

молекулы  $\text{XeSO}_4$  фрагменты  $\text{Xe}$  и  $\text{SO}_4$  могут быть ковалентно связанными, как это имеет место, например, у  $\text{XeF}$  [11], т.е. величина  $U_0(r_c)_{\text{XeSO}_4}$  может быть отрицательной, предпочтительнее выглядит оценка  $E_{A_{\text{SO}_4}} \approx 4,5$  эВ.

Авторы признательны И.Ю. Мартынову (химический факультет МГУ) за любезно предоставленный олеум и за консультацию по вопросам технологии получения этого реактива.

#### Литература

1. Лакоба И.С., Яковленко С.И. // Квант. электроника. 1980. 7, №4. С.677.
2. Hutchinson M.H.R. // Chem. Phys. Lett. 1978. 54, N2. P.359.
3. Henessy R.J., Ono Y., Simons J.P. // Chem. Phys. Lett. 1980. 75, N1. P.47.

4. Лакоба И.С., Лозовский П.М., Чернов С.П., Эссельбах П.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1985. №1. С.16 (Moscow University Phys. Bull. 1985. N1. P.16).
5. Bowen K.H., Leopold K.R., Chance K.V., Klemperer W. // J. Chem. Phys. 1980. 73, N1. P.137.
6. Leopold K.R., Bowen K.H., Klemperer W. // J. Chem. Phys. 1981. 74, N7. P.4211.
7. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М., 1980. С. 218.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1977. С.19.
9. Лозовский П.М., Чернов С.П., Эссельбах П.Б. // Квант. электроника. 1977. 4, №7. С.1606.
10. Энциклопедия полимеров. М., 1977. Т.3. С.644.
11. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М., 1984. Ч.2. С.250, 254.

Поступила в редакцию  
09.10.96

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537. 634. 2.

### ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ОБМЕННОЙ И ЗОННОЙ МАГНИТОСТРИКЦИИ В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$

С.А. Никитин, А.К. Куприянов, З.С. Умхаева

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Приведены результаты исследования магнитострикционных свойств интерметаллических соединений  $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$  в зависимости от концентрации циркония. Исследования проведены в магнитных полях до 13 кЭ и в области температур 77-360 К. Показано, что объемная магнитострикция состоит из двух вкладов: обменного и зонного. Установлены температурная и концентрационная зависимости указанных вкладов. Показано, что полученные нами зависимости магнитострикции можно объяснить существенным изменением структуры  $d$ -зоны

#### Введение

Интерметаллические соединения  $\text{R} - \text{Co}$  ( $\text{R}$  – редкоземельный (РЗМ) элемент) являются предметом пристального внимания в связи с поиском нового типа магнитных материалов. Значительную группу соединений этого класса образуют соединения  $\text{RCO}_2$  со структурой фазы Лавеса  $\text{C15}$ . Указанные соединения представляют собой двухподрешеточные магнетики, в которых магнитное упорядочение в подрешетке  $\text{Co}$  возникает за счет обменного поля  $H_{f-d}$ , действующего со стороны РЗМ-подрешетки и приводящего к обменному расщеплению  $3d$ -зоны [1]. Обменное взаимодействие РЗМ-элемент-кобальт таково, что приводит к ферромагнитному и ферримангнитному упорядочению для соединений соответственно легких и тяжелых лантаноидов. Возникающий за счет обменного расщепления  $3d$ -зоны магнитный момент кобальта  $\mu_{\text{Co}}$  в соединениях с тяжелыми РЗМ-элементами почти постоянен и равен  $1+0,1\mu_B$  [2]. Соединения с немагнитными РЗМ-элементами, а также с иттрием и цирконием ( $\text{LuCo}_2$ ,  $\text{YCo}_2$  и  $\text{ZrCo}_2$ ) являются обмен-

но-усиленными парамагнетиками [3].

В силу того, что магнитный момент кобальта является индуцированным, все свойства магнетика, обусловленные поляризацией  $\text{Co}$ , очень чувствительны к изменению локального окружения. Согласно [4], в соединении  $\text{GdCo}_2$  молекулярное поле межподрешеточного обмена  $H_{f-d} = 2,5 \cdot 10^6$  кЭ обуславливает магнитное упорядочение подрешетки кобальта при сравнительно высоких температурах ( $T_c = 400$  К). При замещении атомов гадолиния немагнитными атомами циркония  $H_{f-d}$  должно уменьшаться, что должно приводить к ряду эффектов.

