

УДК 535.3

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ОДНОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДАХ: CaF_2 И SrF_2 , АКТИВИРОВАННЫЕ Co^{2+} ИЛИ Ni^{2+}

© 2017 г. А. В. Егранов^{1,2*}, Т. Ю. Сизова¹, В. А. Козловский¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии имени А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Иркутский государственный университет"

*E-mail: alegra@igc.irk.ru

Основное состояние одновалентных ионов переходных металлов в щелочно-земельных фторидах локализовано в зоне проводимости. На примере одновалентных ионов кобальта и никеля в кристаллах фтористого кальция и стронция показано, что такая ситуация приводит к неустойчивому состоянию этих ионов в кубическом окружении. Устойчивое состояние достигается смещением этих одновалентных ионов во внецентровое положение.

DOI: 10.7868/S0367676517090058

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих работах [1–4] нами была рассмотрена неустойчивость некоторых двухвалентных редкоземельных ионов, имеющих небольшой третий потенциал ионизации. Для этих ионов было показано, что основное d^1 -состояние этих ионов локализовано в зоне проводимости, что предполагает неустойчивость этих ионов в щелочно-земельных фторидах. Было показано, что такая неустойчивость вследствие эффекта Яна-Теллера приводит к образованию около двухвалентного редко-земельного иона анионной вакансии, которая понижает основное состояние этого иона и делает его устойчивым в решетке щелочноземельных фторидов. При этом из-за локализации основного d^1 -состояния в зоне проводимости эффект Яна-Теллера приводит к большим искажениям решетки, чем обычно наблюдается при локализации вырожденных d -состояний в запрещенной зоне.

Сильное ян-теллеровское искажение, приводящее к значительному внецентровому смещению примесного иона, наблюдается в щелочно-земельных фторидах, активированных рядом ионов переходных металлов, имеющих также вырожденное d – основное состояние [5, 6].

В данной работе мы хотим показать, что подобная неустойчивость возникает и для одновалентных ионов переходных металлов, имеющих вырожденное основное d -состояние. Оценка положения основного состояния для всех одновалентных ионов переходных элементов от Ti до Cu

показывает, что все они локализованы в зоне проводимости, что делает их состояние неустойчивым. Значительное внецентровое ян-теллеровское смещение некоторых из этих ионов уменьшает энергию Маделунга, что приводит к понижению основного состояния этих ионов относительно зоны проводимости, вследствие чего состояние этих ионов стабилизируется.

В работе изучены спектры поглощения, свечения и возбуждения одновалентных ионов кобальта Co^+ и никеля Ni^+ в кристаллах CaF_2 и SrF_2 . Показано, что полосы поглощения этих ионов связаны с процессами переноса заряда из зоны проводимости на примесный ион, обусловленные разрешенными $p \rightarrow d$ -переходами, имеющие силу осциллятора, почти на два порядка превышающую силу осциллятора внутрицентровых $d \rightarrow d$ - и $d \rightarrow s$ - переходов этих ионов. Анализ спектров свечения Co^+ -ионов в кристаллах CaF_2 и SrF_2 показывает, что центры обладают симметрией отличной от кубической и, по-видимому, так же, как Ni^+ -ионы, занимают внецентровое положение в этих кристаллах.

В работе обсуждаются процессы усиления ян-теллеровского искажения, приводящего в одном случае к образованию анионной вакансии около редкоземельного двухвалентного иона или к сильному внецентровому смещению одновалентного иона переходного металла в другом случае при локализации их основного состояния в зоне проводимости.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы щелочно-земельных фторидов, активированных переходными металлами Co^{2+} и Ni^{2+} , выращивались методом Стокбаргера из расплава в инертной атмосфере. Соли переходных металлов CoF_2 и NiF_2 перед помещением в шихту предварительно проходило вакуумную сушку. Для предотвращения образования кислородных примесей в шихту добавляли фтористый кадмий. Радиационное окрашивание производилось с помощью рентгеновской трубки с Pd-анодом в режиме 20 мА, 40 кВ со временем облучения не превышающим 60 мин. Спектры свечения измерялись на люминесцентном спектрометре LS-55 производства компании PerkinElmer с ФЭУ R928. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Lambda 950 UV/VIS/NIR.

