

УДК 537.632

© 1993

ПРИРОДА ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КРАЯ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И В СОЕДИНЕНИЯХ 3d ПЕРЕ- ХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Р. Дагис, Г. Ю. Бабонас, Ф. Анисимов

На основе результатов исследования относительного расположения уровней энергии электронных конфигураций, построенных в рамках ионной модели кристалла, рассмотрена природа особенностей электрических свойств и края оптического поглощения в редкоземельных соединениях и в соединениях 3d переходных металлов. Показано, что эти особенности в основном определяются характером расположения основных уровней p^6nl^N , p^5nl^{N+1} , $p^5nl^Nn'l'$ и $p^6nl^{N-1}n'l'$ конфигураций ($nl = 3d, 4f$; $n'l'$ обозначает менее локализованное, чем nl , состояние электрона катиона, а p^6, p^5 — соответственно заполненную или с дыркой электронную оболочку аниона).

Начиная от указания в пионерской работе [1], что неметаллические свойства некоторых соединений 3d переходных металлов (ПМ) противоречат выводам одноэлектронной теории Блоха—Вильсона твердых тел, было предпринято много попыток понять электронную структуру этих материалов и объяснить, почему одни из них являются металлическими, а другие — неметаллическими. Интерес к этой проблеме сильно оживился после открытия высокотемпературных сверхпроводников в связи с исследованием электронной структуры Cu—O плоскостей, играющих первостепенную роль в сверхпроводимости. В последнее время появилось значительное количество работ (см. [2–4] и ссылки в них), в которых особенности физических свойств соединений 3d ПМ пытаются объяснить, рассматривая особенности характеристик электронных возбуждений, вычисленных в рамках простой ионной модели. При этом, предполагая, что в исходной конфигурации анионам соответствует p^6 заполненная оболочка, а катионам, как и в случае свободных ионов, — d^N , основное внимание уделяется двум типам «возбуждений»: межзонному $p^6d^N (R_i) d^N (R_j) - p^6d^{N-1} (R_i) d^{N+1} (R_j)$, определяемому энергией

$$U = E(d^{N+1}) + E(d^{N-1}) - 2E(d^N) = I_d(d^N) - A_d(d^N), \quad (1)$$

и $p^6d^N - p^5d^{N+1}$ переходу с переносом заряда с энергией

$$\Delta = I_p(p^6) + |eV_M(p^6)| - [A_d(d^N) - |eV_M(d^N)|], \quad (2)$$

где величины $I_d(d^N)$ и $I_p(p^6)$ являются потенциалами ионизации d - и p -электронов свободных d^N и p^6 -ионов, $A_d(d^N)$ — сродство к d -электрону для свободного d^N -иона, $V_M(p^6)$ и $V_M(d^N)$ — потенциалы Маделунга для узлов аниона и катиона.

Если учесть ширину W уровней возбужденных конфигураций, обусловленную перекрыванием электронных функций в кристалле, то в зависимости от величин U , Δ и W соединения классифицируются [2, 5, 6] на а) изоляторы типа Мотта—Хаббарда ($W < U < \Delta$), б) изоляторы типа переноса заряда ($W < \Delta < U$), в) металлы d -типа ($U < W$, $\Delta > U$) и г) металлы p -типа ($\Delta < W$, $U > \Delta$).

Значительно меньшее внимание в литературе уделяется исследованию роли других двух типов конфигураций, соответствующих внутриионному $3d^N - 3d^{N-1}nl$ ($nl = 4s, 4p$) и межионному $p-nl$ возбуждениям, которые, как следует из общих соображений [2], тоже необходимо учесть при рассмотрении физических свойств ПМ. Обычно предполагается [6], что энергетические интервалы между $3d^{N-1}nl$ и $3d^N$ конфигурациями, как и в случае свободных ионов, довольно большие и, следовательно, в большинстве случаев эти возбуждения играют менее существенную роль.

