

Метод оценки локальных искажений решетки вблизи магнитного иона на основе параметров лигандного сверхтонкого взаимодействия: тригональные центры Yb^{3+} в SrF_2 и BaF_2

© Ц.А. Гавашели, Д.М. Дараселия, Д.Л. Джапаридзе, Р.И. Мирианшвили,
О.В. Ромелашвили, Т.И. Санадзе

Тбилисский государственный университет,
0128 Тбилиси, Грузия

E-mail: r.mirianashvili@posta.ge

(Поступила в Редакцию 13 января 2005 г.)

Предлагается эмпирическая формула, описывающая в экспоненциальной форме радиальную зависимость недипольной части анизотропной константы лигандного сверхтонкого взаимодействия в щелочно-земельных фторидах. Рассчитанные с ее помощью расстояния магнитный ион–фтор ближайшего окружения хорошо согласуются с величинами, полученными различными другими методами как для кубических, так и для тригональных фторовых центров в этих кристаллах. Определены расстояния от магнитного иона до различных групп неэквивалентных ионов фтора ближайшего окружения в тригональных центрах Yb^{3+} в SrF_2 и BaF_2 . Найдено небольшое смещение Yb^{3+} вдоль тригональной оси в сторону, противоположную от фтора — компенсатора.

PACS: 61.72.Ji, 76.30.Kg

1. Настоящая работа является продолжением нашей работы [1]. Как известно, все методы оценки локальных искажений кубических центров редкоземельных (РЗ) ионов в щелочно-земельных фторидах по экспериментальным данным в сущности сводятся к двум. Первый основан на изменении параметров кристаллического поля, которые зависят от координат лигандов, под воздействием давления [2]. Второй метод опирается на параметры лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ) и использует либо предположение Бабершке [3] о том, что в гомологическом ряду кристаллов недипольная часть $A_{P'}$ в анизотропном ЛСТВ РЗ иона пропорциональна его изотропной части A_S , либо некие эмпирические модели радиальной зависимости констант A_S и A_P [4].

Для некубических центров определение расстояний от РЗ иона до фторов ближайшего окружения является более сложной задачей из-за наличия иона-компенсатора вблизи парамагнитного центра. Впервые ее решение было предложено для тригональных центров Gd^{3+} в BaF_2 и SrF_2 в [5], а затем в [6] на основе данных электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР). В дальнейшем структура ближайшего окружения РЗ иона была исследована для тетрагональных центров иона Ce^{3+} в CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 [1] и иона Gd^{3+} в CaF_2 и SrF_2 [7].

В отличие от тетрагональных тригональные центры значительно сложнее для анализа из-за большего числа неэквивалентных групп ядер фтора, которые существенно отличаются как по симметрии, так и по характеру взаимодействия. Горлов и др. [5], сравнив экспериментальные данные параметров электронных спин-гамма-тонизионов (включая СТВ) кубических и тригональных фторовых центров $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в SrF_2 и BaF_2 , показал, что структура ближайшего окружения Gd^{3+} незначительно меняется при переходе от первого ко второму.

Предполагая, что в тригональном центре Gd^{3+} в BaF_2 для четырех фторов типа $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ и $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ (здесь и далее в качестве системы координат выбраны кубические оси кристалла) первой сферы со стороны, противоположной компенсатору, расстояния $\text{Gd}^{3+}-\text{F}^-$ такие же, как в кубическом, они определили расстояния до аналогичной четверки фторов $1\bar{1}\bar{1}$ и $11\bar{1}$ со стороны компенсатора, используя экспериментальные параметры ЛСТВ и эмпирическую модель радиальной зависимости изотропной константы A_S , учитывающую вклад поляризации примеси [6].

2. В настоящей работе проанализированы локальные искажения тригонального фторового центра Yb^{3+} в SrF_2 и BaF_2 на основе экспериментальных тензоров ЛСТВ, полученных методом радиочастотного дискретного насыщения (РЧДН) [8,9] и эмпирической формулы, описывающей недипольную часть анизотропного ЛСТВ.

