

## К РАСЧЕТУ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ИОНОВ

Н. Г. Ванюшина, В. В. Ильющенко, А. Н. Мень и Ю. Н. Резчиков

Проведен полуэмпирический расчет спектров поглощения твердых растворов  $Ni_cMg_{1-c}O$ ,  $Eu_cCa_{1-c}O$ ,  $Eu_cBa_{1-c}O$ ,  $Eu_cSr_{1-c}O$ ,  $Eu_cCa_{1-c}F_2$ . Обсуждается влияние ионности на величину параметра кристаллического поля в ряду соединений  $Me : ZnO, ZS, ZnTe, CdS, ZnSe, CdTe$  ( $Me \equiv Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ).

Изучению оптических спектров парамагнитных ионов в кристаллах посвящено большое количество работ. В частности, за последние годы появились работы (см., например, [1, 2]), в которых рассматривается сдвиг полос поглощения в зависимости от концентрации примесных ионов. В настоящей работе предпринята попытка применить обычную теорию кристаллического поля для интерпретации смещения оптических полос поглощения в зависимости от концентрации парамагнитных ионов в соединении. Кроме того, рассмотрен более подробно вопрос учета ионности при расчете спектров парамагнитных ионов.

В качестве примера концентрированных кристаллов выбраны соединения с наиболее простой решеткой (тип NaCl):  $Me_cMe_{1-c}O$  ( $Ni_cMg_{1-c}O$ ,  $Eu_cCa_{1-c}O$ ,  $Eu_cBa_{1-c}O$ ,  $Eu_cSr_{1-c}O$ ),  $Eu^{2+} : CaF_2$ .

В рассматриваемых случаях интересующие нас линии поглощения можно интерпретировать как переходы между энергетическими уровнями расщепившегося в кристаллическом поле основного термина  $F_3 3d^n$ -конфигурация и как  $4f_{II} - 5d_{t_2g}$  и  $4f - 5d_{e_g}$  переходы для случая  $Eu^{2+}$  в соединениях  $MeO$  и  $CaF_2$ . Значения  $D_q$  для редкоземельных ионов определялись из разности энергий  $E(4f - 5d_{e_g}) - E(4f - 5d_{t_2g}) - 10D_q$ . Общая схема расчета состояла в следующем: для каждой пространственной конфигурации, сохраняющей некоторую точечную группу симметрии, рассчитывались по соответствующим формулам [3] энергии расщепившегося термина. Спектр соединения можно представить как усредненную величину по всем спектрам данных конфигураций. Зависимость положения полос поглощения от концентрации выражалась через зависимость параметров  $F_k^m$  теории кристаллического поля от концентрации:  $F_k^m = \langle r^k \rangle A_k^m$ , где  $A_k^m = \frac{4\pi e}{2k+1} \sum_i \frac{q_i}{R_i^{k+1}} Y_{km}^*(R_i)$ ,  $R_i$  аппроксимировались в первом приближении линейными функциями концентрации. Величины  $\langle r^k \rangle$  для случая  $Ni^{2+}$  в  $MgO$  представлены в виде линейной функции концентрации примесного иона [4]. Эта зависимость получена статистическим методом Томаса—Ферми—Дирака [5]. Для  $Eu^{2+}$  в кристаллах таких данных нет, поэтому  $\langle r^k \rangle$  определялись обратным ходом из эксперимента. Изменение зарядности ионов  $q$  учитывалось через параметр  $\epsilon$ . В конечном итоге для малых концентраций заряд аниона полагался равным  $qe$  ( $q$  варьировалось от 1.2 до 1.8), а заряды катионов — основного кристалла —  $(-qe)$ , примесного иона —  $(-q-\epsilon)e$  (величина  $\epsilon$  варьировалась от  $-0.5$  до 0).

Была найдена зависимость параметра кристаллического поля  $D_q$  различных соединений от  $q$  и  $\epsilon$  (рис. 1). Для конкретизации дальнейших вычислений величина зарядности  $q$  выбиралась по Бачанову [6]. Сравнение с экспериментом позволило определить параметр  $\epsilon$  ( $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ;  $\epsilon = -0.02$ ;  $\text{Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$ ;  $\epsilon = -0.04$ ). Зависимость параметра  $D_q$  от концентрации представлена на рис. 2. Имеющиеся экспериментальные данные [2, 7, 8] хорошо подтверждают полученные зависимости сдвига полос поглощения примесных парамагнитных ионов с концентрацией.

