

Показано также, что важным каналом тепловых потерь в СВЧ-сурфатроне низкого давления (особенно в тяжелых газах) является перенос тепла ионами, ускоряемыми радиальными полями амбиполярной диффузии и пристеночного слоя плазмы. Он может играть существенную роль при взаимодействии плазма—диэлектрик в плазмохимии.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Moisan M., Zakrzewski Z. // Radiative process in discharge plasmas / Ed. J. M. Proud, L. M. Luessen. Plen. Publ. Corp. N. Y., 1986. P. 381. [2] Moisan M., Zakrzewski Z. U. S. Patent, 1989, N 4, 810, 933. [3] Solntzev G. S., Bulkin P. S., Rochman M. // Proc. IX ESCAMPIG, Lisbon, 1988. V. 12H. P. 199. [4] Shivarova A., Zhelyazkov I. // Electromagnetic Surface Modes / Ed. A. D. Boardman. John Wiley & Sons Ltd. 1982. P. 465. [5] Солнцев Г. С., Булкин П. С., Рахман М. М., Цветкова Л. И. // Физика плазмы. 1989. 15. С. 855. [6] Ferreira C. M., Moisan M. // Physica Scripta. 1988. 38. P. 382. [7] Голант В. Е., Жилинский А. П., Сахаров С. А. // Основы физики плазмы. М., 1977. [8] Kortshagen V., Schluter H., Shivarova A. // Proc. X ESCAMPIG. Orleans, 1990. V. 14H. P. 163. [9] Попов А. М., Поповичева О. Б., Рахимова Т. В., Феоктистов В. А. // ЖТФ. 1990. 60, № 9. С. 117. [10] Бакунов М. И., Пикулин В. Д., Степанов Н. С. // Физика плазмы. 1987. 13, № 1. С. 62. [11] Кондратенко А. Н. Поверхностные и объемные волны в ограниченной плазме. М., 1985.

Поступила в редакцию  
03.07.91

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1992. Т. 33, № 1

#### ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 548.53:535+621.317.33

#### ПОЛУЧЕНИЕ ТРИГОНАЛЬНОГО ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Т. М. Глушкова, Д. Ф. Киселев, И. Б. Махина <sup>\*</sup>, М. М. Фирсова, А. П. Штыркова

(кафедра общей физики для физического факультета)

Изучены физические свойства тригонального диоксида германия, выращенного гидротермальным способом при температуре 185°C: измерена плотность; получены дисперсионные зависимости показателей преломления и удельного вращения в видимом диапазоне; записаны спектры оптического пропускания в интервале 0,2—10 мкм. Полученные характеристики сравниваются с аналогичными параметрами  $\alpha$ -кварца — структурного аналога тригонального диоксида германия.

Известно, что двуокись германия может кристаллизоваться в двух формах: стабильной рутиловой  $\text{GeO}_2$  (тетрагональной) и метастабильной — кварцевой  $\alpha\text{-GeO}_2$  (тригональной). Последняя в природе не встречается, но представляет определенный интерес именно как аналог широко используемого  $\alpha$ -кварца, в чем-то превосходя его (более высокая температура фазового перехода, большая величина пьезоэффекта, удельного вращения и двулучепреломления), а в чем-то уступая ему (например, растворимость в воде). Литературные данные по исследованию физических свойств  $\alpha\text{-GeO}_2$  крайне скудны [1, 2], что объясняется трудностью выращивания этой формы кристалла как из расплава, так и (в

<sup>\*</sup>) ВНИИСИМС, г. Александров.

