

*Iwan Szczerba***Struktura elektronowa granatów typu $R_3Ga_5O_{12}$**

Grupa minerałów zawiera nie tylko ważne materiały, lecz również wyjściowe elementy składowe takich związków, które nie są spotykane w naturze. Niekiedy elementy składowe są trudne do rozpoznania, stąd też w przypadku granatów upłyne wiele czasu, zanim elementy zostaną ujawnione i opisane.

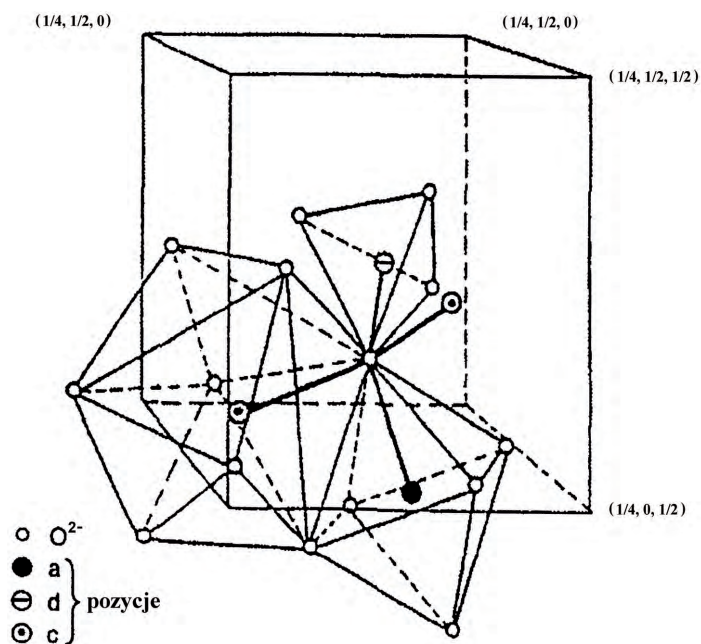
Ogólnie do granatów zaliczamy związki ze wzorem stechiometrycznym $A_3B_5O_{12}$ lub $A_3B_2(BO_4)$, gdzie A – jony itru lub pierwiastków ziem rzadkich, B = Al, Ga, Fe, Sc i inne. Komórka elementarna zawiera 8 jednostek wzoru. Struktura YAG (*Yttrium-Aluminium-Garnet*) należy do przestrzennej grupy 1a3d z symetrią sześcienną. Według własności optycznych, YAG jest izotropowy, czyli jego wskaźnik załamania nie zależy od polaryzacji i kierunku rozchodzenia światła. Czysty YAG jest optycznie przezroczysty w zakresie 240–6000 nm i ma dobre parametry termomechaniczne i termooptyczne. W YAG – Nd w przerwie energetycznej pojawiają się poziomy jony neodymu. W charakterze aktywnych elementów lasera, oprócz YAG, stosowane są również granaty o innych składach: gadolinowo-galowe (GGG) $Gd_3Ga_5O_{12}$, gadolinowo-skandowo-galowe (GSGG) $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, itrowo-skandowo-galowe (YSGG) $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$, itrowo-galowe (YGG) $Y_3Ga_5O_{12}$ i inne. GSGG ($Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$) jest typowym przedstawicielem kryształów sześciennych z grupy granatu $A_3B_2C_3O_{12}$, a jego struktura krystalochemiczna jest identyczna z YAG. Granaty galowe mają zadowalające dla matryc laserowych właściwości mechaniczne oraz przewodnictwo cieplne, mają również przewagę nad aleksandrytem i YAG. Najlepsze wyniki uzyskano na kryształach granatów galowych $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (GSGG) i $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (ISGG), aktywowanych neodymem i wynosiły one odpowiednio 7,1 i 8,6% w systemie swobodnego generowania.

W charakterze matrycy dielektrycznej lasera neodymowego można wykorzystać kilkadziesiąt kryształów oraz niektóre szkła sylikatowe i fosforanowe, lecz najpopularniejszy jest granat glinoitrowy $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), na podstawie którego w 1964 r. zbudowany został pierwszy laser.

Kryształy YAG hodowane są różnymi metodami kierunkowej krystalizacji, najczęściej metodą Czochralskiego.

Osobliwości struktury krystalicznej granatów

W komórce elementarnej granatów $A_3B_5O_{12}$ lub $A_3B_2(BO_4)_3$ mieści się 8 jednostek wzoru, jony 5- zajmują dwa typy węzłów z różną koordynacją tlenową: 16 oktaedrycznych (a-pozycja) i 24 tetraedrycznych pozycji (pozycje d). Węzły typu a tworzą przestrzennie centrowaną sześcienną sieć (ryc. 1). 24 jony typu A mają dodekaedryczną koordynację (c-pozycja). Jako matryce aktywnych elementów lasera, oprócz YAG, stosowane są również granaty o innych składach: $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG), $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (GSGG), $Y_3Ga_5O_{12}$ (YGG) i inne. Duże domieszki pierwiastków ziem rzadkich w YAG zastępują pozycje Y, natomiast jony grupy żelaza (Cr, Fe i inne) rozmieszczają się w pozycjach oktaedrycznych i tetraedrycznych.