РЕЗУЛЬТАТЫ

*Локализация основного состояния
одновалентных ионов*

Большинство работ по локализации ионов переходных металлов различной валентности относительно зоны проводимости сделано для щелочно-галогидных кристаллов [7, 8]. Грубая оценка положения уровней одновалентных ионов переходных металлов от Ti^+ до Cu^+ в щелочно-земельных фторидах относительно зоны проводимости $E_{\text{DC}} = -I + E_m + \Delta E_m$ показывает, что уровни этих ионов локализованы в зоне проводимости. Это происходит, потому что потенциал ионизации одновалентных ионов I (который изменяется в пределах от 13.58 эВ для Ti^+ до 20.2924 эВ для Cu^+) имеет небольшую величину по сравнению с энергией Маделунга щелочно-земельных фторидов E_m (21.67, 20.79 и 19.61 эВ для CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 соответственно). Поправка ΔE_m к энергии Маделунга, связанная с ионными размерами примеси, также будет увеличивать энергию Маделунга, так как одновалентные переходные металлы имеют меньший ионный радиус по сравнению с ионными радиусами двухвалентных щелочно-земельных металлов. Следует отметить, что в щелочно-галогидных кристаллах энергия Маделунга почти в 2 раза меньше, чем в щелочно-земельных фторидах, что приводит к устойчивому состоянию одновалентных ионов переходных металлов в регулярных узлах решетки этих кристаллов [8].

Локализация основного состояния в зоне проводимости приводит к конфигурационной неустойчивости одновалентных ионов переходных металлов в кубической окружении. Для ионов Ni^+ [9–13] известно, что устойчивое состояние реализуется при внецентровом положении этого иона в решетке щелочно-земельных фторидов с симметрией C_{4v} . Оценка изменений энергии Маделунга

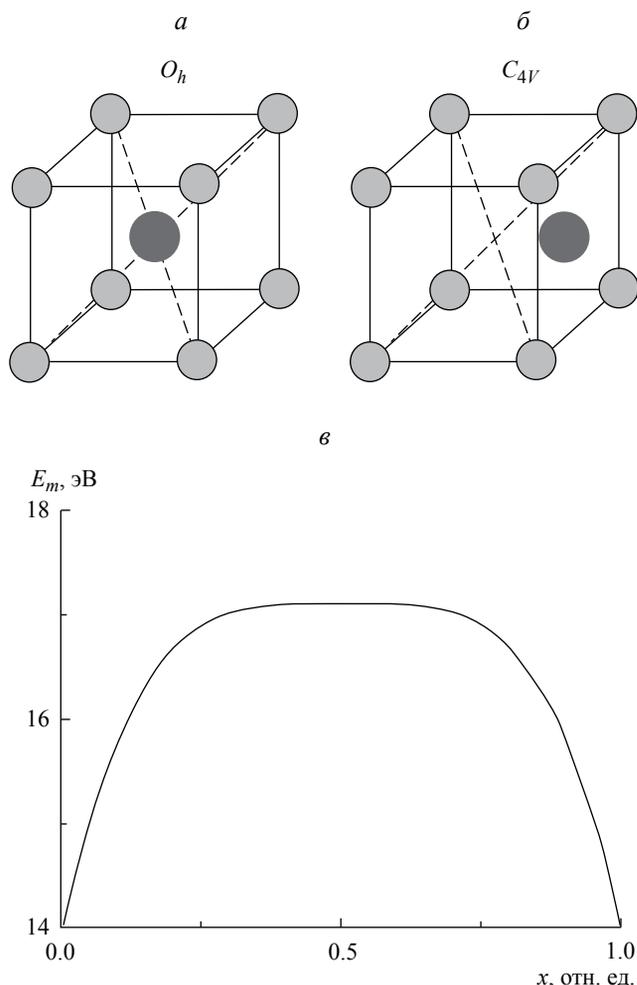


Рис. 1. Изменение энергии Маделунга E_m (ϵ) при смещении примесного катиона из (а) центрального положения ($x = 0.5$) в (б) внецентровое положение в направлении $\langle 100 \rangle$. $x = 1$ соответствует расстоянию между анионами.

при смещении примесного катиона в направлении $\langle 100 \rangle$ от центра показана на рис. 1. Из рисунка видно, что при значительном внецентровом смещении энергия Маделунга сильно уменьшается, что понижает основное состояние примесного катиона относительно зоны проводимости, что приводит к устойчивой конфигурации этого иона. В предыдущих работах [1–4] нами было показано, что к такому же понижению основного состояния относительно зоны проводимости приводит образование анионной вакансии около редкоземельного иона. Следует отметить, что внецентровое смещение иона переходного металла приводит к увеличению перекрытия орбиталей примесного катиона с орбиталями четырех ионов фтора и, следовательно, к увеличению ковалентности и уменьшению заряда на примеси и, следовательно, к уменьшению энергии Маделунга и дальнейшему

понижению основного состояния относительно зоны проводимости.

