 (1987).
- [17] Л.А. Благинина, А.Ф. Зацепин, И.А. Дмитриев. *Физика и химия стекла* **13**, 3, 398 (1987).
- [18] B.P. Feuston, S.H. Garofalini. *J. Chem. Phys.* **91**, 564 (1989).
- [19] E. Shultz, F. Licbau. *Naturwissenschaft.* **60**, 429 (1973).
- [20] Ю.Ф. Журавлев, В.К. Слепухин. *Физика и химия стекла* **12**, 4, 391 (1986).
- [21] R. Waesche, R. Bruckner. *J. Non-Cryst. Sol.* **107**, 309 (1989).
- [22] G.H. Sigel. *J. Non-Cryst. Sol.* **13**, 372 (1973/1974).
- [23] А.Ф. Зацепин, В.М. Лахов, А.В. Кружалов, В.С. Старцев. *Физика и химия стекла* **4**, 6, 729 (1978).
- [24] J.H. Scofield. *J. Electron. Spectrosc.* **8**, 129 (1976).
- [25] R. Bruckner, H.-U. Chun, H. Goretzki, M. Summet. *J. Non-Cryst. Sol.* **42**, 49 (1980).
- [26] A.F. Zatsepin, V.S. Kortov, J.V. Shchapova. *J. Lumin.* **65**, 355 (1996).
- [27] R.A. Street, N.F. Mott. *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1293 (1975).
- [28] A.F. Zatsepin, V.S. Kortov, J.V. Shchapova. *Proc. XVI Int. Congr. on Glasses. Madrid (1992)*. V. 3. P. 377–382.
- [29] H. Hosono, Y. Abe. *Yogio-Kyokai-Shi* **5**, 217 (1985).
- [30] J.H. Mackey, H.L. Smith, A. Halperin. *J. Phys. Chem. Sol.* **27**, 1759 (1966).
- [31] О. Маделунг. *Физика твердого тела. Локализованные состояния*. М. (1985). 184 с.
- [32] A.N. Trukhin. *J. Non-Cryst. Sol.* **189**, 1 (1995).
- [33] V.I. Arbuzov, A.F. Zatsepin, V.S. Kortov, M.N. Tolstoi, V.V. Tyukov. *J. Non-Cryst. Sol.* **134**, 208 (1995).