

## Гипервалентные дефекты в оксидных стеклообразователях

С. А. Дембовский, А. С. Зюбин, О. А. Кондакова

*СЕРГЕЙ АРИСТАРХОВИЧ ДЕМБОВСКИЙ — доктор химических наук, профессор Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН). Область научных интересов: теория некристаллического состояния, физикохимия стеклообразующих халькогенидов.*

*АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ ЗЮБИН — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем химической физики РАН. Область научных интересов: квантовохимическое моделирование, стеклообразное состояние, кластеры, дефекты, структурная жесткость.*

*ОЛЬГА АНАТОЛЬЕВНА КОНДАКОВА — кандидат химических наук, научный сотрудник ИОНХ РАН. Область научных интересов: квантовохимическое моделирование структуры стеклообразных веществ и ионного транспорта в них.*

117907 Москва, Ленинский просп., 31, ИОНХ РАН, тел./факс (095)952-23-82, E-mail sergdemb@igic.ras.ru

142432 Черноголовка, Московская область, Институт проблем химической физики РАН, E-mail zyubin@icp.ac.ru

Структурные дефекты и их влияние на свойства оксидных стеклообразователей изучаются в течение длительного периода. Среди дефектов подобного типа в литературе, как правило, рассматривались структуры с пониженным координационным числом атомов, а также дефекты с нарушенной последовательностью связей (или с «неправильными» связями), но с постоянной координацией и валентностью. Например, в стеклообразном оксиде  $g\text{-SiO}_2$  — это двух- или трехкоординированные атомы кремния Si(2), Si(3) или немостиковый атом кислорода O(1), а также заряженные дефекты типа  $\text{Si}(3)^+$ ,  $\text{Si}(3)^-$ ,  $\text{O}(1)^-$  (число в скобках означает координационное число, верхний индекс — заряд); примеры дефектов второй группы — пероксидный мостик  $\text{Si-O-O-Si}$  или кислородная вакансия  $\text{Si-Si}$ . В данной статье рассматриваются только такие типы дефектов, которые приводят к изменению координационного числа (КЧ), валентности и заряда тех или иных атомов по сравнению с основной структурой. Не вписывающиеся в рамки этого определения дефектов напряженные связи, деформированные валентные и торсионные углы, а также локальные нарушения стехиометрического состава (так называемые технологические дефекты — микронеоднородные включения и т.д.) не относятся к изучаемым здесь структурам.

По аналогии с точечными дефектами в кристаллах атом с пониженным КЧ можно сравнить с вакансией, а атом с повышенным КЧ — с атомом в междоузлии. Если о дефектах с участием атомов с пониженными КЧ накоплен большой объем информации, то сведения о конфигурациях, где некоторые атомы имеют более высокие КЧ, чем в однотипных кристаллических структурах, — о гипервалентных конфигурациях практически отсутствуют и стали появляться лишь в самое последнее время. Гипотезу гипервалентных конфигураций косвенно подтверждают обнаруженные подобные дефекты в халькогенидных стеклах (метод EXAFS и рентгеноструктурные исследования), а также эффекты их влияния на свойства [1]. Возможность существования гипервалентных конфигураций в оксидных стеклах была предсказана в

[2] на качественном уровне. Позже эти дефекты были найдены с помощью квантовохимического моделирования заряженной кислородной вакансии и примеси галогена (F, Cl) в  $g\text{-SiO}_2$  [3—7]. Показана возможность формирования гипервалентных конфигураций с трех-, двух-, пятикоординированными атомами O(3), F(2) или Cl(2), Si(5), участвующими в образовании мостиков Si—O—Si и Si—F—Si.

Целью данной работы является исследование свойств дефектов, включающих атомы с повышенными координационными числами, в оксидных стеклообразователях с помощью квантовохимических расчетов — моделирование их геометрического строения и электронной структуры, определение их влияния на свойства стекла, включая электронные и колебательные спектры, выяснение участия гипервалентных конфигураций в механизмах переключения связей в процессах атомного транспорта и трансформации непрерывной неупорядоченной сетки стекла и т.д.

### Методика расчетов

В качестве отдельных фрагментов неупорядоченной сетки стекла использовались модели кластеров, включающие, по крайней мере, два слоя окружения вокруг активной области, терминальные связи на границах кластеров замкнуты атомами водорода. При моделировании исходных (бездефектных) фрагментов сетки проводилась полная оптимизация геометрических параметров. При изучении дефектных конфигураций, возникающих на начальной стадии разрушения или при трансформации неупорядоченной сетки, граничные атомы кластера фиксировались в тех же позициях, что и у исходной структуры, а координаты внутренних атомов оптимизировались.

Данный подход позволяет учитывать как релаксацию дефекта, так и его «встроенность» в жесткую неупорядоченную сетку. Такие кластеры включают до нескольких десятков атомов, и их расчеты возможны только в рамках полупирических подходов типа MNDO и MNDO-PM3. Для тестирования и калибровки получен-

ных с их помощью результаты проводились также неэмпирические расчеты небольших систем, моделирующие активную область того или иного дефекта. Оптимизация геометрических параметров в этих системах была выполнена на уровне ССП, а энергетические характеристики уточнялись на уровне МП2 (учет электронной корреляции в рамках второго порядка теории возмущений по схеме Меллера—Плессета). При этом использовались стандартные базисы 6-31G и 6-31G\*, а также валентно-двухэкспонентный базис SBK в сочетании с неэмпирическим псевдопотенциалом [8]. Более подробные методы вычислений описаны в оригинальных работах [9—12].

## Результаты и обсуждение

### Пути формирования гипервалентных конфигураций

В оксидных стеклообразователях гипервалентные дефекты могут возникать при трансформации непрерывной неупорядоченной сетки и при деформации фрагментов исходной сетки. Например, при сближении слоев сетки в стеклообразном  $V_2O_3$  возникает донорно-акцепторное взаимодействие между электронами неподеленной пары атома O одного слоя и вакантной  $p$ -АО атома V соседнего слоя. В результате формируется метастабильная гипервалентная конфигурация (рис. 1, структура I) с трехкоординированными атомами O и четырехкоординированными атомами V [9]. При этом длины связей  $V—O$  увеличиваются почти на 0,2 Å, что соответствует изменениям, наблюдаемым при переходе к кристаллической фазе высокого давления [13]. Такая конфигурация энергетически невыгодна (см. таблицу), тем не менее она соответствует неглубокому локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

Структуры подобного типа возникают и в стеклообразных  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ . Так, при сближении двучленных циклов C2 (обозначение дается по числу связей кислород—оксидобразующий элемент) формируется конфигурация V (см. рис. 1), также являющаяся локальным минимумом ППЭ. Эта структура может быть получена и другим способом — посредством деформации четырехчленного цикла C4. Структуры подобного типа могут формироваться также при деформации циклов других размеров, например, конфигурация VI может быть получена из трехчленного кольца C3. В [10] было показано, что сжатием цикла C6 можно сформировать и более сложные структуры, например, конфигурацию IV (рис. 1) с шестикоординированным атомом Ge(6) и трехкоординированными атомами O(3). Необходимо отметить, что изолированная конфигурация III (рис. 1) с атомами O(3) и Si(5) не соответствует локальному минимуму ППЭ. Очевидно, формирование метастабильных гипервалентных конфигураций IV—VI возможно, главным образом, вследствие коллективных эффектов.

