

від технологічної точності виготовлення. Відхилення нормованої товщини плівки h/λ на 0,1 % змінює частоту резонатора на 0,017 %. Відхилення величини коефіцієнта металізації від заданого ($k_m = 0,5$) змінює центральну частоту резонатора за законом $\cos\pi k_m$, де k_m – коефіцієнт металізації, або відношення ширини елемента ВР до періоду решітки. При $k_m < 0,5$ частота резонатора збільшується, а при $k_m > 0,5$ зменшується. Зміна k_m на 10 % приводить до відхилення частоти на 0,04 %. При точності контролю товщини металізації $h \pm 0,02$ мкм і $k_m = 0,5 \pm 0,01$ точність встановлення центральної частоти резонатора на ПАХ становить $\pm 10^{-4}$, що для багатьох випадків практичного застосування явно недостатньо.

При таких технологічних точностях необхідна підстройка частоти резонатора, яка може здійснюватися методом хімічного травлення. Кінцева підстройка центральної частоти резонатора на ПАХ методом хімічного травлення дає відхилення частоти не більше $\pm 10^{-5}$.

Для автоматизованого проектування і виготовлення високоефективних резонаторів на ПАХ розроблений пакет програм на ПЕОМ ІВМ РС. Пакет програм призначений для моделювання та розрахунку електричних і топологічних параметрів, а також для підготовки інформації для виготовлення фотошаблонів на фотонабірній установці.

1. Хорунжий В.А., Долбня Є.В., Богатов П.Н. *Акустoeлектроніка*. К, 1984. 2. *Интегральные пьезоэлектрические устройства фильтрации и обработки сигналов / Под ред. Б.Ф. Высоцкого и В.В. Дмитриева: "Радио и связь", 1985.* 3. Смеркло Л.М., Шкоропад В.Ф. *Полосовые фильтры и резонаторы на ПАВ для систем приема программ спутникового телевизионного вещания. Тези доповідей 6-ої Міжнародної Кримської конференції "СВЧ-техніка і телекомунікаційні технології", 1996.*

УДК 621.315.592.4

Д.В. Романова

Корпорація «Енергоресурс-інвест»

ЗАЛЕЖНІСТЬ СТРУКТУРИ МІДНО-КАЛЬЦІЄВО-ФОСФАТНИХ СТЕКОЛ ВІД КООРДИНАЦІЙНОГО СТАНУ ІОНІВ МІДІ

© Романова Д.В., 2001

Досліджено вплив електромагнітного випромінювання (частотою 1 ГГц) і температури на формування структури мідно-кальцієво-фосфатних стекел. У випадку, коли концентрація оксиду міді нижча за 10 %, кожний іон міді має тетраедричне оточення і являє собою незалежний парамагнітний центр. Збільшення концентрації CuO вище за 10 % приводить до об'єднання іонів міді в асоціації.

Effect of heating and electromagnetic radiation (frequency-1GHz) on the state of the copper ions in the copper-calsium-phosphate glasses structure was investigated. In case when the concentration of copper oxide is lower 10 % every copper ion has tetrahedric environment and presents in the interaction paramagnetic centers. Increasing concentration of the CuO under 10 % results copper ions combine in the association.

Як відомо [1-3], мідно-кальцієво-фосфатні стекла (МКФС) мають унікальні оптичні і напівпровідникові властивості, які обумовлені існуванням в їх структурі іонів міді в різному валентному і координаційному стані.

З метою отримання матеріалів з визначеними фізико-хімічними параметрами досліджено механізм утворення координаційного стану іонів міді в структурі фосфатних стекел різного складу під впливом температури і електромагнітного випромінювання надвисокої частоти (НВЧ).

Методики експериментів. У попередніх роботах [2,4] експериментально встановлено, що максимальну електропровідність і сталий ефект перемикавання має мідно-кальцієво-фосфатне скло такого складу: P_2O_5 – 50 %, CaO – 32,5 %, CuO – 17,5 % (тут і далі мольні відсотки), яке було вибрано як базовий об'єкт досліджень (зразок № 1). Для вивчення температурного і НВЧ-впливу на будову структурного каркасу і механізм взаємодії іонів-модифікаторів з фосфатною матрицею досліджено також такі рецептури (див. табл. 1).

