

دراسة البنية الإلكترونية لبلورة $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ بواسطة الانعكاس الضوئي*

الدكتور برهان دالاتي**

الدكتور عمّار صارم**

(قبل للنشر في 2000/11/4)

□ الملخص □

تم قياس معامل طيف انعكاس البلورة الأحادية $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ في مجال الطاقة (1,5-12 eV) في درجة حرارة الغرفة لوحظ في طيف الانعكاس بنية غنية مطابقة للانتقالات الإلكترونية بين العصابات. تم تفسير البنية الضوئية الملاحظة في طيف الانعكاس بدلالة الانتقالات ما بين السويات $\text{O}^{2-}(2p)$ وعدد من عصابات الناقلية. حدد مخطط عصابات الطاقة بشكل رئيسي بواسطة بنية الشبكة بزموت-أكسجين. وقد تبين أن الانتقالات الضوئية تحدث عند النقاط السرجية (Saddle points) على المستقيم G-P(L). وإن احتمال الانتقالات الضوئية عند النقطتين P و H ضعيف بسبب انخفاض كثافة الاحتمالات المتوقع هناك.

* تم إجراء القياسات في معهد الفيزياء في أكاديمية العلوم البولونية في وارسو - بولونيا عام 1999

** قسم الفيزياء من كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

Electronic Structure Study of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ Single Crystal using Optical Reflectance*

Dr.Bourhan Dalati**

Dr.Ammar SAREM**

(Accepted 4/11/2000)

□ ABSTRACT □

The normal-incidence reflectance spectrum of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ single crystal in the energy range from 1.5 to 12 eV at room temperature has been measured. A rich structure corresponding to the optical interband transitions were observed in the reflectivity spectrum. The observed optical structures in the spectrum were interpreted in terms of transitions between $\text{O}^{2-}(2p)$ levels and the various conduction bands. The energy band scheme of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ is determined mainly by the bismuth and oxygen net structure. The optical transitions occur at the saddle points on the G-P(L) line. The probability of transitions at the P and H points is low, because of the density of states is expected to be low there.

* The measurements were carried out at the Institute of Physics, Polish Academy of Sciences –warso-poland 1999.

** Department of Physics- Faculty of Sciences –Tishreen University, Lattakia, Syria

مقدمة:

تتكون بلورات السيلينيت من مجموعة كبيرة من المركبات المشتقة بشكل رئيسي من المركب أكسيد البزموت (Bi_2O_3) وتتميز بأنها متعددة الأشكال البلورية (Polymorphism) [1]. فالمركب النقي (Bi_2O_3) يوجد على الأقل في أربعة أطوار: اثنان مستقران a و d واثنان شبه مستقرين b و g. ويبين الجدول (I) هذه الأطوار وبنيتها البلورية. وقد أظهرت الأطوار الناتجة عن إشابة البنية الداخلية للمركب النقي (Bi_2O_3) تشابهاً بلورياً (Isomorphism) مطابقاً لأطوار المركب الثنائي (Bi_2O_3) [2,3]. وقد اختبر سيلين (L.G.Sillen) هذه الأطوار لأول مرة في عام 1937 [4]، حيث أكد أن الطور التكميبي bcc يتشكل من انصهار المركب (Bi_2O_3) مع أكسيد السيليكون (SiO_2) أو مع أكسيد الحديد أو أكسيد الألمنيوم، ثم وضع صيغة عامة تبين ارتباط هذه الأكاسيد مع بعضها بالشكل التالي: $\text{Bi}_{24}\text{Me}_2\text{O}_{40}$ ، حيث Me هو عنصر معدني أو أيوني.

اكتشف فروندل (Frondel) [5] في عام 1943 في مناجم المكسيك، فلزاً يشابه تماماً في التركيب والبنية الذرية المركبات التي صنعها سيلين فأطلق عليه اسم فلز السيلينيت. ومن هنا أدخلت تسمية السيلينيت وأصبحت معروفة في الأوساط العلمية البحثية، بما يسمى ببنية السيلينيت (Sillenite structure) نسبة إلى مكتشفها سيلين (Sillen) واختصاراً يقال السيلينيت (Sillenite).

الجدول I. يبين المعطيات البلورية لأطوار المركب Bi_2O_3 [1]

متغيرات الشبكة البلورية			النظام البلوري	الطور
			SYSTEM	PHASE
c (Å)	b (Å)	a (Å)		
7.510	8.166	5.848	وحيدة الميل الرباعي المكعب (b.c.c) المكعب (f.c.c)	a
5.63	-	7.73		b
-	-	10.263		g
-	-	5.66		d

تم الحصول على بلورات السيلينيت الأحادية (Monocrystals) لأول مرة مخبرياً في عام 1967 من قبل Ballman [6]، وقد وجد أنها سهلة التتمية ومتجانسة وحجمها كبير - يصل قطرها أحياناً إلى 20 mm. تم الحصول أيضاً على أكاسيد البزموت - الجرمانيوم ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$) والبزموت - السيليكون ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) والبزموت - الغاليوم ($\text{Bi}_{40}\text{Ga}_2\text{O}_{63}$) والبزموت - التيتانيوم ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$). وجد Ballman أيضاً في دراسته لهذه البلورات أنها تملك خواص غير عادية ناتجة عن عدم وجود مركز تناظر ومثل هذه الخصائص: الكهربائية الانضغاطية، الانكسار المضاعف الدائري والخطي، المفعول الكهربائي-الضوئي (مفعول بوكلز) والناقلية الضوئية في المجال المرئي.

استقطبت بلورات أكسيد البزموت-السيليكون $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ في السنوات الأخيرة اهتمام المراكز البحثية العالمية نظراً لإمكانية استخدامها في صناعة الأجهزة الإلكترونية-الضوئية، مثل معدلة بوكلز للقراءة الضوئية (Pockels readout (PROM)) optical modulation وصناعة الذواكر الضوئية [7] وفي التصوير المجسم ثلاثي الأبعاد (Holography) [8]. تم أخيراً دراسة تجريبية لأثر التمحرق الذاتي في بعد واحد (One-dimensional self-focusing effect) للبلورة $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ الكاسرة للضوء (Photorefractive) خلال مرور حزمة ليزيرية طول موجتها

(632,8 nm) [9]. وقد بين الباحثون أن تغيراً في البعد المحرقى لهذه البلورة يحدث عندما يتغير الحقل الكهربائي الخارجي المطبق من 2kV/cm إلى 8 kV/cm.

إن البلورة $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ هي نصف ناقل شفاف لونها أصفر ذي عصابة محظورة $E_g=3,2$ eV وتملك مقاومة كهربائية نوعية $1 \times 10^{14} \Omega\text{cm}$ في درجة حرارة الغرفة [10]. بالإضافة إلى ذلك فقد تم اكتشاف ظاهرة التآلق الضوئي (Photoluminescence) [11] والدوران الضوئي (Optical rotation) [12] وتبين أنها حساسة ضوئياً. إلا أنه من الواضح أن الأبحاث العلمية التي كُرسَتْ لدراسة الخصائص الضوئية لبلورة $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ كانت غير كافية حتى الآن. فقد تم في الأبحاث [13 و14] دراسة حد الامتصاص الرئيسي في المجال (2,2-3,5 eV) ووجد عدد من الباحثين أن العصابة المحظورة تقع في مجال الطاقة (3,2-3,25eV). تم أيضاً دراسة طيف الانعكاس للبلورة $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ من قبل Efendiev ورفاقه [15] ولم يعطِ الباحثون أي تحليل لنتائج المعطيات الطيفية إنما تم عرضها فقط.