Обменные поля, приводящие к магнитному упорядочению, – одна из причин магнитострикционных деформаций. При охлаждении ниже точки Кюри вместе со спонтанной намагниченностью возникает спонтанная деформация решетки – спонтанная магнитострикция. Большее практическое значение имеет индуцированная полем магнитострикция. Поэтому представляло интерес исследовать магнитострикцию при замещении атомов  $\text{Gd}$  атомами немагнитного  $\text{Zr}$  в соединениях  $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$ .

Выбор системы сплавов обусловлен тем, что взаимодействие R – Co является косвенным и осуществляется через электроны проводимости. Увеличение содержания четырехвалентного Zr с внешней электронной конфигурацией  $4d^25s^2$  (у Gd электронная конфигурация  $5d6s^2$ ) в соединениях  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$  должно приводить к изменению концентрации d-электронов, что должно существенно влиять на обменные взаимодействия, величина которых зависит от поляризации зонных электронов. Проведенные нами ранее систематические исследования магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий в данных соединениях [5,6] обнаружили заметное изменение зонной структуры сплавов в области концентрации циркония  $0,2 < x < 0,5$ .

Цель данного исследования состояла в изучении влияния зонной структуры на объемную магнитострикцию соединений  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ .

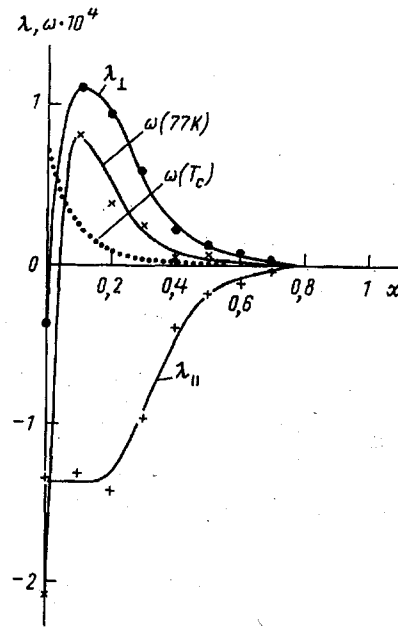
### Экспериментальные результаты и их обсуждение

В данной работе приводятся результаты исследования линейной и объемной магнитострикции в соединениях системы  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ . Сплавы были синтезированы для всех значений параметра замещения  $x$ : 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0.

Указанные соединения были получены методом дуговой плавки с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере очищенного аргона с последующим отжигом в течение 180 ч при 850 °С и давлении  $10^{-4}$  мм рт.ст. Рентгенографический анализ показал, что во всем интервале концентраций  $0 < x < 1$  сплавы однофазные и обладающие кубической структурой фазы Лавеса C15. Измерения магнитострикции и теплового расширения проводились с помощью метода проволочных тензометров. Используемые в данной работе тензодатчики были изготовлены из тензочувствительной проволоки диаметром 30 мкм, не обладавшей заметным гальваномагнитным эффектом. Тензодатчики с базой 3 мм и сопротивлением около 100 Ом имели хорошую стабильность при всех температурах измерения. Коэффициент тензочувствительности  $k = 2,15$ . Измерения проводились в полях до 13 кЭ и температурах 77–360 К.

Исходное соединение  $GdCo_2$  – ферримагнетик с  $T_c = 400$  К [4], что хорошо согласуется с литературными данными [1,2], а  $ZrCo_2$  – парамагнетик Паули [3]. В силу того, что магнитострикция зонных парамагнетиков мала по величине и для ее уверенного определения необходимы поля порядка 10 Тл, магнитострикцию соединения  $ZrCo_2$ , а также магнитоупорядоченных сплавов  $Gd_{0,2}Zr_{0,8}Co_2$  и  $Gd_{0,1}Zr_{0,9}Co_2$  измерить не удалось: в полях 13 кЭ она оказалась меньше предела чувствительности установки.