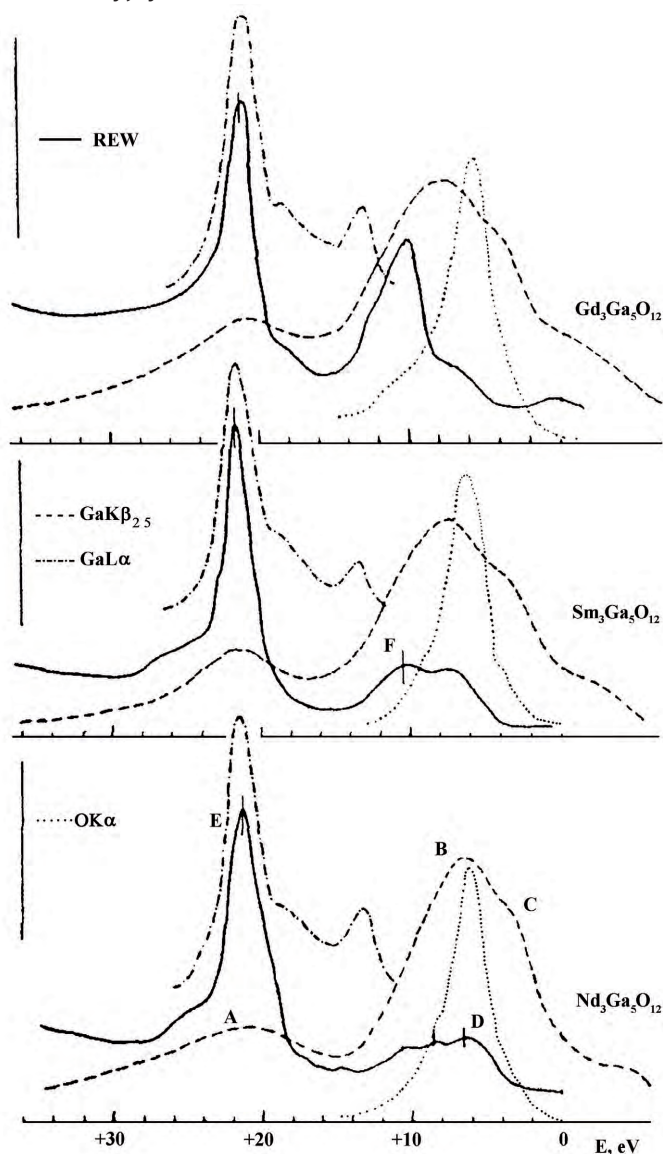


Ryc. 1. Fragment struktury granatu

Spektroskopia wysokoenergetyczna $R_3Ga_5O_{12}$

Dotychczas granaty galowe były badane głównie metodami spektroskopii optycznej, stąd też szereg zagadnień dotyczących struktury strefy walencyjnej związków tej klasy pozostaje niezbadanych. Wartość użytkowa granatów galowych jest niezwykle duża, znajomość rozkładu stanów energetycznych składników o różnej symetrii jest zatem przydatna dla poszerzenia ich właściwości fizyczno-chemicznych, a w niektórych przypadkach pozwala nimi kierować. Jednakże zainteresowanie budową elektronową granatów, wynika stąd, że zmiana wariacyjna bliskiego otoczenia atomów galu pozwala na określenie jego wpływu na strukturę widm rentgenowskich.

W tym celu przeprowadzono pełne rentgenospektralne i rentgenoelektronowe badania pasma walencyjnego związków $R_3Ga_5O_{12}$ ($R = Nd, Sm, Gd$). Widma, połączone za pomocą energii wiązania elektronów zrębowych $Ga2p_{3/2}$ - i $O1s$ - w ujednoczonej skali energetycznej, pokazano na rycinie 2. Pasmu $K\alpha$ tlenu uzyskano na rentgenowskim spektrometrze-monochromatorze RSM-500, natomiast rentgenoelektronowe widma pasma walencyjnego kryształów otrzymano na spektrometrze elektronowym. Monokryształy granatów wyhodowane zostały metodą Czochralskiego w piecu z nagrzewaniem indukcyjnym.



Ryc. 2. Połączone w ujednoczonej skali energii rentgenowskie widma emisyjne komponentu i rentgenoelektronowe widmo pasma walencyjnego $R_3Ga_5O_{12}$

Analiza struktury widma energetycznego elektronów walencyjnych badanych związków pokazała, że pasmo $GaK\beta_{2,5}$ w granatach to dwa wystarczająco dobrze rozdzielone podpasma, między którymi odległość energetyczna w związkach istotnie zmniejsza się, co świadczy o zwiększeniu pokrywania się górnych orbitali walencyjnych z wewnętrznymi orbitalami 3d. Oprócz tego, przejściu od galu do granatów towarzyszy zmniejszenie względnej całkowitej natężenia podpasma $K\beta_2$, co wskazuje na obniżenie gęstości stanów p w strefie promieniującego atomu. Rozpatrując galowce miedzi, obserwowano nieobecność subtelnej struktury podpasma $K\beta_2$ galu. W przypadku granatów na podpaśmie $K\beta_2$ Ga pojawia się dodatkowe wysokoenergetyczne maksimum, którego pochodzenia nie można jednoznacznie wyjaśnić.

