

## ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{Ln}_2\text{X}_3$ ( $\text{Ln} = \text{PЗЭ}$ , $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ )

© *А.И.Шельх, А.В.Прокофьев, Б.Т.Мелех*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 14 июня 1995 г.)

На монокристаллических образцах измерены ширины запрещенных зон ( $E_g$ ) трех рядов соединений лантаноидов  $\text{Ln}_2\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ). Обнаружены немонотонные зависимости  $E_g$  от порядкового номера лантаноида. Максимальные значения  $E_g$  наблюдаются для  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , катионы которых имеют пустую, наполовину заполненную и полностью заполненную  $4f$ -оболочки иона  $\text{Ln}^{3+}$ . Отклонение в заполнении  $4f$ -оболочки от этих конфигураций ведет к уменьшению величины  $E_g$ . Особенно резкие уменьшения  $E_g$  наблюдаются для оксидов церия и тербия. Аномалии ширины запрещенной зоны наблюдаются для церия и в ряду редкоземельных сульфидов и селенидов. Немонотонный характер изменения  $E_g$  объясняется переменным по ряду ПЗЭ положением  $4f$ -зоны в энергетическом спектре соединений  $\text{Ln}_2\text{X}_3$ .

Типическими соединениями редкоземельных элементов (ПЗЭ) с кислородом, серой и селеном являются соединения состава  $\text{Ln}_2\text{X}_3$ . Некоторые свойства у них монотонно меняются в зависимости от заряда ядра  $Z$ . Например, для соединений ПЗЭ отмечено уменьшение постоянной решетки  $a$ . Для оксидов оно составляет 0.6% на  $\Delta Z = 1$ :  $a = 11.362 \text{ \AA}$  для  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $a = 10.394 \text{ \AA}$  для  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . В этой последовательности оксидов наблюдаются также и другие монотонные изменения свойств [1].

Некоторые свойства проявляют немонотонную зависимость от  $Z$ . К ним относятся, например, свойства, которые связаны с магнитными моментами ионов ПЗЭ, и магнитооптические характеристики материалов на их основе [2].

Ранее нами была обнаружена аномально низкая ширина запрещенной зоны сульфида и селенида церия  $\text{Ce}_2\text{X}_3$  по сравнению с  $E_g$  сульфидов и селенидов других лантаноидов  $\text{Ln}_2\text{X}_3$  [3]. Это явление было объяснено спецификой зонного строения  $\text{Ce}_2\text{X}_3$ . Было предположено, что в сульфиде и селениде церия край поглощения определяется переходами в зону проводимости ( $5d(\text{Ln})$ ) из  $4f$ -зоны, которая в  $\text{Ce}_2\text{X}_3$  расположена выше валентной зоны ( $3p(\text{S})$  или  $4p(\text{Se})$ ).

Ион тербия  $\text{Tb}^{3+}$  ( $4f^8$ ) является аналогом иона церия  $\text{Ce}^{3+}$  ( $4f^1$ ) по относительно низкой величине энергии  $4f-5d$ -перехода [4]. Однако

такой же аномалии  $E_g$  ни в сульфиде, ни в селениде тербия обнаружено не было [5].

Если аномалии положения края поглощения ( $E_g$ ) некоторых  $\text{Ln}_2\text{X}_3$  действительно объясняются меньшей энергией  $4f-5d$ -перехода по сравнению с энергией перехода из валентной  $np$ -зоны в зону проводимости («истинная» запрещенная зона), то наиболее ярко немонотонное изменение  $E_g$  должно быть выражено в ряду окислов РЗЭ, поскольку валентная зона в окислах ( $2p(O)$ ) располагается по энергии глубже, чем  $3p(S)$ - и  $4p(\text{Se})$ -зоны в сульфидах и селенидах РЗЭ. Поэтому в данной работе поставлена задача исследования закономерностей изменения ширины запрещенной зоны в ряду редкоземельных окислов и сопоставления этих закономерностей с теми, которые наблюдались в сульфидах и селенидах.

Окислы РЗЭ  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  из всех  $\text{Ln}_2\text{X}_3$  наиболее хорошо изучены. В литературе имеются данные по ширине запрещенных зон почти полного ряда окислов [6-11]. Большинство из них, однако, измерено на поликристаллах и порошках. Для некоторых соединений наблюдается большой разброс данных. Для данной работы наибольший интерес представляют окислы Ce, Pr и Tb, которые должны быть без примесей ионов в четырехвалентном состоянии, чему в предыдущих работах уделялось недостаточно внимания. В работе принимались специальные меры по получению образцов, по возможности максимально приближенных по составу к стехиометрическому.

