

УДК 537.635

©1995

ИСКАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В ОКРЕСТНОСТИ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ Cd^{3+} В КРИСТАЛЛАХ CaF_2 И SrF_2

А.И.Рожаев, А.А.Мезоношин, Н.В.Легких, А.М.Батин

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики при Уральском государственном университете,
620083, Екатеринбург, Россия
(Поступила в Редакцию 26 октября 1994 г.
В окончательной редакции 11 мая 1995 г.)

С использованием автоматизированного ДЭЯР-спектрометра и специально программного обеспечения впервые исследовано суперсверхтонкое взаимодействие и определены координаты ядер ^{19}F для четырех анионных сфер в тетрагональных центрах $CaF_2 : Gd^{3+}$ и $SrF_2 : Cd^{3+}$. Показано, что искажения решетки в пределах исследованных сфер характеризуются как радиальными, так и угловыми смещениями ионов и имеют существенные различия в CaF_2 и SrF_2 . Определено смещение Gd^{3+} по направлению к зарядокомпенсирующему иону F^- , составившее 16.8(15) pm для SrF_2 и 18.6(8) pm для CaF_2 . В целях корректного сравнения характера искажений решетки при различных механизмах зарядовой компенсации определена также структура кубических центров Gd^{3+} в тех же кристаллах. Показано, что искаженная область решетки SrF_2 в окрестности Gd^{3+} ограничивается двумя анионными сферами, испытывающими значительный сдвиг в направлении иона примеси. Искажения решетки CaF_2 в окрестности примеси имеют немонотонный характер и охватывают третью и четвертую анионные сферы. Проводится сравнение полученных структурных данных с результатами опубликованных теоретических расчетов.

Метод двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР) служит уникальным источником информации о локальной структуре кристаллической решетки в окрестности парамагнитного центра. Получаемые методами ДЭЯР и ЭПР данные о структуре, кристаллическом поле, о квадрупольном, сверхтонком (СТВ) и суперсверхтонком (ССТВ) взаимодействиях имеют однозначное соответствие с типом парамагнитного центра и составляют надежную основу для построения непротиворечивой микроскопической теории последнего.

Возможная структура тензора ССТВ для магнитного ядра из окрестности парамагнитного иона определяется симметрией положения данного ядра. Однако вид тензора, обеспечивающего адекватное описание спектров в пределах экспериментальной точности, определяется количественными соотношениями между вкладками различной природы и во многих случаях соответствует более высокой симметрии.

В случае, когда феноменологический тензор ССТВ соответствует аксиальной симметрии взаимодействия (для описания линейного по

электронному и ядерному спинам ССТВ достаточно параметров A_s и A_p , главная ось такого взаимодействия с необходимостью совпадает с главной осью дипольного взаимодействия между магнитным моментом ядра и магнитным моментом неспаренных электронов, локализованных на парамагнитном ионе, т. е. с осью связи парамагнитный ион-ядро. Таким образом, ориентация оси связи между аксиально взаимодействующими спинами определяется без привлечения каких-либо модельных соображений на основании феноменологического описания экспериментальных спектров.

Определение расстояния парамагнитный ион-ядро на феноменологическом уровне невозможно и требует аккуратного учета механизмов электронно-ядерного взаимодействия. В тех случаях, когда ССТВ парамагнитного иона с ядром целиком определяется классическим взаимодействием магнитных диполей, определение расстояния между ними не вызывает затруднений. Очень хорошее приближение к условиям точечно-дипольного взаимодействия имеет место при взаимодействии редкоземельного S -иона, спиновая плотность которого компактна и сферически симметрична, с удаленными ядрами в ионных соединениях. Для ионов, находящихся на небольшом расстоянии от примеси, перекрывание их электронных оболочек приводит к появлению наряду с дипольным взаимодействием, характеризуемым величиной $A_d = gg_n\mu_n/R^3$, феноменологически неразличимого с ним анизотропного вклада A'_p ($A_p = A_d + A'_p$), и определение расстояния до ядра такого иона с использованием радиальной зависимости дипольного взаимодействия оказывается невозможным. Критерием корректности определения расстояния с использованием дипольного приближения может служить величина независимо определяемого из эксперимента параметра изотропного взаимодействия A_s , источником которого являются эффекты близкого действия и который строго равен нулю при дипольном взаимодействии, поскольку, согласно существующим теоретическим оценкам [1], для ионов в S -состоянии $A'_p \propto A_s$, причем для иона Gd^{3+} $A'_p \approx A_s/3$ [2].