Однако при определении энергий электронных возбуждений в ионных кристаллах, пользуясь данными свободных ионов, обычно пренебрегают тем фактом, что ионность является скорее результатом перекрывания зарядов, чем их переноса (см., например, [7]), т. е. при образовании ионной связи между атомами М и Х внешние электроны нейтрального атома М металла «не переносятся» на Х, поскольку главный максимум их радиальной функции на оси М—Х в кристалле находится практически в том же месте, где и главный максимум внешнего np -электрона нейтрального атома Х. Соответственно можно предположить, что сферически-симметрическая составляющая хартри-фоковского потенциала для электронов атома М будет более близкой к случаю нейтрального атома, чем иона. Такое предположение подтверждается, например, большим сходством потенциалов ионизации электронов свободных нейтральных атомов и соответствующих электронов в ионных кристаллах [8] и отсутствием нефелоксетического эффекта [9] (если значения параметров Слэтера для ионов в кристалле сравнивать с соответствующими параметрами для свободных нейтральных атомов, а не ионов).

Поскольку энергии возбуждения $3d$ -электронов в менее локализованные состояния для нейтральных атомов значительно меньше, чем для ионов, то в такой модели ионного кристалла роль $3d^N - 3d^{N-1}nl$ и $p-nl$ возбуждений сильно возрастает.

Учитывая эти замечания относительно ионной модели, в настоящей работе мы и покажем, что в ряде соединений особенности их электрических и оптических свойств в первую очередь определяют спецификой расположения уровней $d^{N-1}.nl$ и $p^{5d^N}nl$ конфигураций относительно исходной p^6d^N , а не обычно рассматриваемых $d^{N-1}(R_i)$, $d^{N+1}(R_i)$ и p^6d^{N+1} . При этом, как и в работах [3, 4], мы рассмотрим как соединения $3d$ ПМ, так и редкоземельные (РЗ), в которых, с одной стороны, проблема связи особенностей физических свойств с электронной структурой столь же проблематичная, как и в соединениях ПМ, а с другой стороны, для проверки теоретических моделей имеется более обширная информация как в смысле большого количества обладающих одинаковой кристаллической структурой соединений с различными катионами и анионами, так и в смысле различного характера электронных возбуждений из оптических спектров свободных РЗ ионов и РЗ соединений. Кроме того, ввиду сильной локализации $4f$ -электронов в РЗ соединениях не возникают свойственные соединениям ПМ сложности, связанные с оценкой влияния эффектов ковалентности, сильного кристаллического поля для $3d$ -электронов, смешивания одинаковой четности $3d^N$, $3d^{N-1}4s$ и $3d^{N-2}4s^2$ конфигураций.

Рассмотрим сначала энергии U и Δ конфигураций, соответствующих межионному $d-d$ возбуждению и $p-d$ возбуждению с переносом заряда. В работах [3, 4], согласно выражениям (1), (2), получены значения U и Δ для большого числа окислов ПМ и РЗ при использовании в качестве I и A экспериментальных значений энергий ионизации свободных ионов и значений

потенциалов Маделунга, вычисленных на основе структурных данных. При этом показано, что все рассмотренные соединения делятся на три группы: группу изоляторов, которым соответствуют большие значения обоих параметров U и Δ , и две группы металлов с $U > \Delta$ и $\Delta > U$. Такое разделение ассоциируется с вышеуказанной классификацией соединений на основе U , Δ и W и используется в качестве аргумента о доминирующей роли $d-d$ и $p-d$ переходов в определении свойств соединений ПМ и РЗ.

Однако такой вывод не обоснован, поскольку в группы с $U > \Delta$ и $U < \Delta$ попадают не только металлические соединения, но и изоляторы с соответственно четырехвалентными и двухвалентными анионами. По существу такое разделение является просто результатом разделения соединений по валентности анионов и непосредственно следует из определения параметров U и Δ . На самом деле, согласно (1) и (2),

$$U - \Delta = I_d^f(d^N) - I_p^r(p^6), \quad (3)$$

где $I_d^f(d^N) = I_d(d^N) - |eV_M(d^N)|$ является энергией ионизации d -электрона d^N -иона в кристалле, а $I_p^r(p^6) = I_p(p^6) + |eV_M(p^6)|$ — энергией ионизации p -электрона O^{2-} -иона в кристалле. (Здесь и в дальнейшем там, где не возникает недоразумения, мы не будем выписывать отдельно выражения для f -ионов, подразумевая под d как $3d$, так и $4f$ -электроны). $I_p^r(p^6)$ для различных окислов отличается весьма незначительно и приблизительно равно энергии ионизации p -электрона для свободного нейтрального O атома. Для соединений с двухвалентными d^N - и f^N -ионами, как следует из фотоэмиссионных спектров [10] и расчетов [3, 4], $U - \Delta < 0$ и составляет несколько эВ. Поскольку при увеличении степени ионизации d^N -ионов $I_d(d^N)$ растет быстрее, чем $eV_M(d^N)$, то $U - \Delta$ увеличивается и является положительным для соединений с четырехвалентными d^N -ионами. Соединения с трехвалентными d^N -ионами занимают промежуточное положение с $U \approx \Delta$.

