

УДК 535.92

©1994

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-y}$ ($Ln = La, Nd$) И $CeAlO_3$

*А.И.Шельх, Н.С.Жданович, Б.Т.Мслех, Н.Ф.Карченко,
 Ю.Н.Филин, А.В.Прокофьев, И.А.Смирнов*

Получены спектры отражения в интервале энергий 1–5.5 эВ и спектры пропускания в диапазоне длин волн 0.4–15 мкм ряда впервые синтезированных кристаллов оксидов на основе редкоземельного иона церия с различной валентностью, а именно $CeAlO_3$ (Ce^{3+}), $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-x}$ (Ce^{4+}) и $Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{2-x}$ (Ce^{4+}). Определены величина показателя преломления и оптическая ширина запрещенной зоны для полученных соединений. Из анализа оптических данных сделан вывод о существовании в исследованных оксидах изолированной зоны, основу которой составляют $4f$ -электронные состояния ионов церия. Показано, что сильная полоса поглощения в ИК-спектре $CeAlO_3$ обусловлена, как и предполагалось, $4f-4f$ -электронными переходами, относящимися к трехвалентным ионам церия.

Особенности окислов металлов редких земель и $3d$ -группы связаны с тем, что ионы этих металлов в соединениях содержат частично заполненные $4f$ - и $3d$ -электронные оболочки соответственно. Этим определяется большое разнообразие электрических, магнитных и оптических характеристик таких окислов.

Элементарная зонная теория, успешное применение которой к другим материалам хорошо известно, не может объяснить ряд свойств рассматриваемых соединений. Основную задачу можно сформулировать так: почему часть окислов — металлы, а большинство из них — изоляторы? Современное состояние этой задачи на основе анализа 76 окислов рассматривается в работе [1]. Применительно к редкоземельным соединениям проблема зонной теории и степень локализации $4f$ -электронных состояний рассматриваются Коэллином [2]. Эти работы дают представление об актуальности проблемы частично заполненных электронных оболочек в физике твердого тела и ее состоянии к настоящему времени.

Применительно к экспериментальным исследованиям окислов существенным является также определение положения $4f(3d)$ -зон относительно валентной зоны и зоны проводимости. Этот признак, положенный в основу классификации окислов на 8 групп [3], помогает качественно характеризовать их свойства. С этой целью нами были ранее проведены оптические исследования группы редкоземельных окислов (Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Lu_2O_3) со степенью заполнения электронных оболочек от $4f^{10}$ до $4f^{14}$. Подобие спектров этих окислов в области фундаментального поглощения (до 40 эВ) спектру Y_2O_3 , не

имеющего $4f$ -электронов, приводит к выводу, что вклад $4f$ - электронов в явном виде не наблюдается [4]. Однозначно не решен вопрос о положении $4f$ -электронных уровней и в энергетическом спектре полупроводников сульфидов редких земель [5].

Более определенные результаты получены нами при изучении CeO_2 [6]. Проведено сравнение оптических спектров CeO_2 ($4f^0$) и Er_2O_3 ($4f^{11}$) в области энергий 0.03–40 эВ. Показано, что CeO_2 отличается тем, что в его запрещенной зоне дополнительно располагается узкая зона, образованная $4f$ -электронными состояниями. Этот результат согласуется со структурой электронных зон рассматриваемых материалов, рассчитанной в работах [7,8].

В настоящей работе сообщаются результаты подобных исследований оптических характеристик окислов, содержащих ионы Ce с различной степенью заполнения $4f^1$ - и $4f^0$ -электронных уровней.

1. Методика эксперимента

Кристаллы твердых растворов системы $\text{CeO}_2\text{-LaO}_{1.5}$ и $\text{CeO}_2\text{-NdO}_{1.5}$ с температурой плавления $T_{\text{пл}} \geq 2500$ К, а также соединение CeAlO_3 с $T_{\text{пл}} \sim 2200$ К были впервые выращены, так же как и в [6], методом прямого индукционного плавления в холодном тигле из исходных материалов марки «ОСЧ». Направленная кристаллизация расплава соответствующего состава производилась в воздушной атмосфере опусканием тигля диаметром 80 мм из индуктора со скоростью 13–15 мм/ч. Полученные кристаллы $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ имели структуру флюорита ($a = 5.4675$ и 5.4462 Å соответственно), а CeAlO_3 — перовскита ($a = 3.772$, $c = 3.804$ Å).