Следует отметить, что методы, применяемые для определения расстояний РЗ ионов в S -состоянии до ближайших ионов фтора оказались непригодными в случае Yb^{3+} . В частности, используя метод Бабершке и теоретически рассчитанное расстояние $\text{Yb}^{3+}-\text{F}^-$ в CaF_2 $R = 0.2291$ nm (кубический центр [10]), мы получили, что это расстояние уменьшается по мере роста параметра решетки в гомологическом ряду (табл. 1), что физически совершенно не оправдано.

Для определения расстояния РЗ ион–фтор необходимо выделить из экспериментально определяемого параметра ЛСТВ A_P дипольный вклад, для чего необходимо знать недипольную (ковалентную) часть взаимодействия $A_{P'}$. Мы попробовали оценить этот вклад, предполагая экспоненциальную зависимость от расстояния

$$A_{P'} = A_P - A_d = A \exp(-R/R_0), \quad (1)$$

где постоянная $R_0 = 0.0366$ nm есть среднее расстояние до $2p$ -электронов свободного иона фтора, полученное из

Таблица 1. Расстояния магнитный ион-фтор в кубических центрах редкоземельных ионов (в nm)

Ион	CdF ₂	CaF ₂	SrF ₂	PbF ₂	BaF ₂	Примечания
	0.2322	0.2357	0.2503	0.2555	0.2675	a)
Yb ³⁺	0.2243	0.2291*	0.2252	0.2260	0.2214	b)
	0.2282	0.2291	0.2319	0.2318	0.2348	[10]
	0.2284	0.2291*	0.2322	0.2330	0.2347	c)
Eu ²⁺	0.2467	0.2443	0.2503*		0.2581	[4]
	0.2451	0.2441	0.2503*		0.2572	[4]
	0.2453	0.2445	0.2503*		0.2566	[4]
	0.2450	0.2410	0.2503*		0.2610	[4]
	0.2557	0.2531	0.2621		0.2711	[14]
	0.2432	0.2454	0.2507	0.2507	0.2566	[10]
	0.2412	0.2439	0.2503*		0.2595	c)
Gd ³⁺	0.2322*	0.2326	0.2354	0.2350	0.2381	[4]
	0.2322*	0.2327	0.2352	0.2353	0.2382	[4]
	0.2322*	0.2323	0.2353	0.2383	0.2410	[4]
	0.2322*	0.2340	0.2380	0.2390	0.2430	[4]
	0.2319	0.2305	0.2372	0.2429	0.2431	[14]
	0.2336	0.2346	0.2377	0.2375	0.2408	[10]
	0.2322	0.2333	0.2381	0.2396	0.2422	c)
Tm ²⁺		0.2400	0.2446		0.2499	[11]
		0.2395	0.2447		0.2494	[12]
		0.2395*	0.2458		0.2523	c)

a) Расстояния от центра куба до ионов фтора в чистой решетке.

b) Рассчитанное нами по методу Бабершке [3].

c) Рассчитанное нами по формуле (1).

Звездочкой отмечены расстояния, взятые за основу при расчете в остальных решетках гомологического ряда.

константы анизотропного СТВ, рассчитанной методом самосогласованного поля [13]. Эмпирическая константа A , которая предполагается постоянной в гомологическом ряду, зависит от природы РЗ иона и симметрии связи с ионом фтора. Как и в методе Бебершке, выбирается одна из решеток гомологического ряда, для которой расстояние R РЗ ион-фтор известно из эксперимента, расчета или геометрических соображений, и решением уравнения (1) с известным экспериментальным значением A_P находится константа A . После этого для других решеток или неэквивалентных ионов фтора по известным A_P выделяются дипольные вклады A_d , из которых затем и находятся расстояния.

