

УДК 539.283

ФИЗИКА

С. С. КАСЫМОВА, В. А. МАШКОВ, Д. М. ЮДИН

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ МИКРОДЕФЕКТОВ В ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКЛАХ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 10 III 1972)

Изучению микродефектов, которые проявляются в спектрах э.п.р. германатных стекол после облучения их ионизирующей радиацией, посвящен ряд публикаций (¹⁻⁶). До сих пор исследовались германатные стекла с щелочными ионами-модификаторами, наша работа расширяет круг изученных составов на содержащие щелочноземельные ионы и развивает представления о микродефектах, свойственных германатным стеклам. В выполненных с участием Викас работ (4-6) не проводилось определения электронно-дырочной природы радиационных центров захвата заряда (р.ц.з.з.), а без этого нельзя обоснованно связать энергетические и структурные модели для центров. Ранее нами была установлена дырочная природа наблюдаемых с помощью э.п.р. р.ц.з.з. в германатных стеклах (³). и очередной задачей, обсуждению которой посвящена настоящая статья, стало построение схем энергетических уровней и структурных моделей р.ц.з.з.

Были синтезированы в платиновом тигле при температуре 1350–1450° С стекла составов: $x\text{SrO} \cdot (100 - x) \text{GeO}_2$, где $x = 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38$ мол.%, и $x\text{BaO} \cdot (100 - x) \text{GeO}_2$, где $x = 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42$ мол. %.

После гамма-облучения стекол наблюдались спектры э.п.р., приведенные на рис. 1а, б. В германатных стеклах наблюдаются два характерных сигнала э.п.р. Разрешение двух сигналов осуществимо за счет изменения условий регистрации спектров э.п.р. Определенные по нулевой точке производной в спектрах э.п.р. g -факторы этих сигналов имеют следующие значения: $g_{\text{в}} = 1,995$ и $g_{\text{к}} = 2,008$. Измерения при 77° К показывают, что первый сигнал насыщается (рис. 1). При этом насыщение происходит эффективнее в спектрах бариевых стекол, чем стронциевых. Ширины линий между экстремумами $\Delta H_{\text{к}} = 11,1$ э и $\Delta H_{\text{в}} = 10,3$ э для бариевых и $\Delta H_{\text{к}} = 11,8$ э и $\Delta H_{\text{в}} = 11,1$ э для стронциевых стекол.

Так как ядра обоих щелочноземельных элементов, составляющих большинство в естественной смеси изотопов, имеют нулевой спин, то наблюдаемое уширение линий нельзя связать с влиянием магнитных моментов ядер. Вероятно, решетка стронциевых стекол построена из геометрически более неоднородных узлов, чем бариевых. В результате возникает разброс параметров g -тензора, который и приводит к уширению линий. Область стеклообразования в стронциево-германатной системе уже, чем в бариево-германатной, что можно связать с большей неоднородностью структурных узлов стекол первой системы. Для центров с осевой симметрией g -тензор имеет два главных значения: $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$. Неоднородность центров в стеклах приводит к тому, что их спектры э.п.р. в отличие от поликристаллов разрешены хуже и определение значений $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ по известной методике (⁷) затруднено. Так как след g -тензора инвариантен и его среднее значение определяется по формуле $\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp})$, то можно считать, что именно средние значения g -факторов определены для двух характерных сигналов.

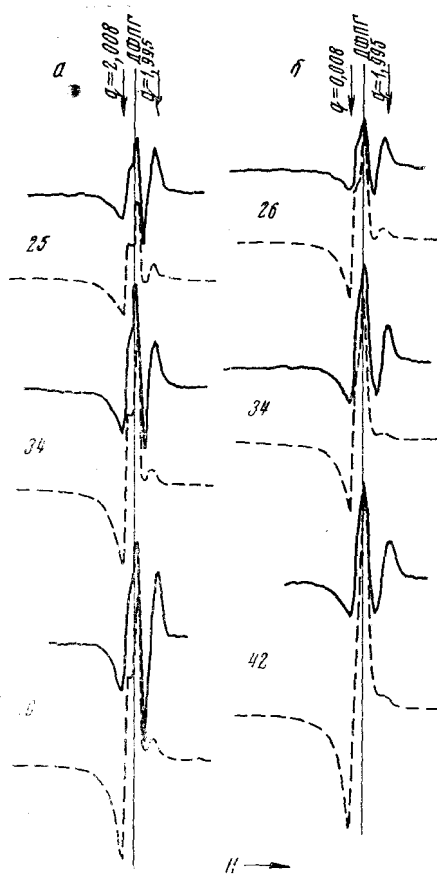


Рис. 1

Рис. 1. Спектры э.п.р. гамма-облученных стронциево-германатных (а) и бариево-германатных (б) стекол (доза 10^9 р). Регистрация при 300° К (сплошная кривая) и при 77° К (пунктирная кривая). Цифры у кривых означают содержание SrO и BaO в стеклах

Рис. 2. Молекулярно-орбитальная модель квазикомплекса $\text{Ge}_2\text{O}_5/2$, соответствующая кислородной вакансии в решетке из германий-кислородных тетраэдров: 1 — Ge, 2 — O