Ni⁺-центры

Примесь никеля встраивается в кристаллы щелочно-земельных фторидов в двухвалентном состоянии, изоморфно замещая ионы щелочно-земельного металла. В монокристаллах CdF₂, CaF₂ и BaF₂, активированных никелем, в спектрах поглощения Ni²⁺-ионов основная полоса видимого спектра в области 16000–20000 см⁻¹ состоит из трех (либо четырех) слабо разрешенных компонент, причем самой интенсивной является длинноволновая компонента, обязанная разрешенному по спину переходу (рис. 2).

Рентгеновское окрашивание кристаллов CaF₂-Ni²⁺ и SrF₂-Ni²⁺ приводит к образованию одновалентных ионов никеля Ni⁺, которые занимают внецентровую позицию, смещаясь в направлении <100> к одной из граней, на что однозначно указывают данные ЭПР. Симметрия центра понижается до тетрагональной C_{4v}. Имеются также центры со слегка возмущенной тетрагональной симметрией (ортогональное искажение) [9–13].

В спектрах поглощения в УФ-диапазоне 200–400 нм после рентгеновского окрашивания при комнатной температуре наблюдаются широкие интенсивные полосы поглощения, при этом изменений в поглощении Ni²⁺-центров практически не наблюдается или они незначительны, что указывает на значительное различие в силах осциллятора для переходов Ni²⁺- и Ni⁺-центров (рис. 2).

Следовательно, поглощение Ni⁺-центров связано с разрешенными дипольными переходами. Возможны два случая: 1) переходы с переносом заряда из валентной зоны – разрешенные *p*→3*d*-переходы и 2) внутрицентровые переходы 3*d*→4*p*. В работе [14] поглощение Ni⁺-центров связывали с внутрицентровыми 3*d*→4*p*-переходами, однако авторы не учитывали результаты исследования фотолюминесценции этих центров.

При возбуждении в полосах поглощения Ni⁺-центров наблюдается две группы полос свечения, которые, по-видимому, связаны с двумя типами Ni⁺-центров, – высокоэнергетическая, состоящая из двух полос 317 и 379 нм и низкоэнергетическая – в красной области спектра. Во многом спектры похожи на изученные ранее в работах [11, 15]. Наблюдаемые спектры свечения можно объяснить по схеме, изображенной на рис. 3. Поглощение связано с переходами с переносом заряда из валентной зоны на Ni⁺-ион с образованием комплекса Ni⁰+дырка и высокоэнергетические полосы свечения связаны с прямой рекомбинацией электрона и дырки, а низкоэнергетические полосы свечения связаны с такой рекомбинацией,

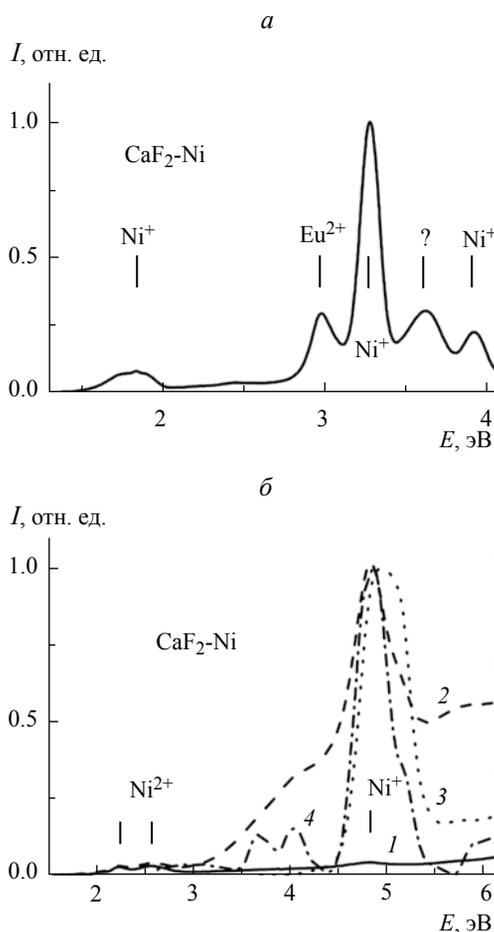


Рис. 2. Спектры поглощения при 300 К (б) до (1) и после (2) облучения рентгеновским излучением при 300 К, спектры возбуждения 3.91 и 3.27 эВ (б, кривая 3) и спектры возбуждения свечения 1.83 эВ (б, кривая 4) и свечения (а) при 77 К кристаллов CaF₂-Ni. D – оптическая плотность.