تعتبر طريقة الانعكاسية (Reflectivity method) طريقة تجريبية مباشرة لاختبار البنية الإلكترونية للمواد، أي سبر الانتقالات بين عصابة التكافؤ الممتلئة وعصابة الناقلية الفارغة. وبهذا الصدد تم في هذا البحث ولأول مرة عرض وتفسير نتائج دراسة طيف الانعكاس للبلورة $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ في مجال الأشعة تحت الحمراء والأشعة المرئية والأشعة فوق البنفسجية (1,6-12 eV) بهدف الحصول على بعض المعطيات حول البنية القطاعية (Band structure).

بنية البلورة $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (Crystal Structure of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$):

درست بنية بلورات السيلينيت بواسطة انعراج الأشعة السينية من قبل عدد من الباحثين [16-20]، وقد بينوا أن الكاتيون ($\text{Si, Ge, Ti, Ga, ...}$) Me محاط برباعي وجوه في زوايا ومركز المكعب. وقد وجد أن هناك عدة نماذج بنيوية لبلورات السيلينيت، أي لا يوجد نموذج موحد عام. لأن كل نموذج معرّف ومتعلق بنوع الكاتيون Me. وقد تم دراسة مواضع الأيونات في الخلية الأولية وحدد ثابت الشبكة البلورية من أجل عدة بلورات سيلينيت [16-20] منها: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ، $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ ، $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ، $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ، $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ ، $g\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

الجدول II. يبين ثابت الشبكة البلورية لبعض مركبات السيلينيت الموصوفة بالصيغة التالية: $\text{Bi}_{24}\text{Me}_2\text{O}_{40}$ ،

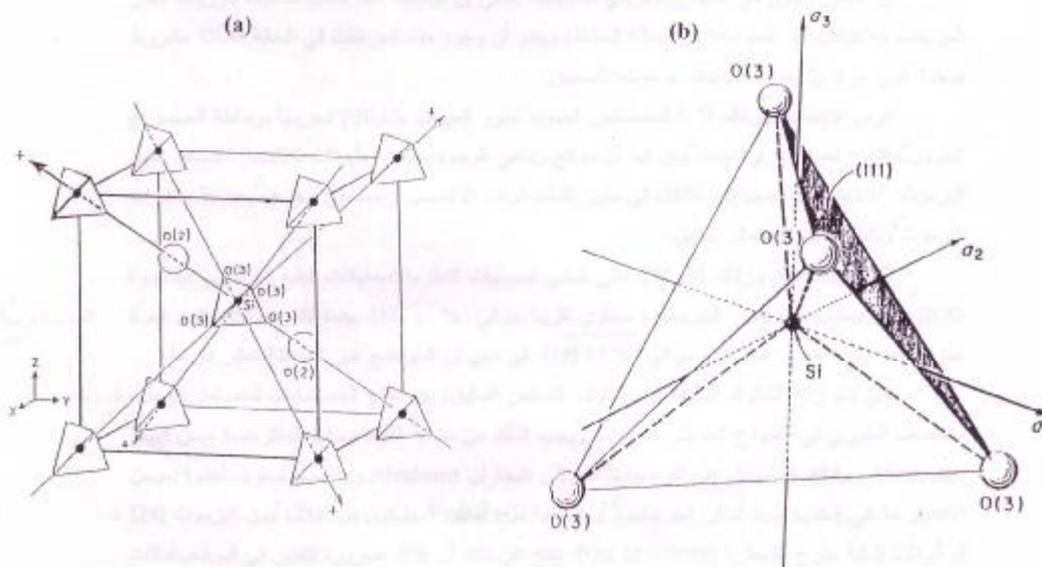
حيث Me: عنصر معدني أو أيوني.

درست البنية الذرية لبلورة السيلينيت $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ من قبل Abrahams ورفاقه [18]، بطريقة انعراج الأشعة السينية

ووجدوا أنها بلورة أحادية (Monocrystal) تتبلور في النظام التكعيبي وشبكتها البلورية bcc من المجموعة الفراغية (23 $T^3/$). وإن الخلية الأولية تتألف من وحدتين جزئيتين، وتبين أن جزيئات البلورة $Bi_{12}SiO_{20}$ تتألف من رباعي الوجوه $(SiO_4)^{4-}$ ومن أربع مجموعات $(Bi_3O_4)^+$ تلتصق إلى أوجه رباعي الوجوه SiO_4 . تشكل أيونات الأكسجين في المجموعة Bi_3O_4 مثلث متساوي الأضلاع مع أربع أيونات O^{2-} وترتبط ثلاث أيونات من Bi مع ثلاث أيونات O^{2-} وتتوضع تقريباً في نفس المستوي كتوضع أيونات O^{2-} ، أما الأيون الرابع فيوجد في مركز المثلث (الشكل 1) بينت الدراسة أنه توجد ثلاث مجموعات من الذرات المترابطة: Bi-O(1), Bi-O(2), Bi-O(3) (الجدول III). وتوجد في المجموعة Bi-O(1) ثلاث روابط كيميائية مختلفة في الأطوال، أما في المجموعتين Bi-O(2) و Bi-O(3) وجدت ثلاث روابط كيميائية متساوية في الأطوال في كل مجموعة. إن ذرات الأكسجين الأربع O(3) التي تحيط بالأيون Si تشكل رباعي وجوه منتظم هندسياً، وقد تم قياس المسافة Si-O ووجد أن قيمتها ثابتة وهي نفس المسافة بين Si و O(3). أما الأيونات الأربع للأكسجين O(2) فيتوضع بشكل قطري في الخلية الأولية.

الجدول III. يبين أطوال الروابط في الصيغة $Bi_{24}Me_2O_{40}$ ، حيث Me هو Ti, Ge, Si بوحدة الأنغستروم.

الرابطة	g-Bi ₂ O ₃	Bi ₁₂ SiO ₂₀	Bi ₁₂ GeO ₂₀	Bi ₁₂ TiO ₂₀
Bi - O(1)	2.045	2.063	2.072	2.073
Bi - O(1)	2.402	2.222	2.221	2.231
Bi - O(1)	2.456	2.622	2.622	2.611
Bi - O(2)	2.278	2.201	2.215	2.229
Bi - O(3)	2.561	2.647	2.624	2.624
Me - O(3)	-	1.647	1.759	1.848



الشكل 1. (a) يبين مخطط الخلية الأولية لبلورة سيلينيت أكسيد البزموت- السيليكون $Bi_{12}SiO_{20}$ (b) رباعي الوجوه SiO_4 المنتظم هندسياً،

حيث المسافة Si-O داخله تساوي إلى $1.647 \pm 0.005 \text{ \AA}$.

السؤال المطروح الآن هل توجد الجزيئات $Bi_{12}MeO_{20}$ فعلا في البلورة كوحدات مفردة، أم أن هذا الوصف هو وصف

مريح لتناظر البلورة فقط ؟ لكي نحلّ هذه المسألة يجب أن نعالج مسألة الارتباطات الداخلية في البلورة $\text{Bi}_{12}\text{MeO}_{20}$ هل هي شديدة أم ضعيفة بين هذه الوحدات.