Wydaje się wiarygodnym przypuszczenie, że dwie komponenty podpasma $K\beta_2$ powstają z dwóch promieniujących atomów galu, które mają różne otoczenie w matrycy krystalicznej granatu: oktaedryczne i tetraedryczne. W obydwu przypadkach w najbliższym otoczeniu galu znajdują się tylko atomy tlenu. W ten sposób, pole tworzone przez najbliższe otoczenie tlenowe powoduje pojawienie się jonów galu z różnym obsadzeniem orbitali p. W związku z tym, że rentgenoelektronowe widmo strefy walencyjnej granatów ma bogatą strukturę subtelną, jego pełna interpretacja jest możliwa tylko przy wspólnym rozpatrywaniu z widmami rentgenowskimi emisji przy uwzględnieniu przekrojów fotojonizacji.

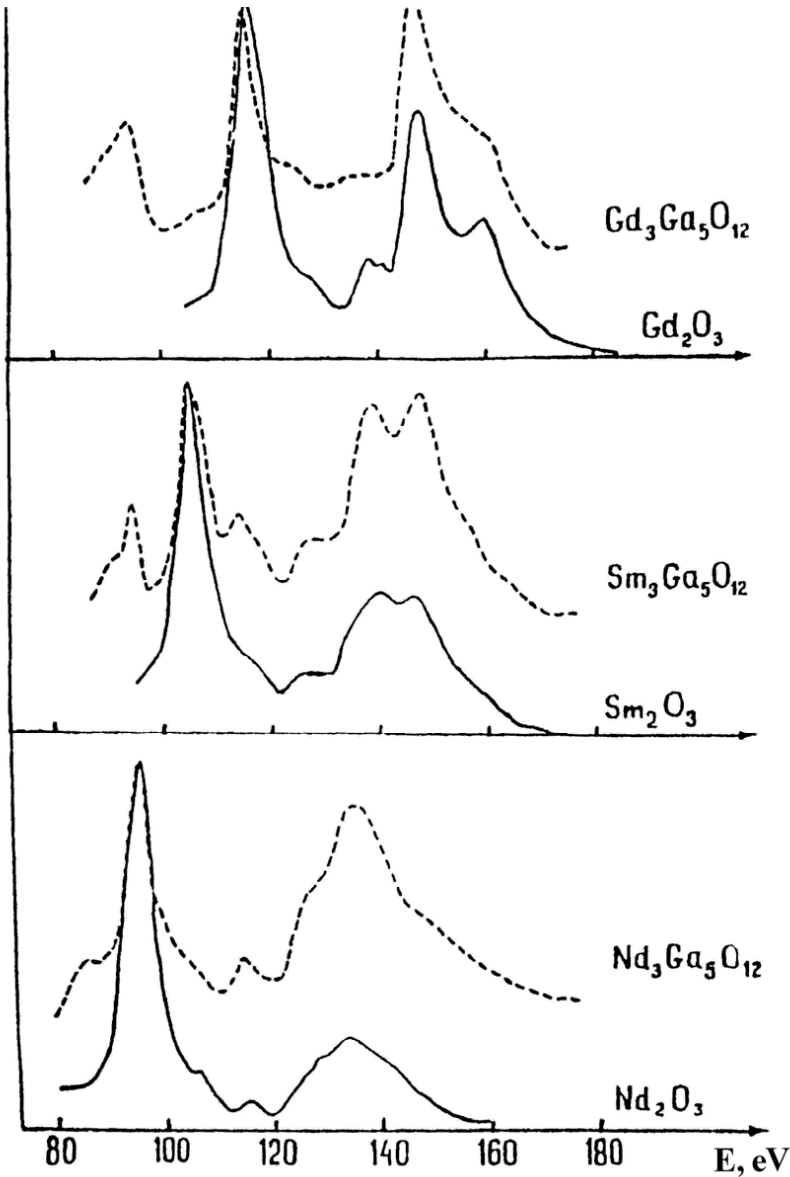
Przy łączeniu widm w jednej skali energii, maksimum podstawowe podpasma $K\beta_2$ galu odpowiada najbardziej energetycznemu maksimum widma fotoelektronowego. Energię wiązania elektronów walencyjnych odliczono od góry strefy walencyjnej. Wiąże się to z tym, że granaty należą do klasy dielektryków, w których przerwa energetyczna wynosi 4,2 eV. Maksimum widma fotoelektronowego z energią 10–11 eV, podobnie jak w tlenkach R_2O_3 , odpowiada udziałowi elektronów 4f pierwiastka ziem rzadkich. Przy zmianie R-pierwiastka w kierunku większego Z, natężenie tego maksimum wzrasta regularnie, co wiąże się ze zwiększeniem zasiedlenia powłoki f.