## 1. Экспериментальная часть

Применительно к большинству материалов (тем более к новым или малоизученным) обычно экспериментально определяется приближенное значение величины  $E_g$ . Это справедливо и для большинства предшествующих работ. Оценка величины  $E_g$  для них получена в основном

Ширина запрещенной зоны  $E_g$  окислов РЗЭ

Окислы	$E_g$ , eV							Наст. раб.
	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]	$\bar{E}_g$	
$\text{La}_2\text{O}_3$	5.5	5.4			5.60		5.5	
$\text{Ce}_2\text{O}_3$								2.4
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	3.9	4.0	5.5		5.56	3.88	4.6	3.9
$\text{Nd}_2\text{O}_3$		4.4		4.9	4.00		4.4	4.7
$\text{Sm}_2\text{O}_3$		5.0	5.1	4.7	5.04		5.0	
$\text{Eu}_2\text{O}_3$		4.5	4.6	4.0	4.48		4.4	
$\text{Gd}_2\text{O}_3$		5.3		5.0	5.45		5.3	5.4
$\text{Tb}_2\text{O}_3$	3.9	3.4	4.2	< 1	4.77		4.1	3.8
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	5.0	5.0	5.0	4.7	4.86		4.9	4.9
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	5.4	5.4	5.4	4.7	5.27		5.2	5.3
$\text{Er}_2\text{O}_3$	5.4	5.4	5.5	4.9	5.21		5.3	5.3
$\text{Tm}_2\text{O}_3$		4.5	5.6	4.9	5.25		5.1	5.4
$\text{Yb}_2\text{O}_3$		5.2	5.2	4.8	5.30		5.1	4.9
$\text{Lu}_2\text{O}_3$		5.5		5.2	5.52		5.4	5.5

в результате измерения диффузного отражения света от поликристаллов и порошков с точностью порядка  $\pm 20\%$  (см. таблицу). Оптические характеристики монокристаллов большинства этих соединений практически не изучены.

Кристаллы оксидов выращивались в данной работе из расплава методом прямого индукционного плавления [12]. Мы подвергали монокристаллические пластинки окислов  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  дополнительной обработке — восстановлению в водороде — для получения состава, максимально приближенного к стехиометрии. При этом первоначально темно-красные образцы изменяли цвет: образцы  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  становились зелеными, а  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  бесцветными. Стехиометрические кристаллы  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  выращивались по особой методике [13]. Монокристаллы сульфидов и селенидов выращены по методикам, описанным в [3,14].

Оценка ширины запрещенной зоны проводилась по началу пропускания света  $0.1\%$  со стороны коротких волн. Образцы имели примерно одинаковую толщину порядка  $0.02$  см. Измерения проводились по одинаковой методике при  $300$  К.

## 2. Результаты и обсуждение

Наиболее полные данные о величине запрещенной зоны  $\text{Ln}_2\text{X}_3$  в зависимости от порядкового номера  $Z$  РЗЭ, приведенные в литературе и полученные нами, относятся к окислам  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Это позволяет провести анализ  $E_g = f(Z)$  почти полного ряда этих соединений. Эти данные приведены в таблице, где указаны также значения  $E_g$ , полученные усреднением литературных данных [6–11].

Для большинства окислов полученные нами величины  $E_g$  близки к  $E_g$ , измеренным другими методами с использованием поликристаллических материалов (см. таблицу). Наибольшие различия данных наблюдаются для соединений Се, Рг и Тб. Вероятно, эти различия связаны с трудностью получения стехиометрических образцов оксидов этих элементов. Причиной этого является отклонение состава от стехиометрии, связанное с устойчивостью четырехвалентного состояния соответствующих РЗЭ.

Данные для  $\text{La}_2\text{O}_3$ , полученные на основании измерения поликристаллов, у разных авторов близки друг к другу, и мы их принимаем как достоверные.

Значения  $E_g$ , полученные нами на монокристаллах, приведены в таблице в последнем столбце и на рис.1 (кривая 1). Из таблицы следует, что минимальное значение  $E_g$  соответствует окислу  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (с большим разбросом данных, причина которого рассмотрена выше). Максимальные значения  $E_g$  соответствуют трем окислам:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Близки к ним значения  $E_g$  для оксидов Но, Ег и Тм. Для остальной совокупности окислов наблюдается своеобразное «лантаноидное сжатие» запрещенной зоны. Однако в отличие от хорошо известного лантаноидного сжатия радиуса иона  $\text{Ln}^{3+}$  оно носит немонотонный характер. К сожалению, мы не располагаем монокристаллами и, соответственно, не имеем данных о величине  $E_g$   $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Приведенные в таблице усредненные величины  $E_g$  ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) и  $E_g$  ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) нанесены на график (рис. 1).