Таблиця 1

Склад досліджених зразків стекел

Номер зразка	CuO , мол., %	CaO , мол., %	P_2O_5 , мол., %	$R = MeO / P_2O_5$
2	-	50	50	1
3	5	45	50	1
4	15	35	50	1
5	50	0	50	1

Як сировинні матеріали для синтезу зразків стекел використано оксиди кальцію і міді марки «хч», ортофосфорну кислоту класифікації «хч». Процес варіння скла здійснювався в лабораторній печі з силітовими нагрівачами і автоматичним регулюванням температури [4]. Як джерело НВЧ-випромінювання використано прилад СМВ-20-4 «Луч-4» з такими характеристиками електромагнітного випромінювання: потужність – 0-20 Вт, частота – 1 ГГц [5]. Структуру спеків і готових стекел вивчено за допомогою рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-3п). Рентгенограми розшифровані з використанням комп'ютерної програми PCPDF. Густина зразків спеків і скла визначено шляхом гідростатичного зважування в толуолі з точністю ± 1 %. Інформація про стан парамагнітних центрів отримана на основі вивчення ЕПР-спектрів (спектрометр ЕПР АЭ 4700) і вимірювання магнітної сприйнятливості компенсаційним методом (похибка ± 5 %) [3-5].

Результати експериментів

Аналіз експериментальних і теоретичних даних показує, що готове мідно-кальцієво-фосфатне скло містить частину парамагнітних іонів Cu^{+2} від введеної з шихтою кількості навіть у випадку, коли для синтезу використовується оксид двовалентної міді і шихта не містить ніяких відновлювачів [2,3]. Деякі автори [5,6] пояснюють зменшення кількості парамагнітних іонів у фосфатних стеклах, що містять іони перехідних металів, існуванням обмінно-зв'язаних пар.

Для встановлення природи парамагнітних центрів вивчена температурна залежність магнітної сприйнятливості контрольного і опроміненого зразків скла складу 1 в інтервалі температур 1,8-3000. Отримані залежності для обох зразків збігаються і являють собою прямі, які добре описуються законом Кюрі:

$$x = C / T;$$

де C – постійна Кюрі, T – температура.

Можна вважати, що двовалентна мідь міститься в даному склі у вигляді одиничних іонів Cu^{+2} . Порівняння експериментальної і теоретичної констант Кюрі ($0,680210 \cdot 10^{-3}$ і $0,293810 \cdot 10^{-3}$) дозволяє зробити висновок про те, що тільки 43,2 % від уведених з оксидом іонів двовалентної міді містяться у вигляді одиничних парамагнітних іонів.

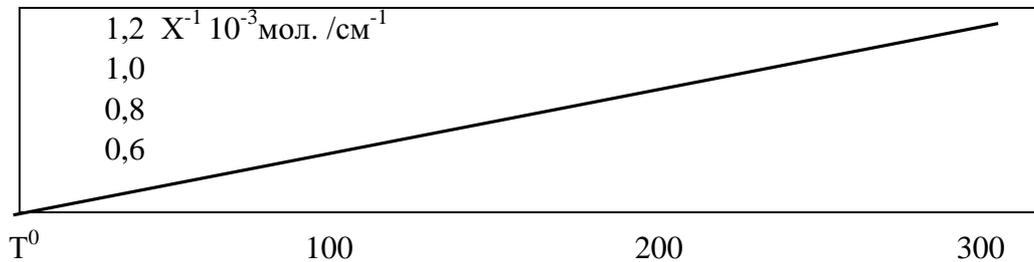


Рис. 1. Магнітна сприйнятливість МКФС при низьких температурах. Температура синтезу 1200 °С. Контрольний і опромінений після синтезу зразки складу 1

Оскільки експериментального підтвердження існування обмінно-зв'язаних пар – характерного екстремума на графіку залежності магнітної сприйнятливості в даному температурному інтервалі не отримано, ми пояснюємо зменшення кількості незалежних парамагнітних іонів об'єднанням Cu^{+2} в стійкі при низьких температурах асоціації.