Другой путь формирования гипервалентных конфигураций — взаимодействие осколков, возникающих при разрушении какого-либо участка непрерывной неупорядоченной сетки, с такими ее фрагментами, где все атомы имеют стандартную координацию. Например, при разрушении слоя в  $g$ - $V_2O_3$  наиболее вероятно выделение фрагментов с терминальными группами  $—O—V=O$ , которые способны внедряться в связи  $V—O$  соседнего слоя, формируя гипервалентную конфигурацию типа II (рис. 1). Однако в этом случае такая конфигурация не

является локальным минимумом ППЭ и соответствует вершине потенциального барьера на пути внедрения фрагмента  $—O—V=O$  в связь  $V—O$ . Подобная ситуация имеет место и в случае  $g$ - $P_2O_5$ : внедрение фрагмента  $—O—P(=O)_2$  в одинарную связь  $P—O$  реализуется через конфигурацию типа IX, также соответствующую вершине барьера. Конфигурация X, являющаяся для  $g$ - $P_2O_5$  аналогом гипервалентной конфигурации II  $g$ - $V_2O_3$ , не отвечает локальному минимуму ППЭ [12].

Для «тетраэдрических» стеклообразователей  $g$ - $SiO_2$ ,  $GeO_2$  наиболее вероятными осколками, возникающими при разрушении отдельных участков сетки, могут быть напряженные двучленные циклы, терминальные группы  $>A=O$  ( $A = Si$  или  $Ge$ ) и открытые цепочки с неполнокоординированными атомами O(1) и A(3), имеющими незамкнутые связи [10, 11]. При взаимодействии «нормальных» фрагментов сетки с циклами C2 формируются конфигурации типа VI, с группами  $>A=O—$  типа VII и с открытыми цепочками — дефекты типа VIII.

### Электронная структура и стабильность гипервалентных конфигураций

На первой стадии формирования гипервалентных конфигураций возникают донорно-акцепторные взаимодействия между электронами неподеленных пар атомов O и положительно заряженными атомами B, Si, Ge. Это ведет к ослаблению взаимодействий в ближайшем окружении атомов с увеличенным КЧ, и в результате параметры «старых» и «новых» связей выравниваются. Такая реорганизация может рассматриваться как формирование в гипервалентной области новых взаимодействий, представляющих суперпозицию обычных и донорно-акцепторных связей. Необходимо отметить, что такое преобразование не всегда происходит самопроизвольно. Например, в оксиде  $g$ - $P_2O_5$  донорно-акцепторные комплексы типа IX или X (рис. 1) трансформируются в гипервалентные структуры только при их сжатии, и в этом случае образующаяся конфигурация соответствует не локальному минимуму, а вершине барьера на пути переключения связей.

Для дефектов типа открытой цепочки основным состоянием является триплет, и при взаимодействии ее концов с валентно насыщенными атомами непрерывной сетки неспаренные электроны препятствуют донорно-акцепторным взаимодействиям. Поэтому при формировании гипервалентной структуры синглет становится стабильнее триплета. Но открытые цепочки в синглетном состоянии имеют большие дипольные моменты, и в этом случае конфигурации типа VIII (рис. 1) тоже высокополярны. Подобные структуры можно было бы интерпретировать как появление пары противоположно заряженных дефектов  $Si(5)^+$  и  $O(3)^-$  (см. таблицу). Однако анализ распределения электронной плотности показал [10, 11], что изменения атомных зарядов в гипервалентной области невелики ( $\sim 0,1 e$ ), но в цепочках, соединяющих такие центры, происходит существенное альтернирование (поочередное уменьшение и увеличение) длин и порядков связей ( $\sim 0,1 \text{ \AA}$  и до 50%). Вероятно, более адекватной моделью таких структур является донорно-акцепторный комплекс, сформированный фрагментами  $>A=O$ .

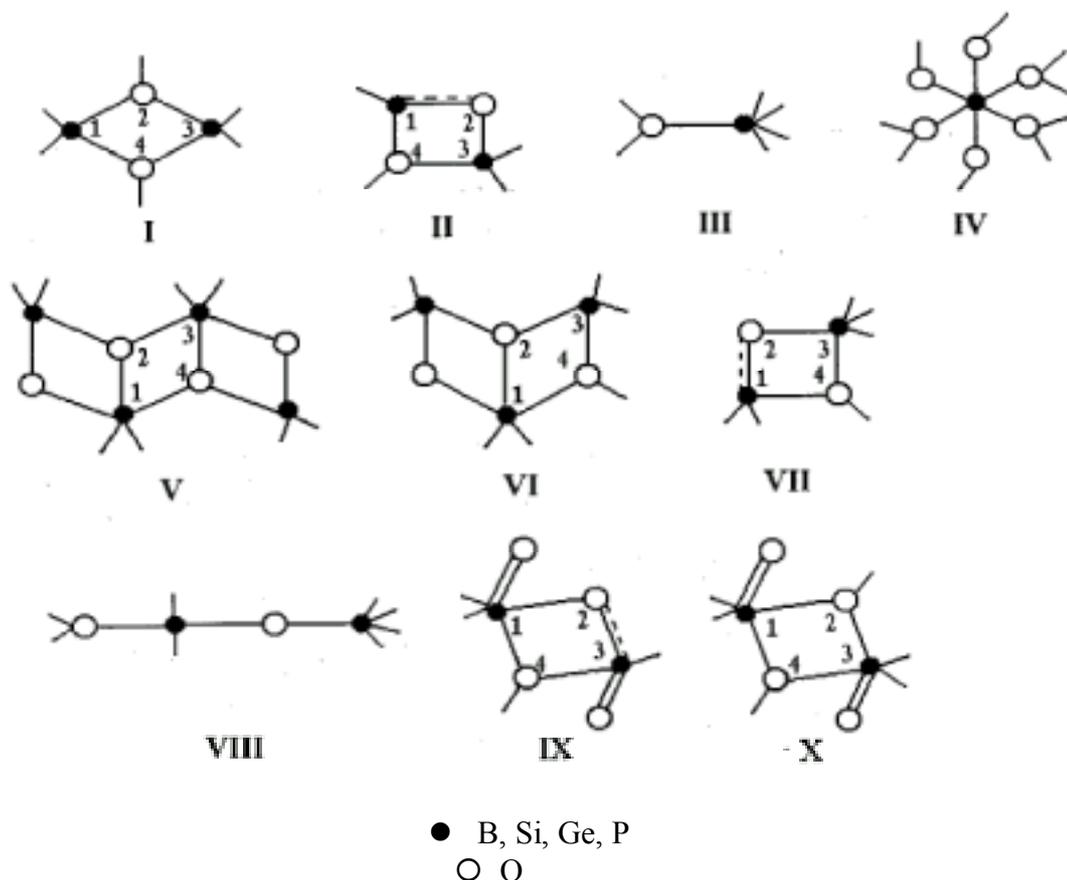


Рис. 1. Типы гипервалентных конфигураций в оксидных стеклообразователях:

