

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СТЕКЛОБРАЗОВАТЕЛЯ И ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАНАДИЕВОТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ

З. А. ИБРАГИМОВ

Институт Физики АН Азербайджана

370143, г. Баку, пр. Г. Джавида, 33

В работе обсуждается влияние концентрации стеклообразователя и давления на электропроводность и оптические свойства ванадиевотеллуридных стекол и приводится предполагаемый механизм их изменений.

Электрофизические, оптические и ряд других свойств стекол, содержащих в своем составе d-переходные элементы, существенно зависят от концентрации и ближнего окружения иона переходного элемента, а также строения анионной сетки, что делает их очень удобными для исследований методом ЭПР спектроскопии [1-3]. С целью установления взаимосвязей между структурными особенностями, составом и свойствами стекол, а также влияния гидростатического давления были проведены измерения электропроводности и оптического отражения и пропускания составов в которых методом ЭПР определялась концентрация 4-х валентных ионов ванадия и изучались особенности локального окружения парамагнитных ионов. Электропроводность σ на постоянном токе стекол синтезированных нами из систем $nV_2O_5(100-n)TeO_2$ при 300 К меняется от $7 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, а при 420 К - от $4 \cdot 10^{-1}$ до $2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ в зависимости от состава (рис. 1).

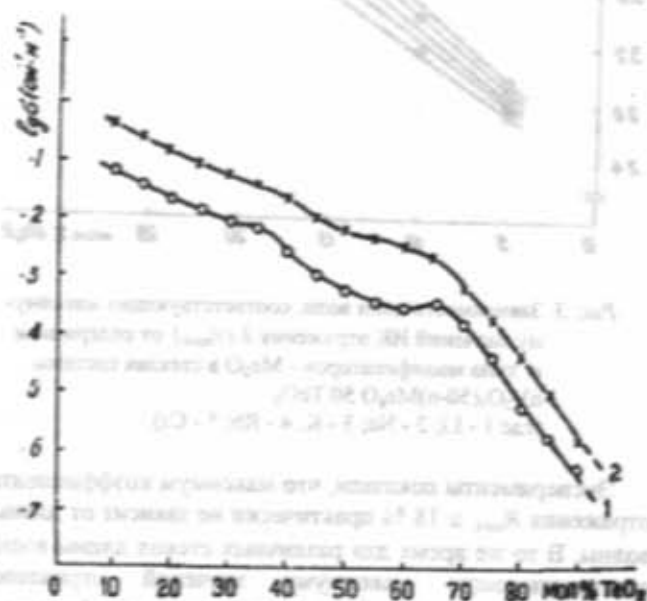


Рис. 1. Зависимость электропроводности стекол системы $V_2O_5-TeO_2$ от содержания TeO_2 в составе [1] - при 300 К; 2 - 420 К.

Все образцы обладают электронным типом проводимости. В стеклах системы $V_2O_5-TeO_2$, соответствующих составу 35 мол.% V_2O_5 на зависимостях N_{eff} и $\lg \sigma$ от состава наблюдаются максимум и изгиб, соответственно; у этого же состава происходит изменение наклона Δ_1/Δ_2 .

Такое поведение не случайно, если принять во внимание, что вблизи состава с этой концентрацией V_2O_5 наблюдается минимум диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь. По-видимому, это связано с образованием соединения сильно диссоциированного дителлурита ванадия [4].

Уменьшение электропроводности стекол системы $V_2O_5-TeO_2$ с ростом концентрации стеклообразователя TeO_2 хорошо объясняется на основе данных, полученных при измерениях спектров ЭПР. С увеличением содержания TeO_2 значение А-тензора растет, а g-тензора уменьшается. Такое поведение А-тензора связано с увеличением взаимодействия $3d_{xy}$ орбитали со своим ядром вследствие уменьшения перекрытия электронных орбит лигандов, а g-тензора с уменьшением ковалентности связи четырехвалентного иона ванадия с кислородом ванадила, что должно привести к уменьшению электропроводности [3,5,6]. Как и в полупроводниковых стеклах, содержащих разновалентные ионы переходных металлов, в ванадиевотеллуридных стеклах механизм электропроводности сводится к обмену валентностями между V^{4+} и V^{5+} , а электронами проводимости являются локализованные $3d^1$ -электроны катионов ванадия [6,7]. Кинетическая теория для локализованных носителей в периодической решетке объясняется и в рамках поляронной модели. Несмотря на отсутствие дальнего порядка матрицы стекол, имеются предпосылки применимости поляронной модели проводимости [8,9]. Это связано с тем, что физические процессы описываемые теорией поляронов малого радиуса не жестко зависят от периодичности решетки и хорошо применимы при переносе локализованных носителей сильно взаимодействующих с колебаниями решетки. Свойства исследуемых образцов зависят от энергии межатомного обмена E , необходимой для образования полярона, ширины d -зоны ΔE , связанной с величиной перекрытия волновых функций электронов проводимости. Значит, в зависимости от степени перекрытия волновых функций $3d^1$ -электронов, проводимость может приобретать разные значения - рост степени перекрытия увеличивает проводимость. Известно, что рост концентрации стеклообразователя уменьшает перекрытие волновых функций $3d^1$ -электронов, и это приводит к уменьшению электропроводности. Результаты работы [4], указывают на то, что уменьшение перекрытия приводит к увеличению взаимодействия $3d_{xy}$ орбитали со своим ядром, а рост значения контактного члена Ферми с ростом содержания TeO_2 , с другой стороны, препятствует