Для проверки применимости предложенной зависимости (1) мы провели расчеты для всех тех кубических редкоземельных центров в гомологическом ряду, для которых известны расстояния РЗ ион-фтор, определенные теоретически или тем или иным методом из эксперимента. Все они вместе с нашими расчетами по формуле (1) приведены в табл. 1. Как видно, наши расчеты хорошо согласуются с результатами других авторов, что позволяет считать зависимость (1) применимой для кубических центров.

Теперь применим предложенную методику к тригональному центру $Gd^{3+} : BaF_2$ и сравним с результатами [6]. Используя экспериментальное значение A_P для кубического центра $Gd^{3+} : BaF_2$ [14] и приведенное в этой работе расстояние $Gd^{3+} - F^- R = 0.2431$ nm для того же центра, мы нашли коэффициент A и с его помощью определили расстояния для различных групп неэквивалентных фторов тригонального центра $Gd^{3+} : BaF_2$. Они приведены в табл. 2 (первая строка)

Таблица 2. Параметры ЛСТВ (в nm⁻³) и расстояния магнитный ион-фтор (в nm) в тригональных центрах редкоземельных ионов

Система	Параметр	111	11 $\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}1$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	<i>sub</i>	Примечания
Gd ³⁺ : BaF ₂	R	0.2340	0.2434	0.2440	0.2431	0.2431	[6] a)
	R	0.2388	0.2408	0.2431	0.2431	0.2431	
	C_1	-33.1(1)	-23.7(1)	-23.7(1)	-21.1(1)	-24.4(1)	
	R^*	0.2157	0.2383	0.2395	0.2262	0.2347	
	R	0.2246	0.2334	0.2347	0.2347	0.2347	
	C_1	21.96(5)	5.8(2)	5.6(1)	25.74(5)	8.3(1)	
	C_2	0	3.0(9)	6.6(8)	0	0	
Yb ³⁺ : BaF ₂	C_3	0	0.5(2)	0.5(2)	0	0	
	C_4	178.43(3)	116.5(3)	113.9(2)	145.70(3)	124.3(1)	
	θ , deg	0	72.2(1)	70.9(1)	0	70.53	
	$\Delta\theta$, deg	0	+1.7(1)	+0.4(1)	0	0	
	R^*	0.2139	0.2353	0.2362	0.2238	0.2322	
	R	0.2229	0.2303	0.2312	0.2324	0.2322	
	C_1	24.57(5)	9.2(1)	9.1(1)	28.2(5)	11.00(1)	
Yb ³⁺ : SrF ₂	C_2	0	2.7(7)	5.5(7)	0	0	
	C_3	0	0.1(1)	0.8(1)	0	0	
	C_4	184.81(3)	122.9(2)	120.9(2)	152.4(3)	130.20(1)	
	θ , deg	0	72.3(1)	71.2(1)	0	70.53	
	$\Delta\theta$, deg	0	+1.8(1)	+0.7(1)	0	0	

a) Параметры получены из данных работы [6].

вместе с результатами работы [6]. Видно, что эти данные хорошо согласуются, а для двух групп ионов фтора со стороны, противоположной компенсатору, практически совпадают. Это позволяет предполагать, что зависимость (1) применима также и к некубическим центрам.