Кроме того, чтобы, например, металлические соединения с $U < \Delta$ отнести к классу Мотта—Хаббарда, должно выполняться условие $U < W$. Если U вычислить по выражению (1), пользуясь данными для свободных ионов [10, 11], то для двухзарядных как $3d^N$ -, так и $4f^N$ -ионов получаем $U = 15 \div 20$ эВ. Если U вычислить, пользуясь модифицированной ионной моделью, т. е. I_d и A_d определить для свободного нейтрального атома в конфигурации $3d^N 4s^2$ (для РЗ атомов в $4f^N 6s^2$), то, хотя значения U получаются и значительно меньше ($U_{3d} = 10 \div 15$, $U_{4f} = 5 \div 10$ эВ), они гораздо больше ширины W $3d$ - и $4f$ -зон, которые вряд ли могут превысить соответственно 1 [2] и 0.1 эВ.

Наглядным примером, показывающим, что конфигурации, соответствующие межзонному переходу, не играют главной роли в определении особенностей электрических свойств соединений с двухзарядными ионами металлов, являются РЗ моноокислы и монохалькогениды LnX ($X = O, S, Se, Te$; Ln — РЗ элемент), которые, согласно [3, 4], относятся к группе с $U < \Delta$. Известно, что среди LnX изоляторами являются только соединения с $\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}$ и Yb ($\text{SmS}, \text{SmSe}, \text{SmTe}, \text{EuX}, \text{TmTe}, \text{YbX}$ [11]) и по крайней мере этим соединениям должны соответствовать наибольшие энергии возбужденных конфигураций. Нетрудно убедиться, рассматривая изменения I_f и A_f в ряду элементов Ln , что ни одна из возбужденных конфигураций с межзонным переходом электронов этому условию не удовлетворяет вне зависимости, используется простая ионная модель кристалла или модифицированная. Особенности электрических свойств LnX легко объяснить, если учесть особенности изменения интервала $E_{3f}^{5d}(\text{Ln}^{2+})$ между основными уровнями основной конфигурации $4f^N$ и первой возбужденной $4f^{N-1}5d$ в ряду свободных Ln^{2+} ионов или $E_{4f}^{5d}(\text{Ln})$ между $4f^N 6s^2$ и $4f^{N-1}5d 6s^2$ конфигурациями

Таблица 1

Экспериментальные значения (эВ) $[^{12}]$ интервалов $E_{4f}^{7/2}(\text{Ln}^{2+})$ и $E_{4f}^{7/2}(\text{Ln})$ между основными уровнями конфигураций $4f^{N-1}nl$ ($nl=5d, 6p$) и $4f^N$ свободных Ln^{2+} ионов и конфигураций $4f^{N-1}nl$ $6s^2$ и $4f^N$ $6s^2$ нейтральных Ln атомов

	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$E_{4f}^{5d}(\text{Ln}^{2+})$	1.59	1.89	3.26	4.20	1.11		2.23	2.10	2.84	4.14
$E_{4f}^{5d}(\text{Ln})$	0.55	0.84	2.24	3.42	0.04	0.94	1.04	0.89	1.63	2.87
$E_{4f}^{6p}(\text{Ln}^{2+})$					6.45		7.13	6.89	7.69	8.94
$E_{4f}^{6p}(\text{Ln})$					1.69		2.30	2.10	2.78	3.98