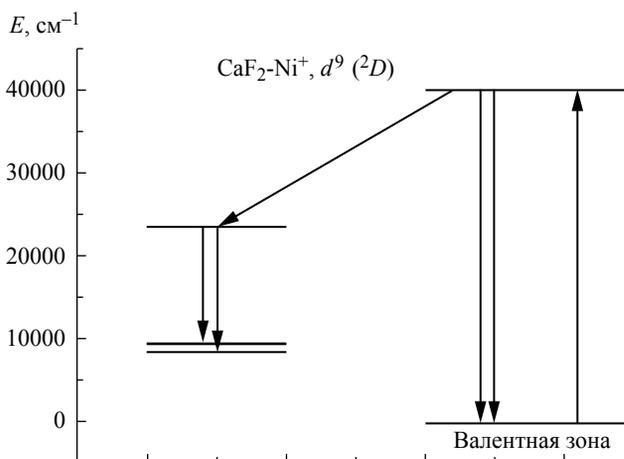


Рис. 3. Схематическое расположение уровней Ni⁺ в щелочно-земельных фторидах.

при которой образуются Ni^{+} -центры в возбужденном состоянии. И в этом случае наблюдается внутрицентровое свечение Ni^{+} -центров. Анализ возможных переходов в спектрах свечения и поглощения при переходах с переносом заряда сделан в работе [16].

Co⁺-центры

Примесь кобальта встраивается в кристаллы щелочно-земельных фторидов в двухвалентном состоянии, изоморфно замещая ионы щелочно-земельного металла. В монокристаллах CdF_2 , CaF_2 и BaF_2 , активированных кобальтом, основная полоса видимого спектра в области $16000-20000\text{ см}^{-1}$ состоит из трех (либо четырех) слабо разрешенных компонент, причем самой интенсивной является длинноволновая компонента, обязанная разрешенному по спину переходу $^4F \rightarrow ^4P$ [17].

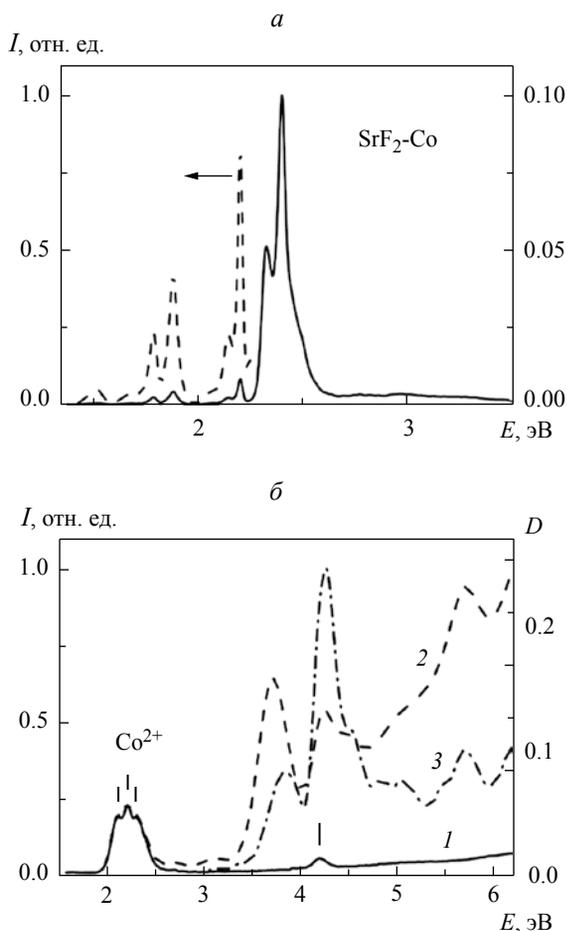


Рис. 4. Спектры свечения (а) при 77 К кристаллов SrF_2-Co и поглощения при 300 К (а) до (1) и после (2) облучения рентгеновским излучением при 300 К, спектры возбуждения (б, кривая 3). На рисунке (а) на второй кривой представлено низкоинтенсивное свечение, увеличенное в 10 раз. *D* – оптическая плотность.