К сожалению, диапазон расстояний, на которых возможно определение структурных параметров, ограничен также и сверху вследствие взаимного перекрывания сигналов ДЭЯР в окрестности ларморовой частоты. До настоящего времени было выполнено значительное число ДЭЯР-исследований примесных центров редкоземельных ионов в кристаллах с решеткой флюорита, в том числе ионов в S -состоянии [1,3,4]. Одним из результатов этих исследований было определение искажений решетки в окрестности примесного иона. Достигнутый в последние годы прогресс в технике и методике ДЭЯР, а также широкое использование численных методов обработки спектров и расчета частот ДЭЯР позволили повысить точность измерения ядерных координат и надежность определения малых искажений решетки в окрестности парамагнитного иона, а также увеличить верхнюю границу доступных расстояний. Кроме того, стало практически возможным исследование некубических центров ионов в S -состоянии, обладающих высоким спином и дающих сложные и трудные для анализа спектры ДЭЯР.

В этой статье мы сообщаем результаты наших исследований структуры кубических и тетрагональных центров Gd^{3+} в CaF_2 и SrF_2 методом ДЭЯР. Структура кубического центра $CaF_2 : Gd^{3+}$ была исследована

дована ранее [5], однако более высокая точность и методическое единство наших измерений структуры центров различной симметрии делают более корректным сравнение характера искажений решетки при различных механизмах зарядовой компенсации. Результаты исследований взаимодействия Gd^{3+} с ядрами ближайших и зарядокompенсирующего ионов фтора в тетрагональных центрах будут опубликованы отдельно.

1. Эксперимент и методика

ДЭЯР-исследования проводились на автоматизированном супергетеродинном спектрометре трехсантиметрового диапазона при температуре 4.2 К. Использовались монокристаллы, содержащие около 0.01% Gd_2O_3 по весу в шихте и выращенные во фторовой атмосфере.

В обоих соединениях наблюдались спектры ЭПР кубических [6,7] и тетрагональных центров Gd^{3+} [7,8]. Кроме того, в SrF_2 также наблюдались тригональные центры Gd^{3+} [7]. На всех центрах наблюдался ДЭЯР от ядер фтора, окружающих примесный ион.

Спектры ЭПР кубических и тетрагональных центров $CaF_2:Gd^{3+}$ и $SrF_2:Gd^{3+}$ при гелиевой температуре описывались параметрами стандартного спин-гамильтониана для $S = 7/2$, приведенными в табл. 1.

Частоты ДЭЯР для кубических центров измерялись при ориентациях внешнего магнитного поля вдоль осей C_4 , C_3 и C_2 на каждом из семи переходов ЭПР, а для тетрагональных центров, обладающих аномальной структурой энергетических уровней в области «промежуточных» магнитных полей (рис. 1), — на четырех переходах ЭПР в каждой из ориентаций внешнего магнитного поля $H \parallel (001)$, $H \parallel (100)$ и $H \parallel (110)$. Кроме того, на некоторых переходах ЭПР исследовалась угловая зависимость частот ДЭЯР в плоскости $H \perp (001)$.

Таблица 1

$$H = g_{\parallel} \beta H_x S_x + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + b_2^0 O_2^0 + b_4^0 O_4^0 + b_6^0 O_6^0 + b_4^4 O_4^4 + b_6^4 O_6^4$$

исследованных центров Gd^{3+}

Кристалл	Симметрия центра	g_{\parallel}	g_{\perp}	b_2^0	b_4^0	b_4^4	b_6^0	b_6^4	Литературная ссылка
CaF_2	O_h	1.9910 (7)	1.9910	0	-145.4 (4)	-727.0	0.0 (3)	0	Наст. раб. [9]
	C_{4v}	1.9921 (16)	1.9925 (15)	-4707.7 (34)	-71.6 (15)	-453.9 (89)	-1.8 (15)	15 (13)	
SrF_2	O_h	1.9916 (7)	1.9916	0	-126.4 (4)	-632.0	-0.3 (3)	6.3	[9]
	C_{4v}	1.9915 (20)	1.9926 (15)	-3663.2 (30)	-62.8 (14)	-430.1 (76)	-2.0 (18)	13 (15)	[9] [9]

Примечание. Для кубических центров $g_{\parallel} = g_{\perp}$; $b_2^0 = 0$; $b_4^4 = 5b_6^0$; $b_6^4 = -21b_6^0$. Параметры b_n^m приведены в мегагерцах. Числа в скобках обозначают величину ошибки в единицах последнего знака.