إن بعض المعلومات المتوفرة حول هذا الموضوع، تزودنا بها اختبارات بلورات السيلينيت السائلة. تُعرف حتى الآن ثلاثة أعمال في هذا المجال: أولاً بحث Bruton في عام 1975 [21] حيث يصف الباحث اختبارات الجملة TiO_2 : Bi_2O_3 في الحالة السائلة من أجل مقدار تناسب $6\text{Bi}_2\text{O}_3 : 1\text{TiO}_2$. وقد أوحى النتائج، وفقاً لـ Bruton، أنه في المحلول توجد جزيئات كبيرة وإن هذه الجزيئات هي معقدات (Complexes) مركبة من أيونات الأكسجين و البزموت و التيتانيوم تتبلور عند التبريد (Solidification). أما البحثان الآخران فهما بحثان روسيان أنجزا في عام 1977/1978 [22,23]، حيث تم وصف اختبارات بنية السوائل في الجمل $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2$ و $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$. وقد بينت دراسة هذه السوائل في كلتا الحالتين خواص تشير إلى سلوك الترتيب القريب (Short-range order) أثناء الانصهار. كما أكد الباحثون أنه في مجال محدد من الحرارة تظهر عناقيد (Clusters) مركبة من MeO_4 محاطة بمثمّنات أسطح (Octahedrons) تتبلور في بنية السيلينيت. وهذا يدل على أن الارتباطات الداخلية في الجزيئات الافتراضية في البلورة $\text{Bi}_{12}\text{MeO}_{20}$ هي أشد وأقوى من الارتباطات ما بين الجزيئات، لأن هذه الأخيرة تخضع للانخلاع أثناء عملية الانصهار. إن عملية التبلور في النموذج الجزيئي للسيلينيت ينبغي أن توصف مثل تشكل شبكة بلورية من الجزيئات $\text{Bi}_{12}\text{MeO}_{20}$ المتواجدة في الحالة السائلة. ويبدو أن وجود هذه الجزيئات في الحالة السائلة مشروط بوجود أيون مركزي يجذب المعقدات بزموت-أكسجين.

درس Radaev ورفاقه [17] الخصائص البنوية لطور المركب $\text{g-Bi}_2\text{O}_3$ تجريبياً بواسطة انعراج النترون واقترح نموذج ذري حديث يبين فيه أن مواقع رباعي الوجوه مشغولة بأيونات ثلاثية التكافؤ من البزموت Bi^{3+} باحتمال يصل إلى 80%، في حين تشكل ذرات الأكسجين رباعي وجوه يحيط بذرات البزموت وتشغل نفس الاحتمال السابق.

أكد Abrahams ورفاقه [18,19]، على أساس الحسابات النظرية لمعاملات البنية أنه في البلورة BGO يكون معامل ملء أماكن الجرمانيوم مساوياً تقريباً حوالي 91% [18]، بينما لبلورة BSO تكون قيمة هذا المعامل لملء أماكن السيليكون حوالي 87% [19]، في حين أن المواضع غير الممتلئة تعتبر فارغة.

لكي يتم إزالة الشكوك الناتجة بعد اكتشاف التناقض السابق/ بين نتائج الحسابات لمعامل الملء والوصف البلوري في النموذج الجزيئي للسيلينيت/ يجب التأكد من صحة الفرضيات المقترحة من قبل Abrahams ورفاقه. إن تحليل هذه الفرضيات أدى إلى نتيجة أن Abrahams ورفاقه لم يأخذوا بعين الاعتبار ما هي إمكانية ملء أماكن الجرمانيوم أو إمكانية ملء أماكن السيليكون من خلال أيون البزموت [24] أو أيونات إشابة خارج السيطرة (Out of control). ينتج عن ذلك أن هناك ضرورة لتغيير في قيم معاملات البنية المفروضة في حسابات Abrahams ورفاقه. لأن ذلك سوف يُكبر معامل ملء الأيونات Me، مما يؤدي إلى إزاحة التناقض الموصوف سابقاً. وهذا ما وضحه البحث المنشور المقدم من قبل Hill and Brice [25]. فقد اختبرا السوائل: $1/2x.\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ من أجل x من 10 إلى 15 وأكدوا أن قيمة معامل ملء أماكن السيليكون في البلورة BSO يساوي إلى (8,996)؛ لنتذكر أن هذه القيمة استناداً إلى Abrahams ورفاقه هي (8,87). إن وجهات النظر حول مصداقية الحسابات لمعامل الملء المبينة في الأبحاث [18,19] بينها أيضاً البحث المقدم من قبل Grewal and Lea [26]. ومع ذلك فإن هذه المسألة ما زالت موضوع دراسة من قبل الكثير من المراكز البحثية بهدف توضيح دقيق لبنية بلورات السيلينيت.

طريقة القياس المستخدمة (Experimental Method):

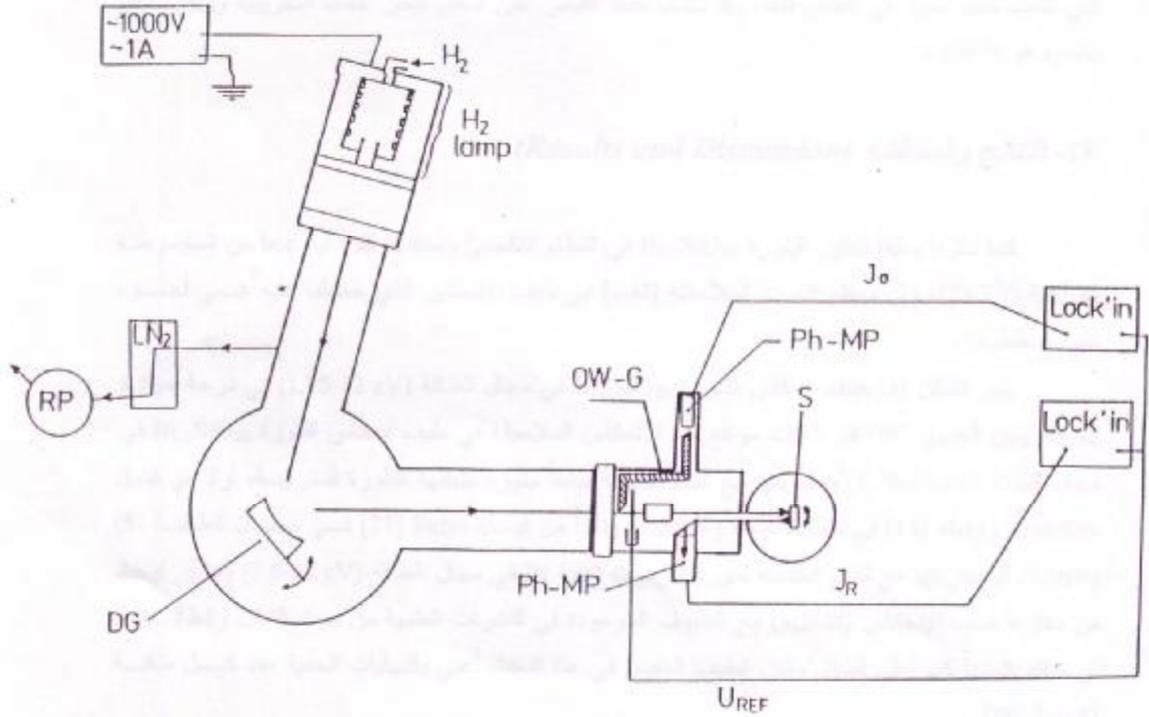
أنجز قياس عامل الانعكاس على بلورات تمت تلميتها بطريقة (Czocharlski). وقد تم تحضير العينة على شكل صفائح رقيقة سماكتها 2,5 mm ونظف سطحها ميكانيكياً، واستخدم بعد ذلك مسحوق أكسيد الألمنيوم لتلميع سطح العينة حتى أصبحت في مستوٍ واحد بحيث أن انعكاس الضوء عن هذا السطح سيكون بالشدة نفسها التي ورد بها. وقد استبعدت عملية التخريش أو التتميش (Etching) التي تعقب عملية التلميع بسبب عدم وجود محلول كيميائي يعطي سطح البلورة فعالية ضوئية فائقة. يعتبر قياس عامل الانعكاس في البلورات، أحد أهم الطرق المستخدمة في اختبار البنية الإلكترونية للأجسام الصلبة وتحديد الثوابت الضوئية، فهي تشكل منبعاً غنياً بالمعلومات حول بنية البلورات. تم في هذا البحث اختبار الانتقالات الضوئية باستخدام طريقة عامل الانعكاس، حيث يسمح منبع الإشعاع بالحصول على مجال طاقة يصل إلى 12 eV. وإن العرض الكبير للعصابة المحظورة يدل على أن قياس عامل الانعكاس في مجال الطاقة حتى 12 eV يزودنا بمعطيات هامة عن بلورة السيلينيت $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

