

УДК 548.0 : 537

© 1991

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА Cr^{4+} -ЦЕНТРА
В ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОМ ГРАНАТЕА. Б. Соболев, И. Ф. Бикметов, В. А. Лобач, А. И. Митьковец,
А. А. Ставров, А. П. Шкадаревич

На основе сопоставления рассчитанных в приближении внедренного кластера величин расщепления $3d$ -состояний ионов хрома и экспериментальных данных получено дополнительное подтверждение существования тетраэдрического Cr^{4+} -центра в иттрий-алюминиевом гранате. Расчеты указывают на деформацию кристалла в окрестности центров и стабильность тетраэдрического Cr^{4+} -центра при наличии зарядового компенсатора Ca^{2+} .

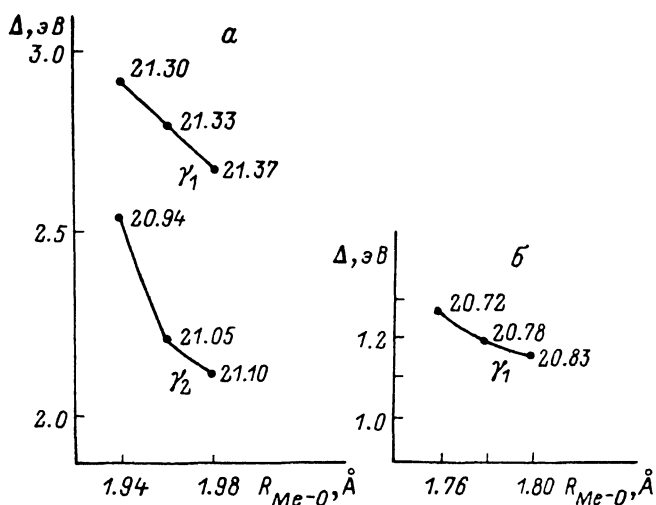
В иттрий-алюминиевом гранате (ИАГ) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ детально исследованы центры окраски, связанные с замещением регулярных ионов Al в октаэдрическом (по кислороду) окружении примесными Cr^{3+} и Cr^{4+} . Недавно появились сообщения о существовании в этом кристалле еще одного центра, интерпретируемого в виде примесного Cr^{4+} в тетраэдрическом окружении [1, 2]. В спектре поглощения этого центра в отличие от его аналога Cr^{4+} в октаэдрическом окружении [3] наблюдается интенсивное поглощение в области 1.10 эВ [1, 2, 4]. Такие полосы возникают в ИАГ, активированном хромом с добавками Ca или Mg, независимо от того, были предварительно образцы подвергнуты γ -облучению [3] или нет [2]. Они одновременно исчезают при $T=500$ К и поэтому приписываются одному центру [4]. Интерпретация экспериментальных данных на основе полуэмпирической теории кристаллического поля (без учета деформации кристалла в окрестности Cr^{4+} и реальной точечной симметрии центра) приводит к предположению о значительной ковалентности в тетраэдрическом Cr^{4+} -центре [4] и, следовательно, требует дальнейшего уточнения его модели.

Цель данной работы состояла в дополнительном подтверждении существования тетраэдрического Cr^{4+} -центра и выяснении его особенностей по сравнению с другими Cr^{n+} -центрами ($n=3, 4$) в ИАГ на основе расчетов его электронной структуры в приближении внедренного кластера (ВКП) [5], модифицированном на случай кристаллов сложной структуры [6]. Для этого при различных наборах параметров были выполнены расчеты кластеров, моделирующих Cr^{n+} -центры в октаэдрической и тетраэдрической координациях, а также Cr^{4+} -центр при наличии Ca^{2+} в ближайшем окружении (в позиции одного из регулярных ионов Y^{3+}).