Analiza dynamiki wzajemnego rozmieszczenia maksimumów w rozkładzie gęstości elektronowej różnych symetrii w górnej części strefy walencyjnej wykazała, że zamiana pierwiastka R, bez względu na zachowanie symetrii sieci krystalicznej, wpływa na pozycję maksimum w rozkładzie gęstości elektronów p galu i na strukturę subtelnej linii $K\alpha$ tlenu. Przy zwiększeniu obsadzenia orbitali 4f maksimum podpasma $K\beta_2$ przesuwa się do środka strefy walencyjnej, co prowadzi do lepszego energetycznego pokrywania się funkcji falowych f i p pierwiastka R i galu.

Ponieważ pozycja linii $K\alpha$ pozostaje niezmienna, to po uwzględnieniu powyższych obserwacji można wyciągnąć wniosek o zmniejszeniu się energetycznego pokrywania się funkcji falowych stanów p tlenu i galu. Powstanie struktury subtelnej linii $K\alpha$ może świadczyć o hybrydyzacji stanów p tlenu ze stanami 4f pierwiastka ziem rzadkich.

Na rycinie 3 przedstawiono otrzymane przy napięciu anodowym 500V widmo emisyjne stanów 4f emisji pierwiastków R w granatach i tlenkach R_2O_3 . Jak wynika z ryciny 3, mają one skomplikowaną strukturę multipletową i dużą rozpiętość energetyczną. Część niskoenergetyczna (maksimum A) uformowana jest przez wewnętrzne przejścia 5p–4d, a część wysokoenergetyczna (maksimum B) powstaje w wyniku rozpadu radioaktywnego pseudodyskretnych stanów autojonizacyjnych, które odpowiadają za powstawanie gigantycznych rezonansów 4d fotopochłaniania.

Widma R-pierwiastków w granatach i tlenkach R_2O_3 mają podobną strukturę, przy czym mniejsza kontrastowość widm granatów ma związek z mniejszą zawartością atomów R-pierwiastków w warstwie promieniującej w porównaniu z tlenkami. Ponieważ tak w tlenkach, jak i w granatach atomy R-pierwiastków są ukierunkowane tlenem, z podobieństwa struktur multipletów można wyciągnąć wniosek, że stopień uczestnictwa stanów 4f w chemicznym łączeniu się z tlenem jest jednakowy w tych związkach.



Ryc. 3. Widma emisji R-pierwiastka w granatach i tlenkach pierwiastków ziem rzadkich

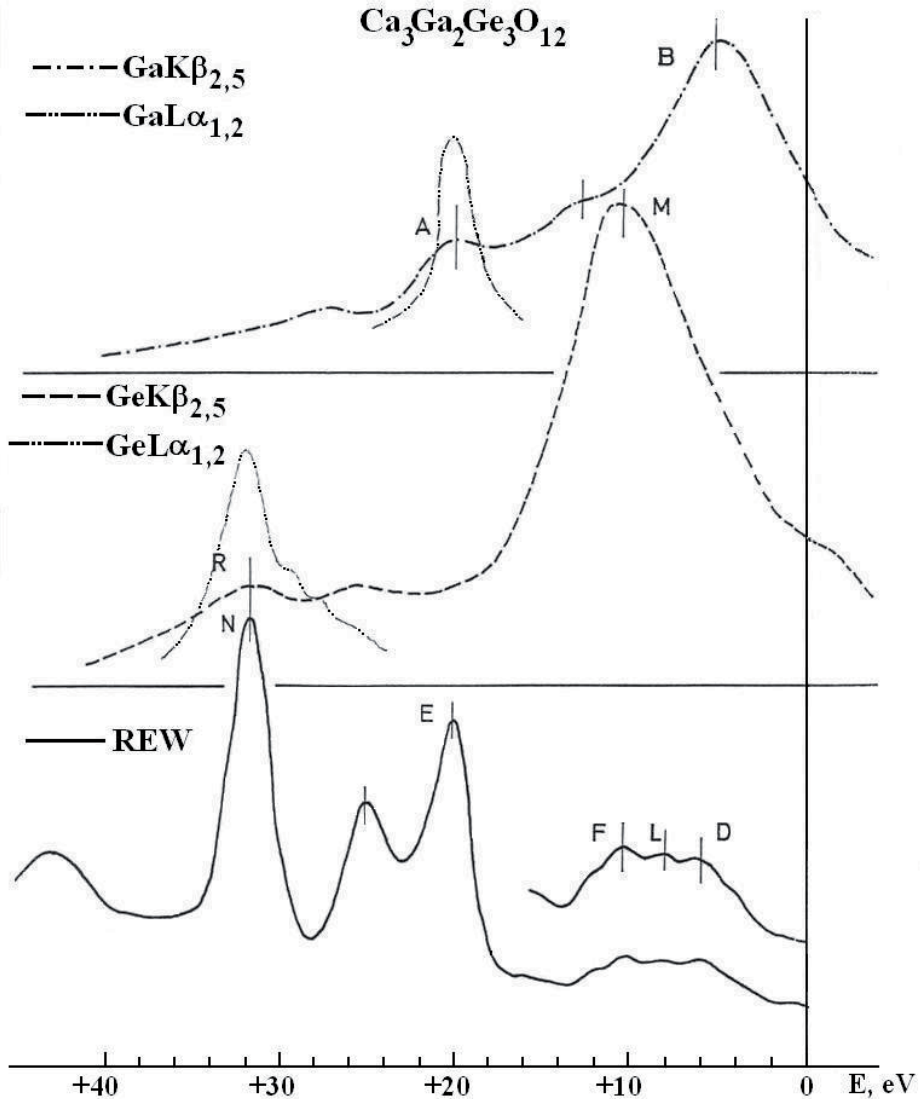
Najistotniejszą różnicą pomiędzy widmami emisyjnymi stanów 4d pierwiastka R w granatach a tlenkami R_2O_3 jest większe natężenie względne części wysokoenergetycznej. Można przypuszczać, że ten efekt wywołany został wspólnym działaniem kilku czynników: wyjściowego atomu R wskutek różnicy składu chemicznego granatów i tlenków R_2O_3 , zmianą charakteru funkcji falowej w rejonie pokrywania się stanów 5p ze stanami 2s tlenu, zmianą charakterystyk efektywnego potencjału elektronów 4d wskutek zmiany liczby koordynacyjnej atomów pierwiastka R tlenu z 6 w tlenkach do 8 w granatach. Ujawniony efekt wykazuje wrażliwość struktury widm pasma 4d na stan krystalochemiczny atomów R-pierwiastków i może być wykorzystany w przeprowadzanych badaniach.