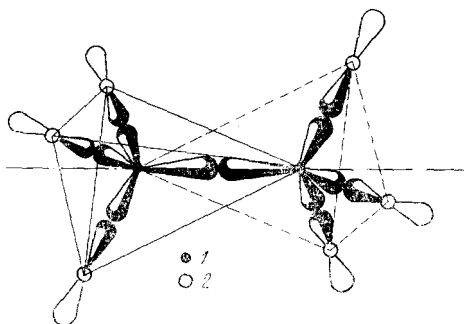


Рис. 2

Тем не менее анализ соотношения интенсивностей максимумов на спектрах позволяет дополнительно сказать, что $g_{\parallel} > g_{\perp}$ в g_k . При 77° К на спектрах ряда стекол удастся разрешить перегибы, свидетельствующие о ромбичности центров, однако в первом приближении можно считать, что $g_1 \approx g_2 \approx g_{\perp}$ и $g_3 \approx g_{\parallel}$, причем при последнем g -фактор, который сильнее отличается от $g_0 = 2,0023$, спектр уширен больше и разрешение его затруднено.

Двум наблюдаемым сигналам э.п.р. сопоставляются два различных микродефекта. Одним микродефектом является кислородная вакансия. В пользу такого предположения о нарушении стехиометрии за счет образования кислородных вакансий можно привести следующие доводы.

1) При варке в восстановительных условиях интенсивность спектра э.п.р., сопоставляемого названному микродефекту, растет (³).

2) Постепенное восстановление германия в стеклах считается вполне возможным (⁸).

3) При переходе от кислородных соединений кремния к соединениям германия возникает устойчивость двухвалентного состояния металла, что хорошо известно из химии этих элементов (⁹), и соответствует росту тенденции к образованию кислородных вакансий в двуокиси.

Обнаруживается сходство спектров э.п.р., сопоставляемых названному микродефекту, со спектрами поликристаллов гексагональной модификации двуокиси германия (⁴, ⁶). Можно считать, что в данном случае в стеклах и кристаллах существуют однотипные микродефекты. Известно (¹⁰), что двуокись германия, особенно полученная быстрым охлаждением расплава, нестехиометрична, в ней замораживаются вакансии и появляется

полоса поглощения 2445 Å (5,07 эв), уменьшение которой под действием ультрафиолетового облучения сопровождается появлением сигнала в области $g_0 = 2,0023$.

Для построения схемы энергетических уровней, сопоставляемой вакансии кислорода, будем полагать, что микродефект имеет симметрию D_{3d} . Его структурную модель можно представить как состоящую из двух непосредственно связанных валентных атомов германия и шести кислородных лигандов. Проекция шести лигандов в плоскости, перпендикулярной оси C_3 , направленной вдоль связи Ge — Ge, располагаются на окружности

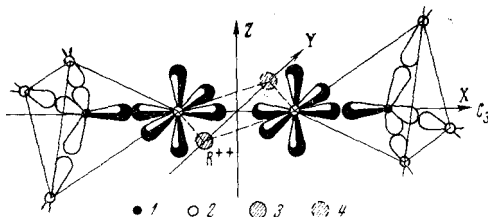


Рис. 3. Микродефект, представляющий квазимолекулярный комплекс кислорода, образованный за счет соседства двух немостиковых атомов кислорода. 1 — Ge, 2 — O, 3 — Ba^{2+} , Sr^{2+} , 4 — второе эквивалентное положение Ba^{2+} , Sr^{2+} .

через 60°. Такой разворот на 60° лигандов, относящихся к разным атомам кремния, должен обеспечивать минимум энергии их взаимного отталкивания и соответствовать реальной картине существования стабильных микродефектов с симметрией D_{3d} (рис. 2).

Будем условно представлять микродефект в виде молекулярного квазикомплекса $Ge_2O^{6/2}$. В молекулярные орбитали (м.о.), преобразующиеся по неприводимым представлениям группы D_{3d} , войдут следующие атомные орбитали (а.о.) двух центральных атомов:

$$a_{1g}, a_{2u} - s_i; \quad a_{1g}, a_{2u} - p_{zi}, \\ e_g, e_u - p_{xi}, p_{yi}; \quad i = 1, 2;$$

причем все неприводимые представления, соответствующие указанным p -орбиталям, входят по одному разу в приводимое.

Аналогично для орбиталей шести лигандов имеем:

$$1a_{1g}, 1a_{2u}, 1e_u, 1e_g - p_{zh}; \\ 2a_{1g}, 2a_{2u}, a_{1u}, a_{2g}, 2 \div 3e_u, 2 \div 3e_g - p_{xh}, p_{yh}; \quad k = 1, \dots, 6;$$

причем цифры перед обозначениями неприводимых представлений показывают, сколько раз неприводимые представления входят в приводимое представление группы D_{3d} . Однократные уровни a_{2g} и a_{1u} несвязывающие; кроме того, практически несвязывающими будут молекулярные e -орбитали, построенные из p -орбиталей лигандов.