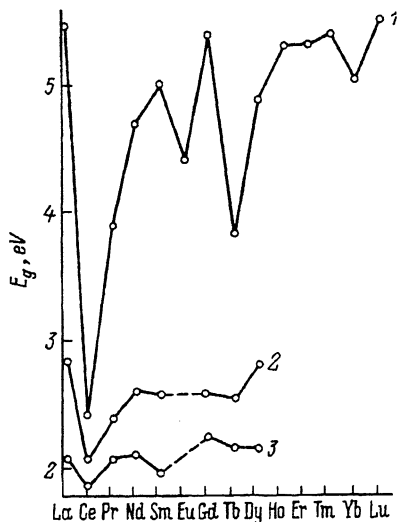


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  соединений  $Ln_2X_3$  от порядкового номера лантаноидов. 1 — оксиды, 2 — сульфиды, 3 — селениды.

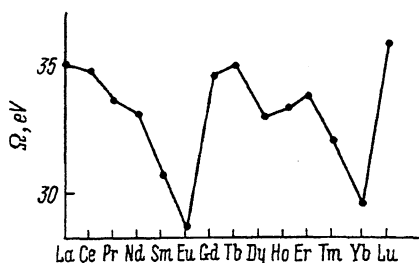


Рис. 2. Зависимость энергии атомизации оксидов РЗЭ от  $Z$  [15].

На рис.1 представлена вся совокупность наших данных о ширине запрещенной зоны оксидов, сульфидов и селенидов РЗЭ. Минимум  $E_g$  на церии, обнаруженный ранее в сульфидах и селенидах, повторяется и для окиси церия  $Ce_2O_3$ . Это наиболее глубокий провал в  $E_g(Z)$  на кривой для окислов. На зависимости  $E_g(Z)$  для сульфидов и селенидов (кривые 2 и 3) кроме особенности для церия имеется минимум  $E_g$  для самария. Значение  $E_g$  халькогенидов тербия не отличается от этой величины для большинства сульфидов и селенидов РЗЭ. Однако иная картина наблюдается для оксидов. Дополнительно появляется четкий минимум для тербия. Для  $Yb_2O_3$  также наблюдается минимум.

Попытаемся объяснить закономерности изменения  $E_g$  для окислов предположением об активном участии  $4f$ -зоны в формировании запрещенной зоны этих соединений. Как уже отмечалось, максимальные значения  $E_g$  наблюдаются для окислов  $La_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$  и  $Lu_2O_3$ , катионы которых соответственно имеют незаполненную ( $4f^0$ ), наполовину заполненную ( $4f^7$ ) и полностью заполненную ( $4f^{14}$ ) электронные оболочки, обладающие наибольшей устойчивостью. Однако в ионе лантана  $f$ -уровни расположены намного выше по энергии, чем  $d$ -состояния. Поэтому, вероятно,  $4f$ -зона располагается в электронном спектре  $La_2O_3$  выше  $5d\delta s$ -зоны проводимости, а в  $Gd_2O_3$  и  $Lu_2O_3$  — глубоко в валентной зоне (или ниже ее). Близость значений  $E_g$  этих трех соединений (одно из которых не имеет  $f$ -электронов) свидетельствует о том, что она определяется одним и тем же переходом — из валентной  $2p(O)$ -зоны в зону проводимости. Энергия этого перехода не сильно меняется по ряду окислов лантаноидов.

Для ионов  $Ce^{+3}$  ( $4f^1$ ) и  $Tb^{+3}$  ( $4f^8$ ) энергия перехода из  $4f$ -оболочки в  $5d$ -оболочку аномально мала [4] (переход электронов в  $5d$ -зону приво-

дит к устойчивой  $4f^05d^1$  ( $4f^75d^1$ )-конфигурации). Переходы из  $4f$ -зоны в зону проводимости определяют  $E_g$  в  $\text{Ce}_2\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) и в окислах  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ . Заметим, что в сульфиде и селениде тербия  $E_g$  формируется «истинной» запрещенной зоной (отсутствие минимума на кривых  $E_g(Z)$ ). Обращает на себя внимание то, что при изменении уровня энергии вершины валентной зоны в ряду  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ – $\text{Ce}_2\text{S}_3$ – $\text{Ce}_2\text{Se}_3$  на несколько электронвольт  $E_g$  в этом ряду меняется всего на 0.6eV (это изменение, возможно, связано с различным уширением разрешенных зон, в том числе  $4f$ -зоны). Начиная с окислов Pr и Dy, энергия  $4f$ -оболочки понижается, и соответственно  $E_g$  увеличивается в ряду окислов  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ – $\text{Nd}_2\text{O}_3$ – $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ – $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Окислы Ho, Er и Tm, вероятно, имеют то же расположение  $4f$ -зоны в глубине валентной зоны, что и окислы Gd и Lu.