На рис. 1 показано поведение продольной и поперечной магнитострикции в поле 13 кЭ в зависимости от состава образцов. Если величина продоль-



ной магнитострикции  $\lambda_{\parallel}$  и остается отрицательной во всей области замещения гадолиния цирконием, то поперечная магнитострикция  $\lambda_{\perp}$  изменяет знак уже при малом содержании циркония. Одновременно на рисунке

Рис. 1. Концентрационная зависимость поперечной ( $\lambda_{\perp}$ ) и продольной ( $\lambda_{\parallel}$ ) магнитострикции насыщения при 77 К, объемной магнитострикции ( $\omega$ ) при 77 К и в области точек Кюри в поле 13 кЭ для соединений  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$

показано поведение объемной магнитострикции  $\omega$ , вычисленной из соотношения

$$\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}. \quad (1)$$

Изотермы магнитострикции оказываются подобными для всех образцов. В полях до 13 кЭ кривые  $\lambda_{\parallel}(H)$  и  $\lambda_{\perp}(H)$  не достигают насыщения. Для всех составов  $\lambda_{\perp}$  имеет положительный знак, а  $\lambda_{\parallel}$  – отрицательный при  $T < T_c$  ( $T_c$  – температура Кюри). Вблизи температуры Кюри величина  $\lambda_{\parallel}$  изменяет знак, становясь положительной. В самой точке Кюри  $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$  имеют максимум, который обусловлен магнитострикцией парапроцесса, носящей объемный характер ( $\lambda_{\parallel} > 0$ ,  $\lambda_{\perp} > 0$ ) и связанной с изменением истинной намагниченности. Согласно нашим измерениям, объемная магнитострикция  $GdCo_2$  при 77 К  $\omega = -2,1 \cdot 10^{-4}$ . По-видимому, большая вынужденная  $\omega$ , наблюдаемая в  $GdCo_2$ , обусловлена значительной спонтанной объемной магнитострикцией.

Вычисления магнитострикции на основе зонной модели [7–10] показывают, что существуют два вклада в объемную спонтанную магнитострикцию, один из которых обусловлен зависимостью ширины зоны от объема ячейки, а другой – зависимостью обменных интегралов от атомного объема [11]. До сих пор неизвестно, как разделить эти вклады в экспериментально измеренных значениях концентрационной и температурной объемной магнитострикции. Нами предпринята попытка такого разделения для соединений  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ . Известно [12], что в области температур, близких к  $T_c$ , при любом фиксированном значении  $T$  магнитострикция изменяется пропорционально квадрату намагниченности. На рис. 2 показана зависимость объемной магнитострикции, определенной по соотношению (1), вблизи температур Кюри сплавов  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ . Из рисунка видно, что величина  $\omega$  действительно изменяется пропорционально квадрату истинной

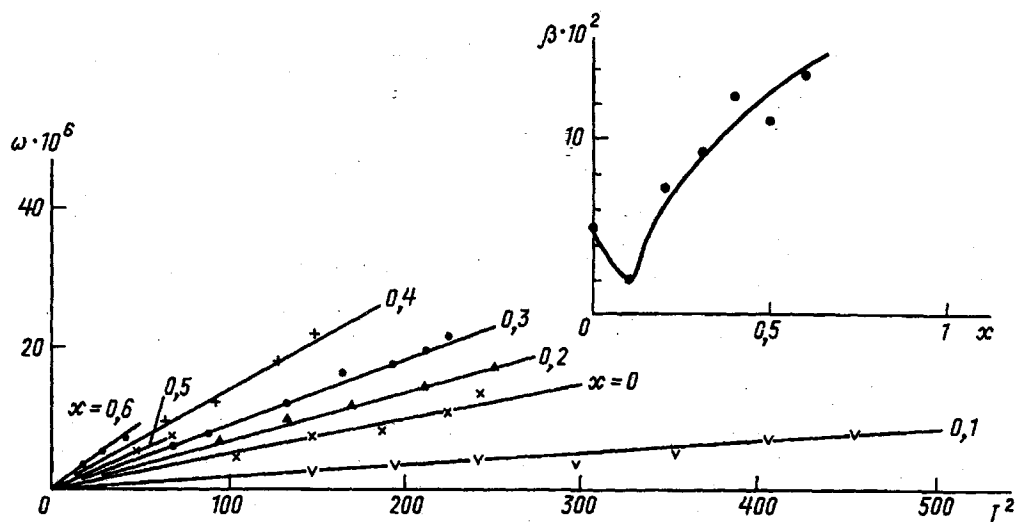


Рис. 2. Зависимость объемной магнитострикции соединений  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$  от квадрата намагниченности в области точек Кюри

