

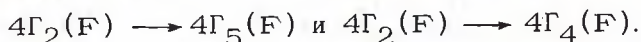
тов. - М., 1967. - 190 с. 6. Сидоров Т.А. Сравнение результатов исследования спектров ЯМР и ИК-спектров натриево-борных стекол. - Оптика и спектроскопия, 1965, т. 18, вып. 3, с. 384-387. 7. Дуброво С.К. Зависимость КТР галлосиликатных, алюмосиликатных стекол от их состава. - ЖПХ, 1962, т. 35, № 1, с. 47-51. 8. Ермоленко Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, с. 3-9. 9. Колесова В.А. Структура анионной сетки свинцовогерманатных стекол. - Физика и химия стекла, 1979, т. 5, № 3, с. 367-369.

УДК 666.117.3

О.С.Бабушкин, канд.техн.наук, ст.науч.сотр. (БТИ)

О ВАЛЕНТНО-КООРДИНАЦИОННОМ СОСТОЯНИИ ИОНОВ ХРОМА В ХЛОРСОДЕРЖАЮЩЕМ СТЕКЛЕ

Известно [1], что ионы хрома в стекле могут находиться преимущественно в двух формальных зарядах - Cr^{3+} и Cr^{6+} , динамическое равновесие между которыми в расплаве является функцией ряда причин. Для выяснения влияния ионов хлора на валентно-координационное состояние ионов хрома в стекле были проведены спектрофотометрические исследования модельных стекол пироксеновых составов системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O}$ в диапазоне 350-800 nm. По [2], в интервале 200-800 nm наиболее отчетливо проявляются спектры поглощения стекол, содержащих ионы с частично заполненными 3d-орбиталями (Fe^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} ...). Для ионов хрома, находящихся в октаэдрической координации, было выявлено наличие двух основных полос поглощения с максимумами 450 и 650 nm [1, 2]. Полученные спектрофотометрические кривые свидетельствуют о возрастании интенсивности поглощения при 440 и 650 nm при увеличении содержания Cr_2O_3 в стекле от 0,2 до 0,8 мас. %. Согласно принципам квантовой механики, под действием электрического поля лиганда происходит расщепление основного спектроскопического состояния уровня свободного иона на новые энергетические уровни. Полученные максимумы поглощения для хромсодержащего стекла при 440 и 650 nm при условии октаэдрической формы поля лиганда обусловлены спиразрешенными переходами



При увеличении содержания ионов хлора в стекле наблюдается смещение максимумов поглощения в длинноволновую область спектра, т. е. от 440 до 470 nm и от 650 до 710 nm (рис. 1). Одновременно увеличивается интенсивность поглощения при 470 и 710 nm. Смещение максимумов поглощения при насыщении стекла хлором, по-видимому, можно объяснить частичным замещением ионов кислорода в координационной сфере хрома и образованием смешанных комплексов $[CrO_nCl_m]$, где $n+m=6$ [3]. По [4], смещение максимумов поглощения в область низких энергий обусловлено более низким значением электроотрицательности галогидных лигандов по сравнению с кислородными. С другой стороны, в соответствии с теорией поля лигандов положение полосы поглощения находится в прямой зависимости от энергии электрического поля, создаваемого окружающими ионами кислорода. Ф.Илсом и Х.Хартмоном было предложено оценивать энергию поля лиганда октаэдрической симметрии по следующей формуле:

$$\Delta \approx \frac{5}{3} \cdot e q \cdot \frac{r^4}{R^5}, \quad [2]$$

где e - заряд электрона; q - заряд диполя одного лиганда; r - среднее расстояние между ядром и электроном для $3d$ -электронов; R - расстояние от центра иона до центра лиганда. Отсюда следует, что при замещении иона кислорода в координационной сфере хрома ионами большего радиуса - хлором энергия поля лиганда уменьшается и полосы поглощения смещаются в низкоэнергетическую область.

Возрастание интенсивности поглощения при 470 и 710 nm при увеличении содержания ионов хлора в стекле, очевидно, можно объяснить смещением динамического равновесия в расплаве $Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr^{6+}$ в сторону образования ионов Cr^{3+} , находящихся в октаэдрической координации. Ионы хлора в стекле в данном случае играют роль восстановителя по отношению к ионам шестивалентного хрома.

Для получения качественной картины восстановительного влияния ионов хлора были сняты спектры ЭПР стекол. Как известно [5], сигналы ЭПР хрома в силикатных стеклах регистрируются только для атомов, имеющих неспаренные спины. Они представлены Cr^{3+} , имеющим неспаренные спины $3d^3$ и Cr^{5+} с электронной конфигурацией $3d^1$. На спектрах ЭПР исследуемых стекол отчетливо различимы две линии: с g -факторами 2,02 и 1,968 (рис. 2), которые, по [6], соответственно обусловлены группами $[CrO_6]$ и $[CrO_4]$. По мере увеличения содержания ионов хлора в стекле наблюдается тенденция возрас-

таяция интенсивности линии с $g = 2,02$ и уменьшением интенсивности линии с $g = 1,968$. Подобные изменения интенсивности линий, вероятно, объясняются влиянием ионов хлора как восстановителя по отношению к Cr^{5+} , что в итоге обуславливает увеличение в стекле концентрации ионов Cr^{3+} октаэдрической координации.