Відповідно до даних ЕПР-спектроскопії (рис. 1) зменшення кількості іонів Cu^{+2} до 7 % від введеного з шихтою в зразках скла складу 1 відбувається на ранніх стадіях синтезу. Лінія ЕПР-спектра для спеків, отриманих при 400 і 600 °С (рис. 1), являє собою несиметричний Гауссовий розподіл і свідчить про тетраедричне оточення одиничних іонів двовалентної міді. Зміна вмісту незалежних парамагнітних часток, як повідомлялося раніше [6,7], відбувається в результаті асоціювання іонів міді у фосфаті $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. Подальше нагрівання і аморфізація спеку частково руйнують фосфати і збільшують вміст одиничних двовалентних іонів міді. Значне поширення лінії ЕПР свідчить про викривлення тетраедричного оточення іонів Cu^{+2} в результаті цих процесів (рис. 1).

При синтезі стекол різного складу виявлені такі закономірності зміни густини спеків і готового скла залежно від складу шихти (табл. 2). Невелика кількість оксиду міді (0,5 мол. %) в складі кальцій-фосфатного скла значно зменшує молярний об'єм (V_m), оскільки нечисленні іони міді координують фосфатні фрагменти різних поліморфних модифікацій за рахунок немостикових зв'язків у більш впорядковану полімерну сітку. Збільшення концентрації оксиду міді в склі приводить до того, що існуючої кількості немостикових зв'язків (Р-О-) стає недостатньо для створення тетраедричного оточення іонів міді. У цьому випадку іони міді реалізують свій валентний і координаційний стан за рахунок утворення власних асоціацій і трансформації просторової структури скла.

Кальцієво-фосфатна матриця трохи ущільнюється під впливом СВЧ-випромінювання, що пояснюється більш глибоким поліморфним і полімеризаційним процесами. Мідно-фосфатне скло, синтезоване в поле ЕМВ, також має більш високу щільність, ніж отримане звичайним шляхом, тому що НВЧ-вплив не тільки сприяє аморфним перетворенням фосфатної сітки, а й руйнує асоціації міді і сприяє інтеграції іонів міді з фосфатними групами.

Синтез мідно-кальцієво-фосфатного скла із застосуванням електромагнітної активації приводить до зменшення щільності скла.

Залежність щільності скла від різної кількості оксиду міді в шихті.
Температура синтезу – 1200 °С

Стекля шихти			Густина	Молекулярні	
мольні, %				маса	об'єм
Cu	Ca	P ₂ O ₅	d, г/см ³	M, г	V _о , см ³
0	0	100	2,737	142	51,882
0	50	50	2,839	99	34,871
0,5	49,5	50	2,999	99,12	33,050
17,5	32,5	50	3,093	102,3	33,366
50	0	50	3,404	111	32,609
Стекля, опромінені в процесі синтезу					
0	50	50	2,824	99	35,05
17,5	32,5	50	2,691	102,3	38,02
50	0	50	3,5985	111	30,846

Експериментальна залежність кількості парамагнітних іонів від кількості оксиду міді має нелінійний характер з максимумом в точці 10 %-го вмісту CuO (рис. 2).

Механізм взаємодії іонів міді з фосфатною матрицею визначається необхідністю кожного іона створити певну координацію. На основі експериментальних даних нами запропонована формула для розрахунку кількості фосфат-іонів, які оточують іон міді:

$$[PO_4]^{-3} / Cu = 2 + (0,5-x / x),$$

де x – вміст оксиду міді, мол. %.

100 (Cox)

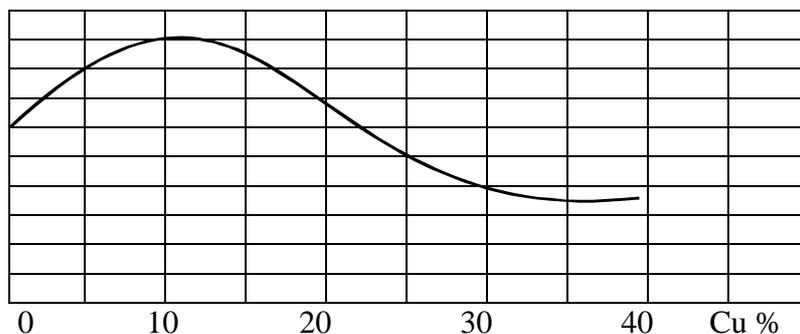


Рис. 2. Залежність вмісту Cu^{+2} (Cox) від концентрації оксиду міді в шихті

Тоді максимальна кількість міді в склі міститься у вигляді одновалентних шестикоординованих іонів у випадку, коли співвідношення, отримане з формули 1, дорівнює шести.