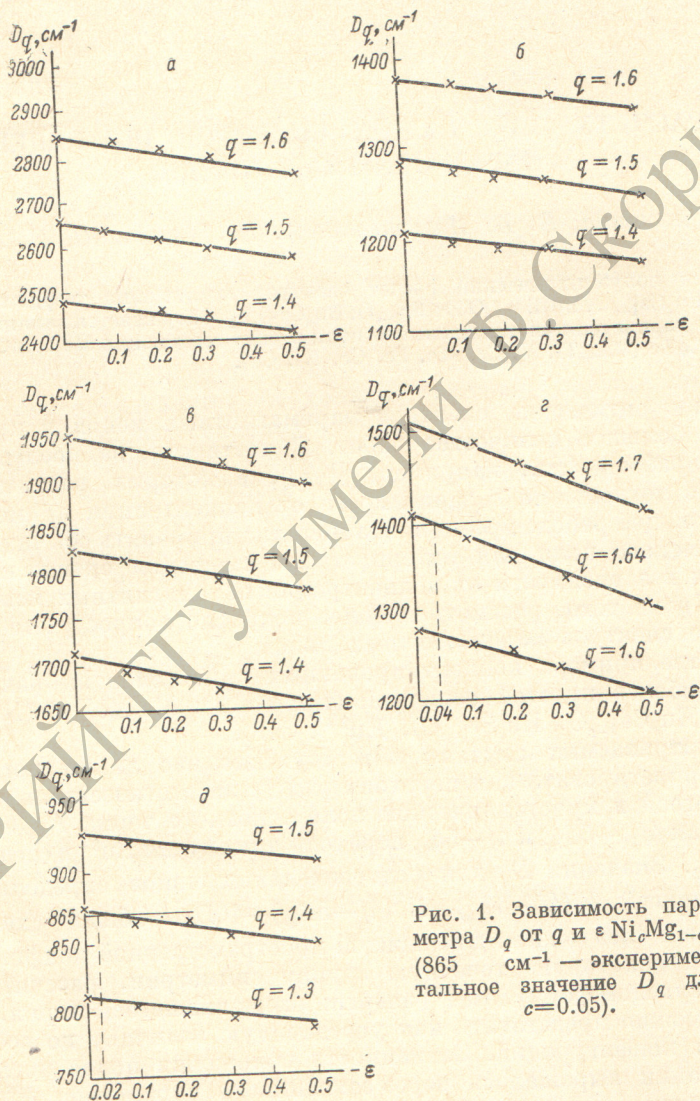


Рис. 1. Зависимость параметра  $D_q$  от  $q$  и  $\epsilon$   $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  (865  $\text{cm}^{-1}$  — экспериментальное значение  $D_q$  для  $c=0.05$ ).

Остановимся более подробно на учете ионности в точечной модели в методе кристаллического поля.

Рассмотрим схематично процесс образования связи двух неодинаковых атомов А и В. Если электроотрицательность атома А больше, чем В, то при образовании связи центр тяжести облака валентных электронов будет смещаться в сторону А. На атоме А появится отрицательный эффективный заряд, а на атоме В — положительный. Если центр заряда облака валентных электронов совпадает с центром атома А, то это будет означать, что валентные электроны полностью перешли к атому А. Тогда эффективный заряд атома А будет  $ne$ , где  $n$  — число, определяющее валентность атома А, а  $e$  — заряд электрона. Если центр заряда облака

валентных электронов лежит точно между атомами А и В, то эффективный заряд атома А будет равен нулю. В первом случае связь будет чисто ионной, во втором случае — чисто ковалентной.