Окрашивание щелочно-земельных фторидов (CaF_2 и SrF_2), активированных ионами кобальта приводит к образованию широких интенсивных полос поглощения в районе $200-300\text{ нм}$, связанных с образованием Co^{+} -центров [18]. В кристаллах CaF_2-Co^{2+} полосы поглощения, образующиеся при рентгеновском окрашивании, похожи на те, которые описаны в работе [19]. Следует отметить, что образование этих интенсивных полос поглощения сопровождается незначительным и во многих случаях нерегистрируемым уменьшением поглощения Co^{2+} -центров в области $16000-20000\text{ см}^{-1}$. Это указывает на то, что образованные центры имеют в поглощении большую силу осциллятора, чем следовало ожидать для переходов внутри *d*-оболочки, что указывает на возможную принадлежность этого поглощения к переходам с переносом заряда [16].

Фотовозбуждение в этих полосах поглощения приводит к свечению, спектры которых, вместе со спектрами возбуждения для кристаллов фтористого стронция, показаны на рис. 4. В кристаллах фтористого кальция наблюдаются похожие спектры, при этом все полосы в спектре свечения смещены незначительно в сторону высоких энергий. Во многих случаях свечение *d⁸*-ионов (Co^{+} , Ni^{2+}) происходит в октаэдрической позиции и не наблюдается в тетраэдрической позиции (хотя, по-видимому, возможны и исключения: есть сообщения,

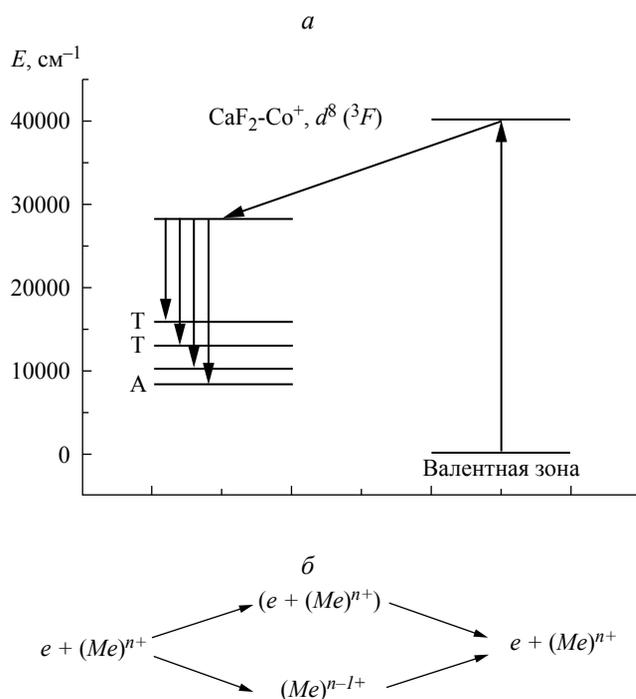


Рис. 5. Схематическое расположение уровней Co^{+} в щелочно-земельных фторидах (а) и подход электрона к примесному двухвалентному иону с образованием квазисвязанного состояния и без него (б).

что в кристаллах $ZnS - Ni^{2+}$ (сфалерита) свечение происходит в тетраэдрической позиции [20].

В основных чертах похожие спектры свечения, но с худшим разрешением и в более низком диапазоне энергий были получены ранее в кристаллах CaF_2 [21] и SrF_2 [18]. Следует отметить, что в кристаллах CaF_2 спектры поглощения похожи на те, что представлены в работе [19], однако повторить экспериментальные данные, представленные в этой работе по центрам $Co^{++}F$, не удалось: все полосы, по-видимому, связаны с поглощением только Co^+ -центров, которые, кроме того, регистрировались по спектрам возбуждения и свечения.

Спектры свечения в обоих кристаллах похожи на $d-d$ -переходы в Co^+ -центре имеющего конфигурацию $3d^8(3F_4)$. В октаэдрическом или кубическом кристаллическом поле $3F_4$ состояние d^8 -ионов расщепляется на три уровня: $3A_2$, $3T_1$ и $3T_2$, при этом в октаэдрическом окружении $3A_2$ состояние имеет наименьшую энергию, а в кубическом – наибольшую.