Podczas badań granatów o strukturze $Y_3Ga_5O_{12}$ stwierdzono, że interpretacja struktury subtelnej ostatniego pasma emisyjnego galu nie może być jednoznaczna. Wynika to głównie z tego, że przy braku obliczeń teoretycznych struktury strefowej oraz niewystarczającej zdolności rozdzielczej spektrometru rentgenowskiego, bardzo trudno jest oddzielić wkład elektronowych stanów p galu od dwóch, krystalicznie nierównoważnych pozycji promieniującego atomu. Z tych względów związek $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ okazał się praktycznie idealnym realnym modelem do zweryfikowania stwierdzenia: dwa maksima $K\beta_2$ -emisyjnego pasma galu są powiązane z dwoma atomami galu, które znajdują się w krystalograficznych (odpowiednio oktaedrycznej i tetraedrycznej) pozycjach. W granacie $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ atomy galu znajdują się w tetraedrycznym wieloboku, podczas gdy atomy germanu są rozmieszczone w oktaedrycznym wieloboku koordynacyjnym. Wynika z tego, że jeśli obserwacja dla potrójnych granatów jest słuszna, to na ostatnim emisyjnym rentgenowskim paśmie galu drugie maksimum (będące jeszcze elementem struktury subtelnej) powinno być nieobecne.

Przed przystąpieniem do analizy wyników rentgenospektralnego i rentgenoelektronowego badania wspomnianego granatu, należy zauważyć, że nie będą uwzględniane efekty korelacyjne. Wynika to z tego, że takiego rodzaju efekty są nadzwyczaj ważne dla związków z elementami przejściowymi, gdzie istotnie ułatwiają wyjaśnienie właściwości elektrofizycznych. Nadto nawet dla tlenków elementów przejściowych uwzględnianie oddziaływania elektronów odgrywa zasadniczą rolę, ponieważ istotnie zmienia właściwości układu. W związkach metali przejściowych współoddziaływanie okazuje się silnym, jeśli średnia odległość między elektronami jest większa od ich orbity. Wówczas korelacja międzyelektronowa określa, czy dany związek będzie metalem czy dielektrykiem – i dlatego wyliczenia teoretyczne dla pełniejszego obrazu należy wykonywać z uwzględnieniem efektów korelacyjnych.

Na rycinie 4 pokazano połączone w jednej skali energetycznej rentgenowskie emisyjne pasma galu i germanu. Połączenia dokonano przy pomocy walencyjnych poziomów galu i germanu, uzyskanych przy badaniu rentgeno-elektronowym. Widma emisyjnych pasm K i L jednego komponentu sprowadzane były do jednej skali energii przy pomocy energii fotonu $K\alpha_1$. Jak wynika z ryciny 4, pasmo emisyjnej $K\beta_2$ galu w granacie $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ posiada dwa dobrze rozdzielone podpasma (maksyma A i B), które zgodnie z zasadami doboru odpowiadają rozdziałowi odpowiednio gęstości elektronowej stanów d i p w zapełnionej części walencyjnej strefy granatu. Maksimum A przy połączeniu pokryło się z głównym maksimum linii $L\alpha$ galu, która swą genezę zawdzięcza przejściom pomiędzy poziomami walencyjnymi $3d \rightarrow 2p$.

Należy zwrócić uwagę, że wysokoenergetyczna część linii $L\alpha$ galu zawiera pewną ilość niediagramowych linii, których pochodzenie zostało ustalone przez wykonanie szeregu badań. W efekcie końcowym przyjęto twierdzenie, że krótkofalowe maksima tej linii należą do satelitów Koster-Kroninga. Oczywiście jest, że to one zniekształcają linię główną, w konsekwencji nie pozwalają na oddzielenie wkładu stanów d od całkowitego natężenia linii. Z tych względów, aby uniknąć niepożądanego wkładu satelitów, linię $L\alpha$ galu uzyskiwano przy minimalnym potencjale wzbudzającym lampy rentgenowskiej (około 1,2 kV).