скачкообразному переходу от V^{4+} к V^{5+} . Учитывая это, можно сделать предположение, что в образцах системы $V_2O_5-TeO_2$ за уменьшение электропроводности с ростом концентрации TeO_2 , с одной стороны, ответственно уменьшение количества ванадия в матрице, а с другой стороны, то, что ближнее окружение парамагнитных ионов становится чисто октаэдрическим. Этот вывод основывается на предположении, что увеличение концентрации четырехвалентных ионов ванадия увеличивает перекрытие их $3d^2$ волновых функций, а обмен валентностями между ионами с одинаковыми кристаллографическими положениями затрудняется, что и приводит к уменьшению σ .

Воздействие гидростатического давления на твердые тела приводит к уменьшению межатомных расстояний и соответственно к изменению электронной структуры. В некоторых случаях в аморфных полупроводниках при этом даже удается наблюдать переход полупроводник-металл [10-12]. Причем, переход в металлическое состояние может происходить плавно либо скачкообразно. Аналогичные изменения могут проявляться в спектрах оптического поглощения (исчезновение или "схлопывание" под давлением запретной зоны, смена цветов образцов и др.). Зависимость электропроводности от давления определяется, в основном, концентрацией ионов низшей валентности V^{4+} и скоростью скачкообразный перехода от V^{4+} к V^{5+} . На рис.2 приведены зависимости электрического сопротивления стекол различного состава от давления при комнатной температуре.

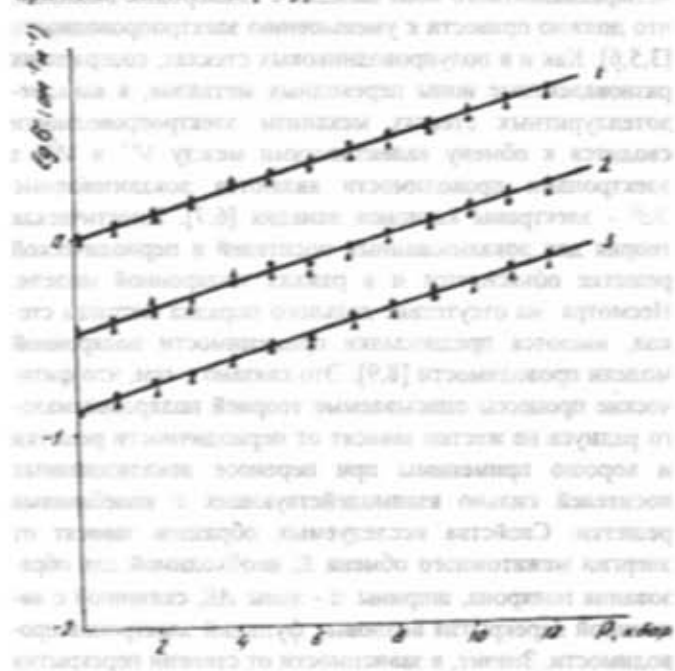


Рис. 2. Барические зависимости электропроводности стекол системы $nV_2O_5(100-n)TeO_2$ при комнатной температуре для различных n : 1 - $n = 90$ мол.% TeO_2 ; 2 - $n = 80$ мол.% TeO_2 ; 3 - $n = 70$ мол.% TeO_2 . ● - повышение давления; △ - понижение давления.