I, II — в  $g\text{-B}_2\text{O}_3$ ; III—VIII — в  $g\text{-SiO}_2$ ,  $g\text{-GeO}_2$ ; IX, X — в  $g\text{-P}_2\text{O}_5$

Таблица

Результаты квантовохимического моделирования гипервалентной конфигурации (ГВК) в оксидных стеклообразователях.

$\Delta E$  — энергетическая разница между ГВК и начальной структурой, или величина энергетической нестабильности, LPS — тип симметрии локального дефекта,  $\mu$  — дипольный момент. Римские цифры I—X соответствуют обозначениям на рис. 1

Оксид	Метод расчета	Тип ГВК	$\Delta E$ , эВ	LPS	$\mu$ , D	Ссылка
$\text{B}_2\text{O}_3$	SCF/6-31G*	I, 2B(4), 2O(3)	1,0	$D_2$	0	[9]
	MNDO	I, 2B(4), 2O(3)	2,8	$D_2$	0	[9]
	SCF/6-31G	II*, B(4), O(3)	1,5	$C_s$	—	[9]
	MNDO	II*, B(4), O(3)	3,3	$C_s$	5	[9]
$\text{SiO}_2$	MNDO	III*, Si(5) <sup>+</sup> , O(3) <sup>-</sup>	—	—	—	—
	MNDO-PM3	V, 2Si(5), 2O(3)	0,5	$D_2$	0	[11]
	MP2/SBKp	V, 2Si(5), 2O(3)	2,0	$D_2$	0	[11]
	MNDO-PM3	VI, Si(5), 2O(3)	0,5	$C_1$	2—3	[11]
	MNDO-PM3	VII, Si(5), O(3)	1,0	$C_1$	3—5	[11]
	MNDO-PM3	VIII, Si(5), O(3)	1,7	$C_1$	~17	[11]
$\text{GeO}_2$	MNDO-PM3	IV, Ge(6), 4O(3)	-0,1	$C_1$	-6	[10]
	MNDO-PM3	V, 2Ge(5), 2O(3)	0,1	$D_2$	0	[11]
	MP2/SBKp	V, 2Ge(5), 2O(3)	1,3	$D_2$	0	[11]
	MNDO-PM3	VI, Ge(5), 2O(3)	0,5	$C_1$	2—3	[11]
	MNDO-PM3	VII, Ge(5), O(3)	1,0	$C_1$	3—5	[11]
	MNDO-PM3	VIII, Ge(5), O(3)	2,1	$C_1$	~18	[11]
$\text{P}_2\text{O}_5$	SCF/6-31G	IX*, P(5), O(3)	1,2	$C_1$	1,5	[12]
	SCF/6-31G	X*, 2P(5), 2O(3)	1,8	$D_2$	0	[12]

\* Нестабильный, не соответствует локальному минимуму

Для конфигураций типа VI, VII (рис. 1), образуемых с участием двучленных циклов C2 и групп с двойной связью, перераспределение электронной плотности менее существенно, тем не менее молекулярная система приобретает значительный дипольный момент — до нескольких D для асимметричных структур (см. таблицу). Можно ожидать, что формирование метастабильных гипервалентных дефектов вызывает появление в стеклах локально поляризованных анизотропных областей.

Взаимодействие осколков неупорядоченной сетки с ее «нормальными» фрагментами в «тетраэдрических» стеклообразователях ( $g\text{-SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ) приводит к понижению энергии, тем более существенно, чем менее стабилен осколок сетки [11]. В результате затраты энергии на разрушение отдельных участков сетки в значительной степени компенсируются при формировании гипервалентной конфигурации. Однако такая компенсация не является полной, и возникшие конфигурации имеют более низкую стабильность по сравнению с исходной сеткой. Как правило, менее устойчивые гипервалентные структуры (VI—VIII, рис. 1) соответствуют осколкам с более высокой относительной энергией. Остальные конфигурации в рассматриваемых системах также менее устойчивы, чем фрагменты начальной неискаженной сетки со стандартной координацией атомов. Единственное исключение — конфигурация IV (рис. 1) для  $g\text{-GeO}_2$ . Вероятно, это связано с более высокой стабильностью рутилподобной структуры для этого соединения. Во всех рассмотренных случаях перестройка неупорядоченной сетки с разрывом связи требует существенно более высоких затрат энергии, чем ее трансформация путем переключения связей с участием гипервалентных конформаций. Рассмотрим возможные пути такого преобразования более подробно.

### Нежесткие структуры на основе гипервалентных конфигураций

Как упоминалось выше, формирование гипервалентных конфигураций приводит к появлению новых и ослаблению старых связей. В большинстве случаев это вызывает существенные изменения локальной структуры без больших затрат энергии, т.е. появление нежестких структур, или так называемых «мягких атомных конфигураций», играющих фундаментальную роль в модели, предложенной в [14, 15].

Для изучения подобных ситуаций мы рассмотрели гипервалентные конфигурации, возникающие при взаимодействии наиболее вероятных дефектов типа C2, D2, D7 (рис. 2) с валентно насыщенным фрагментом поверхности (C6S), который может сформироваться при разрушении сетки оксидов. Он построен на основе цикла C6, который является наиболее вероятным в структурах  $g\text{-SiO}_2$  и  $g\text{-GeO}_2$  (см. рис. 2). В конфигурации C6S все атомы имеют обычные координационные числа: 4 для А и 2 для О. При моделировании этого фрагмента граничные атомы фиксировались в тех же позициях, что и в исходном кластере, а положения остальных атомов были оптимизированы по минимуму полной энергии. Были рассмотрены две возможности возникновения гипервалентной конфигурации: когда в ее формировании участвует атом из слабо искаженного тетраэдра (вариант а), или она формируется при участии атома А,

который включен в цикл C2, где искажение тетраэдра  $\text{AO}_4$  более существенно (вариант б).