нейтральных Ln атомов. Экспериментальные значения $[^{12}]$ этих интервалов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, E_{4f}^{5d} являются наибольшими для Sm, Eu, Tm и Yb. В кристалле LnX из-за расщепления $10Dq$ $5d$ -уровня в кристаллическом поле и его зонного расширения W E_{4f}^{5d} уменьшается и при небольших значениях этого интервала для свободных ионов может стать отрицательным, т. е. основной конфигурацией может стать $4f^{N-1}5d$, в которой присутствие более делокализованного $5d$ -электрона и обуславливает металлические свойства. Нетрудно убедиться, пользуясь данными табл. 1, что такая инверсия основных уровней $4f^N 6s^2$ и $4f^{N-1}5d 6s^2$ конфигураций для металлических LnX вполне возможна при характерных для этих соединений значениях $10Dq = 1 \div 2$ эВ $[^{11}]$ (в зависимости от X) и ширине $5dt_2$ зоны $W < 2$ эВ $[^{13}]$. Для Eu и Yb, для которых свободным Ln^{2+} ионам соответствуют наибольшие значения E_{4f}^{5d} , $4f^N$ остается основной конфигурацией во всех LnX, и соответственно эти соединения являются изоляторами. Для Sm и Tm, для которых ΔE_{fd} несколько меньше, чем для Eu и Yb инверсия происходит только для более легких X, которым соответствуют большие значения $10Dq$. Поскольку $4f^{N-1}5d$ конфигурации соответствует меньший радиус Ln иона, то в этой модели хорошо объясняется, почему металлическим LnX соответствуют меньшие значения постоянных решеток $[^{11}]$, чем следовало бы ожидать, если бы они были неметаллическими.

TiO и VO, которые, как и LnX, обладают кристаллической структурой NaCl-типа и которые среди монооксидов MO $3d$ ПМ являются единственными металлическими соединениями по отношению к параметрам Δ и U , занимают похожее положение, как и металлические LnO монооксиды PЗ. Хотя TiO и VO часто приводятся в качестве примера типичных d -металлов (см. $[^2]$ и ссылки в ней на другие работы), весьма вероятно, что природа их металлического состояния является аналогичной, как и в случае металлических LnX, т. е. обусловлена инверсией в кристалле уровней $3d^N$ и $3d^{N-1}nl$ конфигураций. Ввиду отсутствия необходимых экспериментальных данных в случае MO такого детального анализа возможности этой инверсии, как в LnX, провести нельзя. Однако если учесть, что интервал между основными уровнями $3d^{N-1}nl$ ($nl=4s, 4p$) и $3d^N$ для свободных M^{2+} ионов весьма регулярно уменьшается при переходе к более легким ионам (исключением является Mn^{2+} и Fe^{2+} , в которых появляются сильные аномалии интервала из-за большой обменной стабилизации основного состояния наполовину заполненной d^5 конфигурации), т. е. является наименьшим для Ti^{2+} и V^{2+} , то уменьшение этого интервала, обусловленное дополнительным экранированием поля ядра «неперенесенными» $4s^2$ электронами, более существенное для легких ионов $[^{14}]$ и ширина nl -зоны является наибольшей для легких M $[^{15}]$; эта инверсия наиболее вероятна в TiO и VO. Поскольку такая инверсия приводит к изменению зарядового состояния иона и уменьшению его радиуса, то, как и в случае металлических LnX, постоянные решетки TiO и VO заметно меньше получаемых из экстраполяции данных для неметаллических MO.

Таблица 2

Экспериментальные значения (эВ) [19] интервалов $E_{3d}^I(M^{2+})$ между основными уровнями конфигураций $3d^{N-1}nl$ ($nl = 4s, 4p$) и $3d^N$ потенциалов ионизации $I_{3d}(M^{2+})$ $3d$ -электронов и сродства $A_{nl}(M^{2+})$ к nl -электронам для свободных M^{2+} ионов

	Mn	Co	Ni	Cu
$E_{3d}^{4s}(M^{2+})$	7.7	5.7	6.7	7.4
$E_{3d}^{4p}(M^{2+})$	13.7	12.2	13.7	14.7
$I_{3d}(M^{2+})$	33.7	33.5	36.2	36.8
$A_{3d}(M^{2+})$	13.6	17.1	18.1	20.3
$A_{4s}(M^{2+})$	15.6	16.5	17.1	18.5

Таким образом, можно предположить, что как в PЗ, так и в соединениях ПМ с формально двухвалентными ионами металла природа основного металлического состояния является одинаковой и связана с инверсией в кристалле уровней $3d^N$, $4f^N$ и $3d^{N-1}nl$, $4f^{N-1}nl$ ионов M^{2+} или Ln^{2+} .