3. Вернемся к тригональным центрам Yb^{3+} в SrF_2 и BaF_2 , для которых тензоры ЛСТВ приведены в работах [8,9]. Перейдем от тензоров ЛСТВ к эквивалентным параметрам ЛСТВ, как это описано в [1]. Напомним, что C_1 характеризует изотропную часть взаимодействия (аналог A_S для некубических центров), C_2 — отклонение от симметричности, C_3 — отклонение от аксиальности, C_4 — аксиальная часть (аналог A_P), все параметры выражены в единицах $(\text{nm})^{-3}$, θ определяет направление связи. Используя то же значение коэффициента A , с помощью которого были найдены расстояния $\text{Yb}^{3+}-\text{F}^-$ кубических центров в гомологическом ряду и соответствующие параметры C_4 , по формуле (1) мы рассчитали расстояния R^* до четырех групп неэквивалентных фторов ближайшего окружения тригональных центров Yb^{3+} в BaF_2 и SrF_2 (табл. 2). Легко видеть, что для ионов $11\bar{1}$ и $\bar{1}\bar{1}1$ на тригональной оси расстояния получаются неправдоподобно малыми (для ионов $11\bar{1}$ они меньше суммы ионных радиусов Yb^{3+} и F^-). Сравнивая величины C_1 (которые характеризуют меру ковалентности) ядер фтора на тригональной оси и остальных двух групп друг с другом и с величиной C_1 кубического центра, а также с аналогичными величинами для $\text{Gd}^{3+}:\text{BaF}_2$ (табл. 2), можно заметить, что в отличие от Gd^{3+} электронная неспаренная спиновая плотность Yb^{3+} вытянута преимущественно вдоль тригональной оси, тем самым увеличивая взаимодействие с ядрами $11\bar{1}$ и $\bar{1}\bar{1}1$ и несколько уменьшая для остальных. Поэтому для каждой из этих двух групп следует находить свой коэффициент A . Как и в работе [6], мы предположили, что ближайшее окружение тригонального центра $\text{Yb}^{3+}:\text{BaF}_2$ со стороны, противоположной компенсатору, такое же, как в соответствующем кубическом центре. Приняв для ионов фтора $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ и $\bar{1}\bar{1}1$ в BaF_2 величину $R = 0.2347 \text{ nm}$ из табл. 1 и найдя соответствующие коэффициенты A , мы определили расстояния R до ионов $11\bar{1}$ и $\bar{1}\bar{1}1$ соответственно. Они приведены во вторых строках табл. 2. Далее, используя эти же коэффициенты уже для $\text{Yb}^{3+}:\text{SrF}_2$, мы получили расстояния R до всех четырех групп неэквивалентных фторов (табл. 2). Отметим, что для ионов $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ и $\bar{1}\bar{1}1$ эти расстояния почти совпадают с соответствующими величинами кубического центра $\text{Yb}^{3+}:\text{SrF}_2$, что подтверждает сделанное выше предположение о том, что в тригональных центрах Yb^{3+} присутствие компенсатора не меняет ближайшего окружения с противоположной стороны по сравнению с кубическим.

4. Помимо расстояний важная информация об искажениях ближайшего окружения РЗ иона содержится в углах θ , которые определяют направление связи достаточно точно, если параметры C_2 и C_3 относительно малы. Как видно из табл. 2, эти углы для ионов типа $11\bar{1}$ и $\bar{1}\bar{1}1$ увеличены как в BaF_2 , так и в SrF_2 с Yb^{3+} по

сравнению с величиной 70.53° в неискаженной решетке. Если для фторов типа $11\bar{1}$ увеличение угла может быть связано как со сдвигом Yb^{3+} вдоль тригональной оси, так и с их расталкиванием ионом-компенсатором, то для ионов типа $\bar{1}\bar{1}1$ оно может быть связано только со сдвигом Yb^{3+} вдоль тригональной оси, если по-прежнему считать, что положение этих ионов такое же, как в кубических центрах Yb^{3+} . Поскольку угол θ увеличивается на 0.4 и 0.7° в BaF_2 и SrF_2 соответственно, мы приходим к неожиданному выводу, что Yb^{3+} смещается на 0.0016 ± 0.0003 и $0.0030 \pm 0.0003 \text{ nm}$ соответственно в сторону, противоположную компенсатору.