Поскольку в теории спектров ионов с незаполненной d -оболочкой основным параметром считается энергия расщепления d -состояний кристаллическим полем $\Delta=10D_q$ [7], то именно эту величину, равную разности энергий $3d$ -орбиталей $\Delta=E(t_{2g})-E(e_g)$, мы выбрали в качестве той характеристики, которая различает разные Cr^{n+} -центры в ИАГ. Так же как и в [3], мы использовали приближение кубического поля (за исключением случая Cr^{4+} , Ca^{2+} -центра). Вместе с тем наши расчеты, конечно, дают весь спектр кластера, включая переходы с переносом заряда [6]. Однако в соответствии с целью настоящего сообщения мы ограничиваемся лишь обсуждением величины Δ , экспериментальные значения которой для всех рассматриваемых здесь центров предполагаются надежно установленными (см. таблицу).

Центр (кластер)	R _{Me-O} , Å	γ	Δ, эВ	
			расчет	экспер.
Cr ³⁺ -октаэдр ([CrO ₆] ³⁻)	1.98	1.40	2.13	2.11 [9]
Cr ⁴⁺ -октаэдр ([CrO ₆] ²⁻)	1.94	1.40	2.49	2.43—2.58 [4]
Cr ³⁺ -тетраэдр ([CrO ₄] ³⁻)	1.80	1.25	0.79	Нет данных
Cr ⁴⁺ -тетраэдр ([CrO ₄] ²⁻)	1.79	1.25	1.19	1.10 [1]
Cr ⁴⁺ , Ca ²⁺ -тетраэдр ([CrYCaO ₄] ¹⁺)	1.79	1.25	1.14	

Наша версия ВКП основана на формализме многократного рассеяния с «muffin-tin» (MT)-приближением к потенциалу кластера, который в свою очередь складывается из потенциала молекулярного кластера в области



Зависимость величины расщепления 3d-состояний хрома Δ (спин вверх) от расстояния хром—кислород в октаэдрическом (а) и тетраэдрическом (б) Crⁿ⁺-центрах.

дефекта и добавок от кристаллического окружения [5, 6, 8]. Поскольку спектр и зарядовое распределение могут оказаться чувствительными к выбору отношения радиусов MT-сфер аниона и катиона $\gamma = R_a/R_c$, то для [CrO₆]³⁻-кластера, моделирующего Cr³⁺-центр в ИАГ, были выполнены расчеты при $\gamma_1 = 1.25$ и $\gamma_2 = 1.40$ (см. рисунок, а). Цифры на кривых соответствуют электронным зарядам внутри MT-сферы хрома Q при данных γ и R_{Me-O} — расстоянии хром—кислород. Из этого рисунка видно, что заряд MT-сферы хрома слабо зависит от величины R_{Me-O} при фиксированном γ (в совершенном ИАГ R_{Al-O} = 1.94 Å в октаэдре и 1.76 Å в тетраэдре [9]). Величина Δ убывает с ростом R_{Me-O}. Зависимость Δ (R_{Cr-O}) для кластера [CrO₆]³⁻ при γ = γ₂ близка к экспериментальной Δ ~ R⁻⁵ [10]. При таком γ в сфере хрома реализуется эффективный заряд Q ≈ +3. В соответствии с предположением о большей ковалентности в Cr-тетраэдре [4] для кластеров [CrO₄]²⁻ использовалось γ = γ₁ (см. рисунок б). Тогда эффективный заряд MT-сферы хрома радиуса R_{Cr} = 0.78 Å составляет +3.3 при R_{Cr-O} = 1.76 Å. Такое сильное отличие от предполагаемого ионного заряда катиона Q = +4 не является неожиданным с учетом большой ковалентности системы и малого ионного радиуса Cr⁴⁺: 0.52 Å (Cr⁶⁺) < <.r (Cr⁴⁺) < 0.64 Å (Cr³⁺) [11]. Из рисунка и таблицы видно, что лучшему согласию между расчетными и экспериментальными значениями Δ как