Что касается природы края поглощения в неметаллических соединениях с двухвалентными ионами металлов, то, как и в случае металлических соединений, ситуация более проста для PЗ соединений. Хорошее согласие энергий края поглощения в неметаллических LnX с энергией нижних $4f^N 6s^2 - 4f^{N-1} 5d 6s^2$ переходов соответствующих свободных Ln атомов, характерный красный сдвиг края в ряду $Te-Se-S-O$ [11], обусловленный увеличением значения параметра расщепления $10Dq$ $5d$ уровня в кристаллическом поле, дают основание считать, что этот край обусловлен внутриионными $4f-5d$ переходами. Необходимо только отметить, что, как следует из довольно сильного температурного красного сдвига края и из результатов исследования фотопроводимости [13], возбужденное $5d$ состояние нельзя считать полностью локализованным. Переходы из np -валентной зоны, как следует из хорошо изученных оптических спектров EuX [16], начинаются в зависимости от X при энергиях на 1—3 эВ выше края поглощения. Этим переходам свойственны более значительная интенсивность и синий сдвиг структур в ряду $Te-Se-S-O$. Более того, учитывая слабую зависимость энергий этих структур от Ln [17], можно предположить, что они соответствуют $np-nl$ переходам (переходам из валентной в зону проводимости), а не переходам типа $np-4f$ с переносом заряда, поскольку энергии последних, согласно выражению (2), должны сильно различаться для различных Ln ($A_{4f}(f^N) = 8.8, 2.1, 6.9$ и 10.5 эВ [17] соответственно Sm, Eu, Tm и Yb двухзарядных ионов).

Значительно труднее объяснить природу края поглощения E_g в неметаллических соединениях $3d$ ПМ с двухвалентными ионами металла. Даже в случае монооксидов MO ($M = Mn, Co, Ni, Cu$), изучению природы E_g которых посвящено большое количество работ (см. [2, 18] и ссылки в них на более ранние работы), не существует единого мнения, которому из четырех вышеупомянутых типов возбуждений соответствует наименьшая энергия. Причина этих разногласий состоит в том, что, во-первых, во всех этих MO нельзя объяснить природу E_g одним типом возбуждений. В этом легко убедиться, пользуясь выражениями (1), (2) и приведенными в табл. 2 экспериментальными значениями [19] энергий ионизации и внутриатомных переходов электронов (E_g , определяемое по положению первой сильной структуры в спектре коэффициента поглощения, составляет 4.7, 6.0, 4.3 и 1.7 эВ соответственно для MnO [20], CoO, NiO [21] и CuO [22]).

Более того, при рассмотрении оптического спектра вблизи E_g вообще нельзя ограничиться одноконфигурационным приближением как относительно состояний отдельных ионов, так и возбужденных состояний кристалла. В MnO, CoO, NiO в области нескольких эВ выше E_g наблюдается большое количество структур, всю совокупность которых нельзя приписать одному типу возбуждений. (На это

указывает, например, различное температурное поведение различных структур [20]). Поэтому поправки величиной 1—2 эВ от учета смешивания конфигураций могут привести к существенному изменению данной области спектра, вычисленного в одноконфигурационном приближении. О возможности такой величины поправок можно судить, например, из сопоставления значений разниц потенциалов ионизации $\Delta I_{3d} = I_{3d}(M_1^{2+}) - I_{3d}(M_2^{2+})$ двух различных M_1^{2+} и M_2^{2+} ионов и разниц интервалов $\Delta E_{3d}^{4s} = E_{3d}^{4s}(M_1^{2+}) - E_{3d}^{4s}(M_2^{2+})$ между основными уровнями $3d^N$ и $3d^{N-1}4s$ конфигураций тех же ионов. Ввиду слабой зависимости энергий 4s-электрона от M [17] в одноконфигурационном приближении $\Delta I_d \approx \Delta E_{3d}^{4s}$, что, как следует из табл. 2, хорошо выполняется для пары Ni—Cu. Однако для пары Mn—Co $\Delta E_{3d}^{4s} - \Delta I_{3d} = 1.8$ эВ. Это показывает, с одной стороны, что погрешности, связанные с ограничением одноконфигурационным приближением, могут быть весьма существенными, а с другой стороны, что они довольно различны для разных ионов. К такой же величины погрешностям может привести и пренебрежение смешиванием возбужденных конфигураций $3d^{N-1}4s$, $p^5 3d^{N+1}$, $p^5 3d^N 4s$ и $3d^{N-1} 3d^{N+1}$, поскольку смешивание между отдельными из этих конфигураций определяется теми же матричными элементами, что и ковалентное смешивание, учет которого приводит к поправкам 1—2 эВ [23].