Ryc. 4. Połączone w jednej skali energetycznej rentgenowskie emisyjne pasma galu, germanu i XPS

Porównując uzyskaną linię galu w granacie z taką samą linią w stanie elementarnym, nie zauważono istotnych zmian tak parametrów głównych, jak i jej położenia energetycznego. Świadczy to, że elektrony 3d galu, z powodu dość głębokiego usytuowania w zapełnionej części strefy walencyjnej, nie biorą aktywnego udziału w formowaniu wiązania chemicznego. Pasma emisyjne galu ($K\beta_2$) w $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ jest o wiele szersze (o czym świadczy jego kształt) niż w czystym galu i prostym tlenku Ga_2O_3 . Wynika to przede wszystkim z tego, że otoczenia krystalograficzne w tlenku galu i granacie są różne. Krystaliczne pole tetraedrycznego otoczenia galu w $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ znacząco wpływa na szerokość energetyczną stanów p galu i prowadzi do dużej rozciągłości, lub innymi słowy zwiększa ich dyfuzyjność. Główne maksimum A pasma emisyjnego galu $K\beta_5$ w $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ pokrywa się z maksimum E (energia około 20 eV) fotoelektronowego widma elektronów walencyjnych, co, przy uwzględnieniu efektywnego przekroju σ , świadczy o poprawności interpretacji uzyskanych wyników. Dodatkowa struktura na niskoenergetycznym ogonie emisyjnego pasma galu $K\beta_{2,5}$ w $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ należy do hybrydyzowanych stanów elektronów 2s tlenu i jest bardziej znana jako satelita $K\beta''$. Zgodnie z zasadami doboru promieniowania dipolowego przejście z s-elektronowych poziomów na poziomy o tej samej symetrii (czyli poziomy s) jest wzbronione. Z powstaniem silnego wiązania chemicznego, które zostało wywołane zmniejszeniem odległości międzyatomowych Ga-O, co z kolei powoduje znaczne pokrywanie orbitali zewnętrznych, elektrony s tlenu zmieniają swą symetrię i w stosunku do atomów galu zostają elektronami o symetrii p, a to już znosi zakaz zasad doboru. Uśrednione natężenie satelity $K\beta''$ wskazuje na siłę wiązania między atomami tlenu i galu. Z porównania natężenia satelity $K\beta''$ uzyskanego w badanym granacie z analogicznym w granatach $R_3Ga_5O_{12}$ wynika, że w tym ostatnim, gdzie ilość atomów tlenu w otoczeniu galu jest większa, także natężenie jest wyższe. Możemy zatem wnioskować o wysokiej czułości satelity $K\beta''$ na nawet najmniejszą zmianę krystalograficznego otoczenia promieniującego atomu. Należy jeszcze zaznaczyć, że pozycja energetyczna tego satelity we wszystkich związkach typu M-pierwiastek (niezależnie od tego, czy jest on pierwiastkiem przejściowym, czy nieprzejściowym) – pierwiastek sp (np. tlen, siarka) zawsze pokrywa się z położeniem stanów ns.

Następnym etapem analizy struktury energetycznej walencyjnej strefy granatu $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ było zbadanie pasma emisyjnego $K\beta_{2,5}$ germanu. Nie bacząc na bliskość usytuowania germanu względem galu w układzie okresowym pierwiastków, jego właściwości istotnie się różnią. Podczas gdy gal jest często zaliczany do półmetali, german jest klasycznym półprzewodnikiem. Tym niemniej, z punktu widzenia teorii rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej, informatywność ich widm jest praktycznie identyczna. Dlatego przy rozpatrywaniu struktury subtelnej widma emisyjnego $K\beta_{2,5}$ pasma germanu często porównujemy ją z taką samą strukturą dla galu. Przede wszystkim stwierdzamy o wiele głębsze umiejscowienie w strefie walencyjnej głównego maksimum tego pasma (maksimum M), które, jak widać na rycinie 4, znajduje się w zakresie energetycznym 10–11 eV. W ten sposób u góry strefy walencyjnej dominują elektronowe stany p galu, a gęstość stanów p germanu jest dużo mniejsza. Wiadomo, że wyznaczenie poziomu Fermiego dla dielektryków jest eksperymentalnie bardzo trudne. Problem w tym, że przy napromieniowaniu próbki o właściwościach dielektrycznych zazwyczaj odbywa się jej dodatnie ładowanie, co