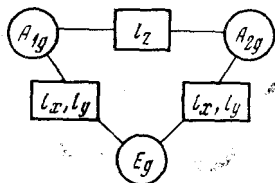
Если не учитывать $2s$ -орбитали атомов кислорода и считать, что электроны лигандов делятся поровну внутрь комплекса и наружу, тогда на однопериодных состояниях квазикомплекса $Ge_2O^{6/2}$ должны распределиться 20 электронов. Однако существует не весь набор однопериодных состояний, а только верхнее заполненное и ближайшие к нему, которые фактически и определяют спектроскопические свойства. Основным состоянием следует выбрать наиболее симметричное, которым является a_{1g} . В дипольном приближении разрешенными переходами с него среди состояний группы D_{3d} будут $a_{1g} \rightarrow e_u$, $a_{1g} \rightarrow a_{2u}$. Наблюдаемое поглощение в области 2445 Å можно объяснить, если вышележащим над основным состоянием является один из названных уровней, например ближайший к несвязывающим уровням уровень состояния a_{2u} .

При удалении одного электрона с уровня a_{1g} происходит перестройка схемы энергетических уровней и, возможно, изменение основного состояния. Исчезает поглощение в области 2445 Å, дипольный переход смещается в коротковолновую часть спектра и в оптическом зазоре оказываются состояния, между которыми дипольные переходы запрещены. Последнему

условию удовлетворяют

$$\begin{cases} a_{2g} - x \rightarrow a_{2u} \\ a_{2g} - x \rightarrow a_{1g} \\ a_{2g} - x \rightarrow e_g \end{cases}.$$

Обратим внимание, что схема смешивания по l_i в группе D_{3d} имеет вид



Учитывая, что поправки к главным компонентам g -тензора определяются формулой

$$\Delta g_i = -\lambda \sum_j \frac{|\langle a_{2g} | l_i | j \rangle|^2}{E_j - E_{a_{2g}}}, \quad j = a_{1g}, e_g,$$

можно смешивание основного состояния a_{2g} с нижележащим заполненным a_{1g} и вышележащим незаполненным e_g состояниями оценить по значениям $\Delta g_{\parallel}$ и $\Delta g_{\perp}$. В случае $\Delta g_{\perp} > \Delta g_{\parallel}$ в основном надо учитывать примешивание e_g состояния, а при $\Delta g_{\parallel} > \Delta g_{\perp}$ — состояния a_{1g} . На опыте наблюдалось $\Delta g_{\perp} > \Delta g_{\parallel}$. В принципе схема уровней может меняться из-за терморadiационной перестройки ядер микродефекта при образовании р.д.з.з. и в зависимости от изменения состава стекол, что может приводить к инвертированию относительных величин $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$.

Другой микродефект связан с переуглярным расположением кислорода в решетке стекла. Действительно, сигналы э.п.р. в области $g_K = 2,008$ являются типичным для оксидных стекол и соединений, содержащих кислород. Данный вид микродефекта может быть вызван: 1) несоблюдением стехиометрического распределения немостиковых кислорода по отдельным решеткообразующим узлам; 2) присутствием в решетке различных квазимолекул кислорода или окислов; 3) существованием внедренных ионов — атомов кислорода.

Очевидно, во всех случаях сигналы э.п.р., связанные с наличием неспаренного спина на p -орбиталях кислорода, будут иметь близкие значения по g -факторам. Один из возможных микродефектов, соответствующих сигналу э.п.р. с $g_K = 2,008$, представлен на рис. 3.

Немостиковые кислороды, относящиеся к двум разным германий-кислородным тетраэдрам, располагаются так, что оказываются связанными между собой. Предложенная модель позволяет понять близость наблюдаемых значений g -факторов в стеклах с таковыми для окислов и соединений, в которых предполагаемыми центрами захвата выступают ионы O^- или комплексы O_2^- ⁽¹¹⁾.

Поступило
6 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Г. Галимов, Автореф. кандидатской диссертации ГОИ, Л., 1970. ² Д. Г. Галимов, Г. О. Карапетян и др., ЖСХ, **9**, 990 (1968). ³ Е. И. Галант, Д. Г. Галимов и др., ЖПС, **10**, 56 (1969). ⁴ R. A. Weeks, T. Purcell, J. Chem. Phys., **43**, 483 (1965). ⁵ R. A. Weeks, In: Interaction of Radiation with Solids, N. Y., 1967, p. 55. ⁶ T. Purcell, R. A. Weeks, Phys. Chem. Glasses, **10**, 198 (1969). ⁷ В. С. Корольков, А. К. Потапович, Оптика и спектроскопия, **16**, 461 (1964). ⁸ F. A. Trambore, C. D. Thurmond, M. Kowalchik, J. Chem. Phys., **24**, 1112 (1956). ⁹ И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт, Химия германия, М., 1967, стр. 102. ¹⁰ V. Garino-Canina, J. Phys. Chem. Solids, **20**, 110 (1964). ¹¹ А. В. Амосов, И. Е. Вассерман и др., ЖПС, **13**, 142 (1970).