Таким образом, вряд ли имеет смысл долго продолжающаяся в литературе дискуссия относительно природы E_g в МО, проводимая в рамках одноконфигурационного приближения.

Используя экспериментальные данные, можно только получить информацию о характере переходов, играющих доминирующую роль в определении оптического спектра в окрестности E_g . Так, например, с одной стороны, большое сходство значений E_g для МО и MCl_2 , обладающих близкими значениями потенциалов ионизации I_p p -электронов, а с другой — характерное смещение спектра MVg_2 относительно MCl_2 в длинноволновую область [24], пропорциональное разнице I_p для Vg и Cl, смещение E_g на приблизительно 2 эВ в $MnTe$ [25] относительно MnO , хорошо согласующееся со значениями соответствующих смещений в CaO — $CaTe$ и SrO — $SrTe$, в которых как внутриионные d — s , так и межионные d — d переходы отсутствуют, дают основание считать, что главную роль в области E_g играют переходы, соответствующие возбуждению электронов из валентной p -зоны. Являются ли нижними переходы p — $3d$ или p — $4s$, ответить трудно, поскольку, согласно выражению (2), их энергии отличаются только значениями $A_{nl}(M^{2+})$, которые для $nl = 3d$ и $4s$ весьма близки и имеют похожую зависимость от M .

При рассмотрении природы оптических спектров МО в области края поглощения обычно пренебрегается вкладом разрешенных $3d^N$ — $3d^{N-1}4p$ переходов в предположении, что, как и в случае свободных ионов, им соответствуют большие энергии (табл. 2). Однако если учесть, что при образовании ионного кристалла внешние s^2 -электроны не удаляются, то, как видно из приведенных в табл. 1 данных для РЗ элементов, энергия этого перехода уменьшается приблизительно одинаково для всех элементов на 5 эВ. Если судить по единственному имеющимся экспериментальным данным для Fe [19], то приблизительно такое же уменьшение свойственно и для элементов $3d$ ПМ при переходе $3d^N$ — $3d^{N-1}4p$ к случаю $3d^N 4s^2$ — $3d^{N-1} 4s^2 4p$. При учете этого уменьшения энергии $3d$ — $4p$ переходов получаются весьма близкими к E_g и соответственно исключить возможность их проявления в спектре неметаллических МО вблизи E_g нет оснований.

Необходимость учета поля «удаляемых» s -электронов при рассмотрении $3d$ — $4p$ переходов наглядно видна из рассмотрения спектров соединений с одновалентной медью. В случае свободного иона Cu^+ интервал между основными уровнями конфигураций $3d^9 4p$ и $3d^{10}$ составляет 8.3 эВ. При учете поля «удаляемого» 4s-электрона этот интервал (т. е. интервал между основными уровнями

конфигураций $3d^9 4p 4s$ и $3d^{10} 4s$) уменьшается до значения 4.8 эВ, которое при учете расщепления $3d^9$ уровня в кристаллическом поле весьма хорошо согласуется со значением 4.1 эВ пика в оптическом спектре $YBa_2Cu_3O_6$, обычно приписываемым $3d-4p$ переходу иона Cu^+ , а также с очень слабо зависящим от A и X положением 4.5 эВ пика в спектрах соединений A_2CuX_3 [26] ($A = K, Rb; X = Cl, Br, I$) с одновалентной медью.