намагниченности парапроцесса:

$$\omega = \beta I^2. \quad (2)$$

Концентрационная зависимость коэффициента  $\beta$  приводится на вставке к рис. 2. Видно, что с возрастанием концентрации  $Zr$  сначала происходит некоторое уменьшение, а затем резкое возрастание коэффициента  $\beta$ . Согласно теории [13], значение  $\beta$  пропорционально производной от обменного интеграла по атомному объему  $dA/d \ln V$ . Из рис. 2 можно сделать вывод о существенном изменении  $dA/d \ln V$  при увеличении концентрации  $Zr$ .

Объемная магнитострикция  $\omega$  при  $T_c$  в фиксированном поле 13 кЭ (кривая из точек на рис. 1) резко уменьшается с возрастанием концентрации  $Zr$ . Это объясняется сильным уменьшением намаг-

ниченности, которое своим действием перекрывает эффект увеличения  $\beta$ .

Объемная обменная магнитострикция насыщения  $\omega_0$ , обусловленная зависимостью обменных интегралов от объема, пропорциональна квадрату спонтанной намагниченности  $I_s^2$ :

$$\omega_0 = \beta I_s^2,$$

где  $\beta$  – тот же коэффициент, что и в (2). При строгом анализе этого соотношения, конечно, необходимо учитывать изменение упругих модулей, но в первом приближении для ограниченного температурного интервала их изменением можно пренебречь.

Из известных значений  $\beta$  и  $I_s^2$  легко найти температурную и концентрационную зависимости ве-

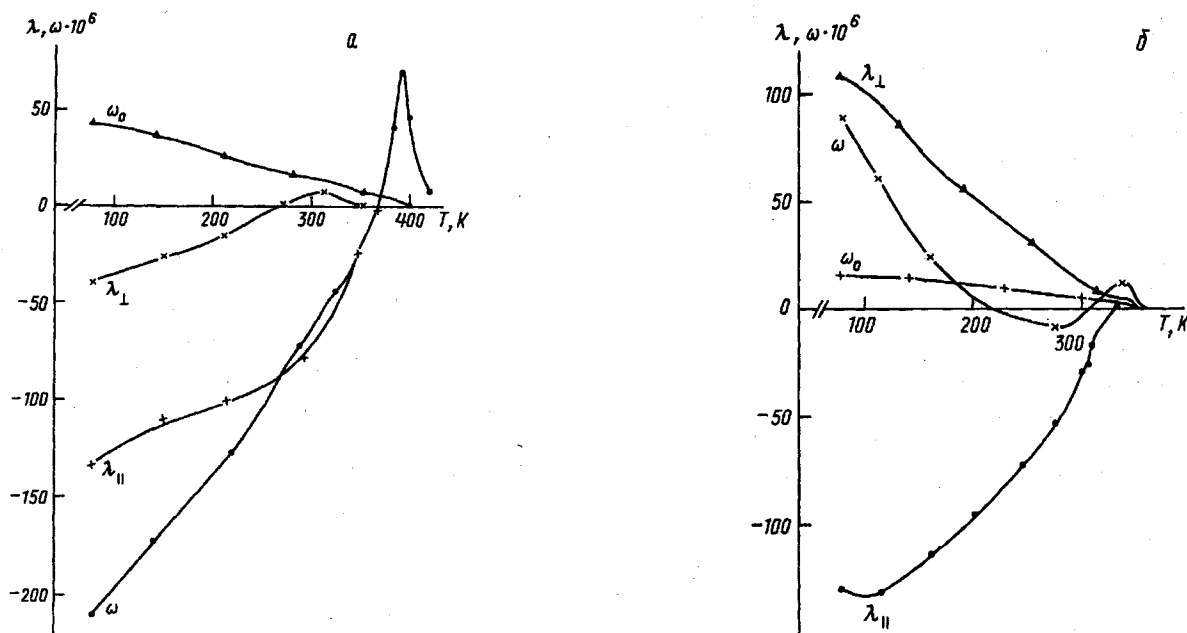


Рис. 3. Зависимость продольной ( $\lambda_{||}$ ), поперечной ( $\lambda_{\perp}$ ), индуцированной полем объемной ( $\omega$ ) и обменной ( $\omega_0$ ) магнитострикции от температуры в соединениях  $GdCo_2$  (а) и  $Gd_{0.9}Zr_{0.1}Co_2$  (б) в поле 13 кЭ

