

Спин-спиновые взаимодействия ионов Ce^{3+} в кристалле структуры эльпасолита $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$

© С.В. Юртаева, А.Е. Усачев, Ю.В. Яблоков

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 2 декабря 1996 г.
В окончательной редакции 11 февраля 1997 г.)

Методом ЭПР при $T = 4.2$ К исследованы кристаллы структуры эльпасолита $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ (1 mol.%). Были обнаружены одиночный кубический центр Ce^{3+} и три типа пар $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$, для которых определены параметры спин-спиновых взаимодействий D, E . Установлено, что в результате деформации локальной структуры появляется сдвиг $\{\Delta g\}$ пары относительно g -фактора одиночного центра. Обсуждаются модели одиночного центра и трех типов пар $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$, а также природа спин-спиновых взаимодействий в парах. Установлена недипольная природа взаимодействий. Рассматриваются возможные цепочки для возникновения косвенного обмена между ионами Ce^{3+} .

Проблема обменных взаимодействий с участием f -электронов остается актуальной в физике магнитных явлений. Для понимания характера и механизма таких взаимодействий необходимы экспериментальные данные, отражающие различные кристаллографические ситуации. Взаимодействия между трехвалентными редкоземельными (РЗ) ионами достаточно широко изучались ранее в кристаллах с тригональной симметрией: этилсульфатах [1–5], трихлоридах [6–8], трибромидов [8], однако в кубических кристаллах для трехвалентных РЗ-ионов такая работа не проводилась. Кристаллы структуры эльпасолита являются идеальными модельными решетками для исследования взаимодействий трехвалентных РЗ-ионов в кубическом кристаллическом поле. В настоящей работе сообщается об изучении методом ЭПР спин-спиновых взаимодействий в парах ионов Ce^{3+} ($S = 1/2, L = 3$) в одном из представителей кристаллов этого ряда — $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$.

1. Образцы. Методика измерений

Кристалл $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ имеет кубическую структуру (пространственная группа симметрии $O_h^5, Z = 4$) с постоянной решетки $a = 10.54 \text{ \AA}$ [9]. При внедрении примеси Ce^{3+} в данный кристалл ион Ce^{3+} изоморфно замещает ион In^{3+} . Ближайшими координационными сферами окружения иона Ce^{3+} являются: октаэдр ионов Cl^- , затем куб ионов Cs^+ и третья сфера окружения — октаэдр ионов Na^+ . Кристаллы $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ выращивались методом Бриджмена из обезвоженной шихты в запаянных кварцевых ампулах. Концентрация примеси Ce^{3+} в измеряемых образцах составляла по синтезу 1 mol.%. Измерения спектров ЭПР проводились при $T = 4.2$ К на спектрометре ЭПР ERS-230.

Для измерения угловых зависимостей спектров ЭПР требовалась высокая точность ориентирования плоскостей $\{100\}$ и $\{110\}$. Ориентация образца осуществлялась на рентгеновской установке ДРОН-2. Кроме того, в процессе выращивания кристалла в структуру была

введена в качестве метки примесь Gd^{3+} (0.01 mol.%). Это позволяло контролировать выведение нужной ориентации образца по спектру ЭПР иона Gd^{3+} .

В спектре ЭПР Gd^{3+} были обнаружены два типа центров: один кубический и один тетрагональный. Параметры кристаллического поля центров Gd^{3+} приведены в табл. 1. Линии кубического центра имели наибольшую интенсивность, и выведение осей кристалла осуществлялось по ним. Тетрагональный центр интерпретирован как центр Gd^{3+} , для которого в одной из ближайших структурных позиций иона In^{3+} находится ион Ce^{3+} , создающий локальное искажение вдоль осей $\langle 110 \rangle$ или $\langle 001 \rangle$, что возможно при данном соотношении концентраций Ce^{3+} (1 mol.%) и Gd^{3+} (0.01 mol.%). Число ионов Ce^{3+} , имеющих искажение локальной кубической структуры за счет соседства с Gd^{3+} , составляет 1% от общего числа ионов Ce^{3+} , что не сказывается на изотропии спектра ЭПР одиночного центра Ce^{3+} в целом.