Проблема определения микроскопической природы особенностей физических свойств более проста для РЗ и ПМ соединений с большей формальной валентностью металлических ионов. Как уже отмечалось, при увеличении степени ионизации значение сродства A_{3d} к $3d$ -электрону растет быстрее, чем его энергия Маделунга, что, согласно (2), приводит к уменьшению энергии возбуждения с переносом заряда, т. е. к уменьшению параметра Δ . С другой стороны, как следует из экспериментальных данных для свободных ионов, величина параметра U слабо зависит от степени ионизации, а энергии $3d-nl$ внутриатомных возбуждений при увеличении степени ионизации увеличиваются. Поэтому можно ожидать, что физические свойства в основном будут определяться относительным расположением основной $p^6 d^N$ и «возбужденных» $p^5 d^{N+1}$ или $p^5 d^N nl$ конфигураций. При этом при увеличении валентности тенденция проявления металлических свойств должна возрастать, что хорошо согласуется с приведенными в работе [4] данными для окислов ПМ. Соответственно можно предполагать, что изоляторы будут типа переноса заряда. Это предположение хорошо подтверждает результаты подробных исследований спектров полупроводников и сульфидов РЗ. Исследования оптических и магнитооптических спектров кристаллов Ln_2S_3 [27] ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy$) показали, что край оптического поглощения E_g этих сульфидов очень слабо зависит от Ln ($E_g \approx 3$ эВ) и смещен в длинноволновую сторону относительно оксидов [28] на приблизительно 2.5 эВ. Такое смещение, хорошо коррелирующееся с разностью потенциалов ионизации $2p$ - и $3p$ -электронов в атомах кислорода и серы, указывает, что край поглощения обусловлен возбуждениями электронов из валентной p -зоны. С другой стороны, слабая зависимость положения края от Ln дает основание предполагать, что соответствующей возбужденной конфигурацией является $p^5 f^N nl$, а не $p^5 f^{N+1}$, поскольку в случае последней из-за сильной зависимости A_{4f} (Ln^{3+}) от Ln следовало бы ожидать такой зависимости и для E_g . Это предположение хорошо согласуется с выше рассмотренной моделью, использованной для объяснения особенностей электрических свойств РЗ монохалькогенидов, в которой металлические свойства LnS для Ln , соответствующих рассмотренным в [27] Ln_2S_3 , объяснялись в предположении, что в кристалле основные уровни $f^{N-1} nl$ конфигурации этих Ln^{2+} ионов находятся ниже f^N .

Следует, однако, отметить, что если, как часто принято в соединениях $3d$ -ПМ, E_g определить по положению первой сильной структуры в оптическом спектре, то Ce_2S_3 среди других Ln_2S_3 представляет некоторое исключение. В спектре Ce_2S_3 при $\hbar\omega \approx 2.2$ эВ наблюдается довольно сильная дополнительная структура, которая, как следует из оптических и магнитооптических исследований [27], обусловлена внутриионными $4f-5d$ переходами. Появление такой структуры только в случае Ce_2S_3 можно объяснить тем, что для Ce^{3+} энергетический интервал между основными уровнями конфигураций $4f^N$, $4f^{N-1} 5d$ значительно меньше, чем для других Ln^{3+} [12].

В случае неметаллических соединений $3d$ -ПМ с трех- и четырехвалентными атомами металлов имеется весьма мало примеров, позволяющих на основе результатов систематических экспериментальных исследований подтвердить, что они относятся к классу изоляторов с переносом заряда. Одними из таких являются хромовые халькогенидные шпинели ACr_2X ($A = Cd, Hg; X = S, Se$), для которых, как показано на основе результатов оптических и магнитооптических исследований [29], край поглощения обусловлен переходами типа $p^6 3d^3 - p^5 3d^4$.

Таким образом, особенности физических свойств РЗ и $3d$ -ПМ соединений можно объяснить на основе результатов исследования относительного расположения уровней электронных конфигураций, построенных в рамках ионной модели кристалла. Однако, кроме обычно исследуемых конфигураций p^6nl^N , p^5nl^{N+1} и $nl^{N+1}(R_i)nl^{N-1}(R_i)$ ($nl = 3d, 4f$), следует рассматривать и конфигурации $p^6nl^{N-1}n'l'$ и $p^5nl^Nn'l'$, соответствующие внутриионному возбуждению и возбуждению с переносом заряда в менее, чем nl , локализованное состояние $n'l'$ катиона.