В случае взаимодействия дефекта типа D2 с одинарной связью А—О при условии полной оптимизации геометрических параметров системы происходит безбарьерное внедрение фрагмента  $\text{>A=O}$  в связь А—О и превращение гипервалентной конфигурации в обычную. В гипервалентных дефектах C6SD2a, C6SD2b жесткое окружение препятствует их безбарьерному переходу в структуры с обычными КЧ атомов А и О. Чтобы исследовать возможность такого перехода, было проведено моделирование потенциальной поверхности модельных кластеров относительно растяжения дополнительной связи. Полученные результаты показывают монотонное снижение порядков таких связей. Например, порядок «двойной» связи 13-14 (см. рис. 2) уменьшается, а ее длина растет, тогда как для связей 10-13, 4-14 или 5-14, смежных с гипервалентным дефектом, характеристики изменяются противоположным образом, т.е. гипервалентная конфигурация превращается в обычную структуру. При этом на потенциальной поверхности обнаруживаются два минимума с близкими энергиями, разделенные небольшим потенциальным барьером (менее 40 кДж/моль, рис. 3). Иными словами, такая структура является нежесткой и имеет двухъямный потенциал. Характеристики потенциальных поверхностей подобных дефектов соответствуют свойствам «мягких атомных конфигураций», которые были постулированы Клингером [14] для объяснения ряда особенностей стеклообразных систем. Весьма вероятно, что подобные структуры являются реальными прототипами этих гипотетических объектов.

Для дефектов C6SC2a, C6SC2b, построенных с участием цикла C2, картина оказывается более сложной. Растяжение связей 4-10 или 5-10 (см. рис. 2) вызывает монотонное увеличение энергии, т.е. второй потенциальный минимум не формируется. При увеличении длины связи 13-14 возникает неглубокий локальный минимум, менее стабильный, чем для начальной структуры как для  $g\text{-SiO}_2$ , так и для  $g\text{-GeO}_2$  (см. рис. 3). Образующаяся конфигурация имеет гипервалентный фрагмент, следовательно, возможно ее дальнейшее преобразование. При растяжении дополнительной связи появляется дополнительный минимум, еще менее стабильный по сравнению с предыдущим; для C6SC2b ( $g\text{-GeO}_2$ ) он не формируется вовсе. Возможно, это связано с тем, что для  $g\text{-GeO}_2$  относительная стабильность гипервалентной конфигурации по сравнению с обычными структурами более высокая, чем для  $g\text{-SiO}_2$ . Как и в случае структур C6SD2a, C6SD2b, разрушение гипервалентного фрагмента приводит к выравниванию характеристик связей в ближайшем окружении. Они становятся почти такими же, как для обычных связей в бездефектных кластерах, т.е. гипервалентные конфигурации трансформируются в обычные фрагменты сетки. Энергетические различия между ними достигают 60—80 кДж/моль. Наиболее вероятная роль таких дефектов — переключение связей при трансформации сетки: в структурах типа C6SC2 при переходе от гипервалентной к обычной конфигурации возможно смещение граничных групп на три—четыре длины связи А—О в результате спрямления петель 10-13-15-14-4 или 5-14-15-13-10 (см. рис. 2) без больших затрат энергии. Такая возможность облегчает преобразование сетки в этой области.

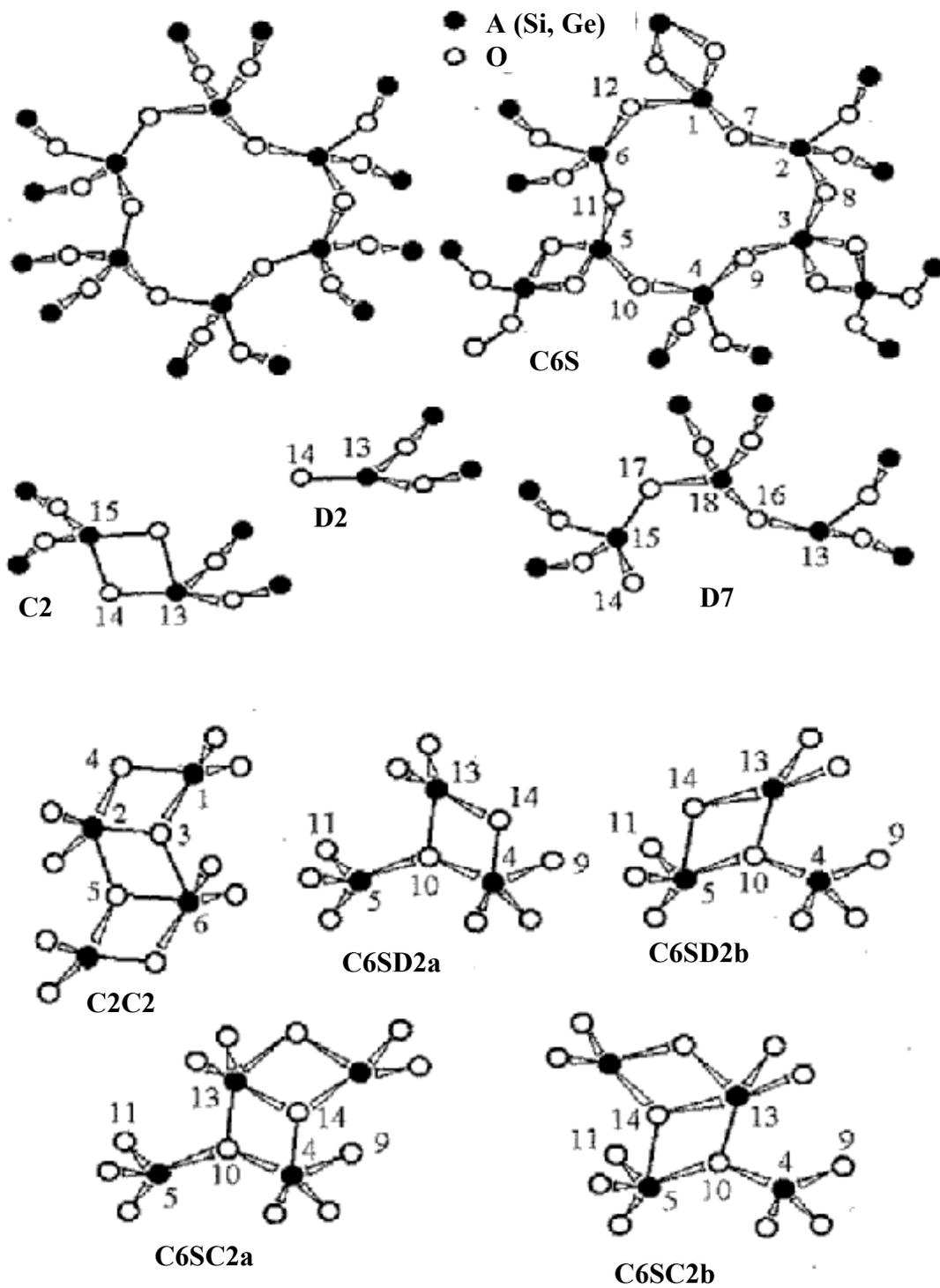


Рис. 2. Схематическое представление цикла C6 исходной структурной сетки, фрагмента поверхности разлома (C6S), дефектов C2, D2, D7 и гипервалентных конфигураций C2C2, C6SD2, C6SC2 в  $g\text{-SiO}_2$  и  $g\text{-GeO}_2$  [11]