Предполагая, что наиболее интенсивное свечение происходит при переходе на $3A_2$ -уровень и, принимая во внимание тот факт, что эта люминесценция имеет наибольшую энергию свечения по сравнению с другими полосами свечения, можно полагать, что $3A_2$ -состояние имеет наименьшую энергию (рис. 5 а). Это указывает на то, что Co^+ занимает положение отличное от кубического. Принимая во внимание то, что, как показано выше, Co^+ в кубическом окружении неустойчив, так как его основное состояние находится в зоне проводимости и, по аналогии с Ni^+ -центрами, можно полагать, что Co^+ -центры занимают также внецентровую позицию с симметрией C_{4v} и в этом случае $3A_2$ -состояние имеет наименьшую энергию. Положение уровней представлено на рис. 5 а. Грубая оценка кристаллического расщепления дает величину $D_q = 410 \text{ см}^{-1}$ и $D_q = 390 \text{ см}^{-1}$ для CaF_2 и SrF_2 соответственно, что выглядит правдоподобно при сравнении с подобными величинами для Co^{2+} - и Ni^{2+} -центров в этих кристаллах [17].

Обсуждение

В этой части мы попытаемся рассмотреть те процессы, которые происходят при локализации основного вырожденного d -состояния в зоне проводимости (образование резонансных состояний) и которые в конечном итоге приводят вследствие усиления эффекта Яна-Теллера или к образованию анионной вакансии около примесного иона или к внецентровому смещению примесного катиона. Облучение кристаллов щелочно-земельных фторидов активированных двухвалентными ионами переходных металлов (Co^{2+} , Ni^{2+}) создает в зоне проводимости электроны, которые могут захватываться примесью,

образуя короткоживущие квазисвязанные состояния одновалентных ионов, основное состояние которых локализовано, как показывает грубая оценка в зоне проводимости. Их называют резонансными или автоионизационными состояниями, так как они могут самопроизвольно распасться на электрон и ион в основном либо в возбужденном состояниях. Возможен также подход электрона к примесному двухвалентному иону без образования квазисвязанного состояния. Эти две возможности можно представить в виде схемы (рис. 5 б).

Интерференция этих близких состояний приводит к резонансам, известным как резонансы Фешбаха, которые вначале рассматривались при упругом и неупругом рассеянии нейтронов через составное ядро [22–24]. Позднее эту идеологию распространили и на другие разделы физики, связанные с резонансным рассеянием. В настоящее время можно выделить три области физической науки, связанные с использованием идеологии Фешбаха.

1. Ядерная физика – рассеяние нейтронов через образование составного ядра.

2. Рассеяние электронов (и других частиц) на молекулах и атомах (в частности, с образованием отрицательных ионов).

3. Рассеяние свободных носителей заряда в металлах и полупроводниках на примеси, имеющей электронные состояния в зоне проводимости (хотя в этих материалах резонансное рассеяние носителей заряда и не ограничивается только резонансами Фешбаха).

Наиболее близки к нашим процессам два последних случая. Основные типы резонансных состояний при рассеянии электронов на молекулах и атомах были описаны Д. Бардсли и Ф. Мандлом [25]:

- колебательно-возбужденные резонансы Фешбаха;
- электронно-возбужденные резонансы Фешбаха;
- резонансы формы.

Колебательно-возбужденные резонансы Фешбаха (*nuclear-excited Feshbach resonances*) присущи только молекулам, причем для тех из них, которые обладают положительным сродством к электрону. В этом случае электрон, обладающий близкой к нулю энергией, захватывается на колебательно-возбужденные уровни иона; при этом кинетическая энергия электрона напрямую переходит в движение ядер, поэтому колебательно-возбужденный резонанс связан с нарушением принципа Борна-Оппенгеймера. Иными словами, колебательно-возбужденные резонансы Фешбаха напрямую приводят к усилению эффекта Яна-Теллера, в том случае, если электрон захватывается на вырожденное основное d -состояние, локализованное в зоне проводимости.