z kolei prowadzi do zwiększenia energii wiązania nie tylko elektronów walencyjnych, ale i poziomów elektronów strefy walencyjnej. Istnieją w spektrometrach rentgenoelektronowych różne metody pozbywania się tego zniekształcającego efektu. Tym niemniej zawsze istnieje większy błąd przy pomiarze energii wiązania poziomów elektronów w półprzewodnikach czy dielektrykach w porównaniu z metalami, w których wskutek kontaktu elektrycznego i wysokiego przewodnictwa nadmiar ładunku dodatniego szybko się niweluje. Wróćmy ponownie do rozpatrywania emisyjnego rentgenowskiego pasma germanu. Jak i dla galu na tym paśmie w odległości 25,5 eV od góry strefy walencyjnej wyraźnie spostrzegamy dodatkowe maksimum, które nie występuje dla germanu jako pierwiastka. Jego geneza, a konkretnie satelita $K\beta''$, jest analogiczna z tą, którą ustalono dla ostatniego emisyjnego rentgenowskiego pasma galu. Przedstawia ona hybrydyzację elektronów 2s tlenu z elektronowymi stanami 4p germanu, które ma miejsce w granacie $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Możemy obserwować, że z jednej strony oktaedryczne otoczenie germanu zawiera większą ilość atomów tlenu, stąd należało oczekiwać wzrostu natężenia satelity $K\beta''$ w porównaniu z analogicznym dla galu. Jednocześnie należy uwzględnić, że w germanie na jeden elektron o symetrii p na poziomach zewnętrznych jest więcej (w stosunku do galu), a więc i całkowite natężenie widma emisyjnego pasma $K\beta_2$ germanu będzie większe (w porównaniu do pasma $K\beta_2$ galu).

Z przedstawionych na rycinie 4 danych wynika, że główne maksima ostatnich rentgenowskich emisyjnych pasm K galu i germanu w granacie $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ pozbawione są dodatkowych maksimów w okolicy głównego szczytu, co potwierdza hipotezę wysuniętą przy interpretacji widma pasma $K\beta_2$ galu w granatach typu $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (R = Nd, Sm, Gd).

Widmo rentgenofotoelektronowe elektronów walencyjnych granatu $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ dostatecznie koreluje ze strukturą subtelną ostatnich rentgenowskich widm emisyjnych pasm K galu i germanu. Maksimum N z energią wiązania około 31 eV pokrywa się z maksimum R pasma $K\beta_5$ germanu, co odzwierciedla pojawienie się stanów elektronowych 3d germanu w zapełnionej części strefy walencyjnej granatu. Główne maksimum E z energią wiązania około 20 eV pokrywa się z maksimum A $K\beta_5$ -pasma galu, co z kolei odzwierciedla stany elektronowe 3d w zapełnionej części strefy walencyjnej granatu. Maksimum z energią wiązania 25 eV widma rentgenofotoelektronowego jest genetycznie związane ze stanami 2s tlenu, które znajdują się w tej strefie. Fakt ten niejednokrotnie był potwierdzany obliczeniami teoretycznymi.

Najtrudniejszą do zinterpretowania eksperymentalnego widma rentgenoelektronowego granatu $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ jest niewątpliwie jego strefa energetyczna w zakresie 11–0 eV. Natężenie widma w dużej mierze zależy od fotoprzekroju. Jak wynika z rysunku 4, natężenie tej części widma fotoelektronowego jest o wiele niższe w porównaniu z maksimami, odzwierciedlającymi stany d galu, germanu, a nawet stany 2s tlenu. Do wyjaśnienia tego mogą służyć dane tablicowe o przekrojach elektronowych orbitali p – odpowiednio (zgodnie ze wzrostem energii wiązania) galu, tlenu i germanu. Potwierdzeniem tego jest także zbieg maksimum M i F oraz B i D. Maksimum L widma fotoelektronowego odzwierciedla stany p tlenu.

Przy braku eksperymentalnych pasm emisyjnych Ca (uzyskanie których, wskutek słabego natężenia najbardziej informatywnych pasm, może doprowadzić

w przebiegu eksperymentu do niezwykle dużych ekspozycji, z niewytłumaczalnym wydatkiem zapasów energetycznych) wyodrębnienie jego stanów jest problematyczne. Tym niemniej możemy logicznie połączyć maksimum z energią wiązania 11 eV z zewnętrznymi stanami p Ca, a maksimum – z energią wiązania 4 eV z przejawem stanów s Ca.

Podsumowaniu tego eksperymentu służy zbudowany strefowy schemat energetyczny wszystkich stanów, biorących udział w formowaniu strefy walencyjnej granatu $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$. Stwierdzono, że strefa energetyczna jest skomplikowana, i bardzo istotnym jest, iż łączne rozpatrywanie we wspólnej skali energii dało możliwość dokładnego zidentyfikowania całej struktury subtelnej widma rentgenoelektronowego elektronów walencyjnych. Ponadto zostały ustalone strefy energetyczne, typy symetrii elektronowych oraz stopień ich hybrydyzacji.