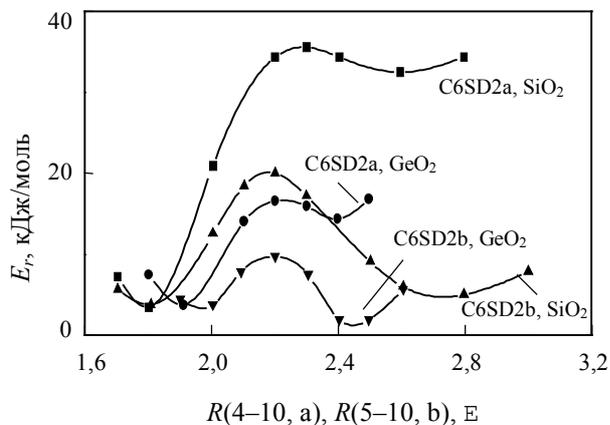
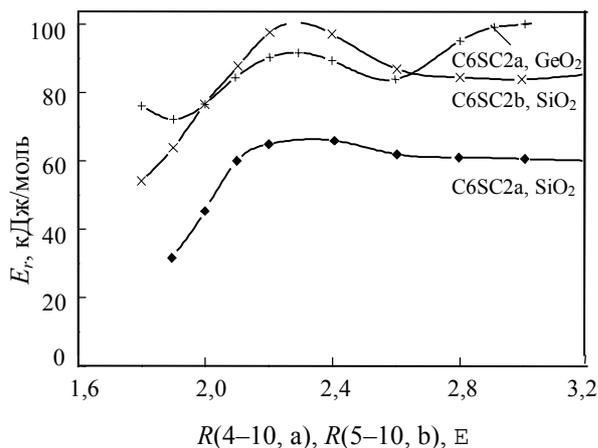
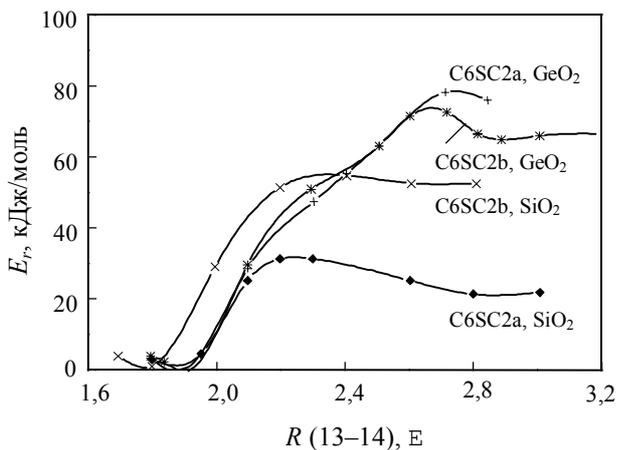


Рис. 3. Изменения относительных энергий  $E_r$  в метастабильных гипервалентных конфигурациях  $g\text{-SiO}_2$  и  $g\text{-GeO}_2$  при вариациях длин гипервалентных связей [11].

Типы гипервалентных конфигураций представлены на рис. 2

Необходимо отметить, что относительные стабильности гипервалентных конфигураций и обычных конфигураций в структурах типа C6SD2, C6SC2 могут меняться в зависимости от положения граничных атомов: растяжение цикла C6S, ведущее к увеличению расстояния 4-5, будет стабилизировать обычную конфигурацию, а сжатие — увеличивать стабильность гипервалентной конфигурации. Поскольку структура стекла нерегулярна и определяется случайными факторами, следует ожидать, что подобные дефекты могут иметь широкий энер-

гетический спектр, и в некоторых случаях гипервалентной конфигурации будут более устойчивы, чем обычные конфигурации, а в других ситуациях соотношение относительных энергий может быть обратным. Однако основной результат остается — гипервалентные дефекты существенно изменяют локальную структуру сетки без больших затрат энергии.

### Механизмы переключения связей с участием гипервалентных конфигураций

В рассмотренных выше примерах нежестких конфигураций было показано, что преобразование локальной структуры неупорядоченной сетки приводит к разрушению одних и формированию других связей, т.е. к их переключению. Подобный процесс возможен также при трансформации сетки с более высоким изменением энергии. Одним из таких примеров является формирование цикла C4 из двух циклов C2 в  $g\text{-SiO}_2$  и  $g\text{-GeO}_2$ . Соответствующая энергетическая диаграмма представлена в рис. 4.

При сближении двух циклов C2 возникает донорно-акцепторное взаимодействие между атомами O и Si или Ge, ведущее к формированию промежуточной гипервалентной конфигурации C2C2 (тип V на рис. 1) со значительным понижением энергии. Растяжение и ослабление связей 1-2 и 3-4 в этой конфигурации сопровождается усилением взаимодействий 2-3 и 1-4, что существенно компенсирует затраты энергии, необходимые для разрушения связей 1-2 и 3-4. В результате после преодоления небольшого потенциального барьера (менее 40 кДж/моль) эта конфигурация трансформируется в цикл C4. Действуя противоположным образом, можно разделить C4 на два цикла C2. Барьер на пути такого преобразования лежит много ниже энергии конечных фрагментов и не может служить для него препятствием. Несмотря на то, что разделение C4 → 2C2 требует разрыва двух связей Si—O или Ge—O, затраты энергии оказываются существенно ниже, поскольку разрушение одной связи компенсируется формированием другой при участии гипервалентной конфигурации. Подобная ситуация возникает и при взаимодействии C2 с напряженным фрагментом сетки (конфигурация VI, рис. 1), однако энергетические различия между начальным, конечным и промежуточным состояниями оказываются здесь значительно более низкими.

Подобный механизм переключения связей реализу-

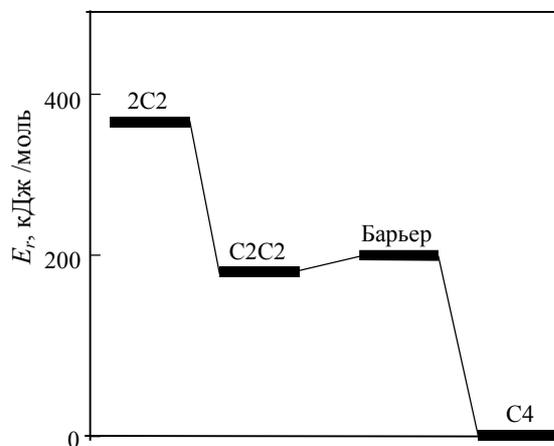


Рис. 4. Энергетическая диаграмма переключения связей при трансформации двух циклов C2 в C4 для  $g\text{-GeO}_2$  [10]

ется и в  $g\text{-V}_2\text{O}_3$  при формировании гипервалентных конфигураций. В результате межслоевого взаимодействия меж- и внутрислоевые связи 1-2, 2-4, 3-4, 4-1 в конфигурации I (рис. 1) оказываются фактически эквивалентными, и такая конфигурация может как возвращаться к начальному состоянию, так и переходить в новое, где вместо связей 1-2 и 3-4 будут сформированы 2-3 и 1-4, т.е. произойдет переключение внутрислоевых связей в межслоевые, «сшивающее» слои сетки в  $g\text{-V}_2\text{O}_3$ . Возможность переключения связей с участием атомов с повышенной координацией в  $g\text{-V}_2\text{O}_3$  впервые высказана в [16]. Подобный способ переключения связей может иметь место в  $g\text{-P}_2\text{O}_5$  при участии конфигурации X (рис. 1).