Висновки

При концентрації оксиду міді нижче 10 мол. % майже всі іони міді являють собою одиничні парамагнітні частки в октаедричному фосфат-аніонному оточенні. Збільшення вмісту оксиду міді вище вказаної концентрації приводить до об'єднання частини одиничних двовалентних іонів в асоціації. Електромагнітне випромінювання та температура впливають на співвідношення кількості одиничних іонів міді і їх асоціацій.

1. Morid G.R.; Hogarth C.A.: Hopping transport in semiconducting copper calcium-phosphate glasses, *J. Non Cryst. Sol.* 70 (1977) p. 345. 2. Новиков А.А. Физические и химические основы синтеза медно-фосфатных стекол с использованием лазерного излучения // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук, Львов, 1990. 3. Новиков А.А., Москаленко В.В. Способ управления свойствами полупроводниковых оксидных стекол. Львов: 1988. С. 2. 4. Ardelean, I.; Cozar, O.: The investigation of the magnetic interaction between Cu^{+2} and V^{+4} ions in $x(Cu \cdot 2V_2O_5)(1-x)[2B_2O_3 \cdot K_2O]$ glasses, *J. of Non-Crystalline Solids* 68 (1984) p. 33-42. 5. Jumno Koo; Byengo-Soo Bae; Hoon-Kyun Na.: Raman spectroscopy of copper phosphate glasses, *J. of Non-Crystalline Solids* 212 (1997) p.173-179. 6. Lysis, A.R.; Klyava, Y. G.; EPR-spectra copper-phosphate glasses with calcium at the copper replacement, *Riga. Phys. and Chem. of Glass System* 183/2 (1973) p. 89-103. 7. Езиков В.И., Романова Д.В. Воздействие электромагнитного излучения на различные структурные элементы полупроводникового медно-кальцево-фосфатного стекла // Структурные материалы. Харьков, 1998. № 4. С. 538-542.

УДК 535.343.2

З.П. Чорній, С.І. Качан*, І.Б. Пірко, В.М. Салапак

Український державний лісотехнічний університет, кафедра фізики

*Національний університет "Львівська політехніка",

кафедра техногенно-екологічної безпеки

M_A^+ -ЦЕНТРИ В КРИСТАЛАХ ЗІ СТРУКТУРОЮ ФЛЮОРИТУ. МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ ФОТОІНДУКОВАНОГО ДИХРОЇЗМУ

© Чорній З.П., Качан С.І., Пірко І.Б., Салапак В.М., 2001

Досліджено кінетику виникнення фотоіндукованого дихроїзму і температурну залежність релаксації дихроїзму в смугах поглинання M_A^+ -центрів, радіаційно забарвлених кристалів CaF_2 і SrF_2 , легованих катіонами лужних металів. Обговорюються механізми створення фотоіндукованого дихроїзму і його термічного відпалу.

Explored kinetics of origin photoinductive dichroism and warm-up dependency to relaxations dichroism in bands of absorbing M_A^+ -centers, radiation coloured crystals CaF_2 and SrF_2 , doped cations alkaline metals. Discussed mechanisms of creation photoinductive dichroism and its thermal annealing.

Метод фотоіндукованого дихроїзму є одним із широко застосовуваних методів для вивчення структури анізотропних центрів забарвлення в кристалах з кубічною симетрією. За допомогою даного методу визначають як просторову орієнтацію осі симетрії анізотропного центра забарвлення, так і кристалографічні напрямки, в яких здійснюють коливання електричні осцилятори. Як правило, автори робіт, присвячених фотоіндукованому дихроїзму, обмежуються колом вище зазначених питань і не виходять за їх рамки. При такому підході опускається як механізм виникнення фотоіндукованого дихроїзму (утворення під