Измерения проводились в среднем для 12 точек с шагом 1 кбар. В качестве жидкости, передающей давление, использовалась смесь трансформаторного масла и керосина в соотношении 4:1. Измерения проводились на по-

стоянном токе с использованием стальной камеры высокого давления. Результаты измерений на прямом и обратном ходах с достаточной точностью совпадали. Анализ барических зависимостей электропроводности, приведенных на рис.2, позволяет отнести увеличение электропроводности с давлением к концентрационному эффекту. Отсутствие аномалии гистерезиса на зависимостях говорит об отсутствии фазовых превращений в области давления вплоть до 12 кбар. Увеличение электропроводности с давлением можно так же объяснить увеличением перекрытия волновых функций $3d^2$ электронов, приводящих к изменению проводимости. Оптические свойства тройных стекол изучались в видимой и ближней ИК-областях спектра. Спектры оптического пропускания снимались в двухоконной оптической камере. В качестве окон использовался сапфир, в качестве жидкости, передающей давление - диметилдипат, не имеющий полос поглощения в области спектра (300-700) нм. Все измерения проводились при комнатной температуре с шагом по давлению - 1 кбар. Кроме того изучались и спектры отражения стекол в области 0,75-15 мкм.

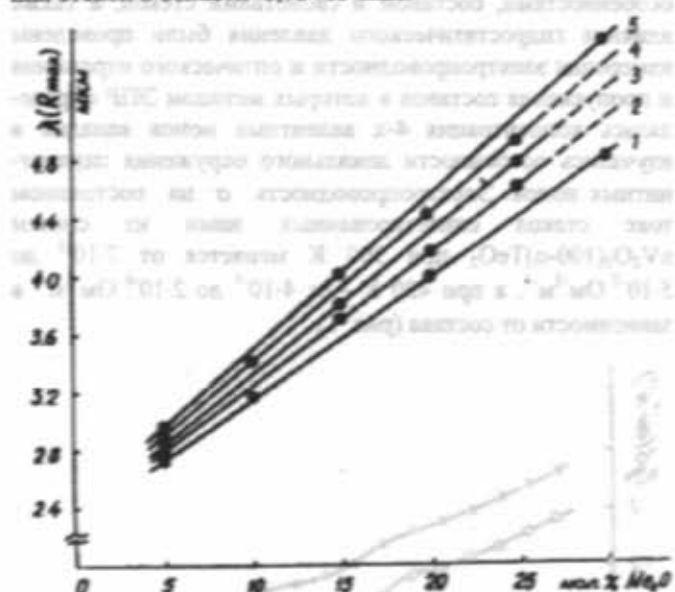


Рис. 3. Зависимость длин волн, соответствующих максимуму значений ИК отражения $\lambda(R_{max})$ от содержания и типа модификаторов - Me_2O в стеклах системы $nV_2O_5(50-n)Me_2O 50 TeO_2$ (где 1 - Li; 2 - Na; 3 - K; 4 - Rb; 5 - Cs).

Эксперименты показали, что максимум коэффициента отражения $R_{max} \approx 18\%$ практически не зависит от длины волн. В то же время для различных стекол длины волн, соответствующие максимуму значений отражения $\lambda(R_{max})$ зависят от типа и содержания модификатора (рис.3). Как видно из рисунка рост содержания модификатора и переход к более тяжелым оксидам щелочного металла приводят к смещению максимума отражения в сторону длинных волн. Основываясь на теллурикоксидном представлении Бреди [13] для структуры теллуридных стекол и результатах исследований спектров ЭПР, в настоящей работе, можно прийти к выводу, что за это смещение ответственно увеличение числа полиэдров

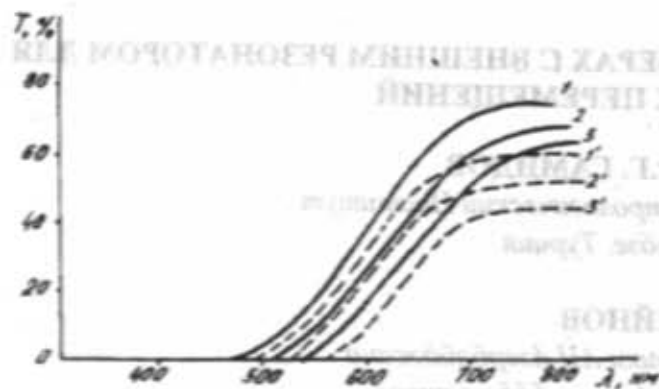


Рис. 4. Спектры оптического пропускания стекол:

1. 10 V₂O₅, 40 Na₂O, 50 TeO₂;

2. 10 V₂O₅, 30 Na₂O, 60 TeO₂;

3. 10 V₂O₅, 10 Na₂O, 80 TeO₂;

Давление атмосферное. 1, 2, 3-образцы того же состава, измеренные при давлении 10 Кбар.

с более длинным расстоянием Te-O и V-O в ванадиево-теллуридно-кислородной группировке, происходящее вследствие добавления модификаторов [11]. Спектры оптического пропускания стекол составов: 10 V₂O₅, 40 Na₂O, 50 TeO₂; 10 V₂O₅, 30 Na₂O, 60 TeO₂ и 10 V₂O₅, 10 Na₂O, 80 TeO₂ при атмосферном давлении и

давлении 10 кбар, приведены на рис. 4. Смещение граничной области пропускания в более длинноволновую область спектра связано с содержанием в стекле большего количества стеклообразователя TeO₂, приводящего к изменению прозрачности стекла.