Немного иная ситуация возникает при взаимодействии фрагмента, содержащего двойную связь, с бездефектным участком сетки (конфигурации II, VII, IX). Здесь формирование дополнительных связей 1-4, 2-3 также ведет к ослаблению взаимодействий 1-2, 3-4, однако в подобной конфигурации связь 1-2 остается наиболее прочной, и дальнейшее преобразование приводит к исчезновению связи 3-4 и к преобразованию связей 1-2, 2-3 и 1-4 в обычные. Для  $g\text{-V}_2\text{O}_3$  и  $g\text{-P}_2\text{O}_5$  внедрение такого фрагмента в соседний слой сетки требует преодоления барьера ~1—2 эВ (см. таблицу) и формирует дополнительные межслоевые связи. Как упоминалось выше, для  $g\text{-SiO}_2$  и  $g\text{-GeO}_2$  барьер мал, а в некоторых случаях, когда окружение не препятствует деформации фрагмента, может отсутствовать.

При формировании гипервалентных конфигураций с участием открытых цепочек нежесткие структуры не образуются, однако связи вокруг атомов с повышенными КЧ (6, 9 или 5, 8) ослабляются, причем характеристики вновь возникших и уже существовавших связей становятся почти идентичными. Это означает, что в таких фрагментах практически одинаковые затраты энергии требуются как для восстановления исходного состояния, так и для других вариантов распада сетки с различными направлениями ее разрыва.

Итак, в рассмотренных системах процессы переключения связей реализуются при участии гипервалентных конфигураций. В большинстве случаев их формирование приводит к нежестким метастабильным промежуточным структурам, однако даже тогда, когда гипервалентные конфигурации не соответствуют локальным минимумам ППЭ, они возникают как переходные конфигурации при переключении связей.

Согласно нашей точке зрения, в стеклах со слоистой структурой типа  $g\text{-V}_2\text{O}_3$  и  $g\text{-P}_2\text{O}_5$ , гипервалентные дефекты являются основным фактором, определяющим пути и энергетику преобразования сетки оксидов. В подобных системах реорганизация структуры должна осуществляться без разрыва связей, путем их переключения при помощи гипервалентных конфигураций. В «тетраэдрических» стеклах с жесткой трехмерной сеткой типа  $g\text{-SiO}_2$  и  $g\text{-GeO}_2$  ситуация более сложная. Вследствие низкой концентрации «слабые» циклы С4 и нежесткие гипервалентные структуры окружены более жесткими фрагментами, главным образом пяти- и шестичленными циклами. Поэтому существенные (на несколько длин связей) относительные смещения участков гипервалентных конфигураций или циклов С4 невозможны без разрушения фрагментов С5 или С6 и разрыва части связей, особенно на начальной стадии размягчения стекла, вблизи  $T_g$  (температура стеклования). Это должно приводить к возникновению дефектов типа от-

крытых цепочек и терминальных групп с двойными связями. Однако в процессе фрагментации сетки подвижность границ ее отдельных участков должна увеличиваться, и это будет приводить к повышению роли гипервалентных конфигураций в переключении связей и в трансформации сетки. Одновременно должна уменьшаться доля таких вариантов преобразования сетки, для которых разрыв связей является необходимым условием. Это предположение согласуется с выводом [17] о том, что для двумерных стекол ( $g\text{-V}_2\text{O}_3$ ,  $g\text{-P}_2\text{O}_5$ ) энергия активации вязкого течения значительно ниже энергии разрыва связи, а для трехмерных ( $g\text{-SiO}_2$ ,  $g\text{-GeO}_2$ ) эти величины близки.

### Проявление гипервалентных конфигураций в колебательных спектрах

При формировании гипервалентных конфигураций характеристики связей существенно меняются, поэтому появление таких дефектов должно находить отражение в колебательных спектрах. Нами были выполнены сравнительные расчеты колебательных спектров различных фрагментов исходной сетки и метастабильных гипервалентных конфигураций в оксидных стеклообразователях  $g\text{-V}_2\text{O}_3$ ,  $g\text{-SiO}_2$  и  $g\text{-GeO}_2$  [9, 18].

Для  $g\text{-V}_2\text{O}_3$  переход от обычного фрагмента сетки к гипервалентной конфигурации типа I (рис. 1) вызывает уменьшение частот колебаний примерно на 30 %, что соответствует изменениям ИК-спектра кристаллического  $s\text{-V}_2\text{O}_3$  при переходе к фазе высокого давления [13]. При нормальных условиях конфигурации типа I соответствуют переходным комплексам, возникающим на короткое время при переключении связей, поэтому их концентрация должна быть низкой и влияние на спектр незначительным.

Спектры различных кристаллических модификаций  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  с КЧ(A) = 4 и КЧ(O) = 2, различаясь в деталях, в качественном плане оказываются сходными и представляют собой три интенсивных полосы (высоко-, средне- и низкочастотная), разделенные широкими интервалами (~200—250  $\text{см}^{-1}$ ) (рис. 5а). При переходе к стеклообразным модификациям такая картина в основном сохраняется, но промежутки между основными полосами оказываются частично заполненными (рис. 5б). Согласно [18], колебательные спектры недеформированных циклов С3—С6, моделирующих участки исходной сетки, в качественном и полуколичественном плане подобны ИК-спектрам кристаллических модификаций  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  (рис. 5в). Отсюда следует, что изменение размеров структурных фрагментов исходной сетки не обеспечивает заполнения интервалов между основными группами колебаний. Спектр существенно меняется при переходе к двучленному циклу С2: появляется дополнительная интенсивная полоса, относящаяся к колебаниям атомов O, принадлежащих циклу С2. Она занимает промежуточное положение между группами с высокими и средними частотами. Таким образом, возникновение фрагмента С2 ведет к частичному заполнению интервалов в колебательных спектрах.