تقسم قياسات عامل الانعكاس في مجال الطاقة (1,5-12eV)، إلى قسمين: قياس في مجال الأشعة المرئية (3 - 1,75 eV) وقياس في مجال الأشعة فوق البنفسجية (12-3 eV) [27].

أجريت القياسات في مجال الأشعة المرئية (1,75-3eV) بواسطة جملة ضوئية مؤلفة من مرآيا ومحلل لوني كوارتزي (Monochromator) من النوع SPM-2، واستخدم مصباح من الهالوجين كمنبع للإشعاع. وجه الضوء الوحيد اللون على العينة بمساعدة مرآة مهيأة لحساسية الإشعاع الكهروضوئي، وكانت زاوية ورود الإشعاع على العينة أقل من 6 درجات. استخدم مضاعف ضوئي (Photomultiplier) ككاشف في مجال الأطوال الموجية المرئية. وقيست الإشارة الناتجة عن هذا المضاعف بواسطة مقياس نانو فولط إلكتروني (Lock-in nanovoltmeters)، ثم عين عامل الانعكاس بالقياس المطلق بدقة تصل إلى (DR = 0,15 %).

أما القياسات في مجال الأشعة التي تتجاوز 3 eV فقد أنجزت بواسطة الجملة الضوئية المبينة في الشكل (2). إن العنصر الأساسي في هذه الجملة المطياف الوحيد اللون المفرغ في مجال الأشعة فوق البنفسجية (Vacuum ultraviolet monochromator)، ويحتوي هذا المطياف على مصباح هيدروجيني هو منبع الإشعاع لطيف مستمر في مجال الطاقة حتى 7,5 eV، وطيف خطي في مجال الطاقة (7,5-12,5 eV). ويقع مجال عمل المحلل اللوني في مجال الطاقة (3-12,5 eV). إن عنصر التبريد هو شبكة انعراج كروية مقعرة نصف قطر انحنائها هو 0,5 m وكثافة الخطوط فيها تساوي 1200/mm.

صمم المطياف الوحيد اللون المفرغ في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفقاً لمخطط (Seya-Namioki). وهو يعمل من أجل مراتب طيفية من المرتبة الأولى وتبدده يساوي إلى 12Å/mm. إن الصفة الجيدة لهذه الجملة هي إن الإشعاع المنعرج يخرج من المطياف بنفس الزاوية من أجل جميع الأطوال الموجية. تسمح هذه الجملة بقياس شدة حزمة الأشعة الواردة والمنعكسة بطريقة الكشف الطوري (Phase detection). يقطع الإشعاع الضوئي الخارج من فتحة المحلل اللوني المتقطع بتردد قدره 200 Hz بواسطة قرص مزود بمحرك كهربائي صغير يعمل تحت ضغط منخفض (10⁻² hpa). وإن العصابات غير الشفافة التي تدور القرص مغطاة من جهة مخرج المحلل اللوني بمادة ساليسيلات الصوديوم ($\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$) المفسفرة، التي تصدر بعد الإثارة إشعاعاً فوق بنفسجي في مجال الأطوال الموجية (3500-5500Å). وتحت تأثير الإشعاع فوق البنفسجي الوارد تصدر المادة المفسفرة إشعاعاً يجمع من خلال نهاية الليف الضوئي الكوارتزي. في حين النهاية الثانية للليف الضوئي تتوضع مقابل نافذة المضاعف الإلكتروني الضوئي (Photomultiplier) الذي تقع حساسيته الطيفية في المجال (3000- 8200 Å).



الشكل (2). مخطط الجملة التجريبية لقياس عامل الانعكاس: -DG شبكة الانعراج، -RP مضخة دورانية، -Ph-MP مضاعف ضوئي، -OW-G ليف ضوئي، -S العينة، -I₀ مسار قياس شدة الحزمة الواردة، -I_R مسار قياس شدة الحزمة المنعكسة، -U_{REF} إشارة مرجعية.