Выращенные слитки были разрезаны на шайбы, на которых после шлифовки и полировки одной из сторон проводились измерения спектров отражения, после чего шлифовалась и полировалась другая сторона и на полученных образцах снимались спектры пропускания. Спектры отражения в интервале энергий 1–5.5 эВ и спектры пропускания в диапазоне длин волн 0.4–1.0 мкм снимались с помощью спектрофотометра СФ-16А. Спектры ИК пропускания в области 1–25 мкм снимались на спектрофотометре UR-20, отградуированном до 1 мкм. Все измерения проводились при 300 К.

2. Результаты измерения оптических характеристик окислов и их обсуждение

а) Спектральная зависимость коэффициента отражения R . Результаты измерения отражения кристаллов $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ (заряд иона Ce^{4+}) приведены на рис. 1. Спектры отражения содержат максимум, который занимает область энергий от 2.5 до 4.5 эВ с центром у 3.8 эВ. Этот максимум подобен тому, который наблюдается в окисле CeO_2 (спектр CuO_2 приведен для сравнения на рис. 1). Происхождение максимума в спектрах отражения $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$, как и в CeO_2 , мы связываем с оптическими переходами из $2p$ -электронной зоны кислорода в изолированную $4f^0$ -зону, основой которой являются $4f^0$ -электронные состояния

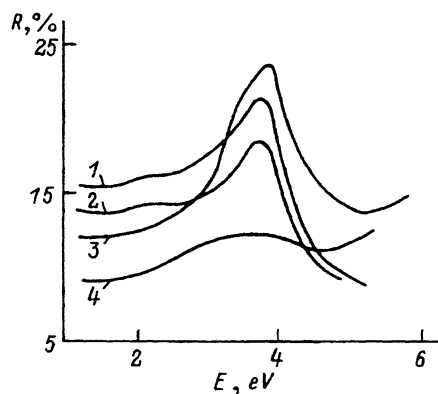


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента отражения.

1 — $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$, 2 — $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$,
3 — CeO_2 , 4 — CeAlO_3 .

редкоземельного иона Ce [7]. Теоретический расчет зонной структуры CeO_2 и соответствующие экспериментальные данные приведены в работах [6,7].

В кристаллах CeAlO_3 (заряд иона Ce^{3+}) максимум в отражении выражен менее резко. Вероятно, это связано с уменьшением заряда иона церия в этом соединении, что может приводить к частичному заполнению и (или) расщеплению $4f^1$ -электронной зоны. При этом уменьшается плотность свободных состояний в $4f^1$ -зоне, что при прочих равных условиях сказывается на вероятности оптических переходов в такую зону.

Данные по величине коэффициента отражения использованы для оценки коэффициента преломления синтезированных кристаллов в видимой области спектра. Вычисления по приближенной формуле

$$n = \left(\frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \right)$$

дают следующие значения: $n = 2.3$ для $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ и $n = 1.92$ для CeAlO_3 .

б) Спектральная зависимость пропускания T . Кристалл $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ толщиной $d = 0.05$ см прозрачен, как это видно из рис. 2, в широкой области спектра (0.4–10 мкм). Оптическая ширина запрещенной зоны E_g в нем, определенная из края коротковолновой области T , равна 3.1 эВ.

В отличие от $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ кристалл $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ ($d = 0.14$ см, $E_g = 2.8$ эВ, область прозрачности 0.44–9 мкм) имеет в спектре ряд узких полос поглощения. Они обусловлены внутриконтинуальными $4f-4f$ -электронными переходами, характерными для иона Nd^{3+} . Для ИК-области спектра они показаны на рис. 2. Их положение на шкале энергий близко к тому, что следует ожидать для иона Nd^{3+} [9]. Из этого следует, что в $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ все ионы неодима (или значительная их часть) находятся в трехвалентном состоянии. Подобные переходы наблюдаются в $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ и в видимой части спектра (на рис. 2 они не показаны). Это приводит к тому, что цвет этого кристалла чувствителен к спектральному распределению энергии в падающем свете. При естественном освещении некоторые кристаллы имеют зеленый цвет, а при искусственном — красный. В этом окисел $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$