Wnioski

Na podstawie wyników badań rentgenospektralnych i rentgenoelektronowych po raz pierwszy ustalono istotne zmiany struktury elektronowej granatów typu $R_3Ga_5O_{12}$ (R = Nd, Sm, Gd):

a) wykazano, że jony galu, koordynowane tlenem, znajdując się w oktaedrycznych i tetraedrycznych pozycjach, mają różne obsadzenie orbitali p, które skutkuje powstaniem struktury subtelnej na rentgenowskich pasmach emisyjnych,

b) zmiana R-pierwiastka z zachowaniem symetrii sieci krystalicznej granatów wpływa na energetykę stanów elektronowych asymetrii tlenu i galu, co przy zwiększonym obsadzeniu poziomów p prowadzi do wzmocnienia energetycznego przekrywania się pasm,

c) odkryto istotną różnicę pomiędzy widmami emisyjnymi 4d R-pierwiastka w granatach a tlenkami R_2O_3 , wywołaną zmianą charakteru funkcji falowej w rejonie pokrywania się (nakładania) stanów 5p ze stanami 2s tlenu i transformacją charakterystyk efektywnego potencjału elektronów 4f wskutek zwiększenia liczby koordynacyjnej atomów R-pierwiastka względem tlenu z 6 w tlenkach do 8 w granatach.

Na podstawie rozpatrywania we wspólnej skali energetycznej rentgenowskich widm emisyjnych galu i germanu w granacie $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ oraz widma rentgenofotoelektronowego elektronów walencyjnych ustalono jego strukturę strefową.

1. Szerokość strefy walencyjnej wynosi około 30 eV. Dno pasma walencyjnego kształtują elektronowe stany d germanu, których udział w formowaniu wiązania chemicznego jest nieznaczny. Powyżej tej strefy energetycznej dominują stany 2s tlenu, które znacznie hybrydują się ze stanami p galu i germanu, co przejawia się powstaniem dodatkowego maksimum, znanego jako niewykresowa linia satelity $K\beta''$.

2. Średnia strefa należy do stanów d galu. Strefa energetyczna w przedziale energii 11–0 eV ukształtowana jest stanami p germanu, galu i tlenu, które są w znacznym stopniu hybrydyzowane.

3. Nieobecność struktury subtelnej na ostatnim rentgenowskim emisyjnym pasmie K galu granatu $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ potwierdziła interpretację analogicznego pasma w granatach typu $R_3Ga_5O_{12}$ (R = Nd, Sm, Gd).

4. Uzyskane dane eksperymentalne kryształów o strukturze granatu mogą być wykorzystane w modelowaniu materiałów i ich właściwości.

5. Ustalona struktura elektronowa granatów znajduje zastosowanie przy wyborze parametrów w elektronice kwantowej.

Bibliografia

- [1] Matkowski A., *Materiały elektroniki kwantowej*, Liga-Pres, Lwów 2000
- [2] Geller S., *Crystal chemistry of the granets*, Z. Kristallographie, 1967
- [3] Antypenko B.M., Mak A.A., *Lasery na ciele stałym. Współczesne problemy spektroskopii*, L., 1985
- [4] Kamynski A.A., *Kryształy laserowe*, 1975
- [5] Zwierew G.M., Golajew J.D., Szalajew E.A., Szokin A.A., *Laser na glinoitrowym granacie z neodymem*, M., 1989
- [6] Riabcew N.G., *Materiały elektroniki kwantowej*, M., 1972
- [7] Grygorczuk W.G., Korotkow A.P., Chyżniak A.I., *Fizyka laserowa*, K., 1997
- [8] Gryń J.N., Gładyszewski R.E., *Metalurgia*, M., 1989
- [9] Nosenko A.E., Ridosz M.S., Szczerba I.D., *Budowa elektronowa samarogalowego granatu*, Wisnyk LNU. Ser. Fiz., 1987
- [10] Woodgate G.K., *Struktura atomu*, PWN, Warszawa 1974
- [11] Ginter J., *Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego*, PWN, Warszawa 1979
- [12] Kunisz D., *Fizyczne podstawy emisyjnej analizy widmowej*, PWN, Warszawa 1973
- [13] Nye J.F., *Własności fizyczne kryształów*, PWN, Warszawa 1962
- [14] Kittel C., *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN, Warszawa 1976
- [15] Banwell C.N., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill Publ. Co., London 1955
- [16] Kęcki Z., *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa 1975
- [17] Sukiennicki A., Zagórski A., *Fizyka ciała stałego*, WNT, Warszawa 1984
- [18] Haken H., *Światło, fale, atomy*, PWN, Warszawa 1993
- [19] Kaczmarek F., *Wstęp do fizyki laserów*, PWN, Warszawa 1986

Electron structure of garnets $R_3Ga_5O_{12}$ type

Abstract

The garnets $R_3Ga_5O_{12}$ type are of interest as a laser crystals and substrate materials for magnetic epitaxial in magnetic bubble devices. For present investigation $R_3Ga_5O_{12}$ crystals were grown from platinum crucibles by the Czochralski method. The crystals were being grown in the flow of dried oxygen at the excess pressure of about 1 atm. The basic components were gallium dioxide, germanium dioxide, and calcium carbonate (all of high purity). The best single crystals were obtained by growing on seeds oriented in [001] direction.

We present experimental results of electronic structure investigations of $R_3Ga_5O_{12}$ by X-ray emission spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy methods. The X-ray spectral data allow qualitative description of the structure of the valence band of gallium garnet.

Key words: electronic structure, X-ray spectroscopy, garnet