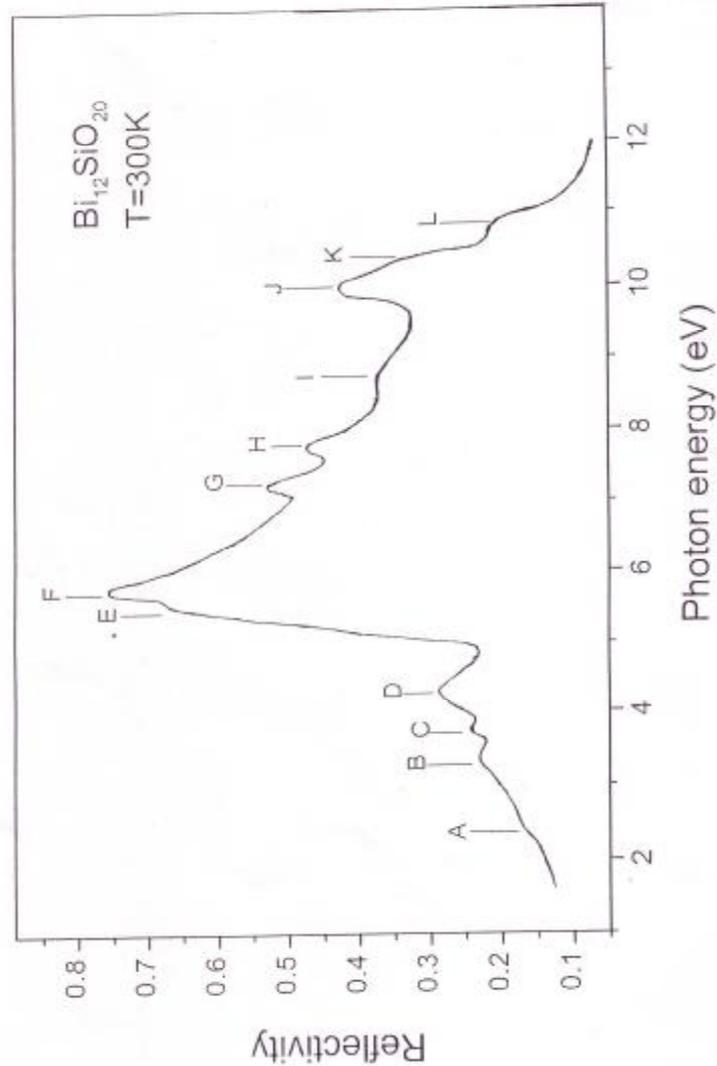
تقاس الإشارة من المضخم بوساطة مقياس نانو فولط (Lock-in nanovoltmeter)، متزامن مع الإشارة المرجعية المعدلة من خلال القرص الدوار. إن الإشعاع المار من خلال الشقوق في القرص الدوار يرد بشكل مباشر على العينة وإن موضع العينة يمكن أن يصحح من خلال إزاحتها وفق المحور العمودي وتدويرها حول محورها وتمييلها حول المحور الأفقي العمودي على المحور الضوئي للجملة. إن بناء الجملة الضوئية الموصوف سابقاً، منع إدخال عناصر متحركة ميكانيكية تساعد في تغيير مسار حزمة الإشعاع أو موضع العينة، وبالتالي مكنت بنفس الوقت من قياس شدة الحزمة الواردة والمنعكسة. وقد أدى هذا إلى إزالة الأخطاء القياسية المتشكلة عن تغيرات في شدة إشعاع المصباح لأن طيف المصباح المستخدم، في المجال الذي يهمننا، هو طيف مركب من خطوط ضيقة جداً، ويمكن أن يسبب هذا عند فتحات ذات عرض معين إلى تغير في توزيع شدة الإشعاع لمقطع الحزمة. ولذلك تم إدخال حواجز إلى الجملة الضوئية بحيث تحدد الأبعاد العظمى للبقعة الضوئية على العينة (3x3 mm). وبحيث لا يتجاوز عرض الفتحة على القرص الدوار للبقعة الضوئية 1 mm. إن الحزمة الواردة والمنعكسة على السطح المغطى بالمادة المفسفرة للموشور، الذي أبعاده (12x12mm²)، لها مقطع لا يتجاوز 5x5mm² ويمكن قياسها بشكل كامل. ويجب استخدام عينات قياس تكون أبعادها أقل من أبعاد البقعة الضوئية. ويبقى تأثير عدم تساوي طبقة ساليسيلات الصوديوم وأخطاء أخرى التي تسبب خطأ نسبياً في القياس فقط، وقد حُسب خطأ القياس على أساس تبعثر النقاط التجريبية ووجد أن مقداره هو 1-4 %.

النتائج والمناقشة :

كما ذكرنا سابقاً تتبلور البلورة Bi₁₂SiO₂₀ في النظام التكميبي وشبكتها الفراغية bcc من المجموعة الفراغية (23/T³). وإن معظم البنيات الملاحظة (القمم) في طيف الانعكاس الذي حصلنا عليه هي لضوء غير مستقطب.

يبين الشكل (3) طيف انعكاس البلورة $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ في مجال الطاقة (1,75-12 eV) في درجة حرارة الغرفة. يبين الجدول (IV) قيم طاقات قمم الانعكاس الملاحظة في طيف انعكاس البلورة $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ في مجال الطاقة (1,75-12 eV) ومقارنتها مع القمم المقيسة سابقاً لبلورة مشابهة للبلورة المدروسة، أولاً من قبل Efundiev ورفيقه [14] في مجال الطاقة (1-35eV) وثانياً من قبل Futro [33] في مجال الطاقة (5-8,5eV)، ثم مقارنتها مع القمم المقيسة لبلورة البزموت النقية Bi في مجال الطاقة (1,6-12 eV) [34]. لوحظ من مقارنة طيف الانعكاس (الشكل 3) مع الطيوف الموجودة في النشرات العلمية من حيث الشكل والطاقات، أن هناك تشابهاً كبيراً في الشكل ولكن الطيف المقيس في هذا البحث أغنى بالنهايات الحدية عند كل طاقة (الجدول IV).

يوجد عدة قمم انعكاس رئيسية في طيف البلورة $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (الشكل 3) وكل قمة لها بنية مضاعفة. وقد رمز لهذه القمم بالأحرف الكبيرة التالية: B و F و G و J. ويظهر بجانب كل قمة تضاعف مؤلف من كتف إضافي (Additional shoulder). وإن قيمة طاقات انقسام القمم الرئيسية هي على التوالي: $E-F=0,27 \text{ eV}$, $B-C=0,45 \text{ eV}$, $G-I=1,22 \text{ eV}$, $H=0,62 \text{ eV}$.



الشكل (3). يبين طيف الانعكاس للبلورة $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ من أجل ضوء غير مستقطب في درجة حرارة الغرفة

الجدول (IV). يبين قيم مواقع قمم الانعكاس الملاحظة في $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ومقارنتها مع القمم المقاسة سابقاً من قبل Efendiev ورفيقه [14] ومن قبل Futro [33] لنفس البلورة، ثم مقارنتها مع القمم المقاسة لبلورة البزموت Bi [34].

نتائج طيف Bi	نتائج Futro	نتائج Efendiev	نتائجنا	قمم الانعكاس في $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	
-	-	-	2,52		A
3,16	-	-	3,30		B
-	-	3,65	3,75		C
-	-	4,35	4,32		D
5,25	5,25	5,25	5,49		E
-	5,82	6,6	5,76		F
7,25	7,50	7,40	7,16		G
-	-	-	7,78		H
-	8,40	-	8,74		I
9,15	-	9,40	9,96		J
-	-	-	10,41		K
-	-	-	10,91		L

في البلورات الثلاثية يظهر اضطراب بلوري نتيجة البنية المحلية (Local structure) (لأن المسافة Bi-O / الجدول III / تختلف عن المسافة Si-O) كما يظهر اضطراب كيميائي بسبب التوزع العشوائي للأنيونات O^{2-} في الشبكة البلورية. هذا يعني أنه بسبب الطبيعة الكيميائية المختلفة لتوضع الذرات في عقد إحدى الشبكات البلورية الجزئية تتغير المسافة ما بين أقرب الذرات المتجاورة في البلورة ويمكن أن يؤدي هذا إلى تغير في طاقة ارتباط سويات نوى الأنيونات لأن الأيون Si يظهر بقرب الأنيون O أكثر من قربه للكاتيون Bi. إضافة إلى ذلك سوف يؤثر هذا الاضطراب على توزع كثافة الحالات في عصابة التكافؤ. إن إدخال أيون السيليكون Si مكان الكاتيون Bi يؤدي إلى انهيار محلي في الشبكة البلورية وهذا ما يفسر تغير ثابت الشبكة البلورية (الجدول II). حتى الآن لا توجد معطيات تجريبية دقيقة حول تغير المسافة بين الذرات المتجاورة القريبة في بلورات السيلينيت. يؤدي هذا إلى أن تفسير طيف الانعكاس للبلورة سيكون صعباً لأن الحسابات النظرية لهذه القمم يتطلب حسابات بنية عصابة الطاقة غير المعروفة حتى الآن.

لكي نفهم المعطيات التجريبية، ينبغي أن ننوه أنه في مركبات أنصاف النواقل الثنائية مثل البلورات $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (HgSe, CdTe,) تتشكل عصابة التكافؤ (حوالي 3 eV تحت حد عصابة التكافؤ) بشكل أساسي من الأنيونات نوع p لذرة المجموعة VI، في حين يظهر في القسم السفلي لعصابة التكافؤ مساهمة إلكترونات نوع s لذرة المجموعة II المهجنة مع سويات النوع p لذرة المجموعة VI. وإن بنية عصابة التكافؤ مؤلفة بشكل رئيسي من الأنيون p بقرب النقطة G. بينما يتشكل أدنى عصابة الناقلية بشكل أساسي من السويات s لذرة المجموعة II.