в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом центрах соответственно R_{Cr-O} , большие равновесных R_{Al-O} в совершенном ИАГ на 0.04 \AA . Такое поведение можно объяснить снова, учитывая соотношение эмпирических (октаэдрических и тетраэдрических) ионных радиусов r для Al^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , O^{2-} . Согласно [11], при октаэдрической координации $r(Al^{3+})=0.57 \text{ \AA}$, $r(Cr^{3+})=0.64 \text{ \AA}$, $r(O^{2-})=1.36 \text{ \AA}$, т. е. $r(Al^{3+})+r(O^{2-})=1.93 \text{ \AA}$ и $r(Cr^{3+})+r(O^{2-})=2.00 \text{ \AA}$. Следовательно, лучшее соответствие эксперименту должно наблюдаться при $R_{Cr-O} > R_{Al-O}$ и, в частности, при $R_{Cr-O}=1.98 \text{ \AA}$. Аналогичная ситуация в тетраэдре, поскольку $r(Cr^{4+})+r(O^{2-}) > r(Al^{3+})+r(O^{2-})$. Таким образом, расчеты воспроизводят эффект деформации решетки ИАГ в окрестности октаэдрического и тетраэдрического центров. Конкретные результаты расчетов центров (моделируемых соответствующими кластерами) и экспериментальные данные представлены в таблице.

Наилучшее согласие с экспериментом получается для кластера $[CrYCaO_4]^{1+}$ симметрии C_{2v} , моделирующего тетраэдрический Cr^{4+} -центр в присутствии зарядового компенсатора Ca^{2+} , замещающего один из Y^{3+} в ближайшем окружении Cr^{4+} -тетраэдра. Расчет кластера $[CrYCaO_4]^{1+}$ дает правильное положение его одноэлектронных состояний относительно зон совершенного ИАГ, тогда как в кластере $[CrY_2O_4]^{2+}$, не учитывающем зарядовую компенсацию, основное одноэлектронное состояние Cr^{4+} -центра оказывается ниже потолка валентной зоны ИАГ. В ВКП это означает возможность захвата электрона Cr^{4+} -центром, т. е. преобразование в Cr^{3+} -центр. Последний, по-видимому, нестабилен из-за большого ионного радиуса Cr^{3+} ($r \sim 0.60 \text{ \AA}$ в тетраэдре) и поэтому не наблюдается в экспериментах. Результаты моделирования такого гипотетического центра представлены в таблице.

Таким образом, ВКП-расчеты подтверждают наличие тетраэдрического Cr^{4+} -центра в ИАГ и воспроизводят его отличие от октаэдрических Cr^{3+} -центров. Из расчетов следует, что в обоих типах центров имеет место деформация решетки. Стабильным является Cr^{4+} -центр при наличии зарядового компенсатора (Ca^{2+}) в ближайшем окружении Cr^{4+} -тетраэдра ИАГ.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Крутова Л. И., Лукин А. В., Сандуленко В. А., Сидорова Е. А., Солнцев В. М. // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. № 5. С. 1174—1176.
- [2] Крутова Л. И., Кулагин Н. А., Сандуленко В. А., Сандуленко А. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 170—175.
- [3] Кулагин Н. А., Сандуленко В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 243—249.
- [4] Крутова Л. И., Кулагин Н. А., Сандуленко В. А., Сандуленко А. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 170—175.
- [5] Соболев А. Б., Лобач В. А., Шульгин Б. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3129—3133.
- [6] Кеда О. А., Лобач В. А., Кружалов А. В., Соболев А. Б., Шульгин Б. В. // Журн. прикл. спектр. 1988. Т. 48. № 4. С. 662—667.
- [7] Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М., 1964.
- [8] Лобач В. А., Соболев А. Б., Шульгин Б. В. // Журн. структ. хим. 1986. Т. 27. № 6. С. 3—12.
- [9] Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М., 1976.
- [10] Drickamer H. G. / J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 1880—1887.
- [11] Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1989.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
12 января 1990 г.