еще бóльшей степени) гидротермальным способом. Эти трудности обусловлены тем, что хотя метастабильная кварцевая форма  $\alpha\text{-GeO}_2$  и может устойчиво существовать при нормальных условиях благодаря высокой энергии активации процесса перехода в фазу  $\text{GeO}_{2t}$ , но при повышении температуры она постепенно начинает переходить в стабильную рутиловую форму, причем этот процесс существенно ускоряется в присутствии воды. В гидротермальных условиях даже при температурах, не превышающих  $100^\circ\text{C}$ , происходит медленный переход  $\alpha\text{-GeO}_2$  в  $\text{GeO}_{2t}$ , причем с ростом температуры растет и скорость перекристаллизации  $\alpha\text{-GeO}_2$ . При этом существенно ускоряется и процесс перехода шихтового материала в стабильную фазу, и по прошествии некоторого времени, определяемого опять-таки температурой, шихта полностью превращается в нерастворимую рутиловую форму и процесс перекристаллизации прекращается. Все это приводит к тому, что при выращивании в автоклавах, когда отсутствует возможность подпитки раствора тригональным диоксидом германия, время опыта строго ограничено, так как затягивание времени эксперимента может привести к полному растворению уже выросшего слоя тригонального диоксида германия. Было обнаружено, что температура  $185^\circ\text{C}$  является предельной при гидротермальном выращивании  $\alpha\text{-GeO}_2$ , так как начиная с этой температуры переход в  $\text{GeO}_{2t}$  происходит чрезвычайно быстро [3]. Таким образом, низкие температуры синтеза и нестабильность  $\alpha\text{-GeO}_2$  в гидротермальных условиях не позволили нам получать кристаллы достаточных размеров и хорошего качества, необходимых для прецизионных экспериментальных исследований.

В данной работе использовались лучшие экземпляры монокристаллов, выращенных гидротермальным методом при температурах, не превышающих  $185^\circ\text{C}$ , путем эпитаксиального наращивания на кварцевые затравки различных срезов. Наросшие кристаллы имели толщину до 2 мм, были прозрачны, бесцветны и имели удовлетворительное оптическое качество. Использованные нами образцы представляли собой полированные и ориентированные по кристаллографическим осям пластинки различных размеров.

Ранее на этих образцах нами впервые были получены поляризационные спектры комбинационного рассеяния света, осуществлено корректное разнесение рамановских линий по типам колебаний и измерены их частоты, ширины и интенсивности [4].

Плотность кристаллов определялась методом гидростатического взвешивания, причем погрешность измерений не превышала  $10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>. (Как плотность, так и другие свойства кристаллов тригонального диоксида германия исследовались нами при комнатной температуре.) Полученное значение  $\rho=4,270$  г/см<sup>3</sup> хорошо согласуется с приводимой в [1] величиной  $4,28$  г/см<sup>3</sup>. Несколько заниженное значение может быть обусловлено тем, что измерение плотности проводилось нами непосредственно на выросших булях с неудаленной кварцевой затравкой, поскольку изготовленные для оптических измерений образцы с полностью сошлифованной затравкой имели слишком малые размеры для определения плотности методом гидростатического взвешивания.

Спектры оптического пропускания в области  $0,2\text{--}10$  мкм, записанные на спектрометрах «Specord» и «Perkin — Elmer», представлены на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1,  $\alpha\text{-GeO}_2$  обладает значительным поглощением в интервале  $0,205\text{--}0,210$  мкм, что существенно отличает его от  $\alpha$ -кварца, полностью прозрачного в этой области. ИК-спектр  $\alpha\text{-GeO}_2$  (рис. 2) в общем аналогичен ИК-спектру  $\alpha$ -кварца: полосы поглощения соответствуют гармоникам и комбинаторным частотам основ-

ных колебаний решетки, но значения их несколько ниже, чем у кварца, что уже было отмечено ранее нами в отношении частот рамановских линий в этих кристаллах [4]. Следует отметить также наличие группы полос поглощения в области 3 мкм, характерной для валентных колебаний примесной гидроксильной группы OH, постоянно присутствующей как в кварце, так и, как мы видим, в диоксиде германия. Но в кристаллах  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> эти полосы оказались сдвинуты в область более высоких частот, что свидетельствует об ослаблении связи группы OH с решеткой GeO<sub>2</sub> по сравнению с SiO<sub>2</sub>.

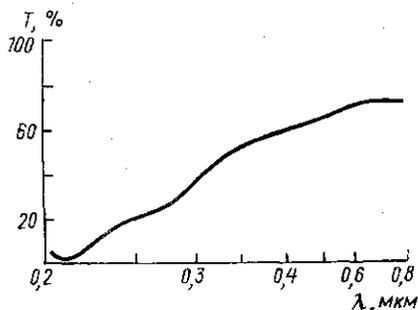


Рис. 1. Спектр пропускания  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> в видимой и ближней УФ-областях