личины  $\omega_0$  для соединений  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ . Результаты расчета для  $GdCo_2$  и  $Gd_{0,9}Zr_{0,1}Co_2$  представлены на рис. 3. Видно, что как по знаку и величине, так и по характеру температурной зависимости вычисленная обменная магнитострикция резко отличается от экспериментальной объемной магнитострикции. Например, в соединении  $GdCo_2$   $\omega_0 > 0$  во всем исследованном температурном интервале, тогда как  $\omega < 0$  везде, кроме окрестности точки Кюри. В самой точке Кюри различие  $\omega$  и  $\omega_0$  можно объяснить тем, что первая величина пропорциональна квадрату спонтанной намагниченности, а вторая – квадрату истинной намагниченности, индуцированной полем. Однако при температурах, значительно меньших  $T_c$ , истинное намагничивание дает незначительный вклад в общую намагниченность. При этих температурах  $\omega$  и  $\omega_0$  должны быть пропорциональны друг другу, что должно в свою очередь приводить к подобной зависимости обеих величин от концентрации и температуры. В действительности этого не наблюдается (см. рис. 3), так что нетрудно прийти к выводу о наличии второго, большего по величине вклада  $\omega_z$ , обусловленного изменением зонной структуры. На рис. 4 приведены значения  $\omega_z$  для исследованных составов, определенные из соотношения

$$\omega_z = \omega_H - \beta I_s^2,$$

где  $\omega_H$  – объемная магнитострикция в поле 13 кЭ.

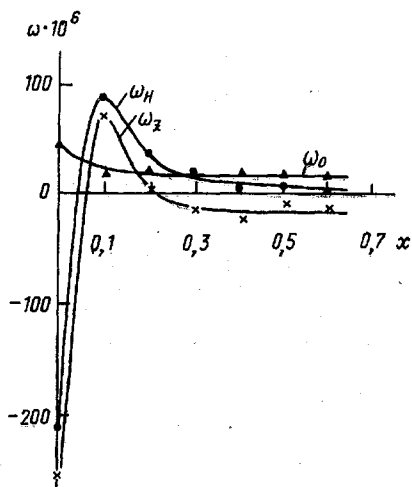


Рис. 4. Концентрационная зависимость объемной ( $\omega_H$ ), обменной ( $\omega_0$ ) и зонной ( $\omega_z$ ) магнитострикции в соединениях  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$  поле 13 кЭ при  $T=77$  К

В силу того, что  $\beta I_s^2$  везде положительно и сравнительно слабо зависит от концентрации  $x$  (см. рис. 4), легко видеть, что у  $GdCo_2$  значение  $\omega_z < 0$ , но при увеличении содержания циркония ( $0 < x < 0,2$ ) становится положительным, а при  $x > 0,2$  снова меняет знак. Следовательно,  $\omega_z$  имеет совершенно другую концентрационную зависимость, чем  $\omega_0$ . Сравнивая  $\omega_H$ ,  $\omega$ ,  $\omega_0$  и  $\omega_z$ , можно видеть (см. рис. 4), что, за исключением  $GdCo_2$ , у всех составов при  $x > 0$   $\omega_0 > 0$ , а  $\omega_z < 0$ . Магнитные свойства системы  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$  хорошо описываются в приближении

зонной модели [5], поэтому можно предположить, что этот второй вклад  $\omega_z$  имеет зонный характер. Следует иметь в виду, что  $\omega$  и  $\omega_z$  характеризуют магнитострикцию, индуцированную полем.