Обычно реализуются промежуточные положения центра заряда валентных электронов, поэтому можно ввести понятие ионности как вели-

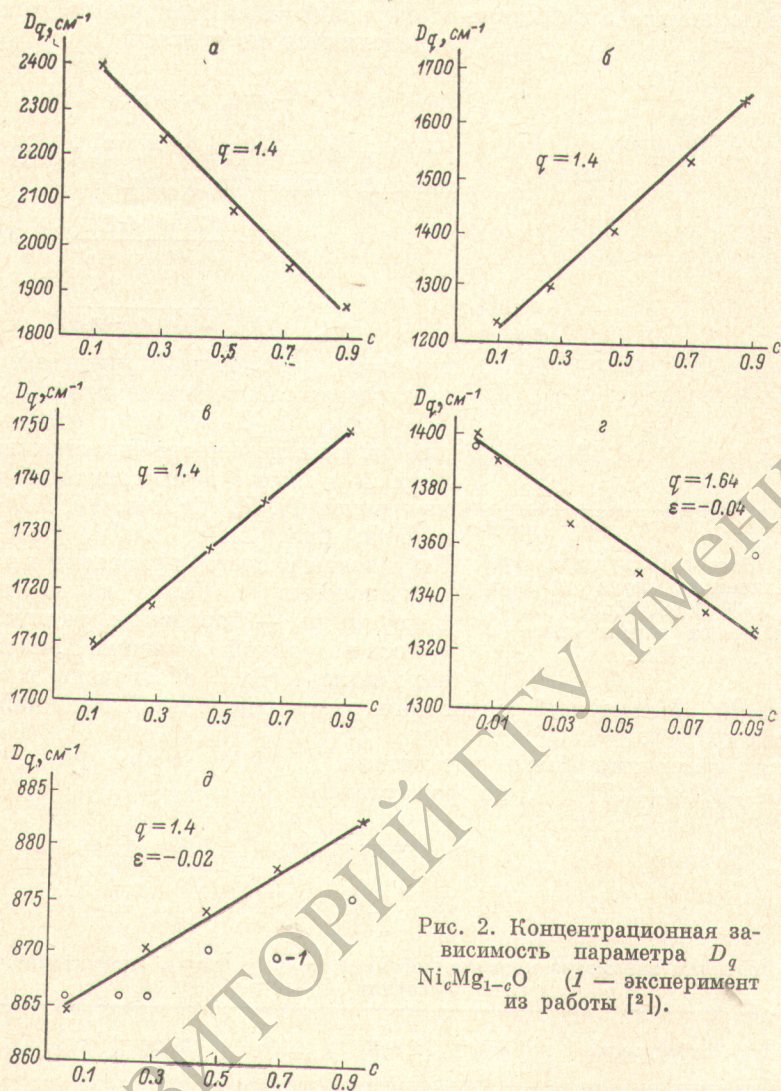


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра  $D_q$   $Ni_xMg_{1-x}O$  (I — эксперимент из работы [2]).

чины отношения эффективного заряда на атоме А к величине заряда валентных электронов

$$i = \frac{q_{эфф.}}{ne}. \quad (1)$$

Пусть величина сдвига в определенных пределах пропорциональна ионности. Тогда, основываясь на вышеизложенных представлениях, формулы [9]

$$\Delta_{орт.} = \frac{5}{3} eq \langle r^4 \rangle / R^5, \quad (2)$$

$$\Delta_{терр.} = \frac{20}{27} eq \langle r^4 \rangle / R^5 \quad (3)$$

можно записать в виде

$$\Delta_{\text{окт.}} = \frac{10}{3} \frac{e^2 i \langle r^4 \rangle}{(r_k + ir_a)^5}, \quad (4)$$

$$\Delta_{\text{тетр.}} = \frac{40}{27} \frac{e^2 i \langle r^4 \rangle}{(r_k + ir_a)^5}, \quad (5)$$

где  $q=2ei$ , а  $R$  — расстояние Me—Lig заменяется расстоянием от центра катиона до центра эффективного заряда ( $n=2$ ). Величины  $r_k$  и  $r_a$  легко определяются из условий

$$\frac{r_k}{r_a} = b, \quad r_k + r_a = d, \quad (6)$$

где  $b$  и  $d$  известны [10]. Для примесного иона  $\Delta$  запишется в виде

$$\Delta_{\text{окт.}} = \frac{10}{3} \frac{e^2 i \langle r^4 \rangle}{(kr_k + ir_a)^5}, \quad (7)$$

$$\Delta_{\text{тетр.}} = \frac{40}{27} \frac{e^2 i \langle r^4 \rangle}{(kr_k + ir_a)^5}, \quad (8)$$

где  $k=r_{\text{к.прим.}}/r_k$ , т. е.  $k$  учитывает сжатие или растяжение элементарной ячейки.

Формулы (4)–(8) были использованы для расчета параметра кристаллического поля  $\Delta$  в случае двухвалентных примесных ионов Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Co в ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdTe.