Характер изменения  $E_g$  в ряду оксидов качественно согласуется с характером изменения энергии  $4f^N$ – $4f^{N-1}5d^1$ -переходов свободных ионов  $\text{Ln}^{3+}$  и ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в матрицах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{LaF}_3$  (кроме Eu и Yb) [4]. Из рис.1 видно, что окислам  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  также соответствуют минимумы на зависимости  $E_g$ . Это нельзя объяснить теми же причинами, что и для окислов Ce, Pr и Tb. Поскольку  $4f^6$ - и  $4f^{13}$ -конфигурации ионов  $\text{Eu}^3$  и  $\text{Yb}^3$  весьма устойчивы, то  $4f$ -зоны в соответствующих окислах должны лежать в глубине валентной зоны.

Ширина запрещенной зоны тесно связана с энергетической характеристикой связи в кристалле. Переход электрона из валентной  $2p(\text{O})$ -зоны в зону проводимости ( $5d6s(\text{Ln})$ ) можно рассматривать как частичный разрыв связи Ln–O. Энергия этой связи должна коррелировать с энергией атомизации  $\Omega$  окислов по ряду РЗЭ. Следовательно, «истинная»  $E_g$  должна коррелировать с  $\Omega$ .

Рассмотрим энергии атомизации  $\Omega(Z)$  окислов по ряду РЗЭ (рис. 2) [15]. Наблюдаются минимумы для Eu и Yb, что свидетельствует об аномалии ширины «истинной»  $E_g$ . Меньшая энергия связи Ln–O в этих окислах, возможно, указывает на валентность металла в  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  меньшую, чем 3 (либо на присутствие примеси соответствующих двухвалентных ионов).

Отсутствие минимумов на кривой  $\Omega(Z)$  для Ce и Tb подтверждает, что край поглощения в окислах этих элементов не определяется переходом валентная зона–зона проводимости. Ранее зонная схема с расположением  $4f$ -зоны внутри запрещенной зоны была предложена для высших оксидов церия и празеодима  $\text{LnO}_2$  [16–18].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-02-3673).

#### Список литературы

- [1] Попова А.А., Зоткина В.Б. ДАН СССР, сер. Мат. Физ. **169**, 1, 92 (1966).
- [2] Berger S.B., Rubinstein C.B. Phys. Rev. **133**, 3A, 723 (1964).
- [3] Prokofiev A.V., Shelykh A.I., Golubkov A.V., Smirnov I.A. J. of Alloys and Comp. **219**, 1–2, 172 (1995).
- [4] Heaps W.S., Elias L.R., Yen W.M. Phys. Rev. **B 13**, 1, 94 (1976).
- [5] Прокофьев А.В., Шелых А.И. ФТП **30**, 1, 71 (1995).
- [6] Borchartd H.J. J. Chem. Phys. **39**, 3, 504 (1963).

- [7] Дербенева С.С., Бацанов С.С. ДАН СССР Химия **175**, 5, 1062 (1967).
- [8] White W.B. Appl. Spectr. **21**, 3, 167 (1967).
- [9] Бондаренко Б.В., Божков В.М. Электрон. техника. Сер. 1. Электроника СВЧ, **7**, 94 (1967).
- [10] Андреева А.Ф., Гильман И.Я. ЖПС **28**, 5, 895 (1978).
- [11] Vratny F., Tsai M., Honig J.M. J. Inorg. Nucl. Chem. **16**, 263 (1961).
- [12] Мелех Б.Т., Андреев А.А., Картенко Н.Ф., Коркин И.В., Смирнов В.В., Филин Ю.Н. Неорган. материалы **18**, 1, 98 (1982).
- [13] Голубков А.В., Прокофьев А.В., Шелых А.И. ФТТ **37**, 6, 1887 (1995).
- [14] Прокофьев А.В., Голубков А.В., Шелых А.И. Неорган. материалы **29**, 8, 1065 (1993).
- [15] Термические константы веществ. М. (1978). Т. 8.
- [16] Шелых А.И., Степанова М.И., Мелех Б.Т. ФТТ **29**, 11, 3320 (1987).
- [17] Mirabelli F., Wachter P. Phys. Rev. **B 36**, 2, 1238 (1987).
- [18] Koelling D.D., Boring A.M., Wood J.H. Solid State Commun. **47**, 4, 227 (1983).