В конфигурациях С6SD2а, С6SD2б, С6SD7а, С6SD7б, сформированных с участием дефектов типа D2, D7, наблюдается существенное альтернирование длин и порядков связей, что приводит к расщеплению высокочастотной полосы на две группы. Частоты колебаний атомов кислорода с нормальной координацией

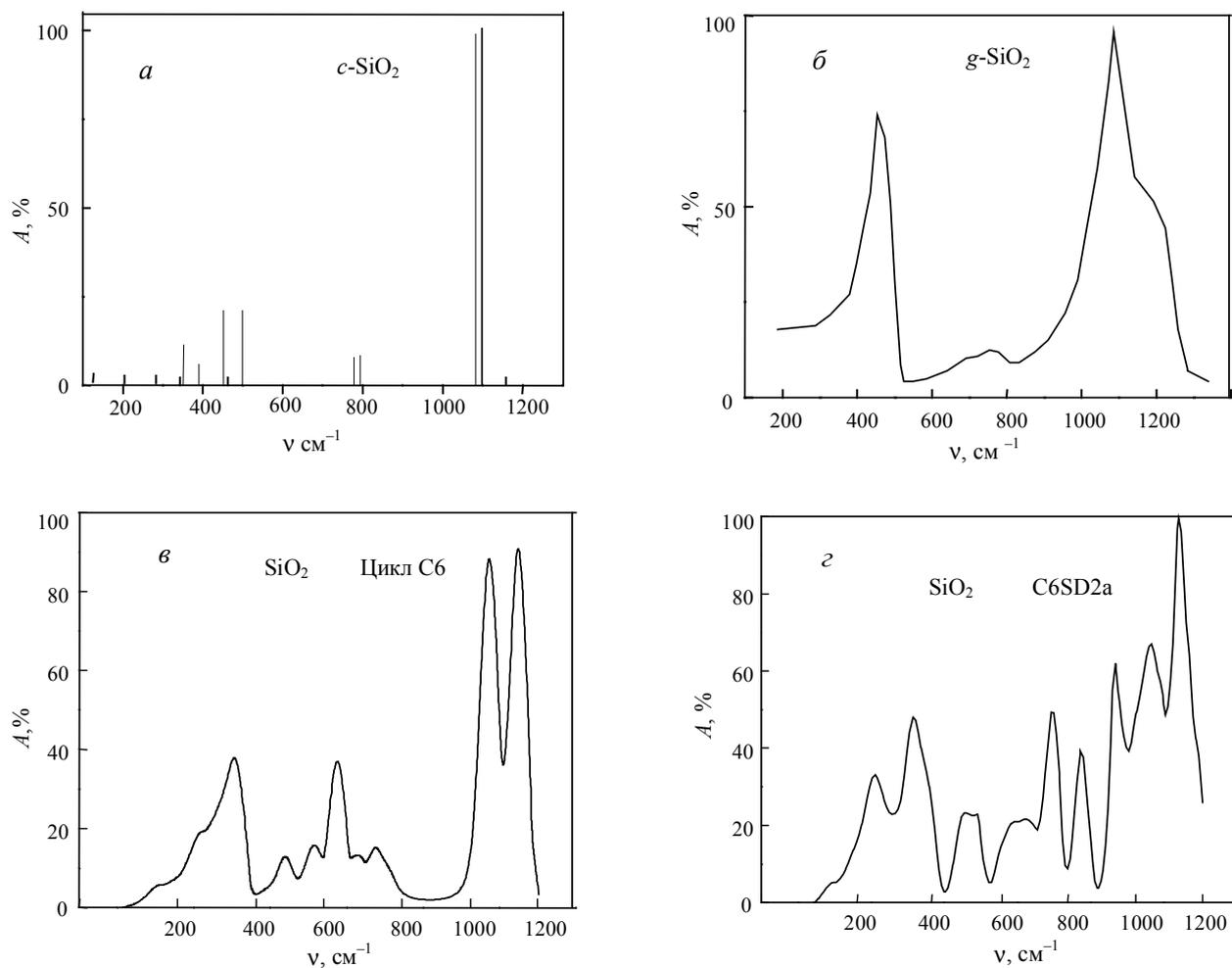


Рис. 5. Экспериментальные ИК-спектры кристаллической (а) (структура кварца) и стеклообразной (б) модификаций  $\text{SiO}_2$  (по [19]) и рассчитанные ИК-спектры цикла С6 (в) и гипервалентной структуры С6SD2а (г) для  $g\text{-SiO}_2$

вокруг гипервалентного дефекта слегка увеличены — приблизительно на  $50\text{ см}^{-1}$  для  $g\text{-SiO}_2$  и еще слабее, на  $\sim 20\text{ см}^{-1}$  для  $g\text{-GeO}_2$ . Причина столь незначительных изменений состоит в том, что вследствие альтернирования усиление одной связи  $\text{O—A}$  в мостике  $\text{A—O—A}$  сопровождается ослаблением другой, и суммарный эффект оказывается незначительным. Такое изменение — наиболее вероятная причина возникновения «плеча» в высокочастотной области ИК-спектра  $g\text{-SiO}_2$  (см. рис. 5). В спектре  $g\text{-GeO}_2$ , где соответствующий сдвиг намного ниже, подобное плечо не наблюдается.

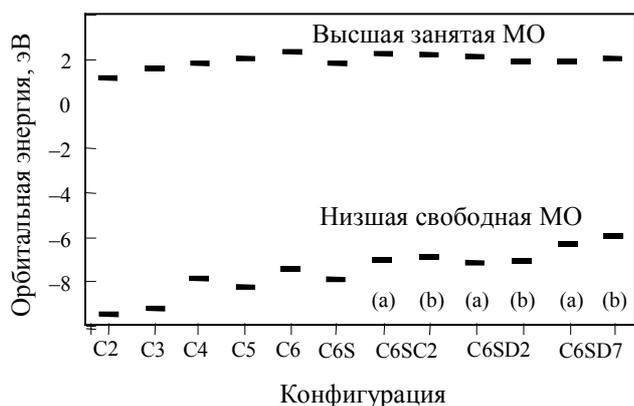
В структурах с повышенными КЧ частоты колебаний понижены, и их изменения достигают  $200\text{—}250\text{ см}^{-1}$  для  $g\text{-SiO}_2$  и  $150\text{—}200\text{ см}^{-1}$  для  $g\text{-GeO}_2$  как для конфигураций, сформированных с участием дефектов D2, D7, так и для конфигураций типа C6SC2 (а, б), возникающих при взаимодействии циклов С2 с валентно насыщенными участками поверхности разлома. Эта группа заполняет интервал между средне- и высокочастотными полосами ИК-спектра. Колебания с участием таких фрагментов имеют и более низкие частоты ( $\sim 600, 400\text{ см}^{-1}$  и ниже, причем с понижением частоты интенсивности колебаний, как правило, уменьшаются). В спектрах  $g\text{-SiO}_2$  они возникают в области уже существующей полосы колебаний исходной неупорядоченной сетки и будут ими

маскироваться; в  $g\text{-GeO}_2$  эти колебания перекрывают интервал между средне- и низкочастотной группами.