إن الأمر يختلف في حالة السيلينيت لأن البلورة $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ تتألف من مركبين $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$. وقد تمت حسابات بنية عصابة البلورة SiO_2 من قبل Nucho and Madhukar [28] وبيننا أن طاقتي السويتين الذريتين 3s و 3p للذرة Si تقعان عند القيمتين التاليتين 13,55 eV و 6,52 eV على التوالي، في حين أن طاقتي السويتين الذريتين 2s و 2p للذرة O تقعان عند القيمتين التاليتين 29,14 eV و 14,13eV على التوالي، وأن مساهمة السويات 3s لذرة Si في تشكيل عصابة التكافؤ ضعيفة جداً. وإن حد عصابة التكافؤ يتكون بشكل رئيسي من السويات 3p للذرة Si. أما البنية الإلكترونية للمركب d-Bi₂O₃ فقد تم حسابها من قبل Medvedeva ورفاقها [29] باستخدام LMTO method وجدوا أن عصابة التكافؤ بقرب النقطة G تنشأ بشكل رئيسي من السويات O2p وإن قيمة العصابة المحظورة $E_g=3,96$ eV. وإن كثافة الحالات في مجال الطاقة المحدد (1,366-4,098eV) ناتجة من السويات Bi6p والأكسجين O2p. في حين أن

Kalnkin ورفاقه [30] حسبوا البنية الإلكترونية وكثافة الحالات الإلكترونية لبلورة السيلينيت $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ باستخدام طريقة الحقل المتناسك ذاتياً النسبوي (X_a-Relativistic Self- Consistent Field Method). وبينوا أن قمة عصابة التكافؤ تتكون بشكل رئيسي من السويات O2p و Bi6p وإن القسم العلوي لعصابة التكافؤ بقرب النقطة G ينشأ بشكل أساسي من السويات O2p، فيما يوجد في الأقسام المتتالية لعصابة التكافؤ مساهمة بين السويات p لذرة Bi و السويات p لذرة O(1). بينوا أيضاً أن التهجين الشديد Bi6p-O(1)2p في الشبكة الجزئية (Sublattice) Bi-O(1) هو المسؤول عن الخصائص الضوئية في البلورة. وإن الإلكترونين 4s لذرة الجرمانيوم مع الإلكترونين 6s لذرة البزموت تشكل عصابة الناقلية.

إن التركيب الإلكتروني لامتلء المدارات الخارجية في ذرات البلورة $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ يأخذ الشكل التالي:

$$\text{O} \{8\} \dots\dots 2s^2 2p^4$$

$$\text{Si} \{14\} \dots 2p^6 3s^2 3p^2$$

$$\text{Bi} \{83\} \dots\dots 5d^{10} 6s^2 6p^3$$

ينتج عن التركيب الإلكتروني لامتلء المدارات الخارجية أن مدارات التكافؤ الخارجية s و p تشكل عصابات التكافؤ والناقلية، ويمكن أن نصف التركيب الإلكتروني للطبقات الأخيرة للكاتيونات:

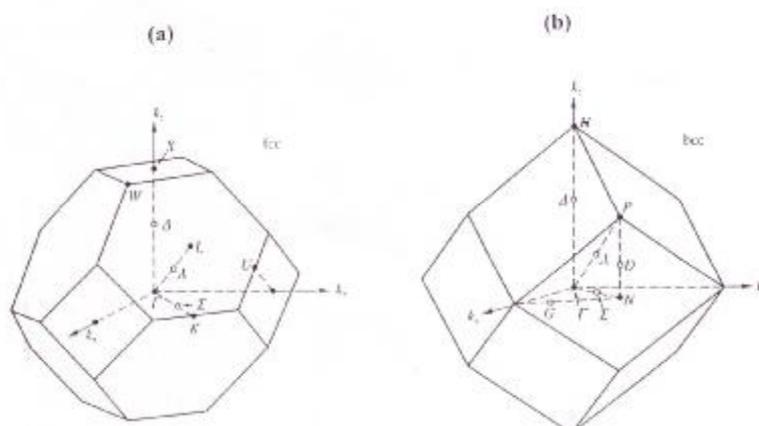
$$\text{Si}^{4+} : \dots 2p^6 3s^0 3p^0$$

$$\text{Bi}^{3+} : \dots 5d^{10} 6s^2 6p^0$$

والأنيونات:

$$\text{O}^{2-} \dots\dots 2s^2 2p^6$$

يبين الشكل (4) مناطق بريلون (Brillouin zones) من أجل البلورة d-Bi₂O₃ ومن أجل البلورة Bi₁₂SiO₂₀. إن النقطة G(0,0,0) توجد في مركز المنطقة. وتختلف مناطق بريلون عن بعضها البعض بسبب اختلاف التناظر البلوري فعلى الشكل (4a) تحمل النقطة الحدية التي أحداثياتها 2p/a (1,0,0) اسم النقطة X، في حين تحمل النقطة الحدية التي أحداثياتها 2p/a (1/2, 1/2, 1/2) اسم النقطة L بينما المستقيم D يسير من G إلى X [35]. بينت Medvedeva ورفاقها [29] عند حساب البنية الإلكترونية للمركب d-Bi₂O₃ أنه في الاتجاه G-X(D) توجد عصابات ناتجة من السويات Bi6p مما يعني وجود ناقلية إلكترونية من خلال السويات المشابهة، لذلك الاتجاهات G-L(L) و G-X(D) هي الأكثر أهمية. يطابق ذلك على الشكل (4b) الاتجاهات G-P(L) و G-H(D)، وإن المستقيم L يقع على طول المحور [111] بينما المستقيم D يقع على طول المحور [100].



الشكل (4). يبين مناطق بريلون من أجل البلورة d-Bi₂O₃ (a) و Bi₁₂SiO₂₀ (b).

بين Futro [33] أن مخطط عصابة الطاقة في البلورة Bi₁₂GeO₂₀ يتكون بشكل أساسي من بنية الشبكة Bi-O، لذلك

سيكون هذا المخطط قريباً جداً من نموذج عصابة الطاقة في البلورة Bi_2O_3 . كما بين أن الانتقالات الضوئية في مجال الطاقة (3 -6 eV) تحدث عند النقاط السرجية (Saddle points) على المستقيم G-P(L) وإن احتمال الانتقالات عند النقطتين P و H يجب أن تكون ضعيفة بسبب انخفاض كثافة الحالات المتوقع هناك.

إن وجود عدد كبير من الأنيونات O^{2-} في كل خلية أولية (لتذكر أنه يوجد عشرون ذرة أكسجين لكل جزيئة) يولد عدداً كبيراً من السويات المنطبقة (Degenerate levels) عند $k = 0$ مفصولة عن بعضها البعض بقيم طاقات صغيرة ناتجة عن الحقل البلوري والتفاعل الالكتروستاتيكي (Electrostatic interaction) بين المدارات الأيونية $\text{O}^{2-}(2p)$. لذلك يبدو من المعقول أن نحاول تفسير الانتقالات الضوئية الملاحظة في طيف الانعكاس بدلالة الانتقالات ما بين السويات $\text{O}^{2-}(2p)$ وعدد من عصابات الناقلية. وخاصة إذا تذكرنا أنه في مجال الطاقة المقيس (1,75-12 eV) يوجد فقط مشاركة من السويات Bi 6p-O 2p، لأنه في مجال الطاقة $h\nu > 12\text{eV}$ سيكون هناك مشاركات من سويات المدارات s و d للذرات Bi و O و Si وهذا خارج حدود مجال القياس في البحث الحالي.