С целью определения спонтанной магнитострикции  $\omega_s$ , которая возникает в образце вследствие магнитного упорядочения ниже температуры Кюри в отсутствие магнитного поля, нами было измерено тепловое расширение сплавов с помощью тензодатчиков. Вычитанием из кривых теплового расширения для каждого соединения при  $x \neq 0$  кривой теплового расширения для  $ZrCo_2$  получены значения спонтанной объемной магнитострикции  $\omega_s$ . Для состава  $GdCo_2$   $\omega_s = 8 \cdot 10^{-4}$ . Используя ранее найденные значения константы магнитообъемной связи  $k = 7 \cdot 10^{-3} \mu_B^{-2}$  [13], можно определить значение магнитного момента кобальта:  $\mu_{Co} = 1,07 \mu_B$ , что близко к значению, полученному из измерений намагниченности:  $\mu_{Co} = 1,05 \mu_B$ . С увеличением содержания Zr значение  $\omega_s$  падает и при  $x > 0,6$  изменяет знак с положительного на отрицательный. Следует отметить, что при  $x = 0,6$  равны нулю  $\omega$  и  $\omega_s$ .

Зависимость обменной стрикции  $\omega_0$  при этой же температуре имеет совершенно другой характер. Она монотонно уменьшается с возрастанием концентрации немагнитного элемента, оставаясь все время положительной. Следовательно, изучение индуцированной полем  $\omega$  и спонтанной магнитострикции  $\omega_s$  указывает на наличие другого вклада  $\omega_z$  (кроме обменного), обусловленного изменением зонной структуры. Согласно зонной модели, спонтанная объемная магнитострикция зонных ферромагнетиков при условии постоянства обменных интегралов может быть представлена в виде [14]

$$\omega_s \cong \frac{k}{\Omega} (\Gamma_w \Delta U + \Gamma_{ex} \Delta E_{ex}),$$

где  $\Delta E_{ex}$  – обменная энергия,  $\Gamma_w = -\partial \ln W / \partial \ln \Omega$ ,  $\Omega$  – атомный объем,  $W$  – ширина зоны,  $\Gamma_{ex} = -\partial \ln E_{ex} / \partial \ln \Omega$ , а  $\Delta U$  – величина, связанная с обменным расщеплением зоны. Эта модель применима только для систем, где магнетизм обусловлен лишь электронами  $3d$ -зоны:  $Y(Fe_{1-x}Co_x)_2$ ,  $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$  и др. Наличие подрешетки гадолиния может существенно изменить результат. Однако и в этом случае можно выделить обменный вклад  $\omega_0 \sim \partial J_{ex} / \partial \ln \Omega$  и зонный вклад [15]

$$\omega_z \sim \frac{\partial}{\partial \Omega} \left[ \frac{N(E_f)}{1 - \Gamma N(E_f)} \right],$$

где  $J_{ex}$  – интеграл обменного взаимодействия между  $4f$ -моментами и  $d$ -зоной,  $N(E_f)$  – плотность состояний в  $d$ -зоне на уровне Ферми,  $\Gamma$  – величина обменного интеграла, описывающего взаимодействия внутри  $d$ -зоны.

Известно [16], что при образовании интерметаллических соединений возникает гибридная  $d$ -зона, образованная гибридизацией  $3d$ -зоны  $3d$ -металла и  $5d$ -зоны РЗМ-элементов, заполнение которой оказывает существенное влияние не только на устойчивость данной фазы, но и на распре-

ление электронной спиновой плотности. Как показали самосогласованные вычисления электронной структуры соединения  $ZrCo_2$  на основе метода присоединенных плоских волн и теории локальной плотности состояний при учете обменно-корреляционного потенциала, атомы циркония дают заметный вклад в суммарную плотность  $d$ -состояний вблизи уровня Ферми, хотя преобладающей частью остается вклад локальной плотности  $d$ -электронов кобальта [14]. Замещение трехвалентного гадолиния четырехвалентным цирконием приводит к смещению уровня Ферми в сторону более высоких значений энергии, соответствующих более низкой плотности состояний. Кроме того, с введением циркония уменьшается обменное поле, расщепляющее  $d$ -зону. Изменение зонной структуры в соединениях  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$  приводит к изменению знака зонной стрикции при увеличении концентрации циркония. Эти выводы согласуются с результатами магнитных исследований [5], где обнаружена существенная перестройка гибридной  $d$ -зоны в области концентраций  $0,2 \leq x \leq 0,5$ .

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что в обменной магнитострикции можно выделить вклад, обусловленный зонным магнетизмом подрешетки Co. Его зависимость от температуры и концентрации обусловлена определенной перестройкой гибридной  $d$ -зоны.