Необходимо отметить, что в рассмотренных модельных кластерах положение поверхностного фрагмента и взаимодействующего с ним дефекта оптимизировано. В реальных системах подобный дефект связан с окружением, ограничивающим его перемещение, поэтому локальная структура такого фрагмента может отличаться от оптимума. Это должно приводить к дополнительному разбросу частот колебаний дефектных конфигураций. Таким образом, колебания гипервалентных дефектов и циклов С2 перекрывают «окна», имеющиеся в колебательных спектрах наиболее вероятных фрагментов исходной структуры, и делают модельный спектр более сходным с реальным ИК-спектром стекла [19].

#### Влияние гипервалентной конфигурации на зонную структуру стекол

Изменения системы одноэлектронных уровней качественно воспроизводят модификацию зонной структуры стекла при возникновении дефектов. Как пример такой модификации были рассмотрены электронные уровни кластеров, моделирующих фрагменты исходной сетки и гипервалентные дефекты в  $g\text{-SiO}_2$ .



**Рис. 6.** Орбитальные энергии граничных уровней в кластерах, моделирующих фрагменты исходной сетки в стеклообразном  $\text{SiO}_2$  и метастабильные гипервалентные дефекты в ней

На рис. 6 приведены электронные уровни высшей занятой и нижней свободной МО для соответствующих конфигураций. Необходимо отметить, что использование разности этих уровней для оценки ширины запрещенной зоны приводит к систематическому отклонению, величина которого определяется в основном значением интеграла кулоновского отталкивания между данными орбиталями. Поэтому такой подход может использоваться только для качественной оценки тенденций поведения краев валентной зоны и зоны проводимости в ряду однотипных систем.

Во всех рассмотренных системах верхний край валентной зоны сформирован МО, построенными из неподеленных пар мостиковых атомов кислорода. Энергетические уровни этих МО существенно зависят от валентного угла А-О-А, поэтому при переходе от малых циклов C2, C3 к менее напряженным C4, C6 низший свободный уровень заметно повышается. Появление гипервалентной конфигурации вызывает дальнейший подъем этого уровня, особенно существенный (почти 2 эВ) для структур, сформированных с участием открытой цепи (типа C6SD7).

Высшие занятые орбитали, формирующие дно зоны проводимости, построены в основном из линейных комбинаций s-АО атомов Si. Они менее чувствительны к структуре фрагмента, и все изменения их уровней находятся в интервале  $\sim 1$  эВ. Здесь следует обратить внимание на следующую тенденцию: при переходе от малых циклов к большим высшие занятые уровни слегка возрастают; возникновение дефектов ведет к их слабому понижению. Таким образом, согласно полученным результатам, основную роль в уменьшении ширины запрещенной зоны в оксидных стеклах должно играть поведение низших свободных МО, и наиболее существенные изменения их уровней связаны с появлением гипервалентных дефектов с высокой полярностью. Формирование таких структур должно приводить к появлению локализованных состояний с энергиями возбуждения, существенно более низкими, чем ширина запрещенной зоны в соответствующем кристалле, и к уменьшению окна прозрачности в УФ-диапазоне.

### Заключение

Выполненные исследования показали, что в оксидных стеклообразователях возможно существование

гипервалентных конфигураций. Как метастабильные такие конфигурации найдены в оксидах, имеющих кристаллическую фазу высокого давления с повышенными КЧ ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Однако в ряде случаев гипервалентные конфигурации имеют высокую относительную энергию и не всегда соответствуют локальному минимуму потенциальной поверхности ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Вероятно, в оксидных стеклах концентрация гипервалентных дефектов невелика, и они не являются доминирующим типом дефектов.

Тем не менее гипервалентные конфигурации, нейтральные и диамагнитные в основном состоянии, создавая нежесткие структуры и структуры с двухъямными потенциалами, играют довольно заметную роль в формировании свойств стекла. Они участвуют в термомеханических релаксационных процессах в широком интервале температур от 0 К до  $T > T_g$ , переключая ковалентные связи в процессе атомного транспорта (вязкое течение, диффузия), а также обеспечивают механическую прочность, так как являются стоками напряжений для деформированных и разрушенных ковалентных связей. Гипервалентные конфигурации участвуют также в релаксации электронных возбуждений, формируя локализованные состояния внутри запрещенной зоны, и дают вклады в колебательные спектры. Возможно, что они могут приводить к дополнительному поглощению и уменьшать область прозрачности в оптических волноводах.

\* \* \*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-03-33188).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дембовский С.А., Зюбин А.С. Ж. неорган. химии, 2001, т. 46, № 1, с. 131.
2. Дембовский С.А., Четчикова Е.А. Стеклообразование. М.: Наука, 1990, 279 с.
3. Rudra J.K., Fowler W.B. Phys. Rev. B, 1987, v. 35, p. 8223.
4. Snyder K.C., Fowler W.B. Ibid., 1993, v. 48, p. 13238.
5. Дианов Е.М., Соколов В.О., Сулимов В.Б. Физика и химия стекла, 1987, т. 13, с. 306, с. 917.
6. Сулимов В.Б., Соколов В.О., Дианов Е.М., Пумеллек Б. Квантовая электроника, 1996, т. 23, с. 1013.
7. Pacchioni G., Ierano G., Marquez A.M. Phys. Rev. Lett., 1998, v. 81, p. 377.
8. Stewens W.J., Bash H., Krauss M. J. Chem. Phys., 1984, v. 81, p. 6026.
9. Zyubin A.S., Dembovsky S.A., Kondakova O.A. J. Non-Cryst. Solids, 1998, v. 224, p. 291.
10. Зюбин А.С., Кондакова О.А., Дембовский С.А. Физика и химия стекла, 1997, т. 23, № 1, с. 85.
11. Зюбин А.С., Дембовский С.А. Физика твердого тела, 1999, т. 41, № 8, с. 1419.
12. Зюбин А.С., Дембовский С.А. Ж. неорган. химии, 2000, т. 45, № 4, с. 622.
13. Prewitt C.T., Shannon R.D. Acta Cryst., 1968, v. B24, p. 869.
14. Клингер М.И., Карпов В.Г. Ж. эксп. и теор. физики, 1982, т. 82, № 5, с. 1687—1702.
15. Паршин Д.А. Физика твердого тела, 1994, т. 36, с. 1809.
16. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986, 558 с.
17. Немиллов С.В. Физика твердого тела, 1964, т. 6, с. 1375.
18. Зюбин А.С., Дембовский С.А., Кондакова О.А. Физика и химия стекла, 1999, т. 25, № 4, с. 435.
19. Galeener F.L., Leadbetter A.J., Stringfellow M.W. Phys. Rev. B, 1983, v. 27, p. 1052.