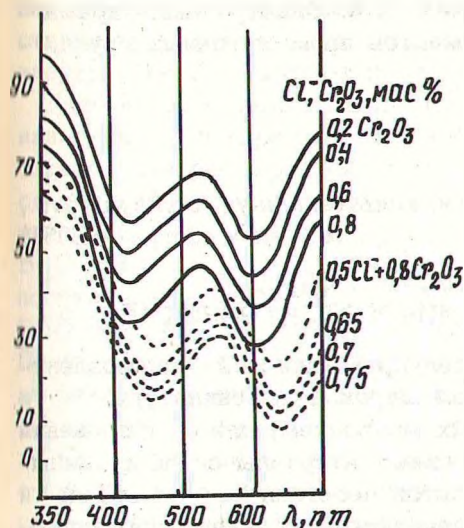


Рис. 1. Спектры оптического пропускания стекол с различным содержанием Cl^- и Cr_2O_3

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что структурно-химическая роль ионов хлора проявляется в смещении динамического равновесия в расплаве между ионами $Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr^{6+}$ в сторону образования ионов Cr^{3+} октаэдрической координации. В этом плане хлор выступает как восстановитель по отношению к ионам Cr^{6+} , что подтверждается увеличением интенсивности поглощения при 460 и 710 nm и линии с g -фактором, равным 2,02 (см. рис. 1,2).

Л и т е р а т у р а

1. Варгин В.В. Производство цветных стекол. - М., 1940, с. 283.
2. Kumar S. Optical Absorption of glasses containing ions with partially Filled 3d-orbitals. - Cent. Glass and Ceram., 1959, v. 6.
3. Исследование методом ЭПР строения хлоридных комплексов $Cu(II)$ в натриево-боратных стеклах / Павлушкин Н.М. и др. - В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов. Ярославль, 1978.

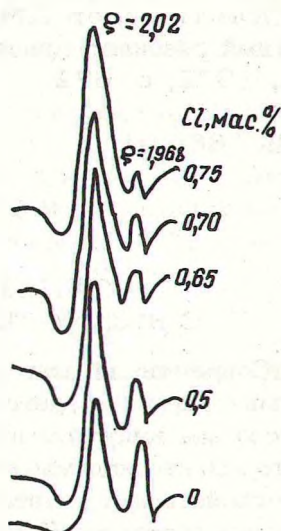


Рис. 2. Спектры ЭПР стекол с различным содержанием Cl^- .

- лавль, 1973, вып. 3, с. 180-185. 4. Paul A., Vpret G. EPR and optical absorption of Cr^{3+} in binary $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. - J.Mat. Sci., 1975, v.10, p.1149-1153. 5. Яфаев Н.Р. Применение электронного парамагнитного резонанса ионов переходных металлов к изучению строения стекла. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1965, с. 251-254. 6. Альтшуллер С.М., Козырев Л.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. - М., 1972, с. 672.

УДК 666.01

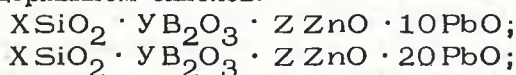
Е.Ф.Карпович, канд.техн.наук, ст.науч.сотр.,
Н.Г.Саевич, мл. науч. сотр. (БТИ)

СИНТЕЗ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ С НИЗКИМ ТКЛР ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ*

Современный этап развития полупроводниковой микроэлектроники характеризуется созданием широкой номенклатуры и массовым выпуском интегральных микросхем, для исполнения которых необходимы диэлектрические материалы с повышенными свойствами, к которым относятся неорганические стекла и стекломатериалы. К таким неорганическим стеклам, находящим широкое применение в современной микроэлектронике, относятся легкоплавкие стекла с низким ТКЛР. Их синтез осуществляется в основном в системах, содержащих окислы свинца, бора, щелочно-земельных и щелочных элементов с добавками окислов переходных и редкоземельных металлов.

Известны стекла [1-4], разработанные в системе $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которые применяются в микроэлектронике, однако по своим свойствам не совсем удовлетворяют требованиям современной техники. В связи с этим нами была поставлена цель провести исследование данной системы на основе метода построения диаграмм многокомпонентных систем [5] и синтезировать стекла с заданными свойствами.

Опытные составы находились в пяти сечениях системы $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рис. 1) и характеризовались следующим содержанием окислов:



* Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Н.Н. Ермоленко.