بينت دراسات Oberschimid ورفيقه [14] أن حد الامتصاص الرئيسي (3,2 eV) ناتج عن الشبكة Bi-O المسؤولة عن العصابة المحظورة، وأن اللون الأصفر الذي تأخذه البلورة ناتج عن انتقال الإلكترونات من الكنف الامتصاصي العريض الذي يقع في مجال طاقة الفوتون (2,3-3,2eV) إلى عصابة الناقلية. بينت أيضاً دراسات الناقلية المحثوثة حرارياً TSC (Thermally stimulated conductivity) المنجزة من قبل Oberschimid ورفيقه [14] و Malinovskii ورفاقه [31] أنه يوجد مصائد (Traps) في العصابة المحظورة عند حوالي 0,6-0,7eV أدنى عصابة الناقلية بتركيز يصل إلى $10^{17}-10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

إن البنية الطيفية A عند الطاقة 2,52 eV تطابق في الحالة العامة انتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة الناقلية. ولكن قيمة هذه الطاقة أقل من قيمة العصابة المحظورة 3,2eV بالمقدار 0,68eV وهي قيمة توافق تماماً موضع المصائد في العصابة المحظورة. لذلك يمكننا أن نعتبر بكل تأكيد أن القمة A هي انتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ في النقطة G إلى المصائد الموجودة في العصابة المحظورة (G⊗ Traps).

إن القمة الطيفية B التي تحدث عند الطاقة 3,30eV يبدو من الشكل (3) أنها ترتبط مع قمة الانعكاس C الملاحظة عند الطاقة 3,75 eV. بين Efendiev ورفاقه [32] عند دراسة حد الامتصاص الرئيسي في البلورة $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ بوساطة الانعكاسية والنفوذية في مجال الطاقة (2,8-4,5eV) أنه يوجد انتقالات ضوئية مسموحة مباشرة (Direct) واخرغير مباشرة (Indirect). وإن الانتقالات الضوئية غير المباشرة قد لوحظت في مجال الطاقة (2,8-3,5eV) في حين الانتقالات الضوئية المباشرة لوحظت في مجال الطاقة (3,5-4,5eV). إن الانتقالين الضوئيين B و C يقعان في نفس مجال الطاقة الذي حدده Efendiev من أجل الانتقالات الضوئية غير المباشرة، لذلك يمكننا أن نعتبرهما انتقالين غير مباشرين وإن البنية C هي مركبة القمة B ومنشطرة في عصابة التكافؤ في النقطة G. ويمكن اعتبار البنيتين B و C انتقالين ضوئيين إلى عصابة الناقلية: الأول هو الانتقال B ويحدث من السوية التي تقع عند طاقة 0,1eV تحت قمة عصابة التكافؤ، أما الانتقال الثاني C ويحدث من السوية التي تقع عند طاقة 0,55eV تحت قمة عصابة التكافؤ. ويمكن استناداً إلى ذلك أن نعتبر أن قيمة الانشطار: B-C= 0,45 eV هي قيمة انشطار سبيني-مداري (D_{so} spin-orbit splitting) لعصابة التكافؤ في النقطة G وتحدث تماماً تحت قمة (Top) عصابة التكافؤ.

إن قمة الانعكاس D التي تحدث عند الطاقة 4,32eV تتوافق تماماً مع القيمة في طيف انعكاس البلورة $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ المقيس من قبل Efendiev [14]. وترتبط هذه القمة مع الانتقال الضوئي المباشر المسموح إلى عصابة الناقلية. إن قيمة فرق الطاقة بين العصابة المحظورة والقمة D ($DE=1,12\text{eV}$) يؤكد أن انتقال الإلكترونات يكون من عصابة التكافؤ إلى عصابة الناقلية. وإن هذا الانتقال الضوئي يحدث من السويات $\text{O}^{2-}(2p)$ إلى أدنى عصابة ناقلية. على الأغلب هو

الانتقال $G \rightarrow P$ أي في الاتجاه L.

إن قيم طاقات قمم الانعكاس E و G و J في طيف انعكاس البلورة $Bi_{12}SiO_{20}$ تتوافق بشكل جيد مع قيم الطاقات لنفس القمم في طيف اليزموث Bi النقي (الجدول IV). [34] Cardona and Greenaway فسرا هذه القمم على أنها الانتقالات الضوئية في النقاط G و X. نلاحظ أن لهذه الانتقالات بنية مضاعفة وإن المسافة $E-F=0,27$ eV، $G-H=0,62$ eV، $I-J=1,22$ eV. إن المسافة $0,27$ eV صغيرة جداً بالمقارنة مع الانشطار السبيني-المداري D_{so} من أجل Bi أو Si، لذلك لا يمكن اعتبارها انشطاراً سبينيّاً-مداريّاً لعصابة التكافؤ. تطابق البنيات E و F على الأغلب الانتقالات من عصابة التكافؤ من السويات الهجينة $Bi6p-O2p$ إلى عصابة الناقلية في المسار $D [100]$. إن البنيتين $G-H=0,62$ eV، $I-J=1,22$ eV تطابقان الانتقالات الضوئية من عصابة التكافؤ المنشطرة بنتيجة التفاعل سبين-مدار في النقطة P في المسار $L [111]$ إلى أدنى عصابة الناقلية الأولى والثانية على التوالي. وإن هذه الانتقالات تحصل من نفس السويات البدائية، أي تحصل من السويات الهجينة $Bi 6p-O 2p$. إن القيم $0,62$ eV و $1,22$ eV توافق قيم الانشطار السبيني-المداري للسويات النهائية في عصابة الناقلية.

إن البنيتين K و L ترتبطان إلى حد كبير مع الانتقالات الضعيفة في فراغ الشعاع k من عصابة التكافؤ إلى عصابة الناقلية وليس مع الانتقالات من السويات السفلية لعصابة التكافؤ. ويمكن أن تكون في النقطة P أو H من منطقة بريلون. إن معظم البنيات الملاحظة في طيف انعكاس البلورة $Bi_{12}SiO_{20}$ تطابق الانتقالات الضوئية في النقطة G من منطقة بريلون. وبما أن السويات البدائية لهذه الانتقالات متمركزة بشكل واضح في فراغ الشعاع الموجي k والطاقة E، لذلك يمكننا أن ننسب جميع هذه الانتقالات إلى التأثيرات المختلفة للسويات $O^{2-}(2p)$ أو للسويات $Bi 6p-O 2p$ على السويات النهائية في عصابة الناقلية. يمكن أيضاً أن نلاحظ أن تأثير السويات Si ضعيف جداً على الخصائص الضوئية للبلورة في مجال الطاقة (1,5-12 eV) بسبب وجود ذرة واحدة Si لكل جزيئة (32 ذرة).