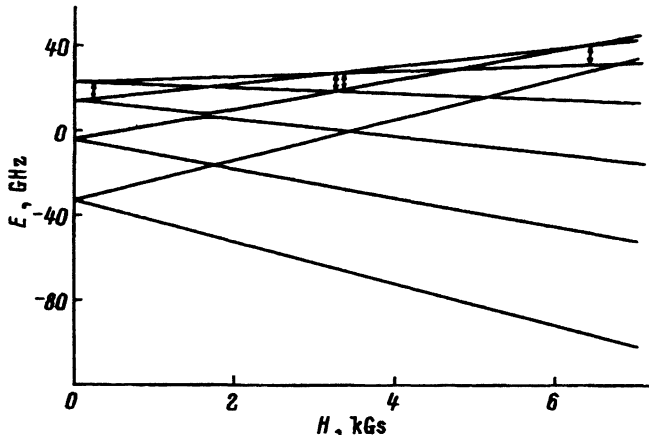


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней тетрагонального центра $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+}$ при $H \parallel (001)$. Стрелками обозначены наблюдаемые ЭПР-переходы при частоте регистрации 9.150 GHz.

Во всех исследованных центрах наблюдались сигналы ДЭЯР от ядер фтора первой и более далеких сфер окружения, а в тетрагональных центрах также наблюдались сигналы от ядра зарядокомпенсирующего иона F^- , расположенного в ближайшем к Gd^{3+} пустом междоузлии в направлении (001).

Отождествление сигналов ДЭЯР ядер фтора, не находящихся в первой координационной сфере (здесь и далее нумерация сфер будет производиться без учета неэквивалентности, обусловленной некубической симметрией центра), и определение параметров ССТВ для них представляют нетривиальную задачу вследствие взаимного перекрытия сигналов в области ларморовой частоты. Нами использовалась методика, подобная описанной в [10], на первом шаге которой производится автоматизированная запись угловой зависимости участка спектра в интересующей области частот с малым шагом по углу (0.5°), цифровая фильтрация и определение положения сигналов при помощи соответствующих алгоритмов. Далее полученная экспериментальная угловая зависимость частот ДЭЯР визуализируется (рис. 2) и производится полуавтоматический поиск угловых зависимостей путем сравнения положения экспериментальных точек с феноменологическим описанием.

Процесс начинается с угловых зависимостей, имеющих хорошо разрешенные фрагменты; далее параметры, описывающие данную зависимость, итерационно уточняются и экспериментальные точки, удовлетворяющие определенному критерию близости с теоретической кривой, гасятся. Таким образом, экспериментальная угловая зависимость освобождается от загромождающих ее точек, относящихся к уже отождествленным ядрам. Описанная методика позволяет последовательно, «слой за слоем», анализировать экспериментальную угловую зависимость и эффективно повышает отношение сигнал/шум используемых спектров за счет отбора из экспериментальной угловой зависимости только точек, удовлетворительно ложащихся на теоретические кривые (рис. 3). Следует отметить, что для успешного применения данной методики необходимо применение феноменологической теории, позволяющей описывать положения сигналов ДЭЯР с неточностью, меньшей, чем характерное расстояние между соседними сигналами ДЭЯР.

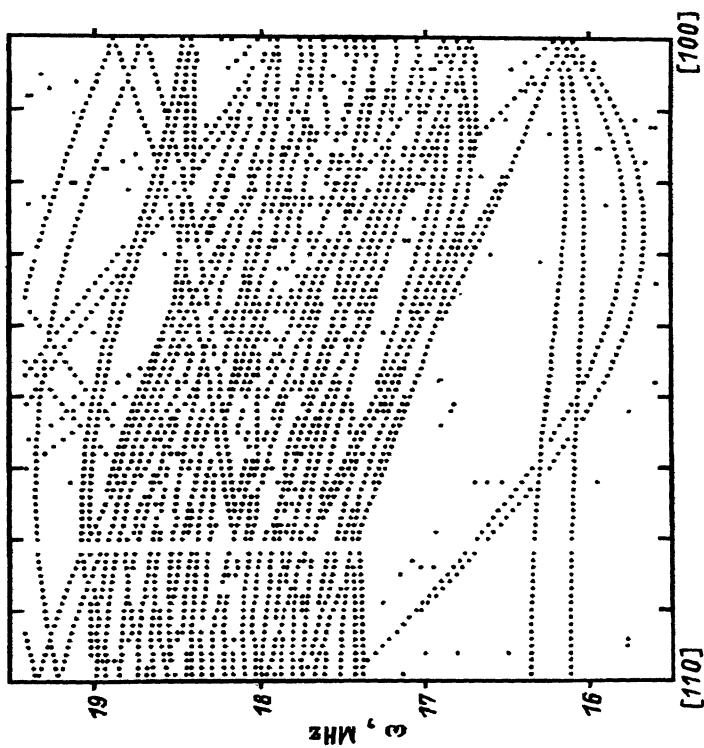


Рис. 2. Фрагмент экспериментальной угловой зависимости частот ω ДЭЯР тетрагонального центра $\text{CaF}_2 : \text{Gd}^{3+}$ на одном из переходов ЭПР ($H = 4379 \text{ Gs}$ при $H \parallel (100)$).

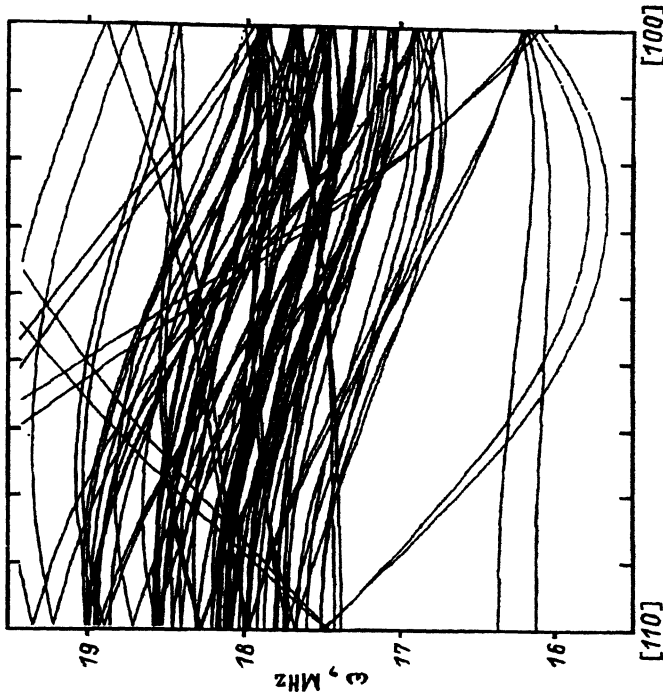


Рис. 3. Теоретическая аппроксимация экспериментальных угловых зависимостей, изображенных на рис. 2.

Для всех исследованных центров были зарегистрированы и отождествлены сигналы ДЭЯР от ядер фтора до четвертой анионной сферы включительно, а для тетрагональных центров, кроме того, двух структурных типов ядер из пятой сферы (рис. 4). ССТВ для ядер второй и более далеких сфер в пределах экспериментальной точности имеет аксиальную симметрию, а малая величина изотропного параметра A_s указывает на почти чисто дипольный характер взаимодействия, делая возможным определение координат ядер (табл. 2-4)

3. Обсуждение результатов

Согласно данным табл. 2, область искаженной решетки SrF_2 в окрестности примесного иона Gd^{3+} , компенсация избыточного заряда

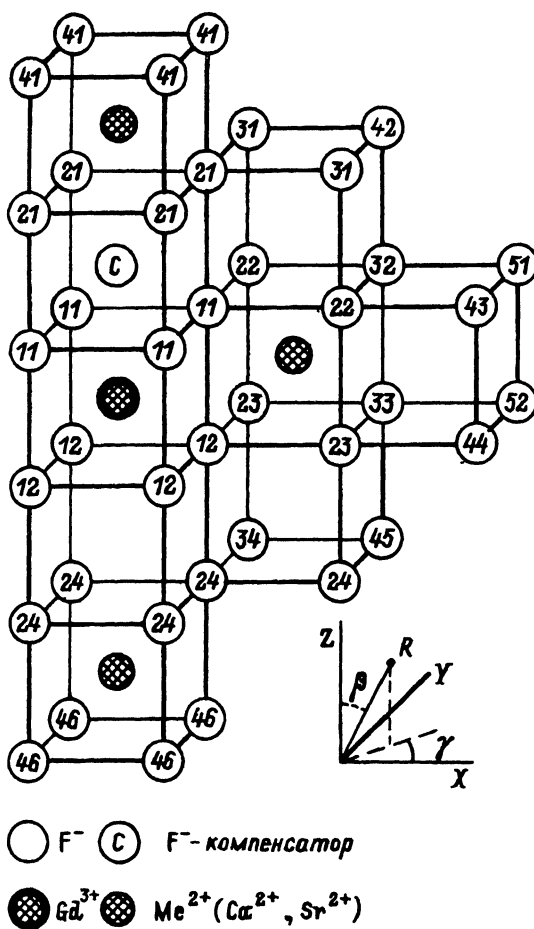


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры флюорита в окрестности примесного иона.

Обозначения структурных типов ионов фтора пояснены в тексте.

которого осуществляется нелокально (кубический центр), оказывается небольшой. Изменения угловых координат и сдвиг в сторону примеси анионов третьей и четвертой сфер окружения оказываются небольшими по величине и соизмеримыми с ошибками измерения. Столь быстрая релаксация искажений решетки может быть объяснена возможностью значительного смещения внутрь ионов первой и второй анионных сфер, связанной с существенно меньшим ионным радиусом Gd^{3+} (0.97 \AA [12]) по сравнению с радиусом Sr^{2+} (1.13 \AA), что приводит к эффективному экранированию дефекта. Действительно, ионы фтора второй сферы, согласно табл. 2, испытывают значительное радиальное «сжатие» на $3.5(3) \text{ pm}$ и одновременно угловое смещение на $0.38(5)^\circ$.

Значительно более сложный характер искажений в окрестности примеси имеет место для кубических центров Gd^{3+} в решетке CaF_2 , ионный радиус катиона в которой (0.99 \AA) близок к ионному радиусу примеси. Нет сомнений, что здесь, так же как и в решетке SrF_2 , под влиянием избыточного положительного заряда и меньшего ионного радиуса примеси первая анионная сфера сдвигается внутрь, хотя и на меньшую величину. Вторая анионная сфера также испытывает радиальное сжатие и угловое смещение (табл. 2), причем их величины $1.6(4) \text{ pm}$ и $0.33(4)^\circ$ также уступают соответствующим величинам для SrF_2 . Однако третья анионная сфера в отличие от SrF_2 испытывает некоторое радиальное расширение и угловое смещение. Абсолютные величины этих сдвигов $0.7(4) \text{ pm}$ и $0.14(12)^\circ$ оказываются меньшими, чем соответствующие величины для второй сферы. Анионы четвертой сферы практически не испытывают углового смещения, однако их радиальный сдвиг $1.2(10) \text{ pm}$ направлен опять в сторону примесного иона. Причиной расширения третьей анионной сферы является, по-видимому, отталкивание первой катионной сферы избыточным положительным зарядом примеси, которое в решетке CaF_2 не компенсируется притяжением значительно сжавшейся второй анионной сферы.

Особенностью структурных измерений методом ДЭЯР является совмещение начала системы с положением примесного иона. В центрах кубической симметрии полученные при помощи ДЭЯР координаты окружающих ядер оказываются измеренными непосредственно в кристаллографической системе, поскольку смещение примесного иона симметрично запрещено. В случае, когда симметрия центра допускает смещение примеси относительно положения замещаемого иона в регулярной решетке, для получения информации о смещениях окружающих примесный центр ионов необходимо откорректировать экспериментально полученные координаты с учетом несовпадения начала экспериментальной и кристаллографической системы координат. Кроме того, при исследовании центров с локальной компенсацией избыточного заряда возникает необходимость идентификации сигналов ДЭЯР, а также параметров ССТВ и координат ядер, которые принадлежали к одной координационной сфере в кубическом центре и давали вырожденные сигналы, а теперь стали неэквивалентными вследствие различной локализации относительно иона-компенсатора.

Идентификация ядер, практически заключающаяся в упорядочении строк в табл. 3, 4, относящихся к таким утратившим эквивалентность ядрам, проводилась нами в предположении локализации зарядоком-

Параметры ССТВ и координаты удаленных ядер фтора в окрестности тетрагонального центра Gd^{3+} в кристалле SrF_2

Регулярная решетка [11] (20 К)		Эксперимент (4.2 К)						Модель				
Сфера R_0	Тип	γ_0	β_0	A_s	A_p	R	γ	β	ΔR	$\Delta\gamma$	$\Delta\beta$	r
479.3	1	45	25.24	0.8(14)	707.1(23)	471.3(5)	45	26.9(1)	7.0(15)	0	0.76(12)	9.5(10)
	2	18.43	72.45	-2.6(23)	704.9(23)	471.8(6)	18.7(1)	74.5(2)	-2.8(10)	0.3(1)	0.10(27)	2.8(14)
	3	18.43	72.45	-1.6(14)	656.1(15)	483.2(4)	18.6(1)	70.0(2)	-1.5(10)	0.2(1)	-0.56(25)	4.9(18)
	4	45	25.24	-2.4(14)	613.2(23)	494.2(7)	45	24.5(1)	-0.4(15)	0	0.09(12)	0.8(13)
629.9	1	18.43	46.51	0.4(13)	315.9(15)	616.5(10)	18.4(2)	47.9(1)	-2.0(15)	0.0(2)	0.25(14)	3.4(19)
	2	45	76.74	0.0(13)	300.1(9)	627.1(6)	45	79.1(3)	0.6(12)	0	0.86(32)	9.5(35)
	3	45	76.74	0.0(13)	285.2(13)	637.9(10)	45	75.8(3)	4.1(15)	0	0.53(33)	7.2(27)
	4	18.43	46.51	0.0(13)	279.2(14)	642.4(11)	18.5(2)	46.1(2)	1.0(20)	0.1(2)	0.69(19)	7.7(20)
750.8	1	45	15.79	0.0(12)	188.2(12)	732.7(16)	45	16.3(3)	-1.9(21)	0	0.14(28)	2.7(24)
	2	45	54.74	0.0(15)	180.9(15)	742.4(21)	45	56.1(2)	1.1(26)	0	0.30(22)	4.0(27)
	3	11.31	78.90	0.0(13)	176.9(7)	748.0(10)	11.2(2)	81.6(5)	-0.1(18)	-0.1(2)	1.43(50)	18.7(66)
	4	11.31	78.90	0.0(13)	173.4(8)	753.0(12)	11.3(2)	77.8(4)	-1.2(19)	0.0(2)	0.15(41)	2.2(52)
	5	45	54.74	0.0(13)	163.4(14)	768.0(22)	45	54.2(2)	7.5(27)	0	0.49(22)	9.9(24)
	6	45	15.79	0.0(13)	163.9(13)	767.2(20)	45	15.5(4)	0.2(14)	0	0.05(38)	0.6(52)
854.9	1	30.96	80.27	0.0(13)	118.6(7)	854.6(17)	31.0(3)	83.9(14)	1.7(38)	0.0(3)	2.5(14)	38(20)
	2	30.96	80.27	0.0(13)	115.3(6)	862.7(15)	31.0(4)	80.9(7)	5.3(26)	0.0(4)	1.7(7)	27(10)

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 4: ΔR , r — pm, $\Delta\beta$, γ_0 , γ , $\Delta\gamma$ — градусы.

Параметры ССТВ и координаты удаленных ядер фтора в окрестности тетрагонального центра Gd^{3+} в кристалле CaF_2

Регулярная решетка [11] (20 К)		Эксперимент (4.2 К)						Модель					
Сфера R_0	Тип	γ_0	β_0	A_s	A_p	R	γ	β	ΔR	$\Delta\gamma$	$\Delta\beta$	τ	
2	1	45	25.24	3.4(13)	826.2(14)	447.5(3)	45	26.83(4)	12.9(7)	0	0.56(5)	13.5(6)	
	2	18.43	72.45	-5.0(12)	826.9(13)	447.4(4)	18.63(3)	74.2(1)	1.5(5)	0.20(3)	-0.51(13)	4.3(11)	
	451.3	3	18.43	72.45	-3.1(12)	777.7(13)	456.6(3)	18.72(3)	70.2(1)	-0.7(5)	0.29(3)	-0.03(13)	0.8(4)
		4	45	25.24	13.3(13)	745.3(15)	463.1(10)	45	24.2(1)	-5.1(9)	0	-0.06(11)	5.2(9)
3	1	18.43	46.51	-1.8(14)	370.2(15)	584.8(9)	18.4(2)	48.2(1)	4.1(15)	0.0(2)	0.36(11)	5.5(10)	
	2	45	76.74	0.0(12)	352.9(8)	594.2(5)	45	79.9(2)	4.5(7)	0	1.40(21)	15.3(19)	
	593.2	3	45	76.74	-2.1(12)	335.0(10)	604.6(7)	45	77.0(3)	7.5(12)	0	1.99(31)	22.1(28)
		4	18.43	46.51	0.0(12)	331.7(18)	606.6(11)	18.2(1)	45.4(1)	0.5(13)	-0.2(1)	0.17(12)	1.8(12)
4	1	45	15.79	0.0(13)	220.5(13)	695.0(14)	45	16.1(3)	5.6(16)	0	-0.11(27)	5.8(14)	
	2	45	54.74	0.0(13)	214.4(14)	701.6(15)	45	56.2(1)	4.9(15)	0	0.22(14)	5.6(14)	
	707.2	3	11.31	78.90	0.0(13)	212.3(7)	703.9(8)	11.4(2)	80.5(4)	0.0(14)	0.1(2)	0.11(40)	1.3(49)
		4	11.31	78.90	0.0(13)	205.6(8)	711.4(9)	11.5(2)	78.3(3)	0.7(14)	0.2(1)	0.87(31)	10.7(38)
	5	5	45	54.74	0.0(12)	198.1(12)	720.3(15)	45	54.1(1)	2.4(15)	0	0.58(14)	7.6(16)
		6	45	15.79	0.0(12)	193.6(13)	725.8(16)	45	15.6(2)	0.7(7)	0	0.22(19)	2.7(25)
805.2	1	30.96	80.27	0.0(12)	143.4(7)	802.2(13)	31.4(3)	82.2(6)	-0.2(21)	0.4(3)	0.62(59)	8.7(83)	
	2	30.96	80.27	0.0(16)	139.8(10)	809.0(19)	31.8(3)	81.3(3)	1.2(21)	0.8(3)	2.33(33)	32.9(46)	

пенсирующего иона F^- в положении, указанном на рис. 4. Выбирался вариант идентификации, при котором изменение длины оси связи R и угла β между осью связи и осью C_4 парамагнитного центра по сравнению с их значениями R_0 и β_0 в регулярной решетке соответствует представлению о взаимном сближении примесного иона и компенсатора, вызванном их кулоновским притяжением.

Сдвиг иона Gd^{3+} в направлении компенсатора определялся в предположении отсутствия смещения вдоль оси $Z \parallel C_4$ иона фтора структурного типа 46 (в обозначении типа иона первая цифра имеет смысл номера сферы, вторая — структурного типа в пределах сферы), наиболее удаленного как от примесного, так и от зарядокомпенсирующего иона и имеющего хорошо измеряемую проекцию оси связи на ось Z (рис. 4). Основанием для этого могут служить общий принцип затухания деформации решетки на достаточно значительных расстояниях от точечного дефекта в кристалле и компенсации кулоновского притяжения удаленных ионов F^- избыточным положительным зарядом примеси в тетрагональном центре. Таким образом, в сделанных нами предположениях экспериментально определенная проекция смещения фтора 46 из его регулярного положения на ось Z непосредственно является смещением иона Gd^{3+} в сторону компенсатора и может быть использована для вычисления смещений ионов фтора из их положений в беспримесной решетке. Величина смещения составила 16.8(15) pm для SrF_2 и 18.6(8) pm для GaF_2 . Тот факт, что сдвиг Cd^{3+} в CaF_2 оказался большим, чем в SrF_2 , кажется неожиданным, однако, возможно, он связан с меньшей подвижностью иона-компенсатора в более плотной решетке этого кристалла.

Смещения ионов фтора представлены в графе «Модель» табл. 3, 4 в виде изменения полярных координат (δR , $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$) позиций ионов относительно регулярного положения катиона, замещаемого ионом Gd^{3+} . Кроме того, в таблицах представлены величины смещений ионов (r) из положений, занимаемых ими в регулярной решетке. Отметим, что, хотя в основе использованной модели лежит предположение об отсутствии сдвига ионов 46 только вдоль оси C_4 центра, представленные в табл. 3, 4 данные свидетельствуют о практической неподвижности рассматриваемых ионов вообще. Этот факт, вероятно, может рассматриваться как независимое подтверждение справедливости использованного предположения.