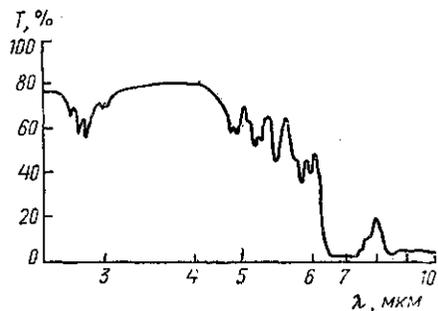


Рис. 2. ИК-спектр пропускания  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub>

Измерение вращения плоскости поляризации проводилось на фотоэлектрическом поляриметре на тех же образцах, которые использовались для спектральных измерений, а для определения показателей преломления была изготовлена призма, и измерения осуществлялись на гониометре ГС-5 как автоколлимационным методом, так и по углу наименьшего отклонения. К сожалению, малые размеры образцов не позволили достигнуть высокой точности измерений, и погрешности составили несколько десятых процента. В качестве источников света использовались He—Ne-лазер ( $\lambda=0,633$  мкм) и ртутная лампа ( $\lambda=0,578, 0,546$  и  $0,436$  мкм).

Результаты, полученные для удельного вращения и показателей преломления диоксида германия в зависимости от длины волны, представлены на рис. 3 и 4, где для сравнения приведены и данные для кварца. Как видно из рисунков, удельное вращение  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> превышает таковое в кварце приблизительно в 1,5 раза, а двулучепреломление — примерно в 4 раза. Эти данные свидетельствуют о перспективности использования кристаллов  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> в оптической аппаратуре.

Анализ полученных результатов проводился в рамках модели Чандрасекхара [5], в которой дисперсионные зависимости удельного вращения и показателя преломления имеют следующий вид:

$$\alpha(\lambda) = \sum_i A_i \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_{0i}^2)^{-2}, \quad (1)$$

$$n_{o,e}^2(\lambda) - 1 = \sum_i B_{(o,e)i} \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_{0i}^2)^{-1}, \quad (2)$$

где  $\lambda_{0i}$  — характеристические длины волн поглощения, а  $A_i$  и  $B_{(o,e)i}$  — константы.

Как известно, для кварца обе эти зависимости вполне удовлетворительно могут быть представлены одночленными выражениями, в которых значения  $\lambda_0$  идентичны в обоих случаях и равны  $\sim 0,1$  мкм.

Однако оказалось, что дисперсионная кривая удельного вращения  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> более точно аппроксимируется двучленным выражением

$$\alpha(\lambda) = A_1 \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_{01}^2)^{-2} + A_2 \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_{02}^2)^{-2}, \quad (3)$$

где  $\lambda_{01} = 0,125$  мкм,  $\lambda_{02} = 0,208$  мкм,  $A_1 = 11,45$ ,  $A_2 = 0,4$ . Как обнаружилось, основной вклад в величину вращения дает первый член выражения (3) с коротковолновой полосой поглощения  $\lambda_{01} = 0,125$  мкм. Вместе с тем нельзя не учитывать и вполне ощутимого, хотя и на порядок

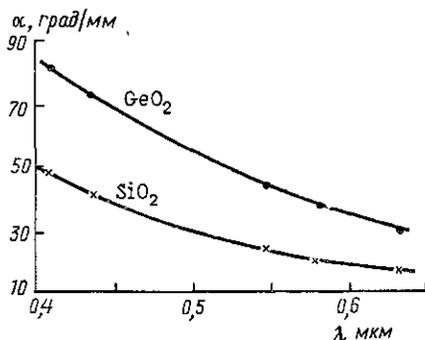


Рис. 3. Дисперсионные зависимости удельного вращения  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> и  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>

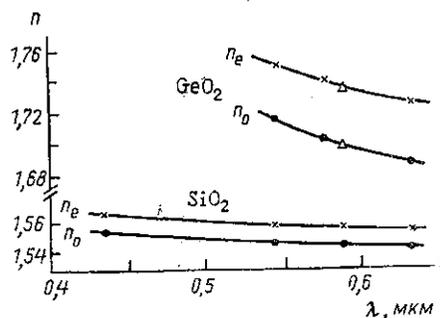


Рис. 4. Дисперсионные зависимости показателей преломления  $n_0$  и  $n_e$  для  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> и  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (треугольники — значения из [1])

меньшего вклада от второго члена с полосой поглощения  $\lambda_{02} = 0,208$  мкм, которая была получена расчетным путем, а также обнаружена экспериментально в исследованных нами образцах  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> (см. рис. 1). Различие в величинах вклада в удельное вращение от полос поглощения  $\lambda_{01} = 0,125$  мкм и  $\lambda_{02} = 0,208$  мкм говорит о слабой гиротропности последней.