Следует отметить, что во многих случаях процессы захвата электрона и автоионизации происходят за времена, значительно меньшие, чем времена, связанные с искажением решетки (эффект Яна-Теллера), поэтому после автоионизации должны быть повторный захват электрона и повторная автоионизация – флуктуация валентности. В связи с этим процесс флуктуации валентности примесного иона, по-видимому, необходимое условие для внецентрового смещения примесного иона или образования анионной вакансии около примесного иона. С другой стороны, колебательно-возбужденные резонансы Фешбаха имеют значительно большие времена жизни по сравнению с другими процессами резонансного рассеяния электрона на примесном ионе и это время достаточно для искажения решетки вокруг примеси. Похожие процессы диссоциативного распада реализуются при захвате электрона молекулами (например, [26]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Грубые оценки локализации основного состояния одновалентных ионов переходных металлов в щелочно-земельных фторидах показывают, что их основное состояние локализовано в зоне проводимости. На примере одновалентных ионов кобальта и никеля в кристаллах фтористого кальция и стронция показано, что такая ситуация приводит к неустойчивому состоянию этих ионов в кубическом окружении.

Устойчивое состояние достигается смещением этих одновалентных ионов в внецентровое положение. Предполагается, что такое смещение связано с образованием резонансного состояния при захвате электрона двухвалентным ионом, распад которого, вследствие эффекта Яна-Теллера, и приводит к значительному внецентровому смещению одновалентного иона.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-02-06666-а, 15-02-06514-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егранов А. В., Сизова Т. Ю. // Изв. вузов. Физика. 2013. № 56 (2/2). С. 134.
2. Егранов А. В., Сизова Т. Ю., Шендрик Р. Ю., Смирнова Н. А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 2. С. 304; Egranov A. V., Sizova T. Yu., Shendrik R. Yu., Smirnova N. A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. P. 280.
3. Egranov A. V., Sizova T. Yu. // J. Phys. Chem. Solids. 2013. V. 74. P. 530.
4. Egranov A. V., Sizova T. Yu., Shendrik R. Yu., Smirnova N. A. // J. Phys. Chem. Solids Volume. 2016. V. 90. P. 7.
5. Aramburu J. A., Fernández P. G., Barriuso M. T., Moreno M. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. 020101.
6. Garcia-Fernandez P., Trueba A., Garcia-Lastra J.M. et al. // The Jahn-Teller Effect-Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry. Springer Series in Chemical Physics 097. Horst Köppel, David R. Yarkony, Heinz Barentzen (eds). 2009. P. 415.
7. McClure D.S. // In Defects in Solids. Springer US Treatise on Solid State Chemistry N. B. Hannay (ed). 1975. P. 1.
8. McClure D.S. // J. Luminescence. 1979. V. 18/19. P. 135.
9. Casas J., Den Hartog H. W., Alcalá R. // J. Physique Coll. 1980. V. 6. P. 191.
10. Casas-González J., den Hartog H. W., Alcalá R. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 3826.
11. Alonso P. J., Casas-Gonzalez J., den Hartog H. W., Alcalá R. // J. Physics. C: Solid State Physics. 1983. V. 16. P. 3593.
12. Alonso P. J., Casas-Gonzalez J., Alcalá R., den Hartog H. W. // Rad. Effects. 1983. V. 73. P. 215.
13. Alonso P. J., Casas-González J., den Hartog H. W., Alcalá R. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 2722.
14. Moreno M., Aramburu J. A., Barriuso M. T. // J. Physics C: Solid State Physics. 1986. V. 19. P. L315.
15. Casas González J., Alonso P. J., den Hartog H. W., Alcalá R. // J. Luminescence. 1981. V. 22. P. 139.
16. Dorenbos P. // J. Physics: Condensed Matter. 2003. V. 15. P. 8417.
17. Столов А. Л., Яковлева Ж. С. // ФТТ. 1968. Т. 10. С. 1513.
18. Orera J. M., Alcalá R., Alonso P. J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1981. V. 14. P. 1923.
19. Alcalá R., Alonso P. J. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. P. 5506.
20. Roussos, G., Schulz, H.J. // Physica Status Solidi (b). 1980. V. 100. P. 577.
21. Alcalá R., Alonso P. J. // J. Luminescence. 1979. V. 20. P. 1.
22. Feshbach H. // Annals of Physics. 1958. V. 5. P. 357.
23. Feshbach H. // Annals of Physics. 1962. V. 19. P. 287.
24. Feshbach H. // Rev. Mod. Physics. 1964. V. 36. P. 1076.
25. Bardsley J. N., Mandl F. // Reports on progress in physics. 1968. V. 31. P. 471.
26. Воробьев А. С., Пшеничнюк С. А., Асфандиаров Н. Л., Нафикова Е. П. // ЖТФ. 2014. Т. 8. С. 17.