Список литературы

- [1] De Boer H. J. // Proc. Phys. Soc. London. 1937. V. A49. P. 59—67.
- [2] Zaanen J., Sawatzky G. A. // J. Solid State Chem. 1990. V. 88. N 1. P. 8—27.
- [3] Torrance J. B., Lacroto P., Asavaroengchai Ch., Metzger R. M. // J. Solid State Chem. 1991. V. 90. N 1. P. 168—172.
- [4] Torrance J. B., Lacroto P., Asavaroengchai Ch., Metzger R. M. // Physica C. 1991. V. 182. N 2. P. 351—364.
- [5] Zaanen J., Sawatzky G. A. // Can. J. Phys. 1987. V. 65. N 6. P. 1262—1271.
- [6] Zaanen J., Sawatzky G. A., Allen J. W. // Phys. Rev. Letters. 1985. V. 55. P. 418—421.
- [7] Slater J. C. Quantum Theory of Molecules and Solids. V. 2 / Ed. McGraw—Hill. N. Y., 1965. 407 p.
- [8] Анисимов Ф. Г., Дагис П. С. // Лит. физ. сб. 1990. Т. 30. № 3. С. 280—284.
- [9] Анисимов Ф. Г., Дагис П. С. // Лит. физ. сб. 1985. Т. 25. № 1. С. 14—21.
- [10] Topics in Appl. Phys. Photoemission in Solids. II / Ed. L. Ley, M. Cardona. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, N. Y., 1979. 401 p.
- [11] Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / Под ред. В. П. Жузе. М.: Наука, 1973. 304 с.
- [12] Martin W. C., Zalubas R., Hagan L. Atomic Energy Levels — The Rare—Earth Elements. Nat. Bur. Stand. (V. S.). 1978. 411 p.
- [13] Wachter P. Handbook on the Physic and Chemistry of Rare Earths. V. 2. North—Holland Pub. Co. 1979. P. 507—574.
- [14] Вала А. П., Тутлис В. И., Дагис П. С. // Лит. физ. сб. 1976. Т. 16. № 5. С. 647—652.
- [15] Mattheiss L. F. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 2. P. 290—306.
- [16] Güntherodt G. // Phys. Cond. Matter. 1974. V. 18. N 1. P. 37—57.
- [17] Fraga S., Saxena K. M. S., Karwowski J. Handbook of atomic data. Elsevier Scientific Publ. Co. Amsterdam, Oxford, N. Y., 1976. 551 p.
- [18] Brandow B. H. // Adv. Phys. 1977. V. 26. N 5. P. 651—808.
- [19] Moore Ch. E. Atomic Energy Levels. Nat. Bur. Stand. (V. S.). V. 1. 1949. 309 p; V. 2. 1952. 227 p.
- [20] Messick L., Walker W. C., Glosser R. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. P. 3941—3947.
- [21] Powell R. J. Photoemission and Optical Studies of the Electronic Structure of NiO, CoO and V₂O₄. Technical Report N 5220-1. Stanford University, California, 1967. 168 p.
- [22] Dags R., Babonas G., Pukinskas G., Leonyuk L. // Solid State Commun. 1991. V. 79. N 11. P. 955—957.
- [23] Fujimori A., Minami F. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 2. P. 957—971.
- [24] Sakisaka Y., Ishii T., Sagawa T. // J. Phys. Soc. Jap. 1974. V. 36. N 5. P. 1365—1371.
- [25] Podgorny M., Oleszkiewich J. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1983. V. 16. N 10. P. 2547—2557.
- [26] Edamatsk K., Ikezawa M., Takailin H., Takahashi I., Sagawa T. // J. Phys. Soc. Jap. 1986. V. 55. N 8. P. 2880—2888.
- [27] Babonas G., Dags R., Pukinskas G. // Phys. Stat. Sol. (b). 1989. V. 153. N 2. P. 741—749.
- [28] Жузе В. П., Шельх А. И. // ФТП. 1989. Т. 23. № 3. С. 393—415.
- [29] Дагис П., Бабонас Г., Пукинскас Г. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 2225—2230.

Институт физики полупроводников
АН Литвы
Вильнюс

Поступило в Редакцию
14 октября 1992 г.