## Литература

1. Гиннаyder К., Айринг Л. Физика и химия редкоземельных элементов. М., 1982.
2. Hirokawa S., Tsuchida T., Nakamura Y. J. // J. Phys. Soc. Japan. 1978. 47, N3. P.804.
3. Lemaire R. // Cobalt. 1966. 33. P.201.
4. Умхаева З.С. Дис.... канд. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1990.
5. Куприянов А.К., Никитин С.А., Умхаева З.С., Чистяков О.Д. // ЖЭТФ. 1991. 99, №1. С.286.
6. Никитин С.А., Куприянов А.К., Умхаева З.С. // Материалы Всесоюз. совещ. по сверхтонким взаимодействиям. М., 1991.
7. Левитин Р.З., Маркосян А.С., Снегирев В.В. // Письма ЖЭТФ. 1982. 36, №10. С.367.
8. Minakata R., Shida M., Nakamura Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1976. 41. P.1435.
9. Маркосян А.С., Снегирев В.В. // ФММ. 1985. 59. С. 1151.
10. Маркосян А.С. // ФТТ. 1981. 23. С.1656.
11. Shimizu M. // J. Phys. Soc. Japan. 1978. 44. P.792.
12. Белов К.П. Фазовые превращения. М., 1959.
13. Muraoka Y., Okuda H., Shiga M., Nakamura Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1984. 53, N1. P.331.
14. Katsuki A., Terao K. // J. Phys. Soc. Japan. 1969. 26, N5. P.1109.
15. Terao K., Shimizu M. // Phys. Lett. 1985. 95A. P.111.
16. Yamada M., Inoue J., Terao K. et al. // J. of Phys. F: Metal Phys. 1984. 14, N5. P.1943.

Поступила в редакцию  
04.04.96

УДК 535.338.43; 539.293

## РОЛЬ ПРОТОНОВ В ЗАРЯЖЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

В.Б. Зайцев, В.Ф. Киселев, Д.И. Олышанский, Г.С. Плотников

(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

Исследовалась перезарядка поверхностных состояний в структурах Ge-GeO<sub>2</sub>-адсорбированные молекулы слабых органических фотокислот - нафтолов. Молекула нафтола в результате адсорбции или освещения способна отдавать протон и становится анион-радикалом. Обнаружено сильное влияние нафтола на параметры всех групп медленных поверхностных состояний.

В случае реальных гидратированных поверхностей кремния и германия, а также ряда других полупроводников интегральный заряд поверхности  $Q_s$ , поверхностный потенциал  $Y_s$  и поверхностная электропроводность  $\sigma_s$  в основном определяются зарядом медленных адсорбционных поверхностных электронных состояний (АПЭС)  $Q_{ss}$  на межфазной границе полупроводник - оксид. Обычно величина  $Q_{ss}$  и ее изменения при различных воздействиях существенно превосходят соответствующие величины  $Q_{fs}$  для быстрых ПЭС полупроводника. При освещении поверхности возникает дополнительный заряд электронных (ЛД<sup>-</sup>) и дырочных (ЛД<sup>+</sup>) ловушек диэлектрической пленки оксида  $Q_{di}^{\pm}$ , так что  $Q_s = Q_{di}^{\pm} + Q_{ss} + Q_i$ , где  $Q_i$  - ионный заряд, который для наших условий будем считать изменяющимся только за счет заряда протонов,  $Q_i = Q_p$ .

Ранее было показано [1,2], что при длительном выдерживании полупроводника в поперечном электрическом поле в присутствии адсорбированных молекул воды имеет место эффект накопления заряда протонов  $Q_p$ , который после выключения поля медленно (в течение десятков минут) релаксирует к нулю. Этот процесс является лимитирующей стадией релаксации полного заряда  $Q_s$ . Источники протонов - комплексы  $Ge^{Ge^{IV}}(H_2O)_k^{+6}$  (для Ge) - разрушаются при термовакуумных обработках ( $T_v > 500$  К) и могут рассматриваться как "собственные" протонодонорные центры поверхности; они же обычно составляют основу большинства АПЭС. Захват свободной дырки на них сопровождается дополнительной деформацией связей в комплексе, их колебательным возбуждением и при определенных условиях гетеролитической диссоциацией [2]. Оказалось,