Следует также отметить, что полученное расчетным путем значение длины волны поглощения  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> в далекой УФ-области  $\lambda_{01} = 0,125$  мкм оказалось довольно близким к характеристической длине волны в кварце ( $\lambda_0 = 0,1$  мкм), что указывает на близость края фундаментального поглощения и ширины запрещенной зоны в обоих кристаллах ( $\sim 8$  эВ для  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> и  $\sim 10$  эВ для кварца).

Попытка аппроксимировать дисперсионные зависимости показателей преломления  $n_0$  и  $n_e$   $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> также двучленными выражениями с теми же  $\lambda_{01}$  и  $\lambda_{02}$ , что и для удельного вращения, не увенчалась успехом, так как коэффициенты  $B_{o1}$  и  $B_{e1}$  при члене с  $\lambda_{01} = 0,125$  мкм оказались близкими к нулю. При этом доминирующим слагаемым оказался член с  $\lambda_{02} = 0,208$  мкм, что обусловлено скорее всего близостью этой полосы поглощения к видимой области спектра. Ввиду сказанного выше дисперсионные зависимости показателей преломления  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> вполне удовлетворительно могут быть аппроксимированы одночленным выражением

$$n_{o,e}^2 - 1 = B_{o,e} \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_0^2)^{-1}, \quad (4)$$

где  $\lambda_0 = 0,208$  мкм,  $B_o = 1,64$ ,  $B_e = 1,76$ .

Природа полосы поглощения 0,208 мкм, играющей такую большую роль в дисперсии  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> и полностью отсутствующей в кварце, не вполне ясна. Из литературных источников известно, что подобная же полоса в области 0,210—0,215 мкм наблюдалась в изоструктурном  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> и кварцу кристалле берлинита, в котором была обнаружена примесь железа [6]. Однако кристаллы берлинита, выращенные в условиях, исключающих вхождение этой примеси, полос поглощения в области 0,2—0,7 мкм не имеют [7]. Как известно [8], наличие интенсивной полосы поглощения в этой области спектра может быть обусловлено переносом заряда от кислорода к примесным ионам переходных металлов, в частности трехвалентным ионам Fe<sup>3+</sup>. В исследованных нами образцах  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> наличие примеси железа порядка 10<sup>-4</sup>—10<sup>-3</sup> вес. % не исключено, поэтому вполне вероятно, что обнаруженная нами экспериментально и полученная расчетным путем из дисперсионных зависимостей удельного вращения и показателей преломления полоса поглощения 0,208 мкм обусловлена именно этим фактором.

Наличие подобного поглощения может сильно ограничить возможность использования кристаллов  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> в оптической аппаратуре вместо кварца, ценимого именно за его полную прозрачность в УФ-области спектра вплоть до 0,1 мкм. Поэтому для получения кристаллов тригонального диоксида германия достаточных размеров и высокого оптического качества гидротермальным способом необходимо дальнейшее усовершенствование этого метода.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. М., 1976. [2] Колоднцев Б. Н., Махина И. Б. // Кристаллография. 1989. 34, № 3. С. 761. [3] Демьянец Л. Н., Ильяхин В. И., Кузьмина А. П. и др. // Рост кристаллов / Отв. ред. Н. Н. Шефтал, Е. И. Гиваргизов. М., 1972. Т. 9. С. 25. [4] Авакянц Л. П., Киселев Д. Ф., Махина И. Б., Фирсова М. М. // Опт. и спектр. 1989. 66. № 4. С. 924. [5] Chandrasekhar S. // Proc. Roy. Soc. 1961. 259. P. 531. [6] Вахидов Ш. А., Ибрагимов Ж. Д., Юлдашев А. Д. и др. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». М., 1990. С. 196. [7] Климова А. Ю., Штернберг А. А., Миронова Г. С. и др. // Кристаллография. 1987. 32, № 3. С. 786. [8] Марфуни А. С. Введение в физику минералов. М., 1974.

Поступила в редакцию  
22.03.91