مما يجعلنا حذرين في اقتراح أي نموذج ذري خاص بهذا النوع من البلورات هو أنه لا توجد معطيات حتى تاريخه حول اختبارات الإصدار الكهروضوئي (Photoemission) لبنية عصابتي التكافؤ والناقلية وتركيبهما الداخلي وتقوم حالياً مجموعة البحث المشتركة بين سورية (جامعة تشرين) و بولونيا (معهد الفيزياء في أكاديمية العلوم البولونية) وألمانيا (جامعة هامبورغ) بإجراء اختبارات الإصدار الكهروضوئي XPS و ESCA حول هذا الموضوع.

إن سلوك الطيف يمكن أن يكون مرتبطاً مع صفات تناظر بنية العصابة. وتكون فردية فان هوف (Van Hove singularities) عند نقاط التناظر المنخفض مرتبطة مع شكل الكمون البلوري الناتج عن غياب الترتيب الطويل المدى في البلورة. من جهة ثانية يمكن أن تكون العصابات متوسعة نتيجة اضطراب الشبكة البلورية ولكن ما زال يظهر التأثير المرتفع لكثافة الحالات نتيجة وجود الشرط: $\tilde{N}_k(E_c - E_v) = 0$ حيث E_c و E_v طاقتي عصابتي الناقلية والتكافؤ المشاركتين في الانتقالات.

الخلاصة :

تم قياس طيف انعكاس البلورة الأحادية $Bi_{12}SiO_{20}$ في مجال الطاقة (1,5-12 eV) في درجة حرارة الغرفة. لوحظ في طيف الانعكاس بنية غنية مطابقة للانتقالات الضوئية بين العصابات. وقد تبين أن العامل الأساسي الذي يحدد البنية الإلكترونية لبلورة السيلينيت $Bi_{12}SiO_{20}$ هو التوضع المتبادل لسويات الأنيونات $O^{2-}(2p)$ والكاتيونات Bi^{3+} . لذلك فإن توزع الحالات الإلكترونية للتكافؤ يكون متوضعاً بقرب النوى الذرية للأكسجين. ويمكن أن نتوقع على أساس النموذج الإلكتروني (تأخذ البلورة بنية إلكترونية تتعلق بمحتويات الشبكة البلورية من الكاتيونات) الذي يأخذ التأثير الحجمي للبلورة وطاقة ارتباط الإلكترونات على شكل تأثير متبادل الكترولستاتيكي لتوزع الشحنات النقطية أن هناك تغيرات في البنية الإلكترونية.

إن التفسير الدقيق لطيف الانعكاس يتطلب تعيين القيم المطلقة لعامل الانعكاس في مجال الطاقة المحدد من 1,5eV حتى 12eV، أي يتطلب حساب وتحليل التغيرات الطيفية لعلاقة الثوابت الضوئية بمساعدة علاقات التشتت كرامز - كرونبيغ. وإن البنية الإلكترونية المفصلة وبشكل خاص العصابات المرتبطة والمتراكبة مع بعضها البعض يتطلب وصفاً دقيقاً باستخدام الطرق الكوانتية لحساب بنية عصابات البلورة.

- 1- H.A.Harwig, A.G.Gerards, **1979**, Thermochemica Acta **28**, 121.
- 2- E.M.Levin, R.S.Roth, **1969**, J.Res.NBS **A68**, 189 and 197.
- 3- J.W.Medernach, R.L.Snyder, **1978**, J.Am.Ceram.Soc. **61**, 494.
- 4- L G. Sille'n, **1937**, Ark. Kemi, Mineral. Geol. **12A**, 1.
- 5- C.Frondel, **1943**, Am. Mineral **28**, 525.
- 6- A. Ballman, **1967**, J. Cryst. Growth **1**, 37.
- 7- S.G.Lipson, P.Nisenson, **1974**, Appl. Opt. **13**, 2052.
- 8- J.R.Huignard, J.P.Herrian, **1977**, Appl. Opt. **16**, 1807
- 9- J.Tasi, A.Chiou, Tai-Ch. Hsieh, K.Hsu, **1999**, Optics Comm. **162**, 237.
- 10- R.E.Aldrich, S.L.Hou, M.L.Harvill, **1970**, J. Appl. Phys. **42**, 493.
- 11- S.L.Hou, R.B.Lauer, R.E.Aldrich, **1973**, J. Appl. Phys. **44**, 2652.
- 12- A.Feldman, W.S.Jr. Brown, B. Horowitz, **1970**, Appl. Phys.Lett.**16**, 201.
- 13- T.Toyoda, S.Maruyama, H. Nakanishi, S. Endol, T.Irie, **1986**, J.Phys.D Appl. Phys.**19**, 909.
- 14- R. Oberschmid, **1985**, Phys.Stat.Sol. **89 (a)**, 263 and B.C.Grabmaier, R. Oberschmid, **1986**, Phys.Stat.Sol. **96 (a)**, 199.
- 15- Sh. M. Efendiev, V.E Bagiev ,etal , **1980**, Sov. Solid. Stat. Phys. **22**, 3705.
- 16- J.A.Kilner, J.Drennan, P.Dennis, B.C.H.Steele, **1981**, Solid State Ionics **5**, 527.
- 17- S. F. Radaev, V. I. Simonov, YU. F. Kargin, **1992**, Acta Cryst. **B48**, 604.
- 18- S.C.Abrahams, J.L.Bernastien, C.Svensson, **1979**, J.Chem.Phys. **71**, 788.
- 19- S.C.Abrahams, P.B.Jamieson, J.L.Bernastien, **1967**, J.Chem.Phys. **47**, 4034.
- 20- L. Bernastien, **1967**, J. Cryst. Growth.**1**, 45.
- 21- T.M.Bruton, **1975**, J.Mat.Sci. **10**, 1798.
- 22- Y.F.Kargin, V.P.Zhereb, V.M.Skorikov, A.V.Kosov, V.A.Kutvitskii, E.I.Nuriev, **1977**, Inorg.Mat. **13**, 135.
- 23- V.P.Zhereb, Y.F.Kargin, V.M.Skorikov, **1978**, Inorg.Mat. **14**, 2029.
- 24- H.A.Harwig, J.W.Weenk, **1978**, Z.Allg.Anorg.Chem. **444**, 167.
- 25- O.F.Hill, J.C.Brice, **1974**, J.Mat.Sci. **9**, 1252.
- 26- P.k.Grewal, M.J.Lea, **1983**, J.Phys. **C16**, 276.
- 27- A. Sarem, B. J. Kowalski and B. A. Orlowski, **1990**, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 8173 and A. Sarem, **1990**, Ph.D thesis, Warsaw, Poland.
- 28- R.N.Nucho and A.Madhukar, **1979**, Phys.Rev.B **21**, 1576.
- 29- N. I. Medvedeva, V. P. Zhukov, V. A. Gubanov, **1990**, Sov. Solid state Physics **32**, 1865.
- 30- A. N. Kalnkin, V. N. Scorecov, A. A. Soldatov, **1992**, Inorg. Materials **28**, 558.

- 31-** V.K.Malinovskii, O.A.Gudaev, V.A.Gussev and S.I.Demenko, **1990**, Photoinduced Phenomena in Sillenites, Nauka, Novosibirsk.
- 32-** Sh. M. Efendiev, V.E. Bagiev, A.Ch.Zeinaliy, V.M.Skorikov, **1978**, Phys.Stat.Sol. **50(a)**, K141.
- 33-** A. T. Futro, **1979**, J. Phys. Chem. Solids **40**, 207.
- 34-** M. Cardona and D.L.Greenaway, **1964**, Phys.Rev. **133A**, 1685.
- 35-** Charles Kittel, **1996**, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons.