

О матричной стабилизации неустойчивых состояний окисления d- и f-переходных металлов

Ю.М.Киселев

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, факс (495) 939–0998

Проанализировано современное состояние проблемы матричной стабилизации ионов d- и f-переходных металлов в неустойчивых состояниях окисления. Классифицированы основные аспекты данной проблемы, касающиеся генеалогии матричных систем, которые можно использовать с этой целью. Приведены соответствующие примеры, а также обсуждены сведения, не укладывающиеся в предложенную классификацию. С привлечением представлений об изоморфной смесимости рассмотрена термодинамика эффекта матричной стабилизации. Обсуждено влияние дефектов и неравновесности на эффект стабилизации. Рассмотрены проблемы идентификации состояний окисления в матричных системах, а также различные типы таких систем.

Библиография — 174 ссылки.

Оглавление

I. Введение	3
II. Экспериментальные данные	4
III. Термодинамика матричной стабилизации	7
IV. Образование дефектов	11
V. Неравновесность и матричная стабилизация	14
VI. Идентификация состояний окисления в матричных системах	17
VII. Типы матриц для стабилизации неустойчивых состояний окисления	18
VIII. Методы получения матричных систем с примесными ионами переходных металлов в неустойчивых состояниях окисления	19

I. Введение

Легирование (допирование) — давно известный прием модификации свойств различных соединений и материалов. При помещении примесных ионов (допантов) в твердые соединения (матрицы) изменяются свойства образовавшихся систем относительно недопированных соединений.[†] Эту процедуру широко используют на практике и с ее помощью варьируют химические, физические и даже механические свойства разных материалов. Ограничиваясь только химическими проявлениями эффекта допирования (легирования), отметим колоссальное разнообразие объектов. Так, существует много более 1000 только парамагнетиков (сводка результатов, для таких матричных систем, содержится в труде¹). Известны примеры легирования примесями (в том числе ионами металлов) полупроводниковых материалов (в частности, твердых растворов на основе теллурида свинца²). В последние годы

стали весьма актуальными представления о допировании при исследованиях высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), манганитов и других новых материалов, которым посвящено множество публикаций. Отметим большой обзор³, касающийся теории и приложений ВТСП. В фундаментальном обзоре⁴ рассмотрены химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников, в частности обращено внимание на важность процедуры ионного допирования соответствующих матриц для достижения эффекта ВТСП. В обзоре⁵ рассмотрены основные свойства ВТСП и детали сверхпроводящей и магнитной фазовых диаграмм $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$) — наиболее изученных ВТСП. В обзоре⁶ обсуждены проблемы физики ВТСП с точки зрения допирования моттовских изоляторов. Эта модель, ставшая отправной точкой при анализе электронной структуры оксидов, опирается на представления о наличии сильных корреляций. Авторы обзора воспользовались идеей Андерсона о «резонирующих» зарядовых состояниях⁷ и предложили новые подходы к установлению природы оксидных ВТСП.

В перечисленных и типичных фундаментальных работах основной акцент сделан на прикладных проблемах допиро-

Ю.М.Киселев. Доктор химических наук, химический факультет МГУ. Телефон: (495)939–4549, e-mail: kiselev@coord.chem.msu.ru, yu_m@mail.ru
Область научных интересов: координационная химия неорганических соединений, проблема существования и стабилизации необычных состояний окисления переходных элементов.

[†] Матричные системы, по сути, это ограниченные твердые растворы, что позволяет проводить соответствующее термодинамическое описание.

вания. То же характерно и для публикаций других исследователей, в частности геохимиков и кристаллохимиков.⁸ Так, матричные системы давно применяют для изготовления лазерных кристаллов, содержащих примеси ионов переходных металлов (см., например,^{9,10}). В роли матриц могут выступать кристаллы фторидов (CaF_2 , LaF_3 , LiYF_4 и др.), оксидов (например, корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) или сложных соединений — шеелита CaWO_4 , алюмоиттриевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, апатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и др.; известны лазерные материалы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{III}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Yb}^{III}$ (см.^{11–13}), $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{II/III}$ (см.¹⁴). В лазерные кристаллы-матрицы могут внедряться и ионы других лантанидов (Pr^{III} , Nd^{III} , Er^{III} , Ho^{III} , Tm^{III}), а также некоторых переходных металлов (Cr^{III} , Ni^{II} , Co^{III} , V^{II}). Представляют интерес матричные системы, включающие Sm^{II} , Dy^{II} , Tm^{II} и др. и используемые в качестве лазерных материалов,^{15–17} а также ИК-чувствительные люминофоры на основе CaS , SrS , BaS с иммобилизованными в них ионами $\text{Eu}^{II/III}$, $\text{Sm}^{II/III}$, $\text{Tb}^{III/IV}$, $\text{Ce}^{III/IV}$ и др. (см., например,^{18,19}). Для различных утилитарных целей путем допирования изменяют цветность соединений и минералов. Этот эффект можно проиллюстрировать на примере ионов Cr^{III} , внедренных в узлы матриц с различной локальной симметрией. Так, система $\alpha\text{-Al}_2^{III}\text{O}_3:\text{Cr}^{III}$ окрашена в красный цвет, $\text{Al}_2^{III}\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}:\text{Cr}^{III}$ ($\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ — берилл) — в зеленый, а система $\text{Al}_2^{III}\text{SiO}_5:\text{Cr}^{III}$ (Al_2SiO_5 — кианит) — в синий.^{20,21} Проблема смещения полос в спектрах поглощения по оси энергий важна, поскольку она имеет практическое значение.²² Представляет практический интерес и получение нанокристаллов галогенидов серебра в матрицах галогенидов щелочных металлов, в частности AgCl в KCl , при выращивании кристаллов с высокой концентрацией примесного Ag^I , причем нанокристаллы AgCl можно рассматривать как квантовые точки (см. работу²³ и библиографию в ней).

Можно привести множество других примеров матричных систем, пригодных для практического применения. Отметим, что в большинстве используемых и часто изучаемых систем ионы-допанты находятся в обычных и невысоких состояниях окисления.

В последнее время получил развитие так называемый метод матричной стабилизации неустойчивых состояний окисления элементов.^{24,25} Его суть заключается в том, что, помещая ионы металлов-гостей в кристаллическую матрицу, исследователи предполагают достичь для таких ионов ожидаемого состояния окисления, причем матрица должна способствовать сохранению данного состояния в течение времени, достаточного для идентификации и использования. Такие предположения основаны на результатах экспериментов: описано множество примеров реализации указанного эффекта, хотя часто при создании матричных систем основной задачей является не столько стабилизация иона допанта в данном состоянии окисления, сколько получение практически значимого эффекта. Вопрос о времени «жизни» ионов примеси в матричных системах, характеризующем эффективность их стабилизации, большинство исследователей не интересуется, может быть, по той причине, что в матрицы чаще всего внедряют ионы металлов в обычных состояниях окисления (соответствующую классификацию см. в работах^{26,27}).

Термин «матричная стабилизация» используется нами с 1990 г.[‡] Первоначально предполагалось, что примесный ион

замещает в узлах кристаллической решетки ион хозяина — матрицы. Однако, на наш взгляд, такая трактовка процесса замещения является лишь возможным частным случаем. Главное в этом методе то, что в результате происходит повышение стабильности состояния окисления примесного иона, по крайней мере на время его идентификации и последующего использования, безотносительно к месту локализации в структуре матрицы.

В настоящем обзоре рассмотрено современное состояние исследований в области матричной стабилизации ионов переходных металлов в неустойчивых и необычных состояниях окисления.

Обсуждаемая проблема — одна из актуальных проблем для неорганической химии и материаловедения. В работе представлены экспериментальные данные о стабилизации необычных состояний окисления ионов переходных металлов при помещении их в твердые матрицы (раздел II), рассмотрены термодинамические аспекты матричной стабилизации (раздел III). При этом обсуждены размерные эффекты и некоторые аспекты теории изоморфной смесимости, а также проблема кулоновских потенциалов, существующих в твердой фазе. Затем кратко освещены вопросы образования точечных и протяженных дефектов (раздел IV), а также неравновесности, при обсуждении которых высказаны предположения о механизме матричной стабилизации (раздел V). Далее кратко рассмотрена проблема идентификации окислительных состояний в матричных системах (раздел VI), приведена классификация матриц, пригодных для стабилизации неустойчивых состояний окисления (раздел VII), и, наконец, кратко перечислены методы получения матричных систем с примесными ионами переходных металлов в неустойчивых состояниях окисления (раздел VIII). В обзоре акцентировано внимание на системах, содержащих примесные ионы металлов в необычно высоких состояниях окисления, хотя для получения общей картины рассмотрены ионы и в низких состояниях окисления.

II. Экспериментальные данные

Для получения новых соединений и материалов на их основе важно учитывать химические аспекты матричного синтеза. На наш взгляд, при рассмотрении стабилизации ключевым является вопрос о влиянии матрицы на состояние окисления примесного иона. Можно выделить по крайней мере три основных аспекта данной проблемы, касающихся генеалогии матричных систем.

1. Системы могут формироваться в таких условиях, когда ион допанта в нужном экспериментатору неустойчивом состоянии окисления уже существует, а кристаллическая матрица лишь способствует его сохранению в условиях эксплуатации. Например, при совместной кристаллизации (температура $\leq 20^\circ\text{C}$) хромата или сульфата калия с ферратом(VI) калия из растворов получены системы, в том числе монокристаллические, включающие нестабильный ион Fe^{VI} (см. §): $\text{K}_2\text{CrO}_4:\text{Fe}^{VI}$, $\text{K}_2\text{S}^{VI}\text{O}_4:\text{Fe}^{VI}$ (см.^{10,28,29}). В этом случае можно говорить об изовалентном замещении. Образовавшиеся кристаллы перспективны для использования в качестве оптических эмиссионных материалов. В работах^{30,31} кристаллы $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{Os}^{IV}$, $\text{Cs}_2\text{ZrBr}_6:\text{Os}^{IV}$, $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{Re}^{IV}$ полу-

‡ Введен в докладе Н.С.Копелева, Ю.М.Киселева, Ю.Д.Перфильева на Ломоносовских чтениях в МГУ в 1990 г.

§ Способен в водном растворе даже при комнатной температуре быстро трансформироваться в Fe^{III} .

чали из расплава ($\sim 500^\circ\text{C}$), поскольку примесные ионы Os^{IV} и Re^{IV} более устойчивы, чем Fe^{VI} .

2. Матрицы, образующиеся в процессе синтеза, способны стабилизировать высокие состояния окисления допанта, отсутствующие в исходной реакционной смеси. Так, в перовскитоподобных матрицах $\text{BaM}^{\text{IV}}\text{O}_3$, где $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}, \text{Zr}$, удалось стабилизировать ионы $\text{Pr}^{\text{IV}}, \text{Tb}^{\text{IV}}, \text{Nd}^{\text{IV}}, \text{Dy}^{\text{IV}}$. Такие системы получают по реакции BaO (или BaO_2) с диоксидами металлов, образующих матрицу ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}, \text{Zr}$), и с полупроводниковыми оксидами металлов-допантов в атмосфере кислорода ($\sim 1000^\circ\text{C}$) при содержании ионов допантов $\sim 2-16$ мас.%.³²⁻³⁴ Примерно аналогичным способом была создана система $\text{Sr}_2\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4:\text{Pr}^{\text{IV}}$ (см.³⁵). Полученные таким образом индивидуальные фазы $\text{BaCe}^{\text{IV}}\text{O}_3:\text{Pr}^{\text{IV}}, \text{BaCe}^{\text{IV}}\text{O}_3:\text{Tb}^{\text{IV}}, \text{BaTh}^{\text{IV}}\text{O}_3:\text{Pr}^{\text{IV}}, \text{BaZr}^{\text{IV}}\text{O}_3:\text{Pr}^{\text{IV}}, \text{BaZr}^{\text{IV}}\text{O}_3:\text{Nd}^{\text{IV}}, \text{BaZr}^{\text{IV}}\text{O}_3:\text{Tb}^{\text{IV}}, \text{Sr}_2\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4:\text{Pr}^{\text{IV}}$ содержат неустойчивые в растворе ионы Ln^{IV} (см.³²⁻³⁵). Так, для аква-иона Pr^{IV} время жизни составляет ~ 200 нс,³⁶ а матричные системы $\text{BaCe}^{\text{IV}}\text{O}_3:\text{Pr}^{\text{IV}}$ и $\text{Sr}_2\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4:\text{Pr}^{\text{IV}}$ при обычных условиях устойчивы неопределенно долго.

3. Ионы допанта, введенные в кристаллическую матрицу, в результате некоторой обработки *in situ* могут приобретать состояние окисления, отличное от такового до обработки. Например, изменение зарядового состояния ионов церия в окислительных или восстановительных условиях (при нагревании) в матричной системе $\text{ZrO}_2:\text{Ce}$ приводит к варьированию ее окраски от яркой красно-бордовой ($\text{Ce}^{\text{III}} + \text{Ce}^{\text{IV}}$) и желто-оранжевой (Ce^{IV}) до фиолетовой или бесцветной (Ce^{III}) (см. монографию³⁷) (изовалентное и гетеро-валентное замещение). Появление парамагнетика в высокодисперсных порошках цитратных комплексов Mo^{VI} после УФ-облучения³⁸ сопровождается синим окрашиванием образцов, указывающим на наличие в препаратах Mo^{V} . Специфическую окраску аметисту (кварцу, допированному железом) придает изменение состояния окисления примесных ионов железа от Fe^{III} до Fe^{IV} при γ -облучении.³⁹ В матрицах $\text{CaF}_2, \text{BaF}_2$ и SrF_2 при их обработке в восстановительных условиях стабилизируется ион Es^{II} (см.⁴⁰). Имобилизованные в ниобаты и танталаты ионы $\text{Am}^{\text{III}}, \text{Cm}^{\text{III}}, \text{Tb}^{\text{III}}, \text{Pr}^{\text{III}}$ в определенных условиях способны к окислению $\text{M}^{\text{III}} \rightarrow \text{M}^{\text{IV}}$ и образованию соответствующих продуктов замещения.^{41,42} Ионы $\text{U}^{\text{III}}, \text{U}^{\text{IV}}$ могут стабилизироваться в решетке CaF_2 .¹⁷ В оксидных стеклах достаточно устойчивы некоторые ионы, в том числе и d-переходных металлов в низких состояниях окисления.⁴³

Данные литературы охватывают не только упомянутые примеры. Относительно неустойчивые ионы Mn^{III} (см.¹⁰), Cr^{IV} и Cr^{V} стабилизируются в матрицах гранатов, синтезированных при нагревании в твердой фазе, хроматов и сульфатов, полученных из растворов, а Tb^{IV} — в $(\text{SrMgF}_4:\text{Tb}^{\text{IV}})$ -фосфатах, полученных в твердой фазе в присутствии молекулярного фтора.⁴⁴ Нагреванием V_2O_5 и Fe_2O_3 до $\sim 600^\circ\text{C}$ с последующей эффективной закалкой синтезированы тонкодисперсные и рентгеноаморфные образцы $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Fe}^{\text{V}}$, в которых наблюдали (с помощью метода мёссбауэровской спектроскопии) последствия диспропорционирования ионов Fe^{III} (см.⁴⁵).

При изучении матричных оксидных систем на основе $\text{M}_2^{\text{I}}\text{FeO}_4$ и $\text{M}_3^{\text{I}}(\text{Ru}_{1/2}^{\text{VI}}\text{Ru}_{1/2}^{\text{VII}}\text{O}_4)$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Cs}$) установлены⁴⁶⁻⁴⁸ условия их допирования ионами $\text{Co}^{n+}, \text{Fe}^{n+}$ (идентификация состояния окисления проведена методами эмиссионной и абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии с применением изотопов $^{57}\text{Fe}, ^{57}\text{Co}$). Из наиболее интересных результатов отметим стабилизацию ионов Co^{VI} в феррате

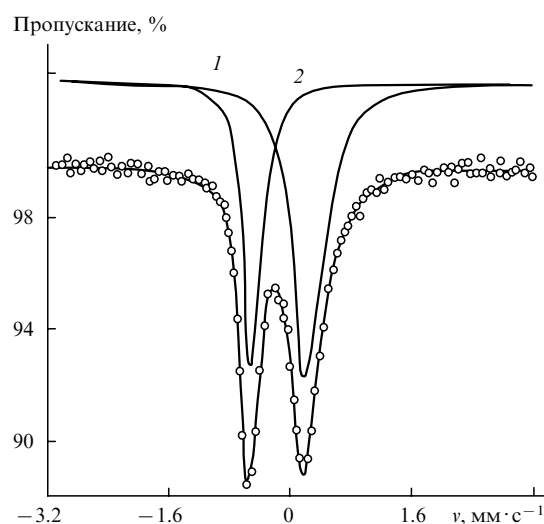


Рис. 1. Эмиссионный мёссбауэровский спектр матричной системы $\text{Cs}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4:^{57}\text{Co}$ (77 K).⁴⁴

1, 2 — сигналы Co^{VI} и Co^{IV} соответственно. В абсорбционном мёссбауэровском спектре того же образца фиксируется только синглетная линия, отвечающая Fe^{VI} . Здесь и на других мёссбауэровских спектрах точки — экспериментальные данные, v — скорость источника.

$\text{Cs}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ (идентификация методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии).^{46,47} Система $\text{Cs}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4:\text{Co}^{\text{VI}}$ образуется в твердофазной реакции CsO_2 с Fe_2O_3 , легированным ^{57}Co , при 400°C (рис. 1). В решетке феррата(VI) стабилизируется малое количество примесных ионов Co^{VI} , поэтому в данном случае, вероятно, можно говорить о микроизоморфизме. При допировании нуклидом ^{57}Fe манганата $\text{K}_3\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4$ образуется матричная система $\text{K}_3\text{MnO}_4:\text{Fe}^{\text{V}}$ (спекание KO_2 с MnO_2 , легированным ^{57}Fe).⁴⁸ В стеклообразной рентгеноаморфной матрице, полученной спеканием KO_2 с MnO_2 при 800°C , также удалось стабилизировать ионы Fe^{V} и проследить динамику их деградации.⁴⁹ Ионы Fe^{VI} обнаружены в легированном ^{57}Fe оксорутенате K_2RuO_4 , синтезированном при нагревании смесей KO_2 с RuO_2 в присутствии высокодисперсного $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 2).⁵⁰

Коль скоро известны окислительные состояния Fe^{VIII} и Fe^{VI} , представляются интересными попытки достижения Fe^{VII} (как известно, генерирование носителей заряда и обратный процесс обязательно должны протекать с образованием промежуточных одноэлектронных состояний, так как любое бозонное поле способно за один акт изменить состояние только одного фермиона). Задачу стабилизации этого окислительного состояния пытались решить,⁵¹⁻⁵³ помещая ^{57}Fe в матрицу $\text{Cs}_3(\text{Ru}_{1/2}^{\text{VI}}\text{Ru}_{1/2}^{\text{VII}}\text{O}_4)$. Для этого при относительно невысокой температуре проводили спекание смеси $\text{CsO}_2, \text{RuO}_2$ и Fe_2O_3 ; были получены образцы состава $\text{Cs}_3(\text{Ru}_{1/2}^{\text{VI}}\text{Ru}_{1/2}^{\text{VII}}\text{O}_4):\text{Fe}^{\text{VI}}$. В этом объекте ион железа стабилизируется преимущественно в форме Fe^{VI} . Вместе с тем в мёссбауэровском спектре на склоне интенсивного синглета, отвечающего Fe^{VI} , наблюдается (рис. 3) весьма нестабильный спутник в виде плеча, значение химического сдвига которого близко к ожидаемому для Fe^{VII} (в предположении наличия флуктуирующего состояния, содержащего одновременно и Fe^{VI} , и Fe^{VII}). К сожалению, более убедительных доказательств наличия Fe^{VII} в такой системе пока не найдено.

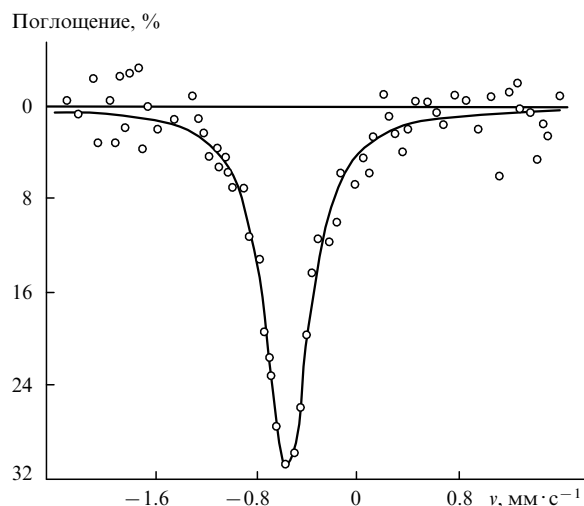


Рис. 2. Абсорбционный мёссбауэровский спектр системы $\text{K}_2\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_4\text{:}^{57}\text{Fe}^{\text{VI}}$ (77 K).⁵⁰ Найдено: $\delta = -0.59 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, ожидается для Fe^{VI} $\delta \approx -0.77 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. Химические сдвиги (δ) приведены по отношению к нитропруссиду натрия.

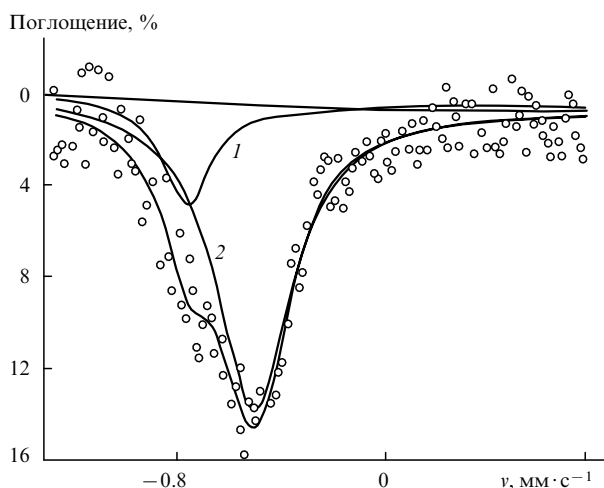


Рис. 3. Абсорбционный мёссбауэровский спектр системы $\text{Cs}_3(\text{Ru}_{1/2}\text{Ru}_{1/2}\text{O}_4)\text{:}^{57}\text{Fe}$ (77 K).⁵² Сигнал 1 соответствует $\delta_1 \approx -0.77 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$; сигнал 2 отвечает $\delta_2 = -0.57 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$; для Fe^{VII} ожидается $\delta < -0.63 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. Химические сдвиги приведены относительно нитропруссид натрия.

По данным мёссбауэровской спектроскопии (при 4 K),^{54–56} ионы Fe^{VII} (впрочем, как и Fe^{VIII} (см.⁵⁷)) обнаруживаются также в матричной системе $\text{Na}-\text{Fe}-\text{O}$ при молярном соотношении $\text{Na}:\text{Fe} \gg 50:1$ (рис. 4); при меньших соотношениях образуется соединение Fe^{IV} , характеризующееся необычно высоким градиентом электрического поля (рис. 5).⁵⁸ Матричные системы $\text{Na}_2\text{O}_2\text{:Co}^{\text{VI}}$ и $\text{Na}_2\text{O}_2\text{:Co}^{\text{IV}}$ получали нагреванием примесного нуклида ^{57}Co с большим избытком пероксида натрия.⁵⁹

Обратим внимание на то, что в различных соединениях металлов возможно сосуществование разновалентных ионов, причем из-за нестабильности одного из окислитель-

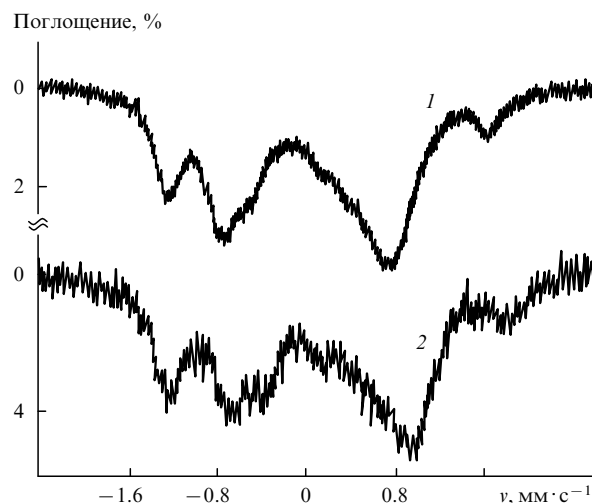


Рис. 4. Абсорбционные мёссбауэровские спектры продуктов спекания $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ и Na_2O_2 .^{55,56} Молярное соотношение $\text{Na}:\text{Fe} \approx 100:1$. Спектры получены при 291 (1) и 4 K (2). Градуировка шкалы скоростей проведена по нитропруссиду натрия.

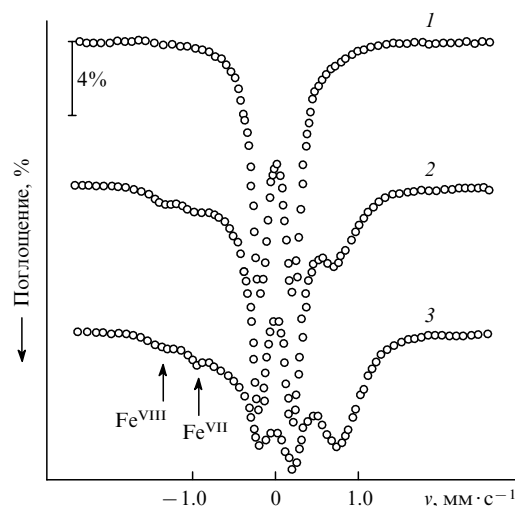


Рис. 5. Абсорбционные мёссбауэровские спектры продукта спекания $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ и Na_2O_2 (молярное соотношение $\text{Na}:\text{Fe} \approx 40:1$, 77 K) (1) и спектры продуктов деградации полученного вещества во времени (2, 3).⁵⁸

Стрелками отмечены линии, предположительно относящиеся к соответствующим продуктам диспропорционирования, однако из-за низкой интенсивности этих сигналов корректные выводы об образовании таких производных сделать невозможно. Градуировка шкалы скоростей проведена по нитропруссиду натрия.

ных состояний фиксируется его весьма низкая ($\ll 1\%$) концентрация (микроизоморфизм). В первую очередь это относится к продуктам радиоактивного распада, иммобилизованным в кристаллическую решетку. Например, в кристаллах $^{191}\text{OsO}_4$, содержащих короткоживущий ^{191}Os , наблюдали образование системы $^{191}\text{Os}^{\text{VIII}}\text{O}_4\text{:}^{191}\text{Ir}^{\text{IX}}\text{O}_4^+$ (см.⁶⁰). В матрицах соединений америция и берклия были стабилизированы Cm^{V} , Cm^{VI} и Cf^{V} в виде ионов $\text{Cm}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$, $\text{Cm}^{\text{VO}}\text{O}_2^+$ (см.⁶¹) и $\text{Cf}^{\text{VO}}\text{O}_2^+$ (см.⁶²). В этих системах нестабильные состояния

окисления кюрия и калифорния обеспечиваются прежде всего за счет связей металл – кислород.

Известны примеры использования нетипичных внешних условий, в частности низких температур или высоких давлений, позволяющих реализовать на практике условие $\Delta_r G < 0$.

Так, в 2007 г. появилось интересное сообщение об ИК-спектроскопической идентификации HgF_4 , полученного прямым фторированием ртути и изолированного в твердых неоновой и аргонной матрицах.⁶³ В соответствующих ИК-спектрах наблюдали малоинтенсивные колебательные полосы, которые, по мнению авторов, могут отвечать одному из нормальных колебаний связи $\text{Hg}^{\text{IV}}-\text{F}$ квадратного HgF_4 .⁶⁴ В то же время возможность существования окислительного состояния Hg^{IV} не вызывает особого сомнения, поскольку ранее нами методами квантовой химии показано наличие слабого минимума на потенциальной поверхности даже для нейтральной и, безусловно, нестабильной молекулы HgO_4 .⁶⁴

В типичных условиях, например когда в качестве матрицы используют замороженный растворитель, зафиксировано образование малых кластеров, содержащих ионы металлов в неустойчивых состояниях окисления, в частности короткоживущие ионы металлов с одним валентным s-электроном на внешней атомной орбитали при заполненной внутренней d-оболочке:^{65–67} Zn^{I} , Cd^{I} , Hg^{I} , In^{II} , Ga^{II} , Tl^{II} ($d^{10}s^1$). Такие ионы получали методом импульсного радиолиза замороженных водных растворов с быстрой оптической регистрацией. Восстановительными агентами выступали гидратированный электрон и протоны (потенциалы восстановления –2.7 и –2.3 В соответственно). В подходящих условиях (окислитель — гидроксильный радикал, окислительный потенциал ~2.9 В) получены системы с небольшим содержанием ионов Cu^{III} , Ag^{II} , Pb^{III} , Pd^{III} (см.⁶⁵). Достаточно подробно изучены кластеры, с ионами серебра в неустойчивых состояниях окисления.^{65, 68–71} Исследования систем, включающих различные валентные формы металла, имеют важное значение для развития теории фотографического процесса.

Малые кластеры, содержащие ионы металлов в нестабильных состояниях окисления, могут образоваться и при получении твердых соединений в привычных условиях. Так, синтез нормальных молибдатов щелочных металлов по реакции MoO_3 с супероксидами щелочных металлов (KO_2 , CsO_2) при относительно невысокой температуре ($\leq 600^\circ\text{C}$) сопровождается образованием небольшого количества молибденовых бронз, обуславливающих (по данным ЭПР) наличие в нормальном молибдате парамагнитных кластеров, содержащих Mo^{V} (см.^{72, 73}). Впрочем, факт образования конгломератов (или кластеров) из допирующих ионов в матричных системах известен и изучается. Например, в смешанных кристаллах $(\text{M}^{\text{II}}\text{F}_2)_{1-x}(\text{LnF}_3)_x$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}$, Y) обнаружены кластерные фрагменты $\langle \text{Ln}_6\text{F}_{37} \rangle$, $\langle \text{Ln}_5\text{F}_{36} \rangle$, $\langle \text{Ln}_4\text{F}_{36} \rangle$.^{74–76}

Проблема матричной стабилизации необычных состояний окисления непосредственно связана с термодинамикой формирования матричных систем.

* ИК-Спектр этого фторида получен в условиях матричной изоляции на фоне спектров HgF_2 и его олигомеров. Хотя в работе и приведены достаточно убедительные аргументы (в том числе квантово-химические) существования HgF_4 , отметим ненулевую вероятность принадлежности наблюдаемой очень слабой полосы поглощения к одному из квадратных фрагментов полимерного HgF_2 .

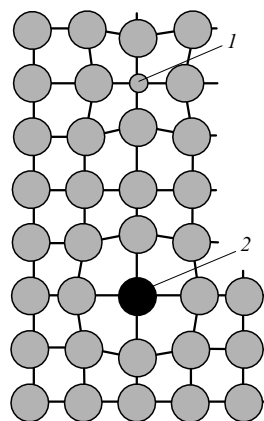


Рис. 6. Схема замещения атомов в узлах каркасной кристаллической решетки (гомодесмический кристалл). При замещении небольшими по размеру атомами (1) решетка сжимается, а крупными (2) — расширяется.

III. Термодинамика матричной стабилизации

1. Размерные эффекты и теория изоморфной смесимости

Рассмотрим ситуацию, при которой происходит замена ионов металлов матрицы-хозяина, расположенных в узлах кристаллической решетки, ионами примеси. Процесс замещения в случае гомодесмических (каркасных) структур можно проиллюстрировать рис. 6. При обсуждении строения соединений часто используют такие параметры, как ионные радиусы. При этом фактически имеют в виду равновесные расстояния металл – лиганд ближнего координационного окружения, определяемые из структурных данных. Иными словами, неявно подразумевается описание твердой системы с термодинамических позиций. Действительно, в момент окончания формирования такая система уже находится по крайней мере в квазиравновесном состоянии, так как с образованием жесткой кристаллической решетки любые движения (кроме тепловых колебаний) составляющих ее ионов затрудняются.

Важность размерного фактора следует из теории изоморфной смесимости,⁷⁷ обычно используемой при описании эффектов матричной стабилизации для случая изовалентного изоморфизма (см.[†]).^{24, 78} Основное уравнение этой теории для энтальпии смешения (ΔH) выглядит следующим образом:

$$\Delta H = x_1 x_2 \left[\left(\frac{A}{R} \right) (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + cmn z_M z_X \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 \right] = \quad (1)$$

$$= 332 m z_M z_X x_1 x_2 \left[\alpha \frac{(\Delta \varepsilon)^2}{2R} + c' n \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 \right],$$

где x_i — мольные доли компонентов i ; A — константа Маделунга; R — среднее межъядерное расстояние в координационном полиэдре твердого раствора; ε_i — степень ионности компонента i ; c — подгоночный коэффициент,[‡] причем $c/332 = c'$ (параметр c зависит от характера химической связи); m — число атомов в формуле соединения; n — координационное число; z_M и z_X — степени окисления атомов M и X ; α — приведенная константа Маделунга.

† Современные представления о проблеме гетеровалентного изоморфизма и соответствующие правила изложены в работе⁷⁹.

‡ Константа c пропорциональна объему и коэффициенту сжимаемости β .

Считается, что для реализации замещения в узлах решетки разность электроотрицательностей замещаемых и замещающих ионов не должна превышать 0.4 единиц по Полингу. Для существенно ковалентных соединений внедрение в решетку кристалла-хозяина облегчено, что обуславливает и расширение пределов смесимости при прочих равных условиях. Количественно влияние природы химической связи на замещение выражают соотношением

$$Q = b(\Delta\epsilon)^2, \quad (2)$$

где Q — парциальная энтальпия, учитывающая ионность (ковалентность) связи в решетке, если представить ΔH в виде аддитивной суммы инкрементов; b — константа.

При близких размерах взаимозаменимых ионов ($\Delta R/R = 0$) энергия смещения быстро возрастает с увеличением различий в характере связи, т.е. с увеличением $\Delta\epsilon$. Однако при этом резко сужаются пределы изоморфизма. Но главным условием изоморфного замещения (с расположением иона допанта в решеточном узле кристалла-матрицы) является размерное соответствие ионов примеси и хозяина. В соответствии с правилом Гольдшмидта, ионные радиусы замещающего и замещаемого ионов не должны различаться более чем на $\sim 15\%$. Например, в системе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Er}^{\text{III}}$ значительным различием радиусов ионов Al^{III} и Er^{III} обусловлена локализация последних не в узлах, а в октаэдрических пустотах решетки,⁸⁰ несмотря на изовалентность этих ионов. При формировании кристаллов матричной системы с изменением ионного радиуса примесного иона может изменяться и локальная симметрия соответствующего узла. При этом за счет нарастания размерного несоответствия центрального иона и лигандов ближнего координационного полиэдра возможно изменение координационного числа (КЧ): ионные радиусы различаются на $\sim 20\%$ при изменении КЧ на две единицы. Примерно так же изменяются ионные радиусы и при изменении состояния окисления иона на те же две единицы. Вследствие перехода иона металла из высокоспинового состояния в низкоспиновое — спинового «кроссовера», — особенно характерного для ионов 3d-металлов, размер ионов также может измениться на $\sim 20\%$ без изменения КЧ (см. таблицу кристаллических радиусов Шеннона–Прюитта в монографии⁸¹ и рис. 7). Такой эффект

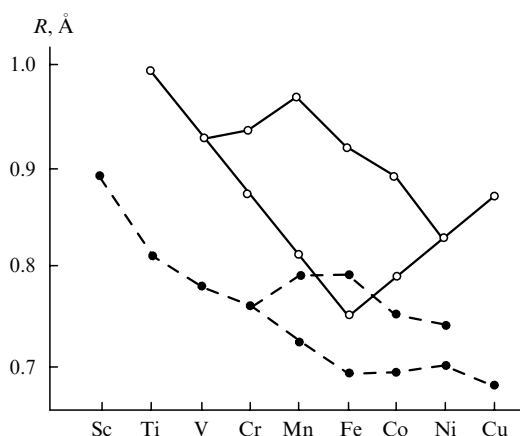


Рис. 7. Изменение кристаллических радиусов 3d-элементов от их порядкового номера (КЧ 6).⁸² Сплошная линия — закономерность для ионов M^{2+} , пунктир — для M^{3+} . Радиусы низкоспиновых ионов меньше радиусов высокоспиновых ионов одинаковой зарядности.

невероятен в случае ионов 3d-металлов в тетраэдрическом кислородном окружении.

Второе условие стабилизации — энтропийный фактор, за счет которого возможно понижение энергии Гиббса системы до $\Delta_r G < 0$. На фоне относительно малых (часто близких к нулю) значений энтальпий образования тройных или четверных оксидов из бинарных оксидов⁸³ даже небольшие изменения энтропии могут быть весьма значимыми. В то же время при изовалентном замещении, особенно при низких содержаниях примеси, существенное изменение энтропии системы в целом маловероятно, тем более, если не изменяется ближайшее координационное окружение стабилизируемого иона.

По мнению автора статьи⁷⁸, влияние матрицы заключается в том, что кристаллическая решетка соединения при замещении основного иона препятствует искажению координационного полиэдра иона примеси. С точки зрения фактологии похоже, что это действительно так, только неясна природа этих препятствий. В физике легированных кристаллов ее пытались выявить в рамках простых физических теорий типа теорий кристаллического поля и поля лигандов.⁸⁴ При рассмотрении ионов, распределенных в кристаллической среде, из всех возможных взаимодействий ион–кристалл и ион–ион выделяют главные, которые сохраняют основные свойства системы, что позволяет найти наиболее простое решение. Гамильтониан $\mathcal{H}$, описывающий взаимодействия примесного иона, записывается в следующем виде:⁸⁵

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + V_{ee} + V_{cr} + V_{so}. \quad (3)$$

Здесь $\mathcal{H}_o$ учитывает взаимодействие электронов иона примеси с его ядром; V_{ee} — потенциал межэлектронного взаимодействия в этом ионе; V_{cr} — потенциал взаимодействия иона примеси с кристаллическим полем; V_{so} — потенциал, описывающий спин-орбитальное взаимодействие.

Различия между этим гамильтонианом и гамильтонианом, принимающимся при рассмотрении иона в кристаллической решетке (см., например, работу³⁷), заключаются в потенциале V_{cr} , который зависит от симметрии положения примесного иона в кристалле. Отличие состоит в том, что симметрия кристаллического поля и соответствующее описание для координационных соединений обусловлены совокупностью свойств центрального иона и лиганда, а в случае примеси симметрию иону «заказывает» симметрия локального поля узла, в котором располагается допирующий ион.

На потенциал V_{cr} влияет множество чисто решеточных явлений³⁷ и в первую очередь взаимодействие оптических электронов локального центра с тепловыми колебаниями — электрон-фононное взаимодействие. В электронных спектрах оно проявляется в виде колебательных спутников бесфононных полос, которые могут даже сливаться в широкие полосы поглощения. Электронно-колебательное взаимодействие обуславливает и миграцию интенсивности полос поглощения активированных кристаллов. Компенсация избыточного заряда в случае гетеровалентного замещения может протекать путем создания разнообразных вакансий, узлов с локализованными зарядами и т.д. В соответствующих электронных спектрах это проявляется в множественности оптических центров окраски.

В спектрах ионов переходных металлов, помещенных в кристаллические матрицы, должны проявляться разнообразные эффекты поля лигандов. Особенности таких спектров заключаются в следующем. Максимум полосы поглощения, отвечающий иону примеси, не соответствует чисто электрон-

ному переходу, для энергии которого получены теоретические формулы. Это особенно важно иметь в виду при анализе широких полос, ширина и положение которых на оси энергий интерпретируются лишь с учетом многофононных переходов. В этом случае максимум полосы поглощения смещается³⁷ в коротковолновую область относительно частоты чисто электронного перехода на

$$\Delta\omega = \frac{(\delta\Omega)^2}{16\omega_f \ln 2} \quad (4)$$

(высокие температуры) и на

$$\Delta\omega = \frac{(\delta\Omega)^2}{\delta\omega_f \ln 2} \quad (5)$$

(низкие температуры). В этих уравнениях $\delta\Omega$ — полуширина полосы, ω_f — частота фононов.

Оценка $\Delta\omega$ для $\delta\Omega = 1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_f = 1 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ дает значение порядка 10^3 см^{-1} ($\sim 1/8 \text{ эВ}$) (см.^{37,86}), которое и определяет чисто решеточный вклад в энергию стабилизации ионов, изолированных в матрице. Остальная часть этой энергии обусловлена симметрией поля лигандов и иными факторами, и в первую очередь природой лиганда и связи металл — лиганд.

Таким образом, энергетический эффект матричной стабилизации, в общем, невелик. Возможно, поэтому попытки даже качественного описания явления стабилизации иона в кристалле в рамках теории поля лигандов не очень показательны. Накопление погрешностей при таком подходе может быть обусловлено, например, тем, что прямая связь заселенности основного электронного состояния с энтальпийным вкладом отсутствует, а в соответствующих молекулярных орбиталях участвуют также и возбужденные состояния. Это заключение тем более справедливо, если не учитывать корреляционные эффекты. Например, расчеты в приближении Хартри — Фока, в которых игнорируется $\alpha\beta$ -корреляция, приводят к значительной систематической ошибке из-за относительного завышения энергий синглетных состояний. Вывод о таком завышении сделан при неэмпирическом расчете сравнительной устойчивости оксогидроксо-анионов рутения и осмия(VI) в различном координационном окружении (релятивистский метод функционала плотности с учетом спин-орбитального взаимодействия).⁸⁷

Отметим, что высказанные к настоящему времени мнения о природе эффекта матричной стабилизации в рамках термодинамических представлений не безупречны. Они справедливы для каркасных структур (в них стабилизируются ионы металлов в низких состояниях окисления, например Sc^{II} во флюорите¹) или для разупорядоченных систем (например, стекол⁴³), но не для островных структур, хотя именно последние чаще всего используют для стабилизации ионов металлов в высоких состояниях окисления. На это прямо указано в теоретической работе⁸⁸. В ней показано, что теория изоморфной смесимости требует уточнения для практически важных случаев кристаллических матриц на основе кислородных соединений Ge^{IV} , Si^{IV} , P^V , As^V , S^{VI} , Se^{VI} и Cr^{VI} , V^V (в оливинах, апатитах и сподюситах) при изоморфном замещении ионами Cr^{IV} , Mn^V и Fe^{VI} . В этом случае за счет энергии d-уровней центральных ионов изменяются состояния переноса зарядов, что приводит к эффективному понижению параметров кулоновского отталкивания, а в таких условиях для тетраэдрических систем $\langle \text{MO}_4 \rangle$ теория изоморфного

замещения неприменима.[§] Этот вывод имеет принципиальное значение при рассмотрении аналогичных матричных систем в связи с тем, что именно в них высока вероятность реализации высоких состояний окисления ионов тяжелых переходных элементов (IrO_4^+ , IrO_4^- , RhO_4^-).⁶⁴

Помимо этого, в работе⁸⁸ проведен неэмпирический расчет и анализ стабилизации модельных тетраэдрических кластеров с центральными ионами Cr^{IV} , Mn^V и Fe^{VI} и с лигандами OH^- и O^{2-} в терминах конкуренции электростатической и ковалентной связей. Из-за наличия ковалентной связи внутри тетраэдров уменьшаются заряды на атомах металла и кислорода вследствие переноса электронной плотности с лиганда на металл. Ионная связь между тетраэдрами в кристаллах «действует» в противоположном направлении, способствуя формированию ионных частиц с максимальным приростом электростатической энергии. Энергии ковалентной связи аддитивны, а энтальпии смещения малы, что приводит к возможности существования протяженных твердых растворов, даже если ионы хозяина и гостя типа Mn^V и P^V или Fe^{VI} и Cr^{VI} значительно различаются по размерам.

Как отмечено в статье⁸⁹, стабильность окислительного состояния иона металла-гостя в матрицах ионных кристаллов определяется скорее всего дальнедействующими кулоновскими силами, при том что электронные состояния стабилизируемого иона кардинально не меняются. Это принципиально отличает рассматриваемую ситуацию от ситуации в случае малых молекул-гостей типа N_2 , O_2 , CH_4 и др. в кластерах, выступающих в роли матриц. В них происходит своеобразная перестройка электронной системы молекул-гостей (см., например,⁹⁰), и говорить об электростатике не приходится.

При формировании матричной системы с примесными ионами переходных металлов ключевым является эффект изменения состояния окисления иона металла-гостя во время синтеза при перемещении его из «прекурсора» в финальную систему, существование которой допускается термодинамически. Состояние окисления иона-гостя как бы подстраивается под состояние окисления иона металла самой матрицы независимо от типа замещения — изо- или гетеровалентного.

В заключение этого раздела заметим, что термодинамически можно описать только макроскопические эффекты, когда концентрация допанта в матричной системе оказывается ощутимой. В случае исчезающе малых количеств допантов, например как в системе $\text{Cs}_2\text{Fe}^{VI}\text{O}_4:\text{Co}^{VI}$ (Co^{VI} наблюдали с использованием метода эмиссионной мессбауэровской спектроскопии[¶]), ситуация более сложна.^{46,47} Действительно, оценочный расчет энергии Гиббса образования ионов Co^{VI} , содержащихся в системе (матрице) в крайней низкой концентрации, с константой равновесия $K \approx 10^{-8}$ показал,⁹¹ что значение

$$\Delta_f G^\circ = -RT \ln K$$

§ Правда, неясна причина рассмотрения в работе⁸⁸ кристаллов с кислородными тетраэдрами, включающими в качестве центральных низкоспиновые ионы 3d-элементов. В этом случае поле, создаваемое атомами кислорода, слишком слабо, чтобы можно было рассчитывать на спаривание электронов под его действием.
¶ В этом случае количество допанта составляет порядка 1 мКи, что позволяет говорить о значении константы равновесия $\sim 1 \cdot 10^{-8}$.

составляет порядка $+50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. С одной стороны, это может свидетельствовать о достижении экспериментально фиксируемого предельного (экстремального) окислительного состояния иона кобальта для данного типа кристаллов и лигандов ближнего координационного окружения. А с другой — может означать, что для описания эффекта изменения состояния окисления необходимо использовать иные представления и теории.

Таким образом, требует объяснения факт отмеченного изменения состояния окисления металлов в матрице. Ранее на этом не акцентировали внимание, поскольку в используемых на практике матричных системах в качестве гостей обычно выступают относительно устойчивые ионы металлов, часто изовалентные ионам металлов-хозяев.

При анализе сведений о матричной стабилизации складывается впечатление, что кристаллическая решетка матрицы «навязывает» свойство внедренному в нее иону примеси. Однако механизм этого неясен. При качественном рассмотрении это можно было бы связать с наличием тонкого баланса ионности–ковалентности в кристаллических матричных системах. Однако ситуация значительно сложнее.

2. Потенциалы

Взаимодействие примесных центров с решеткой приводит к модификации потенциала примесного атома и к формированию в энергетическом спектре кристалла глубоких уровней, что можно связать с появлением экранирующего потенциала. Энергия глубоких уровней зависит как от типа дефекта или примеси, так и от характера его взаимодействия с кристаллическим окружением.² Положение об указанном экранировании поддерживается и в случае диэлектрических кристаллов, например типа флюорита.[†] Напомним, что для таких кристаллов характерно кулоновское взаимодействие между катионной и анионной подрешетками,⁹³ причем анионная подрешетка представляет собой ковалентно-связанный каркас, внутри которого размещена катионная подрешетка. В работе⁴² при обсуждении данных по исследованию систем $\text{CaF}_2:\text{U}^{\text{III}}$ и $\text{CaF}_2:\text{U}^{\text{IV}}$ (см.¹⁷) спектроскопическими методами локальные структурные изменения при замене иона Ca^{II} на U^{III} и U^{IV} в решетке флюорита связали с соответствующей решеточной компенсацией. Более того, считают, что за счет зарядовых состояний ионов примеси, не характерных для решетки матрицы, в ней появляется некий экранирующий заряд или потенциал, который и стабилизирует внедренные катионы. Правда, в настоящее время, даже используя современные компьютеры, оценить распределение (профиль) этого потенциала по трехмерной решетке не представляется возможным.

Отметим, что средний решеточный потенциал, оцененный для флюоритов, например, по методике, предложенной в работе⁹⁴, здесь не показателен, так как не отражает локальных особенностей матричных систем. Поэтому представляются полезными результаты хотя бы грубого моделирования искажения той же кристаллической решетки вокруг примесных ионов Eu^{2+} и Gd^{3+} в MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).⁹⁵ Так, введение в CaF_2 примеси Eu^{2+} , изовалентной иону Ca^{2+} , сопровождается лишь небольшим изменением коэффициента объемной сжимаемости (β) системы, что резко

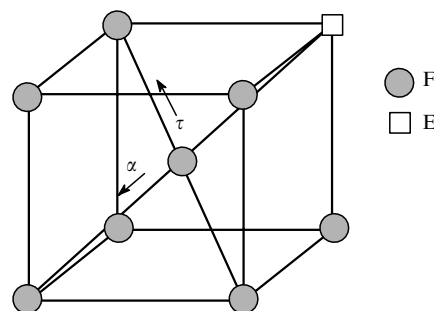


Рис. 8. Сдвиг междоузельного атома фтора в анионной подрешетке флюорита.⁹³

E — вакансия, α — аксиальный, τ — тангенциальный сдвиг.

отличается от случая примесного иона Gd^{3+} . Низкосимметричное кристаллическое поле вокруг обоих сферических примесных центров (Eu^{2+} и Gd^{3+}) вызывает появление электрического дипольного момента (D) за счет самого центра, так и, главное, за счет смещения ионов фтора из равновесных позиций. При этом значения D в случае гетеровалентного замещения заметно больше, чем в случае изовалентного замещения.

При оценке значимости эффекта изо- или гетеровалентного легирования и наличия в соответствующих кристаллах локальных потенциалов можно было бы опереться на результаты соответствующих зонных расчетов. Однако в известных работах для матрицы CaF_2 (см.⁹³) такая задача не ставилась.[‡]

Косвенно о наличии экранирующего потенциала около отрицательно заряженной вакансии даже в недопированном флюорите можно судить по наличию подтвержденных результатами спектроскопических и нейтронографических исследований сдвига междоузельного иона фтора из центра куба, составленного из решеточных ионов F^- (рис. 8). Не исключено, что указанный выше потенциал можно связать с энергетическим барьером для миграции вакансий и междоузельных атомов в структуре.

Вопрос о природе и величине компенсации также остается открытым, причем понятно, что компенсация обусловлена механизмом взаимодействия компонентов матричной системы и дефектов. Считается,^{96,97} что для диэлектриков характерен механизм, связанный с изменением, во-первых, положения уровня Ферми; во-вторых, концентраций свободных электронов и дырок; в-третьих, равновесных концентраций собственных точечных дефектов, сформировавшихся при введении примеси.

Авторами работы⁹⁸ рассмотрена задача об изовалентном замещении W^{VI} на Rh^{VI} в кристаллах типа шеелита с использованием методов молекулярного кластерного моделирования, неэмпирических методов самосогласованного поля, а также с привлечением бездефектной модели. По результатам расчетов, замещение центрального фрагмента $\langle \text{W}^{\text{VI}}\text{O}_4 \rangle$ на $\langle \text{Rh}^{\text{VI}}\text{O}_4 \rangle$ оказалось энергетически выгодным (наблюдался четкий, хотя и несколько уплощенный минимум на потенциальной поверхности) (рис. 9). При этом расчет

[†] Относительно недавно опубликован фундаментальный труд⁹², в котором обобщены методы получения и свойства разнообразных фторидных кристаллов, в том числе и с примесями. Среди них известно большое число флюоритоподобных фаз.

[‡] Кристаллы типа флюорита (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и т.п.) давно изучают в связи с проявлением в них аномально высокой ионной проводимости. Более важно то, что они перспективны в качестве оптических материалов в области вакуумного ультрафиолета (фотолитография в УФ-области при 193 нм).

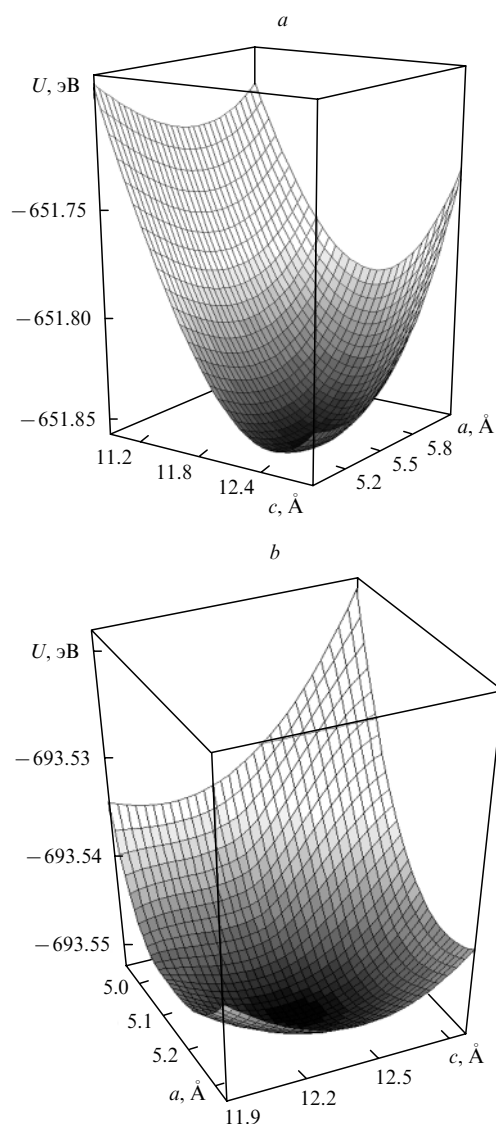


Рис. 9. Сечение потенциальной поверхности кластеров $\langle K_{10}W_5^{VI}O_{20} \rangle$ (a) и $\langle K_{10}W_4^{VI}Rh^{VI}O_{20} \rangle$ (b).⁹⁸

эффективных зарядов (метод NBO) показал их практическую неизменность на всех атомах вольфрама и кислорода в матрице после внедрения в нее фрагментов $\langle Rh^{VI}O_4 \rangle$. Иными словами, стабилизация таких тетраэдрических фрагментов в шеелитоподобной структуре возможна лишь за счет кулоновских сил.⁸⁹ Вероятно, при учете дефектов (формирование которых энергетически выгодно) снимется проблема уплощения минимума на потенциальной поверхности.

IV. Образование дефектов

1. Точечные дефекты

Типичные дефекты кристаллической решетки (по Коллонгу) в соединениях состава АВ показаны на рис. 10. На рис. 11 представлена картина распределения электронной плотности в алюминии; наличие резкого максимума зарядовой плотности на вакансии свидетельствует о значимости энтальпийного вклада в общую энергию, т.е. об ее энергетической выгодности. На это указывали еще Шоттки и Вагнер.¹⁰⁰

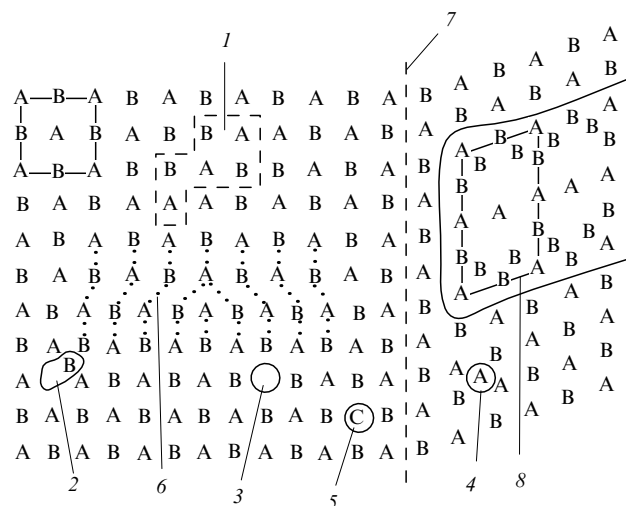


Рис. 10. Различные типы дефектов кристаллической решетки типа АВ (по Коллонгу).

1 — антиструктурные дефекты, 2 — дефекты по Френкелю, 3 — вакансии, 4 — междоузельный атом, 5 — примесный атом, 6 — краевая дислокация, 7 — двойник, 8 — включение другой фазы.

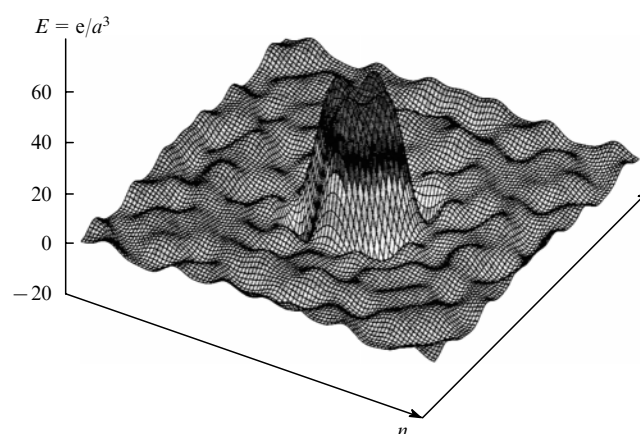
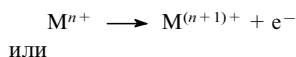


Рис. 11. Картина разностной электронной плотности для вакансии в алюминии (кластер из 107 атомов алюминия).⁹⁹

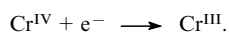
По оси ординат отложена зарядовая плотность ($E = e/a^3$), а по оси абсцисс — размер кластера.

Используя методы статистической термодинамики, они установили связь между дефектностью кристаллической решетки и стехиометрией неорганических соединений.

Влияние дефектов на свойства матричных систем весьма велико.¹⁰¹ Типичной иллюстрацией этому служит работа¹⁰², посвященная изучению свойств кристаллов алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ с примесями ионов 3d-переходных металлов до и после облучения γ -квантами и высокоэнергетическими электронами. Внедрение указанных ионов в концентрации $> 10^{-3}$ мас.% приводит к существенному изменению электронной структуры и перераспределению зарядов по дефектам, ловушкам и центрам окраски. Предложены два механизма образования центров окраски в виде системы электронных (e^-) и дырочных (h) центров по схемам



Для примесей Ti, V, Cr реализуется первая схема с увеличением эффективного заряда и образованием электронного центра. Для ионов остальных 3d-переходных металлов имеет место дырочный механизм образования радиационных центров окраски. Характерным примером может служить ситуация с ионами хрома. Облучение кристаллов приводит к появлению в электронных спектрах дополнительных оптических полос поглощения, связанных с перезарядкой структурных дефектов и изменением электронного состояния катионов примеси: образуются ионы Cr^{IV} вследствие перехода $Cr^{III} \rightarrow Cr^{IV}$, сопровождающегося захватом электрона кластером $Cr^{IV}:[O^{2-}]_6$ и образованием системы, аналогичной локализованному экситону $\{Cr^{IV}:[O^{2-}]_6 + e^{-}\}$. Отжиг приводит к термической активации электрона и захвату его ионом хрома



Существование примерно такого же типа комплексов предполагается в кристаллах $KTaO_3:Ni^{III}$ (см.¹⁰³). В них обнаружены два T -центра, отвечающие разным спиновым состояниям иона Ni^{III} . Низкоспиновый ион Ni^{III} ($S = 1/2$) располагается в позиции иона K^I , а высокоспиновый Ni^{III} — в узле иона Ta^V . Соответствующие центры представляют собой комплексы, состоящие из катионов Ni^{III} и анионов кислорода, компенсирующих избыточный заряд, в ближайшем междоузлии. Однако заметим, что возможность внедрения иона Ni^{III} в позицию K^I представляется неочевидной, так как соответствующие ионные радиусы различаются на ~40%. Скорее всего, ион Ni^{III} встраивается в подходящие междоузлия решетки $KTaO_3$.

В кристаллах $SrF_2:Fe^{n+}$ (0.2 ат.%) обнаружены парамагнитные центры трех типов,¹⁰⁴ два из которых сформировались в кристаллах после синтеза, а третий — под действием рентгеновского излучения. Два типа центров имеют ромбическую симметрию. Один образуется при радиационном воздействии на ионы Fe^{II} , занимающие в решетке позиции катиона Sr^{II} . При этом реализуется переход $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ со смещением продукта из узла вдоль оси C_2 собственного кубического координационного полиэдра.

При гетеровалентном замещении Gd^{III} ионами Sr^{II} и Ba^{II} в кобальтате $GdCoO_3$ появляется эквивалентное количество ионов Co^{IV} , а также дырок, стремящихся в областях своего расположения к установлению ферромагнитного упорядочения. Вследствие этого вокруг двухвалентных ионов формируются протяженные ферромагнитно упорядоченные кластеры.¹⁰⁵

Упомянутые T -центры весьма специфичны. Так, для ионов Zr^{III} в матрице $Zr^{IV}O_2:Y^{III}$ оптический переход, соответствующий T -центру⁸ (бесструктурная полоса поглощения ~370 нм с полушириной ~1 эВ), относится к переходу внутри $4d^1$ -мультиплета.¹⁰⁶ Предложен предпочтительный вариант локального искажения T -центра за счет смещения двух краевых атомов кислорода к кислородным вакансиям (рис. 12): две кислородные вакансии смещены вдоль направления (111) кристалла в сторону шестикратно координированного иона Zr^{III} . Эта модель удовлетворительно

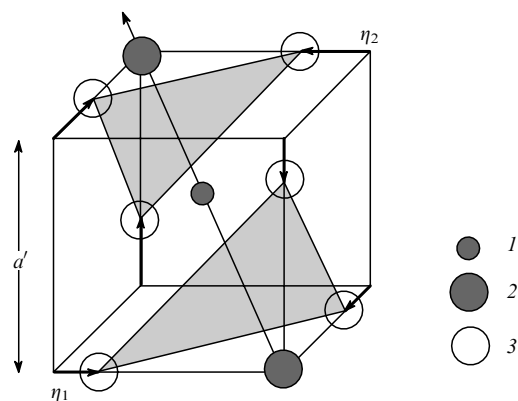


Рис. 12. Структурная модель T -центра, показывающая возможные смещения (η_1 и η_2) двух краевых атомов кислорода к кислородным же вакансиям.¹⁰⁶
1 — ион Zr^{III} , 2 — кислородные вакансии, 3 — ионы O^{2-} ; стрелками обозначены смещения узлов при деформации.

интерпретирует наблюдаемую анизотропию спектра ЭПР и значения g -тензора ($g_{||} = 1.99$, $g_{\perp} = 1.85$).

Таким образом, примесные ионы можно считать дефектами, так как появление инородного включения часто сопровождается возмущением правильной системы точек, в том числе и вследствие междоузельного расположения атома примеси. Такое описание особенно важно при несовпадении зарядовых состояний инкорпорированного и матричного ионов, поскольку в этом случае помимо различий в геометрии немалую роль играют, как отмечено выше, и вакансии, и дефекты внедрения, и разнообразные электронные дефекты, обеспечивающие электронейтральность элементарной ячейки.

Проблема дефектообразования в последнее время приобретает большое значение в связи с необходимостью изготовления различных объектов. Матричный прием оказался важным для придания желательных электрических и магнитных свойств современным материалам, например ВТСП. Так, введение малого количества примесей в сверхпроводник $YBa_2Cu_3O_7$ (см.¹⁰⁷) сопровождается либо их «растворением» в решетке с образованием точечных дефектов, изменением соответствующей электронной структуры и электрофизических и магнитных свойств,¹⁰⁸ либо их выделением в составе наноразмерных включений несверхпроводящих фаз.

Интересной представляется одна из последних публикаций в этой области — работа¹⁰⁹, в которой изучен характер модификации температурных зависимостей коэффициентов термо-э.д.с. системы $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$ при изменении содержания легирующих примесей иттрия. Определены параметры зонного спектра и системы носителей заряда, а также проанализированы характер и механизм изменения этих параметров при переходе в слаболегируемый режим совместно с динамикой сверхпроводящих свойств.

В качестве еще одного примера влияния легирования на свойства системы можно привести работу¹¹⁰, в которой изучалось влияние легирования железом на зарядовое упорядочение в манганитах $La_{0.33}Ca_{0.66}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ ($y = 0.005$) с применением методов электронной микроскопии. В частности, показано, что легирование железом (5 ат.%) приводит к понижению температуры зарядового упорядочения на 50 К и формированию несоразмерной сверхструктуры. Сверхструктурная единица легированного соединения включает дефекты упорядочения: учетверение элементарной ячейки,

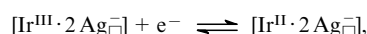
§ Изучен методами электронной абсорбционной спектроскопии и ЭПР.

многочисленные сдвиги вдоль направления *a* и дислокационные дефекты, обеспечивающие несоразмерность структуры. Уменьшение температуры зарядового упорядочения в результате легирования железом, а также возникающая при этом несоразмерность сверхструктуры коррелируют с изменением концентрации «ян-теллеровских» ионов Mn^{III} в результате замещения их «не ян-теллеровскими» ионами Fe^{III} .

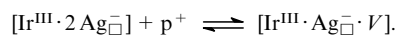
2. Протяженные дефекты

Необходимо отметить упрощенность подхода к описанию матричных систем, базирующегося на образовании точечных дефектов при допировании. Вероятно, он применим в случае внедрения в решетку отдельных ионов, когда можно разместить атомы примеси в известных структурных позициях и говорить о соответствующей зарядовой компенсации.¹¹¹ Как правило, это характерно для ионов металлов в средних состояниях окисления.^{26, 27} Для металлов в высоких состояниях окисления, а особенно, если для них характерно образование так называемых оксигенильных производных (VO^+ , VO_2^+ , RuO_3^+ , UO_2^{2+} и т.п.) или когда в решетку внедряется группа атомов (комплекс), ситуация усложняется.

Хорошей иллюстрацией сказанного могут служить работы^{112, 113}, авторы которых вводили комплексы $[Ir\Gamma_6]^{3-}$ с лигандами $\Gamma^- = Br^-, Cl^-, CN^-$ в решетку $Ag\Gamma$ (структурный тип $NaCl$) (рис. 13) без нарушения структуры. Примеси вводили на разных стадиях роста микрокристаллов, обеспечивая в них заданную локализацию примеси, причем определена и ее оптимальная концентрация — $(1-2) \cdot 10^{-8}$ моль Ir^{III} на 1 моль Ag для микрокристаллов кубической огранки. Показано, что при встраивании комплекса $[IrCl_6]^{3-}$ в решетку в запрещенной зоне $Ag\Gamma$ образуются локальные энергетические состояния, являющиеся электронными ловушками[¶] глубиной ~ 0.2 эВ от зоны проводимости. Примеси нарушают баланс дефектов по Френкелю, поэтому для сохранения электронейтральности решетки по соседству с Ir^{III} образуются две вакансии $Ag\Box$, служащие дырочными ловушками глубиной ~ 0.4 эВ. При объяснении поведения ионов допанта авторы рассматриваемых работ предполагают возможность протекания, во-первых, обратимого захвата электрона иридиевым центром



(в этом случае захваченный электрон исключается из процесса быстрой рекомбинации) и, во-вторых, обратимого захвата дырки с образованием вакансионного центра (*V*)



Показано также, что в формировании центра скрытого изображения принимают участие электроны, временно захваченные иридиевым центром и не участвующие в рекомбинации. В результате регенерации (из-за обратимости первого процесса) иридиевый центр может действовать как электронная ловушка, что приведет к замедлению процессов рекомбинации и к изменению кинетических параметров фотолиза $Ag\Gamma$.[†]

¶ Ловушечные, или так называемые автолокализованные, состояния электронов и дырок известны давно¹¹⁴ и представляют собой мелкие локальные минимумы на потенциальной поверхности.

† Это делает предпочтительными процессы образования центра скрытого изображения над процессами электронно-дырочной рекомбинации, что приводит к увеличению фотографической чувствительности.¹¹³

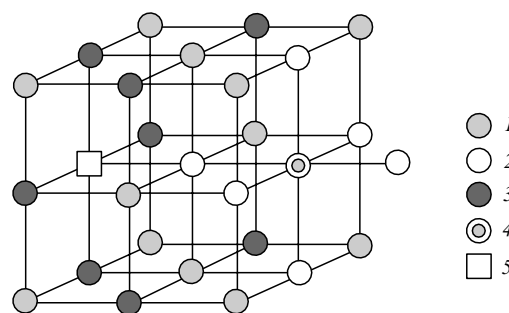


Рис. 13. Встраивание гексакоординированного комплекса металла (M^{n+}) с лигандами (L^-) в решетку $Ag\Gamma$ ($\Gamma = Br, Cl$).¹¹³ 1 — ионы Ag^+ , 2 — анионы L^- , 3 — ионы Cl^-/Br^- , 4 — M^{n+} , 5 — вакансия.

Как видно и в данном случае авторы пытались свести дело к образованию точечных дефектов и соответствующих ловушек, хотя понятно, что с учетом встраивания комплексного иона в решетку должны проявиться особенности в описании матричных систем с традиционных позиций.

Если атомы преимущественно ионного комплекса удастся встроить в решетку матрицы, то последний подход легко реализуется. Дело осложняется, когда ионы металла в достаточно высоких состояниях окисления образуют более или менее устойчивые ковалентно-связанные группировки. В таком случае возможны серьезные «натяжки» при попытках описания соответствующих матричных систем. Например, авторы работы¹¹⁵, изучавшие оптические спектры системы $SrWO_4:U^{VI}$, считают, что ионы U^{VI} располагаются в центре тетраэдра, размещенного в структуре шеелита вместо одного из (WO_4) -тетраэдров. При этом не учитывается, что для иона U^{VI} характерно образование уранильных фрагментов, а выжигание дырок под действием оптического возбуждения (с энергией активации ~ 0.013 эВ) относят за счет смещения атома урана из центральной позиции тетраэдра по оси C_2 . Такая интерпретация упомянутого экспериментального факта, на наш взгляд, представляется не очень реалистичной. В данном случае следует оперировать не точечными дефектами, а дефектами иного типа. Например, в свойства легированных сульфидов и селенидов цинка важный вклад вносят дислокации, движущиеся при пластической деформации и несущие электрический заряд порядка $\sim 0.7 e^-$ на узел, расположенный вдоль линии дислокаций.¹¹⁶ Как известно,¹¹⁷ существование таких зарядов (векторов Бюргерса) обуславливает развитие в соответствующих дислокационных ансамблях явлений, характерных для системы заряженных частиц, например типа экранирования упругого поля дислокаций.

Отметим, что не очень понятна процедура учета такого рода дефектов при теоретическом анализе, особенно для непроводящих соединений. Возможно, именно эти сложности заставили авторов статьи⁸² рассмотреть бездефектный случай, откуда и вытекает вывод о необходимости уточнения теории изоморфной смесимости для кристаллических оксидных матриц при изоморфном замещении тетраоксокомплексами с центральными ионами Cr^{IV} , Mn^{IV} и Fe^{VI} . Мнения о существовании комплексов типа $\{Cr^{IV}:[O^{2-}]_6 + e^-\}$ или $\{Ni^{III}:O^{2-}\}$, по-видимому, являются неким паллиативом, неявно учитывающим декларируемую особенность.

Затруднения при описании матричных систем скорее всего связаны с образованием скоплений дефектов и формированием кластеров. Термодинамические оценки показы-

вают, что распределение атомов примеси по позициям различного типа даже при высоких температурах отличается от случайного.^{97,98} Описаны две причины образования кластеров:¹¹⁸ энергетическая выгодность их формирования и неустойчивость однородного распределения атомов примеси. При достаточно большой плотности дефектов вследствие деформации решетки возникает их поток против градиента концентрации, при этом вовсе не обязательно разупорядочение кристаллической решетки. Этот тезис согласуется с известной тенденцией к сохранению порядка в кристаллической решетке нестехиометрических соединений разнообразных структурных типов за счет образования протяженных дефектов (плоскостей кристаллографического сдвига, доменных стенок, антифазных и двойниковых границ и т.п.),³ в том числе и при малых отклонениях от стехиометрии.¹¹⁹

Интересные исследования такого рода проведены в области физики полупроводников, хотя в них есть и своя специфика. Она заключается, в том, что в работе обычно используют ковалентные или молекулярные кристаллы, подвергающиеся либо специальной обработке, например облучению, либо опять-таки допированию. Так, при изучении электронных свойств дефектов в полупроводниках выделены¹²⁰ два класса дефектов, находящихся в различных пространственных конфигурациях — с сильным и слабым электрон-атомным взаимодействием. К дефектам первого типа относится пара атомов углерода (в междоузлии и в узле решетки) и донорно-акцепторные пары в кристаллическом кремнии. К дефектам второго класса принадлежит междоузельный атом бора в решетке кремния.

В рамках темы настоящей статьи интересно рассмотреть ситуацию с более ионными и нетрадиционными для полупроводниковой области соединениями, в первую очередь CdF_2 (со структурой типа флюорита) и продуктами его легирования, для которых описано образование практически важных метастабильных оптических центров.⁸ Формирование таких центров зависит от электронной структуры и характера химической связи в кристаллах, меняющихся как вследствие легирования, так и изменения состояния окисления примеси.

Существенные сведения об изменениях параметров химической связи и состояния окисления получают с помощью метода кластерного моделирования. Так, в работе¹²² с использованием указанного метода получена общая картина образования метастабильных донорных и акцепторных центров в классических полупроводниках и в ионном полупроводнике CdF_2 (в последнем возможны только донорные центры). Легирование CdF_2 атомами галлия и индия заметно усиливает ковалентную составляющую химической связи в системе $\text{CdF}_2\text{:M}$ ($\text{M} = \text{Ga}^{\text{III}}, \text{In}^{\text{III}}$). При этом образуются донорные центры за счет захвата дефектом дополнительного электрона.¹²³ Локализация в решетке типа флюорита на одной связи избыточной пары электронов — неподеленной пары примесного атома — невозможна без локального структурного искажения. Появление неподеленной электронной пары на катионе приводит к разрыву связей с лигандами, расположенными на одной из граней куба, сдвигу катиона в направлении ближайшего междоузлия и образованию центра симметрии C_{4v} . Этому есть экспериментальные свидетельства. При легировании CdF_2 ионами $\text{Sc}^{\text{III}}, \text{Y}^{\text{III}}, \text{La}^{\text{III}}$

усиливается ионный характер химической связи в соответствующей матричной системе и исключается существенное искажение кристаллической решетки, непременно сопровождающее образование донорных центров.

V. Неравновесность и матричная стабилизация

При формировании матричной системы, безусловно, происходит перераспределение дырок и других участников процесса (электронов и/или различных квазичастиц) в трехмерном пространстве кристалла, сопровождающееся образованием в продукте дефектов (вакансий, дефектов по Френкелю, Шоттки, дислокаций и др.). Для полупроводниковых и электропроводящих кристаллов (в первую очередь квазиодномерных проводников) за миграцией дефектов удастся проследить, например, путем воздействия на них излучением высокой энергии с последующей спектроскопической регистрацией носителей заряда.¹²⁴ В то же время даже в случае таких кристаллов воздействие осуществляется уже на готовые (равновесные) системы, а возникающая при этом неравновесность носит, по-видимому, преимущественно локальный характер.

Так, в обзоре² на примере полупроводниковых твердых растворов халькогенидов свинца (система центров с отрицательной корреляционной энергией) рассмотрены уникальные неравновесные процессы. Они отождествляются с релаксационными процессами (протекают обычно ниже 100 К), с низкотемпературной диффузией неравновесных носителей заряда от поверхности в глубину кристалла, с пространственным разделением носителей и замораживанием неравновесного состояния. При описании рекомбинационных барьеров авторы отдали предпочтение модели типа Андерсона, в соответствии с которой предполагается возможность неэквивалентного перетока носителей заряда с уровня в зону и обратно, а также существование волн зарядовой плотности с изменением зарядового состояния примесного центра, которое сопровождается перестройкой ближнего координационного окружения.

Часто используют модель Хаббарда.¹²⁵ Показательной является известная фазовая диаграмма при заполнении на половину электронами узлов решетки в модели среднего поля, представленная на рис. 14. Выделена переходная об-

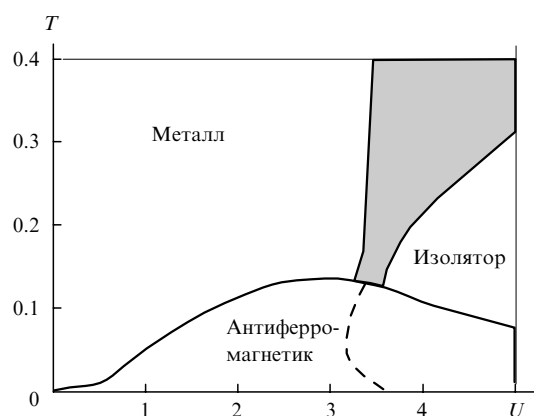


Рис. 14. Фазовая диаграмма в пределе $d \rightarrow \infty$ при половинном заполнении ($n = 1$) на плоскости (T, U) (модель Хаббарда).¹²⁶ U — энергия кулоновского отталкивания, n — число электронов, приходящихся на один узел решетки, d — размерность пространства.

‡ Часто образуются при наноструктурировании материала.

§ На основе кристаллов с метастабильными примесными, так называемыми $D\text{X}$ -центрами созданы эффективные голографические среды (см., например¹²¹). $D\text{X}$ -Состояние обычно связывают с наличием неподеленной пары электронов примесного атома.

ласть от парамагнитного металла к изолятору, в которой исчезает скачок электронной концентрации на поверхности Ферми. Этот рисунок приведен исключительно в качестве иллюстрации возможности изменения типа проводимости за счет варьирования энергии кулоновского отталкивания. Приемы, способные повлиять на этот параметр, — облучение частицами с высокой энергией, допирование (легирование) и др. Для медь-оксидных допированных сверхпроводников также известна диаграмма, характеризующая зависимость концентрации носителей заряда от температуры (рис. 15). Эту концентрацию связывают с допированием, обуславливающим перенос заряда в плоскости $\langle \text{CuO}_2 \rangle$.

Для диэлектриков (изоляторов), а таковыми являются большинство матричных систем с примесными ионами переходных металлов (особенно в высоких состояниях окисления), ситуация принципиально не меняется — под действием излучения или вследствие допирования (легирования) в них также могут существовать локальные состояния, в частности так называемые F -центры, изучению которых на протяжении длительного времени уделяется много внимания.¹²⁸

Технология выращивания кристаллов, безусловно, влияет на форму существования примесей в матрице. Это можно проиллюстрировать на примере роста кристаллов из расплавов SrF_2 и BaF_2 , легированных железом.¹²⁹ При низком содержании дополнительных ионов фтора в расплаве SrF_2 или BaF_2 в конечной матричной системе существуют тетрагональные железосодержащие комплексы $[\text{FeF}_8]^{6-}$ и $[\text{FeF}_8]^{5-}$. При высокой концентрации тех же ионов фтора в расплаве в объеме кристаллов формируются ассоциаты $\text{Fe}^{3+} - \text{F}$ с ионами фтора в междоузельной ромбической позиции. При концентрации в исходной шихте ≥ 0.2 ат. % примеси железа и при наличии избыточных ионов фтора в выращенных кристаллах BaF_2 стабилизируются димеры $\text{Fe}^{3+}(3d^5) - \text{Fe}^+(3d^7)$, под действием рентгеновского излучения трансформирующиеся в димеры $\text{Fe}^{1.5+} - \text{Fe}^{1.5+}$ с однородной смешанной валентностью (о смысле термина см. в фундаментальной работе¹³⁰).

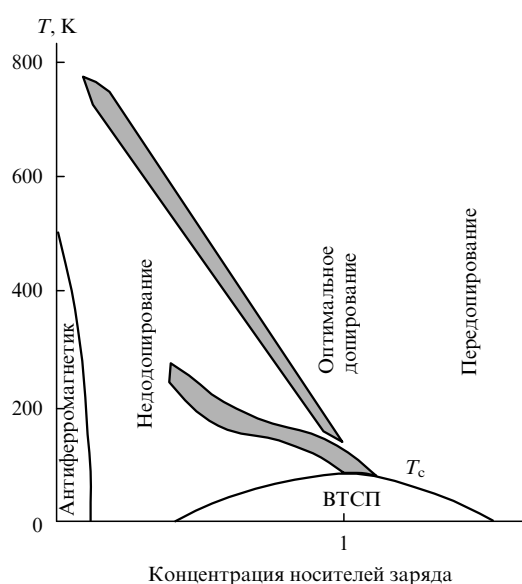


Рис. 15. Диаграмма, характеризующая зависимость концентрации носителей от температуры для допированных медь-оксидных ВТСП.¹²⁷

При формировании матричных систем с примесными ионами в необычно высоких состояниях окисления, для которых, как правило, не удастся вырастить монокристаллы, допирование реализуется во время продвижения реакционной поверхности раздела фаз. Например, при обсуждении результатов допирования ВТСП с применением метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза¹³¹ (включая ультразвуковую обработку и взрывное прессование) высказаны общие соображения о возможных причинах наблюдаемых эффектов с ориентацией на свойство сверхпроводимости получаемых объектов. Вопрос же о «реакционной», а не локальной неравновесности из-за очевидности даже не поднимался.

При взаимодействии твердых реагентов, а это один из основных методов приготовления матричных систем, по крайней мере на границе раздела фаз происходят как разрыв химических связей и образование разнообразных дефектов, так и восстановление связей и отжиг (аннигиляция, рекомбинация) дефектов при данной механической нагрузке и определенном (хотя и трудно устанавливаемом в эксперименте) градиенте температуры в образце. Скорости всех этих процессов на фоне неоднородной диффузии играют основополагающую роль при синтезе твердых систем. Чаще всего наиболее быстро достигаются механическое и тепловое равновесия, а наиболее медленно — истинное равновесие (когда химический потенциал системы оказывается строго постоянным). Для многокомпонентных твердых растворов существует иерархия атомных подвижностей различных компонентов,¹³² и равновесия для них достигаются в разных временных масштабах. Если время с момента установления постоянства внешних условий меньше наибольшего из времен релаксации, то в системе успевает удовлетвориться только часть условий термодинамического равновесия. Этим определяются сложности теоретического описания гетерогенных реагирующих систем, хотя в ряде работ пытаются их преодолеть. Так, автором работы¹³³ развита феноменологическая теория квазиравновесных тройных систем. В частности, для тройного твердого раствора с неравновесным распределением наименее подвижного компонента найдено условие расслоения фаз и показано существование температурного интервала, в котором в системе протекают противоположно направленные процессы. Позже тот же автор¹³⁴ при описании влияния на кинетику диффузионных процессов механических напряжений в диффузионной зоне пытался учесть объемные эффекты и иерархию подвижностей компонентов. Однако неясным остался вопрос применения полученных общих уравнений к реальным системам.

К сожалению, анализ проблемы равновесности применительно к матричным системам, а тем более в случае матричной стабилизации неустойчивых состояний окисления ионов переходных металлов, затруднен, как правило, из-за отсутствия необходимых термических данных. Это обусловлено малыми значениями энергий Гиббса $\Delta_r G^\circ$ для матричных систем и сложностью (если не невозможностью) фиксации $\Delta_r G^\circ$ из-за трудности вычленения полезного сигнала из детектирующей системы, высоких экспериментальных погрешностей известных термических методов, а также низкого содержания примесных ионов в матричных системах (данные для образцов BaCeO_3 , допированных Gd^{III} и Y^{III} , см. в работе¹³⁵).

Наконец, обращаем внимание, что матричные системы с весьма неустойчивыми окислительными состояниями примесных ионов обычно нестабильны. Поэтому пока

приходится ограничиваться качественным описанием попыток формирования таких систем, их фиксации, а также конструированием гипотез о механизме матричной стабилизации.

При разработке механизма матричной стабилизации в первую очередь необходимо определиться с причиной изменения состояния окисления. На наш взгляд, в кристаллах матричных систем с заряженными ионами такой причиной является дальнедействующий кулоновский потенциал, формирующийся во время синтеза за счет гетеровалентного замещения и появления дефектов, компенсирующих заряд. В кристаллах с заряженными примесными ионами с наличием этого потенциала связано образование кластеров и даже их перемещение в пространстве кристалла (что термодинамически выгодно^{96,97}). В качестве характерного примера, иллюстрирующего сказанное, можно привести эффект воздействия через жидкую фазу на коэффициенты распределения малых примесей при очистке от них полупроводниковых кристаллов,¹³⁶ что многократно подтверждено экспериментально.[†] Для ионных кристаллов также наблюдался эффект очистки при кристаллизации из расплава,¹³⁹ например для легированных кристаллов типа флюорита, и его связывают с перемещением кластеров, образовавшихся в процессе синтеза.

Сказанное выше может привести к изменению электронного состояния ионов примеси. Например, при легировании полупроводников ионами 3d-переходных металлов d-уровни этих ионов как бы привязаны к неким опорным электронным уровням матрицы (различие в положении уровней внутриионных переходов равно разности энергий вершин валентной зоны).^{140, 141} Кристаллическая решетка может реагировать на перезарядку примесных центров, поляризуясь и экранируя в ионах примеси возможные осцилляции заряда, которые в принципе могут быть обусловлены гетеровалентным замещением.[‡] При этом в локальной области кристалла может возникнуть градиент потенциала, который создает некоторую напряженность электрического поля, вследствие чего и произойдет «подстраивание» состояния окисления ионов примеси до среднего состояния окисления атомов металла решетки в целом. Во всяком случае известно, что в твердых растворах вблизи вакансий существуют градиенты электрических полей, заметные даже на расстоянии 4–5 атомных сфер от точечного дефекта.¹⁴² Считается также, что от величины этих градиентов зависят форма кривой изменения потенциальной энергии вдоль пути диффузии и параметры диффузионного процесса.[†]

При кристаллизации матричной системы в ней, безусловно, существуют градиенты температуры и массы, а также устанавливается определенное направление перемеще-

ния массы. Давно обсуждаются как механизмы роста выделений при распаде твердых растворов, так и теоретические аспекты эволюции пересыщенных твердых растворов в отсутствие локального равновесия.^{145, 146}

Например, в модели вакансионного насоса для протяженных монокристаллов твердых растворов предполагается диффузионное перемещение комплексов {вакансия + примесь} до границы выделения одной из фаз, где комплекс разрушается, а вакансия снова переходит в матрицу.¹⁴⁷ Считается, что данный комплекс должен двигаться в определенном направлении, а именно, от центра зерна к поверхности.

Нельзя исключить также, что при синтезе матричных систем с примесными ионами в необычных состояниях окисления путем взаимодействия твердых реагентов при нагревании вектор реакции может иметь иное направление. На наш взгляд, по характеру протекания такие процессы во многом сходны с взаимодействием в микрогетерогенных системах. Так, на рис. 16 приведены фотографии, на которых зафиксировано взаимодействие CoF_3 с Mg_3N_2 . Видно, что сильное экзотермическое взаимодействие (с выделением пламени) происходит в локальных областях таблетированного образца, практически не захватывающих его соседние участки, что позволяет говорить о локализации процесса на единичных частицах или конгломератах частиц. В этом случае можно полагать, что фронт реакции продвигается вглубь частицы по мере удаления продукта с ее поверхности. О том же косвенно свидетельствует и образование в нормальном молибдате цезия состава Cs_2MoO_4 примесных парамагнитных кластеров, содержащих Mo^{V} (см.⁷²). Очевидно, они являются остатками молибденовых бронз, образовавшихся

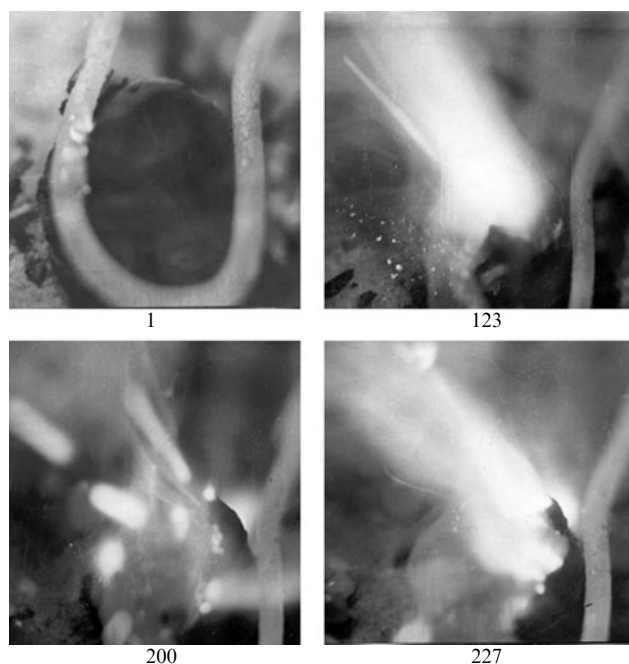


Рис. 16. Фотографии горения микрогетерогенной системы $\text{CoF}_3 - \text{Mg}_3\text{N}_2$ в различные моменты времени.

Под фотографиями приведены номера кадров. Параметры эксперимента: скорость киносъемки — 94 кадра за 1 с; интервал между двумя последующими кадрами — 0.0106 ± 0.0002 с; давление прессования таблеток — 25 кбар, петлеобразный нагреватель из нихрома толщиной 0.9 мм, температура нагревателя 600°C ; размеры таблетки: высота — 8 мм, диаметр — 11 мм, масса ~ 5 г (кинооператор А.Маявский, Мосфильм, 1984 г.).

¶ Судя по данным работы¹³⁷, в случае незаряженных примесей соответствующая движущая сила внутри кристаллизующихся систем может быть обусловлена силами упругого взаимодействия атомов примеси с дислокациями. Это мнение также подтверждено экспериментально¹³⁸ на примере полупроводников с нейтральными примесями In^0 , Sb^0 .

† Есть соблазн гипотетический градиент потенциала связать с градиентами электрической плотности (ГЭП) на ядрах, имеющих квадрупольные моменты. Например, в ме́ссбауэровских экспериментах для матричной системы $\text{Na}_2\text{O}_2\text{:Fe}^{\text{IV}}$ наблюдается необычно высокий ГЭП на ионе Fe^{IV} (см.¹⁴³), который можно попытаться соотнести с эффективностью стабилизации этого иона. Правда, из локального описания трудно получить описание для решетки в целом, хотя слабые попытки реализации такого подхода предприняты авторами работы¹⁴⁴ на примере карбидов железа.

при умеренной температуре на первых стадиях взаимодействия MoO_3 с CsO_2 .

В механизме матричной стабилизации может участвовать поверхность мелких кристаллов матричных систем, включающих примесные ионы d-переходных металлов в высоких и неустойчивых состояниях окисления. Однако вклад поверхности в настоящее время оценить не представляется возможным, хотя он должен быть тем существеннее, чем мельче кристаллы. В этой связи отметим публикацию¹⁴⁸, в которой рассмотрены, в частности, термодинамические аспекты данной проблемы.

В настоящее время более полное описание механизма матричной стабилизации, к сожалению, невозможно из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных.

Еще раз подчеркнем, что нестабильность матричных систем с примесными ионами в неустойчивых состояниях окисления — их характерное свойство. Поэтому во многих случаях нельзя получить соответствующие монокристаллы, необходимые для физических измерений. По результатам этих измерений можно было бы корректно судить о природе происходящих в таких системах процессов.

VI. Идентификация состояний окисления в матричных системах

При исследовании многокомпонентных твердых систем с низкой электропроводностью и с примесными ионами возникает проблема доказательства существования последних в тех или иных состояниях окисления. Особенно это важно, когда состояние окисления неустойчиво. Также актуальна и проблема выявления места локализации ионов примеси, тем более значимая, чем более неустойчиво соответствующее зарядовое состояние. В последнем случае исследователи чаще всего имеют дело со стеклообразными, мелкодисперсными и даже рентгеноаморфными образцами, что резко ограничивает методические возможности их изучения. Главным образом это касается образцов, получаемых нагреванием реагентов при относительно невысокой температуре (порядка 200–400°C),^{46–59} или наноразмерных веществ (например, синтетических опалов с «матрешечной» структурой: кристаллы состоят из сфер диаметром 300–400 Å, а те — из частиц размером ~100 Å (см.¹⁴⁹)).

Мёссбауэровская спектроскопия. Для исследования матричных систем полезной оказывается мёссбауэровская спектроскопия на зондовых ядрах, например ^{57}Fe или ^{57}Co . Эти ядра, занимая некие позиции в структуре, способны легко изменять свое состояние окисления, что может указывать на наличие дефектов и на их тип. Так, параметры квадратного расщепления и сверхтонкой структуры иона Fe^{III} показывают координацию занимаемой ими позиции и, в принципе, могут указывать на изовалентность замещаемого иона. В случае смешанно-валентных соединений[§] методом мёссбауэровской спектроскопии можно фиксировать тип волны зарядовой плотности, если этому иону удастся заменить одну из «флуктуирующих» компонент кооперативного взаимодействия. Присутствие Fe^{IV} может указывать на то, что в окрестности структурной позиции, занимаемой Fe^{III} , находится положительно заряженный дефект (возможна и

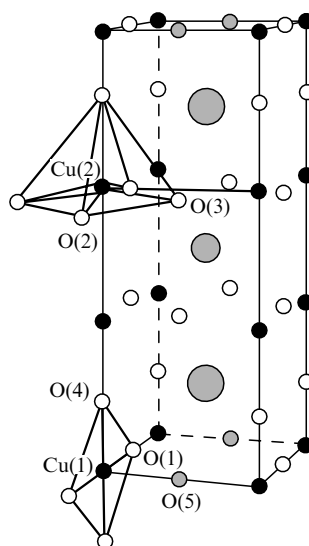


Рис. 17. Характерное строение кристаллической решетки ВТСП типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Выделены фрагменты структуры вокруг атомов меди, критические для проявления эффекта сверхпроводимости (кислородная нестехиометрия не показана).

иная интерпретация тех же результатов в зависимости от конкретной ситуации). В этой связи представляется важной работа¹⁵¹, авторы которой провели мёссбауэровское зондирование перовскитоподобных соединений. Они пришли к заключению об определенном распределении катионов по структурным позициям ортоферритов $\text{LnFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$. В сверхпроводящих иттриевых медь-оксидных системах установлено также, что железо замещает медь только в позициях Cu(1) (рис. 17), в которых находится преимущественно в виде Fe^{IV} . Это подтверждено результатами мёссбауэровских измерений для различных Fe-замещенных сложных оксидов (рис. 18).

Электронный парамагнитный резонанс. С помощью метода ЭПР также можно получить информацию о свойствах матричных систем. Так, при исследовании (по данным работы²) этим методом свойств весьма хорошо изученного

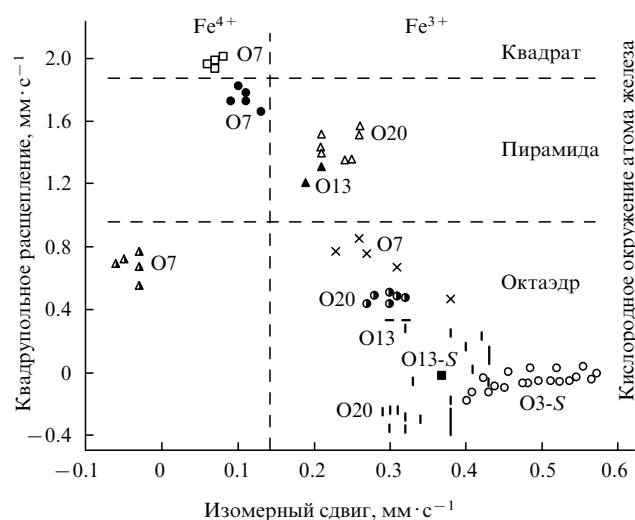


Рис. 18. Мёссбауэровские параметры исследованных перовскитов при различных степенях замещения структурных позиций атомами железа.¹⁵¹

Тип структуры: O7 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, O20 — $\text{Ln}_{8-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x\text{O}_{20}$, O13 — $\text{Ln}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{13}$, O3 — ортоферриты $\text{LnFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$; S — магнитоупорядоченные компоненты.

§ Так, Гольдманский¹⁵⁰ обсуждал результаты мёссбауэровских исследований прусской сини — известного смешанно-валентного соединения — и проводил корреляцию этих данных со структурными особенностями соответствующих изомеров.

теллурида свинца, легированного переменнo-валентными магнитоактивными ионами (например, $\text{Cr}^{\text{II/III}}$), удастся согласовать магнитные свойства с зависимостями концентраций носителей заряда от содержания примеси и на этом основании охарактеризовать донорные способности примеси. Тем же методом в нормальном молибдате обнаружено⁷² существование магнитных кластеров, включающих ионы Mo^{V} (рис. 19). Кроме того, по виду спектра можно предположить наличие эффекта ближнего магнитного порядка (магнитная корреляция), аналогичного таковому в оксиде меди.

Люминесцентная спектроскопия — еще один из методов зондирования, в том числе и допированных ионов металлов. Так, спектры люминесценции $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ могут служить достаточно надежным оптическим зондом для диагностики электронных процессов в этих веществах, в частности, именно с их использованием показано,¹⁵² что при замещении атомов меди на атомы Ag, Cr, Fe, Mn, как и при световом облучении, возможно перетекание электронов (дырок) между плоскостью $\langle\text{CuO}_2\rangle$ и «резервуаром заряда» — цепочечной плоскостью $\langle\text{CuO}_{1-\delta}\rangle$.

Совокупность методов оптической спектроскопии и ЭПР.

В рассмотренных выше случаях главное условие решения поставленных задач — подбор оптимального ионного допирования и метода наблюдения. Используя совокупность указанных методов, также можно получать информацию о строении и свойствах допированных соединений. Именно такой подход был использован при изучении сегнетоэластиков $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$, допированных ионами MnO_4^{2-} . Был идентифицирован спектр ЭПР иона Mn^{VI} ($T \leq 20 \text{ K}$) и обнаружена широкая полоса ИК-люминесценции (при 8 K) с хорошо разрешенной (за счет псевдоэффекта Яна–Теллера) вибронной структурой.¹⁵³ При изучении методами ЭПР и оптической спектроскопии ионов Cr^{III} , включенных в структуру $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подтверждено,¹⁵⁴ что в результате лазерного возбуждения иона переходного металла могут появляться микроволновые частотные модуляции света. Можно надеяться, что с использованием совокупности указанных выше методов и применением соответствующих зондов также станет возможной интерпретация структурных и антиструктурных дефектов. Так, в качестве зондового для исследования строения ближнего окружения в оксидах предложен ион

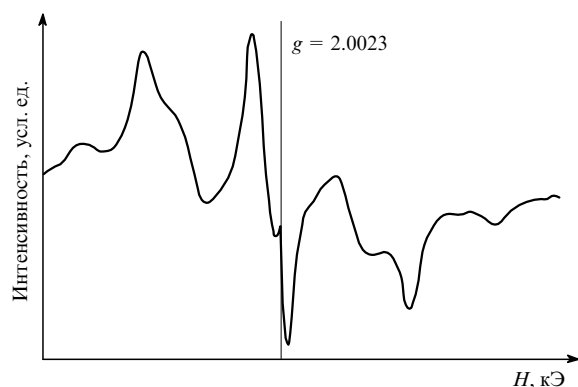


Рис. 19. Типичный спектр ЭПР молибденовых кластеров, содержащих Mo^{V} , в образце Cs_2MoO_4 , полученном спеканием CsO_2 и MoO_3 при 350°C и молярном соотношении $\text{Cs} : \text{Mo} = 2 : 1$.⁷² По данным спектроскопии КР, основная фаза содержит нормальный молибдат цезия.

Ti^{III} (см.¹⁵⁴), способный образовывать примесные центры $\langle\text{Ti}^{\text{III}}\text{O}_6\rangle$, по степени искажения которых можно судить о симметрии этих центров и о возможном типе соответствующих им дефектов.

Авторам рассмотренной выше работы¹⁵¹ интерпретацию мёссбауэровских данных облегчил тот факт, что соответствующие структуры известны, а также то, что исследованные образцы характеризовались высокой кристалличностью. Это позволило судить о фазовой чистоте, дало возможность соотнести структурные и спектроскопические данные и локализовать атомы примеси в определенных структурных позициях. Однако во многих случаях этого сделать не представляется возможным.

В качестве примера рассмотрим работу⁴⁹, в которой исследовали весьма гигроскопичные и аморфные образцы матричной системы $\text{K}_x\text{Mn}_y\text{O}_z\text{:Fe}^{\text{V}}$ с большим избытком KO_2 . Учитывая наличие в образцах только частиц с размерами, находящимися в области когерентного рассеяния рентгеновского излучения, в данном случае невозможно говорить о месте локализации примесного иона Fe^{V} — в объеме кристаллов марганата неизвестного состава (на дефектах, дислокациях, в узлах решетки, на поверхности кристаллитов) либо даже в собственной оксидной фазе. По наблюдаемым спектральным характеристикам можно говорить лишь о квадрупольном расщеплении (в интервале 77–298 K) и судить о величине химического сдвига. В совокупности эти данные надежно свидетельствуют о присутствии в образцах Fe^{V} . Можно предположить также, что ближнее координационное окружение ионов Fe^{V} имеет кубическую симметрию, которая, впрочем, характерна и для октаэдрического, и для тетраэдрического полиэдров. Однако вопрос о месте локализации ионов Fe^{V} остается открытым, как и проблема установления состава матрицы, если она действительно сформировалась.

При исследовании матричных систем методом ЭПР также сложно определить место локализации парамагнитных центров. Так, если в нормальном молибдате методом ЭПР обнаруживается⁷² существование магнитных кластеров с ионами Mo^{V} , можно лишь предполагать (но не утверждать) наличие эффекта ближнего магнитного порядка (магнитная корреляция). В таком случае не помогают даже измерения температурных и концентрационных зависимостей спектров, так как они лишь подтверждают наличие кластеров, но не отвечают на вопрос об их локализации.

Таким образом, существуют нерешенные проблемы при определении расположения ионов переходных металлов в кристаллической решетке матричных систем, обусловленные ограниченными возможностями соответствующих физико-химических методов исследования, а также особыми (и неудобными) свойствами изучаемых объектов.

VII. Типы матриц для стабилизации неустойчивых состояний окисления

Матрицы, в которых происходит стабилизация неустойчивых состояний окисления, можно подразделить на мягкие, жесткие и промежуточные.

Мяжкими мы считаем такие матрицы, в которых возможна самоподстройка координационных связей под размеры стабилизируемого иона. Это относится, например, к гидроксокомплексам, комплексам с хелатообразующими лигандами и многим другим, в которых возможно либо образование гетеробиметаллических производных, либо сосуществование ионов одного и того же металла разной

валентности. Здесь, в частности, нельзя исключить возможности образования полядерных комплексов с различными лигандами. В качестве примера можно привести твердый гидроксокомплекс платины, содержащий в качестве примесного супероксокомплекс платины^{155, 156} (зафиксирован методами ЭПР и спектроскопии комбинационного рассеяния) или образующиеся в растворе смешанные гидроксокомплексы Pt^{IV} и Fe^{IV} (зафиксированы методом мёссбауэровской спектроскопии).¹⁵⁷ Особенность таких матриц заключается в ярко выраженной связи свойств с электронным строением. Это показано на примере расчета сравнительной устойчивости оксигидроксо-анионов рутения и осмия в различном координационном окружении релятивистским методом функционала плотности с учетом спин-орбитального взаимодействия.⁸⁷ Результаты (согласующиеся с экспериментальными данными) указывают на устойчивость комплекса $RuO_3(OH)_2^{2-}$ с КЧ 5, тогда как $OsO_2(OH)_4^{2-}$ стабилен при КЧ 6. В работах^{158, 159} сообщено о получении оксокомплексов Ru^V с L-валином, L- α -аланином и L- β -фенил- α -аланином при pH $\sim$ 12–13.

Мягкими являются также матрицы на основе Na_2O_2 (и, вероятно, KO_2 , CsO_2). После введения в Na_2O_2 оксида железа и последующего нагревания смеси при 400°C (молярное соотношение Na : Fe $\approx$ 100 : 1) получены образцы, в которых, по данным абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии (съемка спектров при 4 К), содержатся производные Fe^{VII} и Fe^{VIII} (см.^{54, 55}). В той же матрице, но при молярном соотношении Na : Fe $\approx$ 10 : 1 образуются производные Fe^{IV} с необычными мёссбауэровскими характеристиками, свидетельствующими, скорее всего, о КЧ 3, что для Fe^{IV} не характерно.⁵⁸ Аналогично и для соединений кобальта: в матрице Na_2O_2 образуются производные Co^{IV} и Co^{VI} (эмиссионная мёссбауэровская спектроскопия).⁵⁹ Авторами работ^{54–59} осуществлены окислительные процессы с участием Na_2O_2 и CsO_2 в довольно мягких условиях. Последние приемлемы для реализации высоких состояний окисления переходных металлов при наличии в реакционной системе весьма сильных окислителей (Na_2O_2 и CsO_2), а также эффективных стабилизаторов, в частности катионов Cs^+ (см.¹⁶⁰).

К числу мягких матриц, безусловно, можно отнести также стекла⁴⁴ и замороженные растворители, в которых существуют короткоживущие ионы металлов в необычных и низких состояниях окисления.^{65–70}

К жестким матрицам мы относим соединения, содержащие пустоты фиксированного размера, которые могут занимать допанты. Это — цеолиты, краун-эфиры и подобные им соединения. В цеолитах, например, размеры допанта не играют особой роли, но в некоторых случаях имеют значение поверхностные эффекты. В этой связи напомним старые эксперименты,¹⁶¹ в которых вроде бы наблюдали Eu^{IV} в матрице монокристаллического цеолита. О получении таких образцов авторы судили по сокращению межъядерного расстояния Eu—O до ожидаемого для Eu^{IV} . Однако впоследствии (результаты мёссбауэровской спектроскопии) оказалось,¹⁶² что в данном случае стабилизируется не столько Eu^{IV} , сколько Eu^{III} и Eu^{II} , а аномалия в расстояниях обусловлена жесткостью структуры цеолита. Поэтому имеет смысл рассмотреть как влияние собственно декларированной выше «жесткости» матрицы, так и эффектов сорбции, характерных для цеолитов и для некоторых других материалов.¹⁶³ Например, с помощью метода люминесцентной спектроскопии рассмотрено¹⁶⁴ влияние поверхностных эффектов на стабилизацию ионов $Cr^{6+} - V^{5+}$ и $Cr^{6+} - Ag^+$ в образцах кремнезема, полученных золь–гель-методом. Влияние адсорбцион-

ных свойств цеолитных матриц на строение и зарядовое состояние карбонильных комплексов платины¹⁶⁵ изучалось по данным метода локальной ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием (FTIR). Показано, что на поверхности могут образоваться указанные комплексы с симметрией от T_d до C_s и состояниями окисления платины от +1 до +3.⁶ Проводилось также квантово-химическое моделирование поверхности процессов (с привлечением теории функционала плотности). При этом были оценены сдвиги частот и изменения относительных интенсивностей сигналов ионов-допантов по сравнению с таковыми для свободного монооксида углерода. Заметим, что эффекты стабилизации на поверхности цеолитов ионов в необычных состояниях окисления известны, правда, для более стабильных объектов, например для ионов одновалентного цинка (Zn^{2+}).¹⁶⁶

К жестким матрицам относится и V_2O_5 , введение в расплав которого оксида Fe^{III} способствует диспропорционированию этого окислительного состояния на Fe^V и Fe^{II} , правда, при условии эффективной закалки (в металлическую рубку).⁴⁵

К промежуточным матрицам мы относим соединения, не принадлежащие к первым двум классам. Это касается, например, искусно полученной (!) системы $KI:MnO_4^-$ (см.¹⁶⁷), в которой сосуществуют сильные восстановитель и окислитель. Описаны синтез матричной системы на основе $LiF:[Rh^{VI}O_2(OH)_4]^{2-}$ и результаты ее изучения методами ЭПР и спектроскопии диффузионного отражения.¹⁶⁸ Анализ зависимостей интенсивности сигнала комплекса Rh^{VI} в спектрах ЭПР от объема восстановителя позволяет сделать вывод о встраивании комплекса в решетку LiF. Кроме того, температурная и концентрационная зависимости ширины сигнала ЭПР комплекса Rh^{VI} указывают на статистический характер расположения допирующих ионов $[Rh^{VI}O_2(OH)_4]^{2-}$ в решетке LiF. Показана возможность реализации системы $NaF:Rh^V$, а по данным ЭПР и спектроскопии диффузионного отражения сделано заключение о диспропорционировании комплекса Rh^V (см.¹⁶⁹). Возможно образование матричной системы с ионными кристаллами NaF и LiF со структурным типом хлорида натрия и для Pu^{VI} (см.^{170, 171}). Показано, что при добавлении фторида аммония к $3 \cdot 10^{-3}$ М раствору $[PuO_2(OH)_4]^{2-}$ в 3–5 М растворе LiOH (или NaOH) наблюдается захват (до 30 мас.%) плутония образующимся осадком LiF (или NaF), который затем может быть десорбирован разбавленным раствором $HClO_4$.

VIII. Методы получения матричных систем с примесными ионами переходных металлов в неустойчивых состояниях окисления

Существуют четыре основных метода создания матричных систем, в которых возможна стабилизация неустойчивых состояний окисления переходных элементов.

1. Твердофазное взаимодействие реагентов, взятых в соответствующем молярном соотношении. В этом случае важны условия термообработки, так как механизм перемещения атомов обычно имеет диффузионную природу, а диффузия ускоряется с повышением температуры. При повы-

¶ Интересно более подробное изучение таких объектов, так как нечетные состояния окисления платины крайне редки и обычно фиксируются при температуре, близкой к 77 К. Насколько эффекты поверхности могут стабилизировать такие необычные зарядовые состояния при более высокой температуре, пока неясно.

шении температуры формирования матрицы (т.е. при использовании все более жестких условий) стабилизация в решетке ионов металлов в высоких (и экстремальных) состояниях окисления затрудняется, так как такие ионы существуют обычно в достаточно мягких условиях.

2. Образование матричной системы в результате соосаждения (сокристаллизации). Достоинством данного способа является возможность формирования матричной системы при относительно невысокой температуре. Так, показана возможность встраивания ионов Rh^V , Rh^{VI} или Pu^{VI} в кристаллические решетки фторидов лития и натрия (структурный тип NaCl) при их соосаждении.^{168–171}

3. Образование матричной системы за счет поверхностного захвата допанта из раствора за счет хемосорбции либо (как вариант) замуровывания хемосорбированных молекул при кристаллизации на них новых порций кристалла-основы. Наиболее вероятным здесь является сложный механизм, реализующийся также при соосаждении. Например, именно при соосаждении оксогидрохсокомплексов родия с различными неорганическими соединениями показана возможность стабилизации комплексов родия в неустойчивых высших состояниях окисления (+5, +6) на поверхностях различных сорбентов, в том числе твердых вольфраматов и молибдатов, кристаллизующихся в структуре шеелита.¹⁶³

4. Образование матричной системы за счет ядерного (β^-) превращения в ионе-хозяине матрицы. Так, в кристаллах OsO_4 реализована ядерная реакция $^{191}Os(\beta^-)^{191}Ir$ образования матричной системы $Os^{VIII}O_4:Ir^{IX}O_4^+$ (идентифицирована методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии).⁶⁰ Аналогичным способом в матрицах соединений америция и берклия стабилизированы Cm^V , Cm^{VI} и Cf^V в виде ионов $Cm^{VI}O_2^+$, $Cm^{VO}_2^+$ (см.⁶¹) и $Cf^{VO}_2^+$ (см.⁶²) соответственно. Их получали при β -распаде подходящих изотопов америция и берклия. Этот метод можно считать общим, так как он позволяет реализовать не только ядерные превращения в актинидах, но и применим для большинства других элементов. Его можно использовать для получения как нестабильных, так и вполне устойчивых состояний окисления. Так, описано изучение методом конверсионной спектроскопии свойств системы $^{201}Tl_2O:^{201}HgO$. Показано, что ядра ^{201}Hg образовывались *in situ* при мягком γ -облучении ($E \approx 1.5$ кэВ) оксида таллия.¹⁷² Можно также попытаться реализовать трансмутацию β -радиоактивного изотопа цезия в соответствующий дочерний изотоп бария. Понятно, что при этом электронная конфигурация иона допанта, образовавшегося в результате ядерного превращения, не изменится: конфигурация s^0 характерна не только для материнского иона Cs^I , но и для дочернего — Ba^{II} . Возникает только проблема идентификации полученного диамагнитного состояния.

В первых двух способах предполагается наличие силы, которая способствует «конституционному» внедрению стабилизируемого иона в кристалл хозяина. В высокотемпературных процессах в качестве движущих выступают те же силы (энгальпийной и энтропийной природы), которые способствуют появлению основной фазы (фазы хозяина). Здесь существенную роль играют особенности реакционной поверхности раздела фаз и диффузии. Во многих случаях, в том числе при формировании твердых растворов, эффективность реакции обмена связана с возможностью изменения размеров атомов метки (или изменения электронной конфигурации указанными атомами), т.е. с подвижностью соответствующего электронного облака. Геометрические критерии оказываются весьма важными, так как отражают влияние термодинамики смешанной системы матрица – допант.

В последнем способе движущая сила не зависит от химизма процесса. Тем она и интересна. Однако, к сожалению, подробные исследования механизмов процессов такого рода в приложении к образующимся матричным системам не проводили.

Наконец, обратим внимание на особый интерес к матричным системам, в которых стабилизируются предельно высокие (или низкие), так называемые экстремальные, состояния окисления переходных элементов. Наблюдение изоморфизма в этом случае может свидетельствовать о специфике природы связи допант – лиганд. Например, во фториде Cs_3LnF_7 стабилизируются ионы Ce^{IV} , Pr^{IV} , Nd^{IV} , Sm^{IV} , Tb^{IV} , Dy^{IV} , Tm^{IV} , а в оксидных матрицах типа $BaMO_3$ ($M = Ce, Th, U, Zr, Hf$) — ассортимент подобных ионов сужается до Pr^{IV} , Nd^{IV} , Tb^{IV} , Dy^{IV} . С учетом этого можно заключить, что в оксидных системах стабилизировать высокозарядные ионы труднее, чем во фторидных.¹⁷³ Показательным также является существование¹⁷⁴ перовскитоподобного оксида состава $La_{1-x}Sr_xCuO_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$), который помимо Cu^{III} содержит примесь Cu^{IV} , при том что известно истинное производное Cu^{IV} — фторокомплекс $Cs_2Cu^{IV}F_6$. Наблюдение же микроизоморфизма может дополнительно указывать на сложность достижения более высокого (или низкого) состояния окисления в системах с данным характером связи допант – лиганд. В качестве примера можно привести системы $Cs_2Fe^{VI}O_4:Co^{VI}$ (см.⁴⁷) и $Os^{VIII}O_4:Ir^{IX}O_4^+$ (см.⁶⁰), в которых состояния окисления Co^{VI} и Ir^{IX} , вероятно, являются предельно высокими для данных элементов. В связи с поиском экстремальных состояний окисления элементов настоящее обсуждение представляется весьма актуальным.

В заключение заметим, что сказанное выше в большой мере зависит от мнений о локализации тех или иных атомов (ионов) или отдельных фрагментов в структуре вещества, высказываемых на основании косвенных данных физических и расчетных методов исследования. К сожалению, даже по результатам наиболее информативных локальных экспериментальных методов типа ЭПР или мёссбауэровской спектроскопии можно сделать только вероятностные выводы, а расчетные (в том числе квантово-химические) методы еще весьма несовершенны. Поэтому в экспериментальной работе чаще всего приходится ограничиваться приближенными сведениями и выбирать алгоритм дальнейших исследований полуинтуитивно.

Автор весьма признателен доктору физико-математических наук Л.И.Рябовой, докторам химических наук Ю.Д.Перфильеву и П.П.Федорову, а также кандидату химических наук В.Д.Долженко, принявшим участие в обсуждении материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32 990).

Литература

1. С.А.Альтшуллер, Б.М.Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. Наука, Москва, 1972
2. Б.А.Волков, Л.И.Рябова, Д.Р.Хохлов. *Успехи физ. наук*, **172**, 875 (2002)
3. W.E.Pickett. *Rev. Modern Phys.*, **61**, 434 (1989)
4. Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин. *Успехи химии*, **69**, 3 (2000)
5. К.В.Мицен, О.М.Иваненко. *Успехи физ. наук*, **174**, 546 (2004)

6. P.A.Lee, N.Nagaosa, X.-G.Wen. *Rev. Modern Phys.*, **78**, 17 (2006)
7. Н.Мотт, Э.Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1, 2.* Мир, Москва, 1982
8. В.С.Урусов. *Сорос. образоват. журн.*, (11), 54 (1996)
9. D.Reinen, U.Kesper, M.Atanasov, J.Roos. *Inorg. Chem.*, **34**, 184 (1995)
10. S.Kueck, S.Hartung, S.Hurling, K.Petermann, G.Huber. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **57**, 2203 (1998)
11. *Справочник по лазерам. Т. 1, 2.* (Под ред. А.М.Прохорова). Изд-во Советское радио, Москва, 1978
12. А.А.Каминский. *Лазерные кристаллы.* Наука, Москва, 1975
13. W.F.Krupke. *J.Selected. Top. Quant. Electron.*, **6**, 1287 (2000)
14. J.Nicoara, N.Pecingina-Garjoaba, O.Bunoiu. *Cryst. Growth*, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.024 (2007)
15. M.Weber. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol. 4.* (Eds K.A.Gschneidner, L.Eyring). Holland Publ. Co., Amsterdam, 1979. P. 1
16. J.O.Rubio. *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 101 (1991)
17. W.A.Hargreaves. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **44**, 5293 (1991)
18. М.Данилкин, М.Муст, Э.Педак, Э.Пярноя, Э.Рясный, Г.Семан, В.Шпиньков. *Журн. прикл. спектроскопии*, **62** (3), 186 (1995)
19. С.О.Климонский, А.Э.Применко, В.Д.Кузнецов, М.И.Данилкин, В.К.Семина. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **113**, 1698 (1998)
20. В.П.Голенко, В.А.Ванышев, Е.В.Полянский. *Разведка и охрана недр*, (3), 19 (1995)
21. А.В.Гайстер, Е.В.Жариков, В.Ф.Лебедев, А.С.Подставкин, С.Ю.Теняков. *Квантовая электроника*, **39**, 693 (2004)
22. P.Egger, J.Hulliger. *Coord. Chem. Rev.*, **183**, 101 (1999)
23. П.Г.Баранов, Н.Г.Романов, В.А.Храмцов, А.Г.Бадалян, Р.А.Бабунц. *Физика тв. тела*, **42**, 2166 (2000)
24. Ю.Д.Перфильев. *Рос. хим. журн.*, **42** (3), 47 (1998)
25. Ю.М.Киселев. В кн. *Тезисы докладов V Всероссийского совещания «Механизмы двухэлектронной динамики в неорганических материалах».* Черногловка, 2002. С. 12
26. Ю.М.Киселев, Н.А.Добрынина. *Химия координационных соединений.* Академия, Москва, 2007
27. Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **47**, 540 (2002)
28. M.Herren, H.U.Güdel. *Inorg. Chem.*, **31**, 3683 (1992)
29. T.C.Brunold, H.U.Güdel, S.Kueck, G.Huber. *J. Lumin.*, **65**, 293 (1996)
30. M.Wermuth, H.U.Güdel. *Chem. Phys. Lett.*, **281**, 81 (1997)
31. D.R.Gamelin, M.Wermuth, H.U.Güdel. *J. Lumin.*, **83–84**, 405 (1999)
32. G.Brauer, H.Kristen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **456**, 41 (1979)
33. G.Brauer, H.Kristen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **462**, 35 (1980)
34. A.J.Jacobson, B.C.Tofield, B.E.F.Fender. In *Proceedings of the Xth Rare-Earth Research Conference.* Arizona, 1973. P. 134
35. J.E.Fiscus, H.-C.Loye. *J. Alloys Compd.*, **306**, 141 (2000)
36. M.Faraggi, A.Feder. *J. Chem. Phys.*, **56**, 3294 (1972)
37. Д.Т.Свиридов, Р.К.Свиридова, Ю.Ф.Смирнов. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах.* Наука, Москва, 1976
38. В.Н.Андреев, С.Е.Никитин, В.А.Климов, С.В.Козырев, Д.В.Лещев, К.Ф.Штельмах. *Физика тв. тела*, **43**, 755 (2001)
39. S.K.Dedushenko, I.B.Makhina, A.A.Mar'in, V.A.Mukhanov, Yu.D.Perfiliev. *Hyperfine Interact.*, **156**, 417 (2004)
40. Е.К.Хулет. In *The Chemistry of the Actinide Elements.* (Eds J.J.Katz, G.T.Seaborg, L.R.Morss). Chapman and Hall, London, 1986. P. 1071
41. А.М.Федосеев, А.Б.Юсов. *Докл. АН СССР*, **317**, 916 (1991)
42. А.Ю.Цивадзе, Г.В.Ионова. В кн. *Современные проблемы физической химии.* Изд. дом «Граница», Москва, 2005. С. 17
43. А.И.Александров, А.И.Прокофьев, Н.Н.Бубнов. *Успехи химии*, **65**, 519 (1996)
44. Э.Ливер. *Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 1, 2.* Мир, Москва, 1985
45. С.К.Дедушенко, Ю.Д.Перфильев. *Изв. АН. Сер. физ.*, **65**, 1039 (2001)
46. N.S.Kopelev, L.A.Kulikov, Yu.D.Perfiliev. *Hyperfine Interact.*, **90**, 377 (1994)
47. Н.С.Копелев, Л.А.Куликов, Ю.Д.Перфильев, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **40**, 838 (1995)
48. Ю.Д.Перфильев, Л.А.Куликов, А.Ю.Юрченко. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1708 (2000)
49. Ю.Д.Перфильев, Х.Э.Альхатиб, Л.А.Куликов. *Вестн. МГУ. Сер. хим.*, **48**, 139 (2007)
50. Л.А.Куликов, Ю.Д.Перфильев, А.Ю.Юрченко. *Изв. АН. Сер. физ.*, **63**, 1466 (1999)
51. Л.Н.Холодковская, Ю.Д.Перфильев, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **42**, 517 (1997)
52. Yu.D.Perfiliev, L.N.Kholodkovskaya, L.A.Kulikov, Yu.M.Kiselev. In *International Conference on the Applications of the Moessbauer Effect (ICAME'95).* (Book of Abstracts). Pisa, 1995. P. 04-C16
53. Yu.D.Perfiliev, L.N.Kholodkovskaya, Yu.M.Kiselev, L.A.Kulikov. *Ital. Phys. Soc.*, **50**, 517 (1996)
54. S.K.Dedushenko, L.N.Kholodkovskaya, Yu.D.Perfiliev, Yu.M.Kiselev, A.A.Saprykyn. In *Proceedings of the 14th International Symposium on Quadrupole Interactions.* Pisa, 1997. P. 99
55. S.K.Dedushenko, L.N.Kholodkovskaya, Yu.D.Perfiliev, Yu.M.Kiselev. In *International Conference on the Applications of the Moessbauer Effect (ICAME'97).* (Book of Abstracts). Rio de Janeiro, 1997. МО. 4. P 03
56. S.K.Dedushenko, L.N.Kholodkovskaya, Yu.D.Perfiliev, Yu.M.Kiselev. *J. Alloys Compd.*, **262–263**, 78 (1997)
57. Yu.D.Perfiliev, A.M.Afanas'ev, M.A.Chuev. In *International Conference on the Applications of the Moessbauer Effect. Programme and Abstracts. Vol. 530.* Oxford, UK, 2001. P. 75
58. L.A.Ponomarenko, S.K.Dedushenko, Yu.M.Kiselev, N.A.Chumaevsky. *Mendelev Commun.*, 169 (1998)
59. С.К.Дедушенко, Л.А.Куликов, Ю.Д.Перфильев. *Радиохимия*, **40**, 403 (1998)
60. P.Rolher, F.Wagner, U.Zahn. *Radiochim. Acta*, **11**, 203 (1969)
61. В.Ф.Перетрухин, Е.А.Ерин, В.И.Дзюбенко. *Докл. АН СССР*, **242**, 1359 (1978)
62. В.Н.Косяков, В.М.Ерин, В.В.Витутнев, А.Г.Раков. *Радиохимия*, **24**, 551 (1982)
63. X.Wang, L.Andrews, S.Riedel, M.Kaupp. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 8371 (2007)
64. А.И.Дементьев, М.В.Кузнецов, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **42**, 1167 (1997)
65. Б.Г.Ершов. *Журн. неорг. химии*, **47**, 644 (2002)
66. Б.Г.Ершов, Н.Л.Сухов, А.А.Киселева, Г.В.Ионова. *Изв. АН. Серия хим.*, 586 (1996)
67. A.I.Aleksandrov, G.V.Ionova, B.G.Ershov. *Radiat. Phys. Chem.*, **13**, 199 (1979)
68. B.G.Ershov, E.Janata, A.Henglein, A.Fojtic. *J. Phys. Chem.*, **97**, 4589 (1993)
69. B.G.Ershov, E.Janata, A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **97**, 339 (1993)
70. E.Janata, A.Henglein, B.G.Ershov. *J. Phys. Chem.*, **98**, 1088 (1994)
71. J.Но, К.М.Ервин, В.С.Линбергер. *J. Chem. Phys.*, **93**, 6087 (1990)
72. Yu.A.Koksharov, A.V.Avdey, V.D.Dolgenko, Yu.M.Kiselev. *Mendelev Commun.*, 77 (2005)
73. Е.А.Ткаченко, Р.П.Федоров. *Inorg. Mater. (Suppl. 1)*, **39**, S25 (2003)
74. D.Steele, P.E.Childs, B.E.F.Fender. *J. Phys. C*, **5**, 26 (1972)
75. Р.П.Федоров. *Bull. Soc. Cat. Cién.*, **12**, 349 (1991)
76. Л.К.Аминов, И.Н.Куркин, С.П.Курзин, И.А.Громов, Г.В.Мамин, Р.М.Рахматуллин. *Физика тв. тела*, **49**, 1990 (2007)

77. В.С.Урусов. *Теория изоморфной смесимости*. Наука, Москва, 1977
78. Ю.Д.Перфильев. *Журн. неорг. химии*, **47**, 693 (2002)
79. P.P.Fedorov. *Russ. J. Inorg. Chem. (Suppl. 3)*, **45**, S268 (2000)
80. E.Alves, M.F.da Silva, A.A.Melo, L.C.Soaes, G.N.van den Hoven, A.Polman. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B*, **106**, 429 (1995)
81. Б.К.Ванштейн, В.М.Фридкин, В.Л.Инденбом. В кн. *Современная кристаллография. Структура кристаллов. Т. 2*. Наука, Москва, 1979. С. 75
82. А.И.Попов, Н.С.Копелев, Ю.М.Киселев. *Докл. АН СССР*, **301**, 623 (1988)
83. Л.А.Резницкий. *Химическая связь и превращения оксидов металлов*. Изд-во МГУ, Москва, 1991
84. С.В.Вонсовский, В.С.Грум-Гржимайло, В.И.Черепанов. *Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d-оболочкой*. Наука, Москва, 1969
85. К.К.Рибане. *Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов*. Наука, Москва, 1968
86. Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **43**, 759 (1998)
87. А.В.Авдей, А.Ю.Ермилов, А.В.Зайцевский, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **51**, 2038 (2006)
88. M.Atanasov, H.Adamsky, K.Eifert. *J. Solid State Chem.*, **128**, 1 (1997)
89. Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **52**, 1826 (2007)
90. Д.В.Корольков. *Сорос. образоват. журн.*, (1), 49 (2000)
91. Ю.М.Киселев, Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **68**, 401 (1999)
92. B.P.Sobolev. In *The Rare Earth Trifluorides. Pt. 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Ch. 6*. Institut d'Estudis Catalans, Barselona, 2001. P. 21
93. В.П.Жуков, В.М.Зайнулина. *Физика тв. тела*, **40**, 2019 (1998)
94. А.В.Кособуцкий. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Кемеровский ГУ, Кемерово, 2006
95. А.Д.Горлов, В.Б.Гусева, А.Ю.Захаров, А.Е.Никифоров, А.И.Рокеах, В.А.Чернышев, С.Ю.Шашкин. *Физика тв. тела*, **40**, 2172 (1998)
96. В.И.Фистуль. *Сильнолегированные полупроводники*. Наука, Москва, 1967
97. В.Е.Бахрушин. *Получение и физические свойства слаболегированных слоев многослойных композиций. «ЗИГМУ»*, Запорожье, 2001
98. А.Ю.Ермилов, А.В.Авдей, Е.Г.Евтушенко, В.Д.Долженко, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **47**, 1110 (2002)
99. D.E.Turner, Z.Z.Zhu, C.T.Chan, K.M.Ho. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **55**, 13842 (1997)
100. W.Schottky, C.Wagner. *Z. Phys. Chem. B*, **11**, 163 (1931)
101. Ф.Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. (Под ред. О.М.Полторака). Мир, Москва, 1969
102. Н.А.Кулагин, Я.Дойчилович. *Физика тв. тела*, **49**, 234 (2007)
103. Л.С.Сочава, С.А.Басун, В.Э.Бурсиан, В.С.Вихнин, А.Г.Раздобарин, D.R.Evans. *Физика тв. тела*, **49**, 2157 (2007)
104. Е.Р.Житейцев, В.А.Уланов, М.М.Зарипов. *Физика тв. тела*, **49**, 804 (2007)
105. Н.Б.Иванова, Н.В.Казак, С.Р.Michel, А.Д.Балаев, С.Г.Овчинников, А.Д.Васильев, Н.В.Баулина, Е.Б.Панченко. *Физика тв. тела*, **49**, 1427 (2007)
106. С.В.Azzoni, L.Bolis, A.Paleari, G.Samoggia, F.Scardina. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **51**, 15942 (1995)
107. L.Shlyk, K.Nenkov, G.Krabbes, S.Fuch. *Physica C*, **423**, 22 (2005)
108. М.И.Петров, Д.А.Балаев, Ю.С.Гохфельд, А.А.Дубровский, К.А.Шайхутдинов. *Физика тв. тела*, **49**, 1953 (2007)
109. О.А.Мартынова, В.Э.Гасумянц. *Физика тв. тела*, **49**, 1537 (2007)
110. Т.С.Орлова, J.-Y.Laval, В.С.Захвалинский, Ю.П.Степанов. *Физика тв. тела*, **48**, 1994 (2006)
111. В.М.Винокуров. *Сорос. образоват. журн.*, (3), 82 (1997)
112. B.A.Sechkarev, F.V.Titov, D.V.Djagilev, K.A.Bodak, A.A.Vladimirov. *Imaging Sci. J.*, **54**, 46 (2006)
113. Б.А.Сечкарев, Ф.В.Титов, Д.В.Дягилев, У.В.Шараева, А.А.Владимиров. *Тезисы докладов IV Международной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»*. Сев.-Кав. ГТУ, Кисловодск; Ставрополь, 2004
114. М.И.Клингер. *Успехи физ. наук*, **146**, 105 (1985)
115. T.A.Murray, K.Holliday, N.B.Manson. *J. Lumin.*, **94–95**, 683 (2001)
116. С.А.Омельченко. Автореф. дис. физ.-мат. наук. Днепропетровский национальный университет, Днепропетровск, 2006
117. В.И.Владимиров. *Физическая теория пластичности и прочности*. Наука, Ленинград, 1975
118. В.Ф.Елесин. *Докл. АН СССР*, **298**, 1377 (1987)
119. B.G.Hyde, A.N.Bagshaw, S.Andersson, M.O'Keefe. *Annu. Rev. Mat. Sci.*, **4**, 43 (1974)
120. А.Н.Крайчинский, Л.И.Шпинар, И.И.Ясковец. *Физика и техника полупроводников*, **34**, 148 (2000)
121. R.A.Linke, A.S.Shcheulin, A.I.Ryskin, I.I.Buchinskaya, P.P.Fedorov, B.P.Sobolev. *Appl. Phys. B*, **72**, 677 (2001)
122. Д.Е.Онопко, А.И.Рыскин. *Физика и техника полупроводников*, **35**, 1281 (2001)
123. A.I.Ryskin, A.S.Shcheulin, B.Kaziarska, J.M.Langer, A.Suchcki, I.I.Buczinskaya, P.P.Fedorov, B.P.Sobolev. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 31 (1995)
124. М.Поуп, Ч.Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах. Т. 1, 2*. Мир, Москва, 1985
125. Ю.А.Изюмов. В кн. *Физическая энциклопедия. Т. 5*. Изд-во Бол. Рос. энциклопедия, Москва, 1998. С. 391
126. I.Pruschke, D.L.Cox, M.Jarrell. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **47**, 3553 (1993)
127. C.W.Chu. *Phys. Scrip.*, **102**, 40 (2002)
128. B.M.Klein, W.E.Pickett, L.L.Boyer, R.Zeller. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **35**, 5802 (1987)
129. Е.Р.Житейцев. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Казань, 2007
130. Д.И.Хомский. *Успехи физ. наук*, **129**, 443 (1979)
131. М.В.Кузнецов, Ю.Г.Морозов. *Сверхпроводимость*, **10** (35), 40 (2000)
132. Б.Я.Любов. *Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах*. Мир, Москва, 1981
133. М.А.Захаров. *Физика тв. тела*, **41**, 60 (1999)
134. М.А.Захаров. *Физика тв. тела*, **41**, 1609 (1999)
135. B.T.Melek, V.M.Egorov, Yu.M.Baikov, N.F.Kartenko, Yu.N.Filin, M.E.Kopman, I.I.Novak, G.B.Venus, V.B.Kulik. *Solid State Ionics*, **97**, 465 (1997)
136. Н.В.Ганина. *Фізика і химія тв. тіла*, **3**, 565 (2002)
137. M.G.Milvidsky, V.B.Osvensky, S.S.Shifrin. *J. Cryst. Growth*, **52**, 396 (1981)
138. Ю.Н.Большева, Ю.А.Григорьев, М.Г.Мильвидский. *Кристаллография*, **27**, 722 (1982)
139. С.А.Казанский, А.И.Рыскин. *Физика тв. тела*, **44**, 1357 (2002)
140. J.M.Langer, H.Heinrich. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1414 (1985)
141. J.M.Langer, C.Delerue, M.Lannoo, H.Heinrich. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **38**, 7723 (1988)
142. S.Hafizuddin, N.C.Mohapatra. *J. Phys. F: Met. Phys.*, (1), 217 (1986)
143. С.К.Дедушенко. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИОНХ РАН, Москва, 1998
144. А.Л.Ивановский, Н.И.Медведева, И.Р.Шейн, М.В.Рыжков. В кн. *Сборник научных трудов Института химии твердого тела УрО РАН. Т. 3*. Екатеринбург, 2003. С. 48
145. Г.Г.Самсонидзе, А.Н.Орлов, Ю.В.Трушин. *Физика металлов и металловедение*, **55**, 676 (1983)

146. V.I.Fistul. *Solubility, Migration, and Interactions*. CRC Press, London, 2004
147. L.A.Girifalco, E.A.Herman. *Acta Met.*, **13**, 583 (1965)
148. А.Р.Кауль, О.Ю.Горбенко, А.А.Каменев. *Успехи химии*, **73**, 932 (2004)
149. В.Н.Богомолов, Д.А.Курдюков, Л.С.Парфеньева, А.В.Прокофьев, С.М.Самойлович, И.А.Смирнов, А.Ежовский, Я.Муха, Х.Мисерек. *Физика тв. тела*, **39**, 392 (1997)
150. В.И.Гольдманский. *Успехи химии*, **56**, 1639 (1987)
151. Ш.Ш.Башкиров, А.А.Валиуллин, Л.Д.Зарипова, Н.В.Болтакова. Исследовано в России. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles.2004.025.pdf>
152. В.В.Еременко, Т.В.Сухарева, В.Н.Самоваров. *Физика тв. тела*, **42**, 797 (2000)
153. Г.Р.Асатрян, В.С.Вихнин, Т.И.Максимова, М.Мaczka, К.Hermanowicz, J.Hanusa. *Физика тв. тела*, **48**, 1035 (2006)
154. S.J.Bingham, D.Suter, A.Schweiger, A.J.Thompson. *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 543 (1997)
155. Д.А.Панкратов, П.Н.Комозин, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1694 (2000)
156. Д.А.Панкратов, Ю.М.Киселев. В кн. *Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикл. химии. Т. 1*. Москва, 2007. С. 379
157. Д.А.Панкратов, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **53** (2009) (в печати)
158. В.Д.Долженко, Ю.М.Киселев. В кн. *Тезисы докладов XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Ч. 1*. Москва, 2006. С. 163
159. В.Д.Долженко, Т.Ю.Батова, И.Н.Киселева, Н.А.Езерская, Ю.М.Киселев. В кн. *Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикл. химии. Т. 1*. Москва, 2007. С. 202
160. Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **40**, 817 (1995)
161. R.L.Firor, K.Seff. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 976 (1978)
162. S.L.Suib, R.P.Zerger, G.D.Stucky, T.I.Morrison, G.K.Shenoy. *Inorg. Chem.*, **19**, 1858 (1980)
163. В.Д.Долженко, А.Ю.Ермилов, А.В.Авдей, Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **50**, 458 (2005)
164. M.Morita, N.Miyazaki, S.Murakami, D.Rau. *J. Lumin.*, **76–77**, 238 (1998)
165. N.S.Nesterenko, A.V.Avdey, A.Yu.Ermilov. *Int. J. Quant. Chem.*, **106**, 2281 (2006)
166. F.Rittner, A.Seidel, B.Boddenberg. *Microporous Mesoporous Mater.*, **24**, 127 (1998)
167. Т.И.Максимова, Х.Фогельзанг, Х.Штольц, В.фон дер Остен. *Физика тв. тела*, **39**, 1567 (1997)
168. V.D.Dolgenko, Yu.A.Koksharov, Yu.M.Kiselev. *Mendeleev Commun.*, 56 (2004)
169. V.D.Dolgenko, Yu.A.Koksharov, Yu.M.Kiselev. *Mendeleev Commun.*, 58 (2004)
170. М.В.Никонов, И.Г.Тананаев, Ю.М.Киселев. В кн. *Тезисы докладов XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Ч. 1*. Москва, 2006. С. 188
171. М.В.Никонов, И.Г.Тананаев, Ю.М.Киселев. В кн. *Тезисы докладов V Российской конференции по радиохимии*. Дубна, 2006. С. 139
172. В.В.Харитонов, В.Н.Герасимов. *Физика тв. тела*, **40**, 1610 (1998)
173. Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1266 (1994)
174. G.Demazeau, S.Darracq, J.H.Choy. *High Pressure Res.*, **12**, 323 (1994)

ON MATRIX STABILISATION OF d- AND f-TRANSITION METAL IONS IN UNSTABLE OXIDATION STATES

Yu.M.Kiselev

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939–0998*

The state-of-the-art in matrix stabilisation of d- and f-transition metal ions in unstable oxidation states is analysed. Main aspects of this problem, concerning the genealogy of appropriate matrix systems, are classified. Relevant examples are given and the data, which contradict the scheme proposed, are discussed. The thermodynamics of the matrix stabilisation effect is considered using the concept of isomorphic miscibility. The influence of defects and non-equilibrium on the matrix stabilisation effect is discussed. The problem of identification of the oxidation states in matrix systems is examined and various types of matrix systems are considered.

Bibliography — 174 references.

Received 5th May 2008