Результаты расчетов приведены в таблице.

Рис. 3. Зависимость параметра кристаллического поля  $\Delta$  иона  $Ni^{2+}$  в ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdTe, от длины связи  $d$  Me—Lig.

Значения  $i$  были взяты из [12], а  $\langle r^4 \rangle/a_0^4$  ( $a_0$  — борковский радиус) находилось подгонкой (значения  $\Delta$ , из которых находились  $\langle r^4 \rangle/a_0^4$  обозначены в таблице звездочкой). Дальнейший расчет проводился с использованием найденных значений  $\langle r^4 \rangle/a_0^4$ .

Для сравнения было рассчитано  $\Delta$  ( $Ni^{2+}$ ), используя  $\langle r^4 \rangle/a_0^4 = 7.9(R-0.74) + 1.71$  [4], по формулам

$$\Delta_{\text{тетр.}} = \frac{40}{27} \frac{e^2 i}{R^5} \langle r^4 \rangle, \quad (9)$$

$$\Delta_{\text{тетр.}} = \frac{40}{27} \frac{e^2}{R^5} \langle r^4 \rangle, \quad (10)$$

Значения параметра кристаллического поля  $\Delta$  ( $\text{см}^{-1}$ ), рассчитанного по формулам (4)–(8)

Ион	Конфигурация	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdTe
Ti	$d^2$ { расч. [11]	3750	4160	3820	3450	3590	3100
				3820*			3130
V	$d^3$ { расч. [11]	3240	3600	3300	3060	3100	2690
				3300*			
Cr	$d^4$ { расч. [11]	5180	5750	5300	4770	4960	4300
			5750*	5600			
Mn	$d^5$ { расч. [11]			5700		5340	
				(5000)		5340*	
Fe	$d^6$ { расч. [11]	3000	3400	3150	2820	2950	2520
			3400*	3170			2800
Co	$d^7$ { расч. [11]	3600	4200	3880	3500	3620	3150
		3940	3750	3880*			3470
Cu	$d^9$ { расч. [11]	5300	6300	5750	5200	5400	4700
		5750	6300*				

где  $R=d$ , т. е. расстоянию Me—Lig. Проведенные расчеты позволяют проследить зависимость параметра кристаллического поля  $\Delta$  от  $R$  (рис. 3). Значения  $\Delta$ , рассчитанные по (4)—(8), лучше согласуются с данными [1<sup>2</sup>], чем по (9) и (10), в которых не учитывается сдвиг центра эффективного заряда. Таким образом, проведенные расчеты показывают, что модель кристаллического поля с учетом ионности позволяет вполне удовлетворительно описать концентрационную зависимость оптического спектра, а также изменение параметра кристаллического поля  $\Delta$  в зависимости от ионности в ряду однотипных соединений.

#### Литература

- [1] Н. А. Миронова, У. А. Улманис. VII Уральская конференция по спектроскопии, Свердловск, 1971.
- [2] D. Reinen. *Berichte Bunsen Gesellschaft fur Phys. Chem. Bd.*, 69, 582, 1965.
- [3] А. Н. Мень. Докт. дисс., Свердловск, 1966.
- [4] Г. И. Чуфаров, А. Н. Мень, В. Ф. Балакирев, М. Г. Журавлева, А. А. Щепеткин. Термодинамика процессов восстановления оксидов металлов. Изд. «Металлургия», 1970.
- [5] Р. И. Анищенко, А. А. Николов, А. Н. Мень. Теорет. и эксперим., № 5, 682, 1965.
- [6] С. С. Бацанов. Электроотрицательность и проблемы эффективного заряда. Новосибирск. Изд. Сибирского отделения АН СССР, 1962.
- [7] З. Метфессель, Б. Маттис. Магнитные полупроводники. Изд. «Мир», 1972.
- [8] D. S. McClure, Z. Kiss. *J. Chem. Phys.*, 39, 3251, 1963.
- [9] И. В. Берсукер. Строение и свойства координационных соединений. Изд. «Химия», 1971.
- [10] Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ. М.—Л., 1950.
- [11] E. M. Wgaу, J. W. Allen. *J. Physics (C)* 4, 512, 1971.
- [12] С. С. Бацанов. Электроотрицательность и эффективные заряды атомов. Изд. «Химия», 1971.

Поступило в Редакцию 12 июня 1972 г.