Как видно из табл. 3, 4, картина смещения ионов в тетрагональных центрах $CaF_2 : Gd^{3+}$ и $SrF_2 : Gd^{3+}$ весьма сложна и имеет существенные различия. Однако в обоих кристаллах ионы фтора структурного типа 21 сдвигаются вверх и наружу (рис. 4), что согласуется с представлением о «расталкивании» восьми ближайших ионов фтора зарядокомпенсирующим ионом F^- . Величина смещения оказывается большей в кристалле CaF_2 и, так же как и большая величина сдвига Gd^{3+} , может быть объяснена меньшим сдвигом иона-компенсатора в этом кристалле. Ионы структурного типа 24 в кристалле CaF_2 заметно подтягиваются в направлении к Gd^{3+} , однако в отличие от кубического центра причиной такого сдвига является в значительной степени смещение примесного иона в сторону компенсатора. В кристалле SrF_2 ионы типа 24 практически неподвижны, что коррелирует с меньшей величиной смещения Gd^{3+} .

Как уже было указано, значительное перекрывание электронных оболочек примеси и ионов первой сферы окружения (лигандов) препятствует экспериментальному определению координат этих ионов. Теоретический расчет положений лигандов в окрестности кубических центров Gd^{3+} был проведен рядом авторов [1,13-16]. Однако значительное различие результатов, полученных с использованием различных полуэмпирических моделей, оставляет открытым вопрос об истинных смещениях лигандов. Надежным критерием справедливости теоретических расчетов смещений лигандов может быть, вероятно, сравнение экспериментальных и теоретических координат удаленных ионов, рассчитанных в единой, общей для лигандных и более далеких ядер, процедуре. Такое сравнение оказывается очень благоприятным для работы [15], предсказавшей для анионов второй сферы в кубических центрах $CaF_2 : Gd^{3+}$ и $SrF_2 : Gd^{3+}$ смещение в сторону примеси на 1.8 и 3.3 pm соответственно, прекрасно согласующееся с нашими измерениями 1.6(4) и 3.5(3) pm. К сожалению, результаты расчета смещений для других удаленных сфер в [15] отсутствуют. Согласие результатов расчета смещений ионов и других удаленных сфер с экспериментальными данными свидетельствовало бы об адекватности теоретической модели релаксации решетки в окрестности дефекта и послужило бы основанием для использования расчетных координат лигандов в широком круге задач спектроскопии данных примесных центров. Попытки расчета структуры примесных центров Gd^{3+} некубической симметрии во флюоритах до настоящего времени, по-видимому, не предпринимались. Однако обнадеживающие результаты расчетов структуры кубических центров и появление экспериментальных данных по структуре некубических центров делают такие расчеты актуальными.

Авторы благодарны В.А.Важенину и А.Д.Горлову за внимание к работе и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Baker J.M. J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4039 (1979).
- [2] Baker J.M., Wood R.L. J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4033 (1979).
- [3] Baker J.M. Seventh Specialized Colloque AMPERE. Bucharest (1985). P. 53-60.
- [4] Baker J.M., Bluck L.J. J. Phys.: Cond. Matter. **2**, 7537 (1990).
- [5] Bill H. Phys. Lett. **29A**, 593 (1969).
- [6] Ryter Ch. Helv. Phys. Acta **30**, 353 (1957).
- [7] Sierro J. Helv. Phys. Acta **36**, 505 (1963).
- [8] Sierro J., Lacroix R. C. R. Acad. Sci. (France) **250**, 2686 (1960).
- [9] Горлов А.Д., Потапов А.П., Левин Л.И., Уланов В.А. ФТТ **33**, 4 1422 (1991).
- [10] Niklas J.R. Rad. Eff. **72**, 39 (1983).
- [11] Hayes W., Smith P.H.S. J. Phys. C: Solid State Phys. **4**, 840 (1971).
- [12] Baker J.M. J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) Ser. 2, **1**, 1670 (1968).
- [13] Edgar A., Newman D.J. J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, 4023 (1975).
- [14] Tovar M., Ramos C.A., Fainstein C. Phys. Rev. **B28**, 4813 (1983).
- [15] Yeung Y.Y. J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, L549 (1988).
- [16] Lesniak K. J. Phys.: Cond. Matter. **2**, 5563 (1990).