Для стекол с n = 20 мол.% прозрачность ограничена областью ~ 0,56 мкм. Цвет стекол с увеличением содержания модификатора изменялся от желтого до красного. Воздействие гидростатического давления приводило к смещению всей области пропускания в длинноволновую область с некоторым уменьшением коэффициента пропускания.

Зависимости, приведенные на рисунке, соответствуют образцам состава 1, 2, 3 измеренным при комнатной температуре и гидростатическом давлении 10 кбар. Как и в случае зависимостей электропроводности от давления, аномалий на зависимостях спектра оптического пропускания под давлением обнаружено не было вплоть до давлений 10 кбар. Все это говорит об отсутствии фазовых превращений в изучаемых стеклах до давлений 10 кбар.

Измерения спектров оптического пропускания в ИК-области 0,75-15,00 мкм от толщины образцов для литиево-ванадиево-теллуридных и натриево-ванадиево-теллуридных стекол показали, что изменения пропускания в них подчиняется закону Бутера-Ламберта.

- [1] P.L. Bayton, H. Ravson, J.E. Stanworth J. of the Electrochem. Society, 1987, vol. 104, № 4, p. 237-241.
- [2] Л.Д. Богомалова. Физика и химия стекла, 1976, т.2, № 1, с. 4-12.
- [3] И.И. Маров, Ю.И. Дубров, В.К. Белова, А.И. Ермаков. Ж. Н. Х., 1972, т. 17, в. 10, с. 2666-2676.
- [4] В.А. Харькозов, А.К. Яхшид. "Электрические свойства теллуридных стекол", Стеклообразное состояние, Всесоюзная конференция, Ереван, 1970, с.41-46.
- [5] Л.М. Иманов, З.А. Ибрагимов. ДАН Азерб. ССР, 1978, т. 34, №1, с. 13-16.
- [6] В.К. Янковский, В.И. Воронкова. ФТТ, 1977, т. 19, в. 11, с. 1318-1321.
- [7] Ч.О. Каджар, З.А. Ибрагимов. "Взаимосвязь электропроводности с радиусом 3d_{xy} орбитали V⁴⁺ в теллуридных стеклах", Материалы Всесоюзной конференции по физике полупроводников, Баку, 12-15 октября, 1982, с. 218.

- [8] З.А. Ибрагимов. "Электропроводность ванадиево-теллуридных стекол, подвергшихся электрической формовке", Тезисы докладов 6-ой школы молодых физиков, 3-5 июня, 1981, Ташкент, с. 118.
- [9] L. Fridman Phys. Rev., 1964, vol. 135, № 1A, p.233-246.
- [10] С.В. Немцов. Физика и химия стекол, 1996, т.21, № 6, с. 529-548.
- [11] Z.A. Ibragimov, Ch.O. Qajar, K.R. Allahverdi. Turkish journal of Physics, 1993, vol. 17, №8, p.623-627.
- [12] S. Minomura. "High Pressure and low Temperature Physics" (ed) C. W. Ch. and J. A. Woolam (New York: Plenum), 1978, 483.
- [13] Z.A. Ibragimov, Ch.O. Qajar. "Structural Regularities of vanadium oxsaide complexes of tellurite glasses", Physics of Multicomponents; Satelite Conf. of the XXX annual meeting of the Crupen Hoch Pressure Rasench Gruoup, Azerb. Repub. Baku, 1992, p. 4.

Z.A. Ibragimov

VANADIUM TELLUR ŞÜŞƏLƏRİNDƏ ŞÜŞƏMƏLƏGƏTİRİCİNİN MİQDARININ VƏ TƏZYİQİN ELEKTRİKKEÇİCİLİYİNƏ VƏ OPTİK XASSƏLƏRƏ TƏSİRİ

Məqalədə vanadium tellur şüşələrində şüşəmələgətirici komponentin miqdarının və təzyiğin elektrik-keçiciliyinə və optik buraxma və əksətmə spektrlərinə təsiri öyrənilərək, onların dəyişməsinin mümkün mexanizmi verilmişdir.

Z. A. Ibragimov

INFLUENCE OF CONCENTRATION OF GLASS FORMING COMPONENTS AND PRESSURE ON BOTH CONDUCTIVITY AND OPTICAL PROPERTIES OF VANADIUM-TELLURITE GLASSES

In this work the influence of the concentration of the glass forming components and pressure on both conductivity and optical properties of vanadium-tellurite glasses is discussed and the mechanism of their changes are assumed.