2. Экспериментальные данные

В данной работе изучалась угловая зависимость спектров ЭПР ионов Ce^{3+} (рис. 1) в плоскостях кристалла $\{100\}$ и $\{110\}$, содержащих соответственно оси $C_4-C_2-C_4$ и $C_4-C_3-C_2$. Были обнаружены изотропная линия одиночного центра Ce^{3+} с $|g_0| = 1.262(1)$ и линии пар $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$; все линии имели гауссову форму. Знак g -фактора выбирался отрицательным в соответствии со значением для свободного иона Ce^{3+} [10]. Спектр ЭПР иона Ce^{3+} регистрировался на дублете Γ_7 основного мультиплета $J = 5/2$. Полученное из спектра значение g_0 сильно отличается от значения -1.429 , известного для изолированного дублета Γ_7 мультиплета $J = 5/2$ в свободном ионе Ce^{3+} [10], что свидетельствует о примешивании кристаллическим полем к основному дублету дублета Γ_7 верхнего возбужденного мультиплета $J = 7/2$, расположенного выше основного мультиплета на $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$. В этом случае волновые функции

Таблица 1. Параметры спектров ЭПР Gd^{3+} в кристалле $Cs_2NaInCl_6$

Тип центра Gd^{3+}	T, K	B_4^0, Oe	B_4^4, Oe	B_6^0, Oe	B_2^0, Oe
Кубический	293	-17.54(2)	-87.70(2)	0.64(2)	-
	4.2	-19.66(2)	-98.30(2)	0.68(2)	-
Тетрагональный	293	-17.50(5)	-86.50(5)	0.62(5)	25.60(5)
	4.2	-19.40(5)	-97.80(5)	0.74(5)	28.10(5)

Таблица 2. Параметры спин-спиновых взаимодействий ионов в парах $Ce^{3+}-Ce^{3+}$

Тип пар	Ось связи	$R, \text{Å}$	$ g_x $	$ g_y $	$ g_z $	$ D , mT$	$ E , mT$	$ D_{d-d} , mT$
I	C_2	7.45	1.280(2)	1.264(2)	1.220(2)	70.0(5)	7.5(5)	2.8
II	C_2	14.90	1.262(2)	1.276(2)	1.247(2)	35.0(5)	4.0(5)	-
III	C_4	21.08	1.265(2)	1.265(2)	1.265(2)	9.0(5)	-	-

основного дублета Γ_7 записываются в следующем виде:

$$|\Gamma_7; \pm\rangle = \cos \varphi |J = 5/2, \Gamma_7; \pm\rangle + \sin \varphi |J = 7/2, \Gamma_7; \pm\rangle. \quad (1)$$

Экспериментальное значение получается при $\varphi = 5.40^\circ$ [11,12]. При низких температурах основное состояние иона Ce^{3+} может быть описано эффективным спином $S = 1/2$.

Линии одиночного иона и пар имели одинаковую ширину и одинаковый характер изменения интенсивности. Была обнаружена сильная анизотропия пиковых интенсивностей и ширин всех линий (рис. 2, a, b). При этом интегральная интенсивность сохранялась. Анализ угловой зависимости спектров ЭПР Ce^{3+} показал наличие по крайней мере трех типов линий от пар $Ce^{3+}-Ce^{3+}$:

два типа линий, имеющих максимальный размах вдоль оси C_2 кристалла (рис. 3, a), и третий тип с максимумом вдоль C_4 (рис. 3, b).

Спектры ЭПР пар описываются электронным спиновым гамильтонианом вида

$$H = g_x \beta H_x S_x + g_y \beta H_y S_y + g_z \beta H_z S_z + D[S_z^2 - 1/3S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (2)$$

где g_x, g_y, g_z — компоненты тензора $\{g\}$ пары, $S = S_1 + S_2$ — суммарный спин пары, S_1, S_2 — спины одиночных ионов в паре, D и E — соответственно аксиальный и ромбический параметры тензора анизотропных спин-спиновых взаимодействий $\{D\}$.

Экспериментальные линии пар были интерпретированы следующим образом. Линии с наибольшим расщеплением в ориентации $H \parallel C_2$ (рис. 3, a), имеющие вдоль этой оси максимальное отклонение от линии одиночного центра, были отнесены к парам I типа с осью связи вдоль $C_2(\langle 110 \rangle)$. Второй тип линий в спектре (рис. 3, a), с большей интенсивностью и меньшей величиной расщепления, а также максимальным отклонением от центральной линии при $H \parallel C_2$ отнесли к парам II типа с осью связи вдоль C_2 . Наиболее интенсивные линии от пар в ориентации $H \parallel C_4(\langle 100 \rangle)$ (рис. 3, b), имеющие вдоль этой оси максимальный размах спектра, отнесены к парам III типа с осью вдоль оси C_4 кристалла. Параметры спин-спиновых взаимодействий и компоненты $\{g\}$ пар приведены в табл. 2.

Полученные значения параметров позволили построить угловые зависимости линий от пар. На рис. 1 теоретические угловые зависимости, соответствующие слабоинтенсивным линиям от пар I типа, изображены штриховыми линиями, а угловые зависимости для высокоинтенсивных линий от пар II типа — сплошными линиями. Для пар III типа наблюдался лишь участок угловой зависимости — около $8-10^\circ$ от оси C_4 в обеих плоскостях, так как при дальнейшем отклонении от этой оси линии полностью накрывались широкой линией

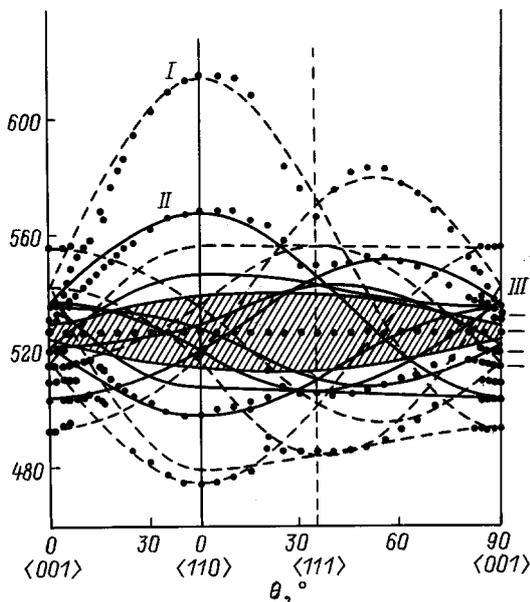


Рис. 1. Экспериментальные и теоретические угловые зависимости линий одиночного и парных центров Ce^{3+} в плоскостях $\{100\}$ и $\{110\}$. H — постоянное магнитное поле, θ — угол в плоскостях $\{100\}$ и $\{110\}$, I, II и III — обозначения линий спектров пар I, II и III типа соответственно.

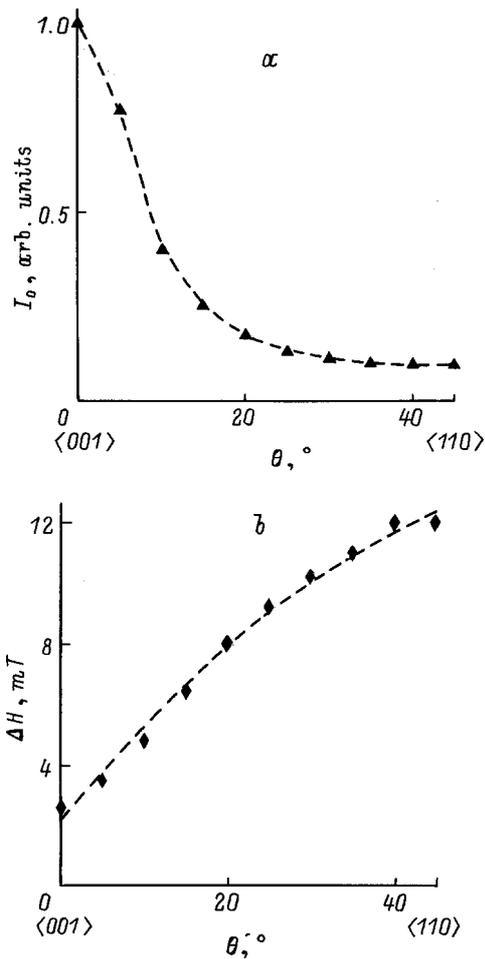


Рис. 2. Угловая зависимость интенсивности (а) и ширины (б) линии одиночного центра Ce^{3+} в плоскости $\{100\}$.

одиночного центра. На рис. 1 показаны только соответствующие им экспериментальные точки. Заштрихованная область соответствует области одиночной линии, в которой линии пар из-за их меньшей интенсивности не расщеплены.

Оси тензоров $\{g\}$ пар I и II типов были определены следующим образом: ось g — параллельно оси пары $\langle 110 \rangle$, g_x — параллельно оси типа $\langle 001 \rangle$, g_y — параллельно оси типа $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Оси $\{g\}$ пар III типа соответствовали кристаллографическим осям: g_x — $\langle 100 \rangle$, g_y — $\langle 010 \rangle$, g_z — $\langle 001 \rangle$.

Линии ЭПР имели различную интегральную интенсивность. Относительно интенсивности одиночной линии (I_0) интенсивности линий пар составляли $I_1 \approx (0.002)I_0$, $I_2 \approx (0.085)I_0$, $I_3 \approx (0.2)I_0$ соответственно для трех типов пар. Кроме перечисленных выше линий в спектре при $H \parallel C_4$ наблюдались линии, менее интенсивные на порядок величины, для которых не удалось наблюдать угловую зависимость.

Измеренное соотношение интенсивностей линий разных типов пар является показателем их количественного соотношения. В предположении случайного распределе-

ния примеси по всему объему кристалла при введении 1 mol.% Ce^{3+} среднестатистическое расстояние между двумя ионами Ce^{3+} должно составлять $2.92a$, т. е. практически внутри каждого кубического объема с размерами $\sim 3a$ должен находиться один ион Ce^{3+} . Поскольку в спектре ЭПР имеется линия одиночных центров Ce^{3+} , разумно в качестве них рассматривать ионы, для которых ближайший соседний ион Ce^{3+} находится на расстоянии $3a$ или более. Если ближайший ион Ce^{3+} разместится на более коротком расстоянии, то спин-спиновые взаимодействия возрастают, а линии образующихся пар выходят за ширину центральной линии и расщепляются. В данной работе установлено, что 1 mol.% примеси Ce^{3+} в кристалле распределяется следующим образом: $\sim 78.2\%$ от общего числа ионов Ce^{3+} остаются одиночными изолированными центрами, $\sim 15.6\%$ ионов образуют пары III типа, $\sim 6.0\%$ ионов образуют пары II типа, число пар I типа составляет менее 0.2%.

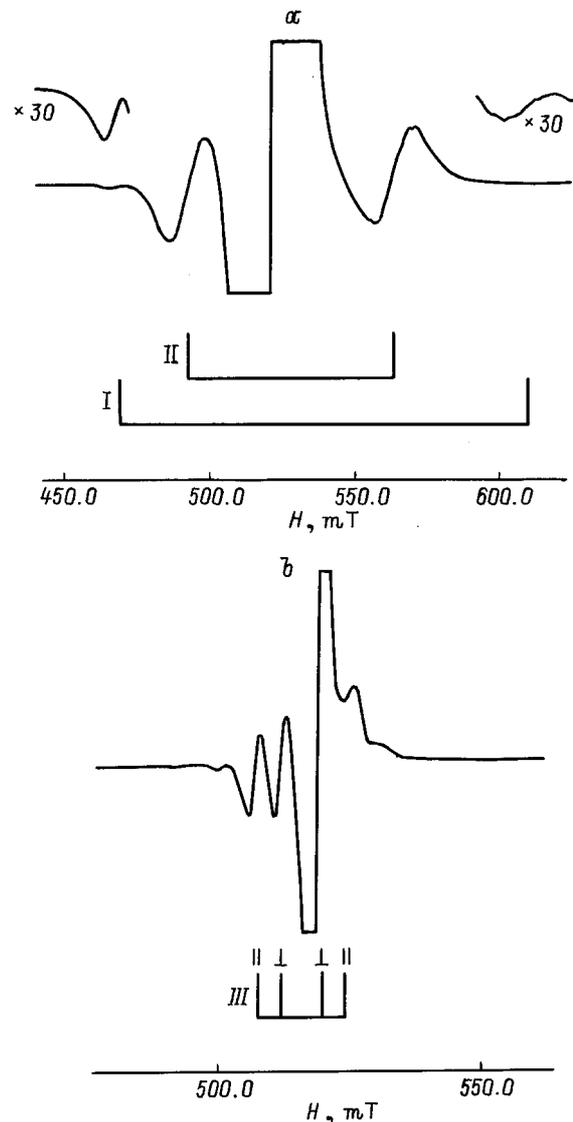


Рис. 3. Спектры ЭПР пар $Ce^{3+}-Ce^{3+}$ в ориентациях поля $H \parallel C_2$ (а) и $H \parallel C_4$ (б).

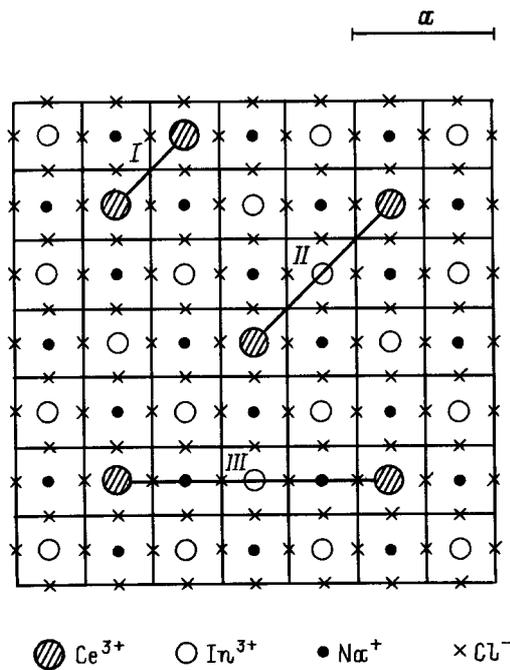


Рис. 4. Типы пар $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$.

Знание кристаллической структуры эльпасолита позволяет предложить следующие модели типов пар $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$. Пары I типа, характеризующиеся наиболее сильным взаимодействием, могут быть образованы ближайшими ионами Ce^{3+} , расположенными на расстоянии $R_{\text{Ce-Ce}} = 7.45 \text{ \AA}$ друг от друга вдоль оси C_2 (рис. 4). В качестве пар II типа, ориентированных вдоль оси C_2 , выбраны пары ионов Ce^{3+} , удаленных друг от друга на расстояние $R_{\text{Ce-Ce}} = 14.90 \text{ \AA}$. Подобным образом можно предположить наличие двух ближайших типов пар вдоль оси C_4 : один тип пар с расстоянием между ионами, равным постоянной решетки a , а другой тип — с расстоянием $2a$. Однако отчетливо регистрировались линии только одного типа пар с осью C_4 . Поскольку для пар III типа параметр взаимодействия D имеет наименьшее значение и линии имеют наибольшую интенсивность, то расстояние $R_{\text{Ce-Ce}}$ должно быть близко к среднестатистическому. Поэтому в качестве модели пар III типа мы выбрали пары ионов Ce^{3+} , с расстоянием $2a$, т.е. $R_{\text{Ce-Ce}} = 21.08 \text{ \AA}$ (рис. 4). Отсутствие линий от пар с $R_{\text{Ce-Ce}} = a$, вероятно, можно объяснить их более низкой концентрацией. Однако мы наблюдали угловую зависимость одной очень слабоинтенсивной низкополевой линии, имеющей экстремум вдоль C_4 , с параметром $D \approx 50 \text{ мТ}$, которая, возможно, соответствовала этому типу пар. Для перечисленных моделей пар отмечена корреляция вероятности образования пар (показателем которой является интенсивность линий пар) с расстоянием между ионами (рис. 5). Чем меньше расстояние между ионами, чем меньше число таких пар, так как значение $R_{\text{Ce-Ce}}$ все более отличается от среднестатистического. Распределение интенсивностей близко к гауссову рас-

пределению; следовательно, распределение примеси по кристаллу можно считать случайным.

В результате предложенной интерпретации получается, что аксиальный параметр D почти линейно зависит от расстояния между ионами, что выглядит несколько странно. Соотношение параметров D пар I и II типов с одной и той же осью C_2 есть 2:1. На первый взгляд можно было бы предположить, что эти два типа пар относятся к двум парам одного типа, по-разному ориентированным относительно магнитного поля H (под углом 0 и 90°), однако экспериментальные точки угловых зависимостей от двух типов линий невозможно описать одним и тем же набором параметров D , E и $\{g\}$, что опровергает данное предположение. Кроме того, соотношение интенсивностей двух типов линий $\sim 1 : 30$, что также свидетельствует об их различном происхождении. Мы попытались рассмотреть еще одну возможность интерпретации, например, считать парами I типа пары более удаленных ионов вдоль оси C_2 с $R_{\text{Ce-Ce}} = 14.9 \text{ \AA}$, парами II типа следующие пары по этой оси с $R_{\text{Ce-Ce}} = 22.35 \text{ \AA}$, а пары третьего типа оставить, как и ранее, с $R_{\text{Ce-Ce}} = 21.08 \text{ \AA}$. Недостатком этого последнего рассмотрения является то, что расстояние между ионами в паре II типа больше, чем в паре III типа, а следовательно, интенсивность линий пар II типа должна быть больше, чем для пар III типа, что противоречит эксперименту, поэтому первый вариант нам кажется логичней.

Из спектров пар установлено, что каждому типу пар соответствует не две, а большее число линий, что отражает наличие различных пространственных ориентаций каждого типа пар. Структура такова, что для пар I и II типов в кристалле эльпасолита существуют шесть возможных пространственных ориентаций: вдоль осей $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[101]$, $[\bar{1}\bar{0}1]$, $[011]$, $[0\bar{1}1]$, составляющих с магнитным полем различные углы θ . Они имеют

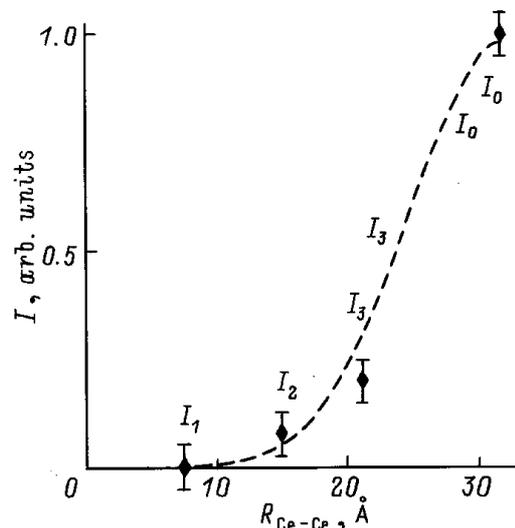


Рис. 5. Корреляция интенсивностей линий ЭПР одиночного центра (I_0) и пар $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$ трех типов (I_1 , I_2 , I_3) с расстоянием между ионами.

различные угловые коэффициенты $k = (1/2)(1 - 3 \cos^2 \theta)$ при D и вследствие этого различные положения линий в спектрах. Однако в плоскостях симметрии и вдоль выделенных осей число неэквивалентных пар уменьшается, упрощая наблюдаемый спектр. Например, в ориентациях поля $H \parallel C_2$ и $H \parallel C_4$ перечисленные группы пар различной ориентации сводятся к трем типам магнитно-неэквивалентных пар. Как правило, хорошо регистрировались линии с наибольшим угловым коэффициентом $|k| = 1$, линии с меньшими угловыми коэффициентами часто перекрывались с более интенсивной линией одиночного центра (рис. 1). Пары III типа имеют всего три возможные ориентации в пространстве: вдоль осей $[100]$, $[010]$ и $[001]$. В ориентациях $H \parallel C_2$ и $H \parallel C_4$ они сводятся к двум магнитно-неэквивалентным группам пар с различными углами отклонения оси от направления магнитного поля H . В спектре ЭПР при $H \parallel C_2$ (рис. 3, а) линии пар III типа поглощены линией одиночного центра.

Ионы Ce^{3+} и Gd^{3+} , находясь рядом, также могут образовывать пары подобно парам $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$, только число таких пар должно быть на два порядка меньше. В спектре ЭПР при $H \parallel C_2$ в области $|g| \approx 1.626$, приблизительно равного $1/2(g_{\text{Ce}} + g_{\text{Gd}})$, были зарегистрированы очень слабые линии, возможно, от таких пар. Однако очень низкая интенсивность вследствие малой концентрации Gd^{3+} не позволила определить величину параметра парных взаимодействий. Можно говорить лишь о том, что его значение не превышает 5 мТ.

3. Обсуждение результатов

Ширина линии Ce^{3+} обладает сильной анизотропией (рис. 2). Гауссова форма линии указывает на неоднородную природу ширины линии. Для объяснения необычного поведения ширины линии были рассмотрены неразрешенная сверхтонкая структура (СТС) от лигандов и диполь-дипольное взаимодействие между парамагнитными ионами. Известные из ДЭЯР величины параметров лигандных сверхтонких взаимодействий $\text{Ce}^{3+}-\text{Cl}^-$ [12] позволили смоделировать неразрешенную СТС в спектре ЭПР. Оказалось, что обусловленная этим ширина линии не превышает 0.8 мТ и практически не меняется при изменении ориентации поля. Разброс ширины линии в плоскостях $\{100\}$ и $\{110\}$ составляет не более 0.1 мТ и имеет максимум вдоль C_4 . Величина диполь-дипольного взаимодействия двух ближайших ионов Ce^{3+} составляет 2.8 мТ (табл. 2). Таким образом, эти причины не объясняют величину и поведение ширины линии, которые, по-видимому, обусловлены нерасщепленными в спектре обменными взаимодействиями с более удаленными ионами Ce^{3+} вдоль оси C_2 .

Как установлено из эксперимента (табл. 2), симметрия пар I и II типов является ромбической, линии спектра описываются трехкомпонентными тензорами $\{g\}$ и $\{D\}$, симметрия пар III типа аксиальная. Следует отметить,

что одиночный центр Ce^{3+} имеет кубическую симметрию, и в отсутствие каких-либо локальных деформаций структуры пары $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$ должны были бы обладать аксиальной симметрией. Однако ион Ce^{3+} больше замещаемого иона In^{3+} , $r_{\text{Ce}}/r_{\text{In}} = 1.259$, что приводит к локальным искажениям вокруг примеси. Ближайшее окружение Ce^{3+} несколько раздвигается, создавая локальное напряжение, но симметрия одиночного центра Ce^{3+} остается по-прежнему кубической. При образовании пары из ближайших ионов Ce^{3+} возникает напряженность вдоль оси C_2 и оба иона в паре приобретают аксиальную симметрию, вследствие этого пара приобретает ромбическую симметрию. С увеличением расстояния между ионами ромбическая компонента E тензора спин-спиновых взаимодействий убывает (табл. 2).

Природа вкладов в тензор спин-спиновых взаимодействий пары достаточно подробно обсуждалась в ряде работ [7,13,14]. Известны четыре возможных типа взаимодействий между ионами в паре: магнитное мультипольное взаимодействие, в разложении которого наибольшим членом является магнитное диполь-дипольное взаимодействие; обменное взаимодействие; электрическое мультипольное взаимодействие, наибольшим членом в разложении которого является квадруполь-квадрупольное взаимодействие, и виртуальный обмен фононами. Все четыре типа взаимодействия описываются одинаковым спиновым гамильтонианом [13], и в общем случае разделить эти вклады трудно. Однако, поскольку ион Ce^{3+} является крамеровским ионом, то для него диполь-дипольное взаимодействие и обмен являются эффектами первого порядка теории возмущений и вносят непосредственный вклад в тензор спин-спиновых взаимодействий пары, а квадруполь-квадрупольное взаимодействие и виртуальный обмен фононами являются эффектами второго порядка и в спектрах ЭПР проявляются как сдвиг компонент $\{g\}$ пары [13].

Величины диполь-дипольных взаимодействий между ионами в парах D_{dd} оценены в приближении модели точечных диполей (табл. 2). Из сравнения с экспериментальными значениями D видно, что взаимодействия имеют в основном недипольную природу, поэтому можно предположить, что наибольший вклад в тензор спин-спиновых взаимодействий пары вносит обменное взаимодействие D_{exch} , и считать, что $D = D_{dd} + D_{\text{exch}}$. Проведенные нами ранее исследования методом ДЭЯР [12] показали, что в кристалле $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ электронная спиновая плотность иона Ce^{3+} обнаруживается только

Таблица 3. Сдвиг компонент тензора $\{g\}$ пар $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$

Тип пары	Ось пары	Δg_x	Δg_y	Δg_z
I	C_2	0.018	0.002	-0.042
II	C_2	0.000	0.014	-0.015
III	C_4	0.003	0.003	0.003

Примечание. $\Delta g_x = |g_x| - |g_0|$, $\Delta g_y = |g_y| - |g_0|$, $\Delta g_z = |g_z| - |g_0|$, $g_0 = -1.262$.

на ближайших ядрах ионов Cl ($R_{\text{Ce-Cl}} = 2.633 \text{ \AA}$), а взаимодействия с дальними ядрами Cs ($R_{\text{Ce-Cs}} = 4.560 \text{ \AA}$) и Na ($R_{\text{Ce-Na}} = 5.265 \text{ \AA}$) носят чисто дипольный характер. Следовательно, из-за большого расстояния между ионами Ce^{3+} прямой обмен между ними невозможен, и обменное взаимодействие является косвенным, а в качестве мостиков выступают лиганды хлора.

Из экспериментальных значений $\{g\}$ пар установлено наличие сдвига компонент $\{g\}$ относительно g_0 одионного центра. Максимальный сдвиг Δg имеют z -компоненты. Сдвиг Δg коррелирует с величиной взаимодействия и расстоянием между ионами в паре (табл. 3). Сдвиг Δg , возникающий в результате образования пары, может быть следствием двух причин: деформации локальной структуры, обусловленной разницей в размерах ионов Ce^{3+} и In^{3+} , и, как упоминалось выше, взаимодействий второго порядка [13]. В данной работе мы пришли к выводу о том, что в кристалле эльпасолита $\{\Delta g\}$ пар $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$ имеет деформационное происхождение для всех типов пар. Это заключение было сделано на основе рассуждений, приведенных в [8] для пар $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Nd}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$ в кристалле LaCl_3 . В кристалле с примесью Nd^{3+} наблюдается большая деформация структуры, чем в кристалле с примесью Ce^{3+} , так как радиус иона Nd^{3+} сильно отличается от радиуса замещаемого иона La^{3+} , а радиус иона Ce^{3+} близок к радиусу La^{3+} , это отражают и величины $\{\Delta g\}$. В кристалле $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ разница в размерах ионов Ce^{3+} и In^{3+} еще больше, чем в двух предыдущих случаях, а следовательно, больше деформация, поэтому тем более можно отнести величину $\{\Delta g\}$ на счет локальной деформации структуры. Убывание Δg пар с расстоянием показывает, что локальные деформации решетки при данном соотношении радиусов $r_{\text{Ce}}/r_{\text{In}} = 1.259$ затухают на расстоянии $2a$. Таким образом, изучение пар в кристаллах эльпасолита можно использовать как метод определения области затухания деформации решетки, возникающей в результате введения изовалентной примеси другого радиуса, так как $\{g\}$ пары чувствителен к изменению локальной структуры примесного центра.

Сравнение величины параметра D пар I типа в кристалле эльпасолита ($R_{\text{Ce-Ce}} = 7.45 \text{ \AA}$) с имеющимися в литературе данными по дальним парам $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$ в кристаллах LaCl_3 ($R_{\text{Ce-Ce}} = 7.48 \text{ \AA}$) [7] и ближайшим парам $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$ в этилсульфатах ($R_{\text{Ce-Ce}} = 7.1 \text{ \AA}$) [4,5], с близкими расстояниями $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$ свидетельствует о том, что, несмотря на отсутствие в паре ионов Ce^{3+} в эльпасолите общих лигандов Cl^- , как в перовските, косвенный обмен в кристалле структуры эльпасолита наиболее эффективен. Этому способствует перекрывание электронных орбиталей ионов Ce^{3+} и Cl^- , а связь между октаэдрическими кластерами $(\text{CeCl}_6)^{3-}$, вероятно, осуществляется через цепочки $\text{Cl}-\text{Na}-\text{Cl}$ [15]. Таким образом, между ближайшими ионами Ce^{3+} возможен обмен по цепочкам $\text{Ce}-\text{Cl}-\text{Na}-\text{Cl}-\text{Ce}$.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 96-02-18075).

Список литературы

- [1] J.M. Baker. Phys. Rev. **136**, 5A, A1341 (1964).
- [2] J.M. Baker. Phys. Rev. **136**, 6A, A1633 (1964).
- [3] J. Dweck, G. Seidel. Phys. Rev. **146**, 1, 359 (1966).
- [4] R.J. Anderson, J.M. Baker, R.J. Birgeneau. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **4**, 12, 1618 (1971).
- [5] J.M. Baker. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **4**, 12, 1631 (1971).
- [6] R.J. Birgeneau, M.T. Hutchings, R.N. Rogers. Phys. Rev. Lett. **16**, 13, 584 (1966).
- [7] R.J. Birgeneau, M.T. Hutchings, R.N. Rogers. Phys. Rev. **175**, 3, 1116 (1968).
- [8] J.D. Riley, J.M. Baker, R.J. Birgeneau. Proc. Roy. Soc. Lond. **A320**, 1542, 369 (1970).
- [9] L.R. Morss, M. Siegal, L. Stenger, N. Edelstein. Inorg. Chem. **9**, 7, 1771 (1970).
- [10] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1973). Т. 2. 349 с.
- [11] G.E. Fish, H.J. Stapleton. J. Chem. Phys. **69**, 9, 4068 (1978).
- [12] S.M. Akhmin, V.P. Meiklyar, A.E. Usachev, Yu.V. Yablokov, S.V. Yurtaeva. Phys. Stat. Sol. (b) **162**, 2, K107 (1990).
- [13] J.M. Baker. Rep. Prog. Phys. **34**, 2, 109 (1971).
- [14] Ю.В. Яблоков, В.К. Воронкова, Л.В. Мосина. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. Наука, М. (1988). 181 с.
- [15] W. Buhner, H. Gudel. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **20**, 25, 3809 (1987).