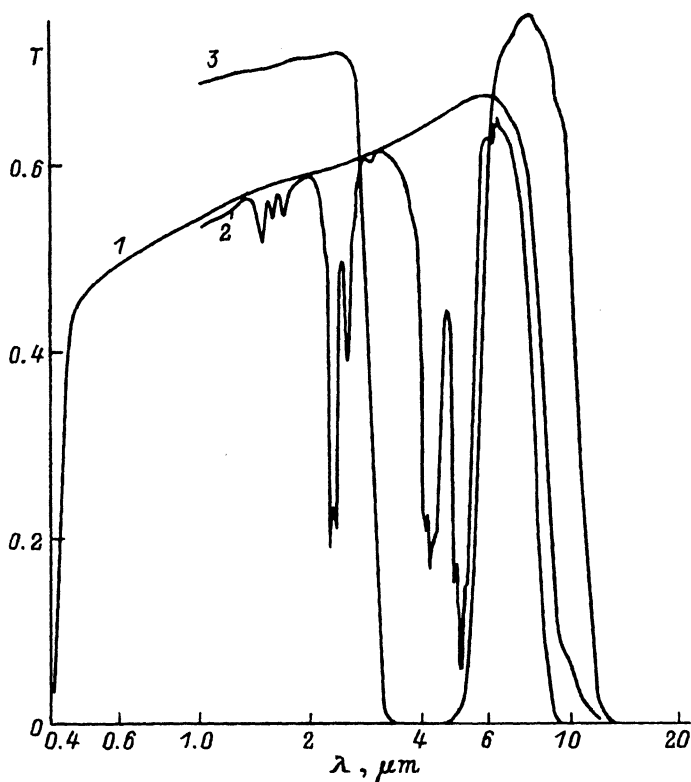


Рис. 2. Спектральная зависимость пропускания.
 1 — $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$, 2 — $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$, 3 — CeAlO_3 .

подобен минералу александриту, цвет которого, как известно, зависит от характера освещения.

На рис. 2 представлен также спектр пропускания CeAlO_3 ($d = 0.11$ см, $E_g = 2.6$ эВ). В этом материале в отличие от рассматриваемых выше окислов ион церия имеет валентность Ce^{3+} . Это должно приводить к локальному поглощению, связанному с $4f-4f$ -электронными переходами, которые свойственны иону Ce^{3+} . Центр полосы поглощения должен быть на длине волны $\lambda = 4.55$ мкм [9]. Эта полоса поглощения, которая занимает интервал длин волн 3–5.5 мкм, показана на рис. 2. Она имеется также и в других исследованных нами соединениях с ионами Ce^{3+} , например, Ce_2S_3 , Ce_2Se_3 , CeF_3 . Как и следовало ожидать, ее нет в окислах $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$, где ионы Ce четырехвалентны. Характерное для иона Ce^{3+} поглощение в этой области ИК-спектра впервые экспериментально наблюдалось при измерениях пропускания сульфида церия Ce_2S_3 авторами работы [10]. Они указывали и на другие факторы, которые могли приводить к такому поглощению (ловушки, CO_2), и предлагали прояснить эту проблему измерениями ИК пропускания La_2S_3 , в котором четвертая оболочка пуста. Проведенные нами измерения пропускания различных материалов, содержащих Ce^{3+} , а также сульфида La_2S_3 , указывают, что эти факторы не играют существенной роли.

Положение такой полосы поглощения в CeAlO_3 показывает, что в этом окисле сохраняется «индивидуальность» низкоэнергетического ($E = 0.27$ эВ) $4f-4f$ -электронного перехода, который характерен для иона Ce^{3+} . Это возможно при условии, что $4f$ -электронные состояния образуют в кристалле CeAlO_3 локализованную $4f$ -электронную зону, слабо связанную с другими электронными состояниями кристалла. Этот вывод совпадает с выводом, сделанным из анализа спектра отражения этого соединения.

Таким образом, исследование спектров отражения и пропускания окислов $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ и CeAlO_3 показывает, что в зонной структуре этих соединений $4f$ -электронные состояния, как и в CeO_2 [7], образуют, по всей видимости, изолированную зону.

Список литературы

- [1] Torrance J.B., Lacorre P., Asavaroengchai Ch., Metzger R.M. // J. Phys. C. 1991. V. 182. N 4-6. P. 351-364.
- [2] Koelling D.D. // J. Phys. C. 1991. V. 172. N 1-2. P. 117-123.
- [3] Метфессель З., Маттис Д. Магнитные полупроводники. М., 1972. 405 с.
- [4] Багдасаров Х.С., Жузе В.П., Карин М.Г., Сидорин К.К., Шелых А.И. // ФТП. 1984. Т. 26. № 4. С. 1134-1141.
- [5] Жузе В.П., Шелых А.И. // ФТТ. 1989. Т. 23. № 3. С. 393-415.
- [6] Шелых А.И., Степанова М.И., Мелех Б.Т. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 11. С. 3320-3323.
- [7] Koelling D.D., Boring A.M., Wood J.H. // Sol. St. Commun. 1983. V. 47. N 4. P. 227-232.
- [8] Costa-Quitana J., Lopez-Aquilar F.J. // Phys. C: Sol. St. Phys. 1982. V. 15. N 33. P. 6741-6751.
- [9] Dieke G.H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Interscience Publishers, 1968. 401 p.
- [10] Kurnick W.S., Meyer C. // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. N 1. P. 115-121.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
28 октября 1993 г.