Этот вывод находит независимое подтверждение в результате анализа данных ЛСТВ тех ионов второй координационной сферы, которые чувствительны к смещению магнитного центра и в то же время не подвержены влиянию иона-компенсатора. Используя параметры ЛСТВ ядер фтора типа $\bar{3}\bar{1}\bar{1}$, $3\bar{1}\bar{1}$ и $\bar{3}11$ (для которых взаимодействие оказалось чисто дипольным), мы получили смещение Yb^{3+} в сторону, противоположную компенсатору, на $0.002 \pm 0.002 \text{ nm}$ для SrF_2 и $0.001 \pm 0.002 \text{ nm}$ для BaF_2 . Заметим, что, поскольку параметры C_2 и C_3 малы по сравнению с C_4 (табл. 2), смещение Yb^{3+} определяется гораздо точнее из изменения углов θ в первой координационной сфере, нежели из данных ЛСТВ второй координационной сферы.

Принято считать (например, в [15]), что в тригональных центрах магнитный ион из-за кулоновского притяжения смещается из центра куба в сторону зарядокомпенсирующего иона. Однако при ближайшем рассмотрении полученный нами противоположный результат нельзя считать неожиданным. В направлении тригональной оси решетка плотно упакована, и в SrF_2 даже простейший расчет в модели бильярдных шаров с ионными радиусами F^- и Yb^{3+} 0.133 и 0.0858 nm соответственно [16] приводит к смещению Yb^{3+} на 0.004 nm в сторону, противоположную компенсатору, если предположить, что ион фтора 333 находится в том же положении, что и в чистой решетке SrF_2 . В более рыхлой решетке BaF_2 смещение Yb^{3+} должно быть меньше, исходя из тех же качественных соображений.

Следует отметить, что увеличение угла θ для ионов типа $\bar{1}\bar{1}1$, связанное со сдвигом Yb^{3+} в BaF_2 и SrF_2 , не является исключением. Не приводя численных результатов, отметим, что аналогичное увеличение угла наблюдается и в других исследованных нами тригональных центрах (Tm^{2+} и Er^{3+} в BaF_2) [17,18].

Противоположная ситуация, т.е. уменьшение угла θ для ионов $\bar{1}\bar{1}1$, имеет место в кислородном тригональном центре $\text{Yb}^{3+}:\text{SrF}_2$ [19], что указывает на смещение Yb^{3+} вдоль тригональной оси в сторону компенсирующего кислорода. Такое различие в поведении Yb^{3+} связано с различием строений фторового и кислородного тригональных центров. Во фторовом центре компенсатор расположен в центре ближайшего куба вдоль направления пространственной диагонали $\langle 111 \rangle$, а центр следующего куба в этом направлении занят плотно сидящим

в нем ионом Sr^{2+} . Размер фтора-компенсатора больше размера соответствующей октаэдрической пустоты, и, поскольку в направлении $\langle 111 \rangle$ его соседями являются плотноупакованные ионы фтора 333, Sr^{2+} и фтора 555, он вынужден смещаться в сторону Yb^{3+} , сдвигая фтор 111 и сам ион Yb^{3+} . В кислородном центре O^{2-} занимает положение фтора 111, а центр ближайшего куба в направлении $\langle 111 \rangle$ свободен. Поскольку размер Yb^{3+} меньше пустоты, которую он занимает, кулоновское взаимодействие с кислородом вызывает смещение Yb^{3+} в его сторону, и поэтому угол θ уменьшается.

Список литературы

- [1] Ц.А. Гавашели, Д.М. Дараселия, Д.Л. Джапаридзе, Р.И. Мирианашвили, О.В. Ромелашвили, Т.И. Санадзе. ФТТ **40**, 10, 1795 (2002).
- [2] W.R. Hurren, H.M. Nelson, E.G. Larson, J.H. Gardner. Phys. Rev. **185**, 624 (1969).
- [3] K. Babershke. Z. Physik **252**, 1, 65 (1972).
- [4] J.M. Baker. J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 19, 4039 (1979).
- [5] А.Д. Горлов, А.П. Потапов. ФТТ **42**, 1, 49 (2000).
- [6] А.Д. Горлов, В.Б. Гусева, А.П. Потапов, А.И. Рокеах. ФТТ **43**, 3, 456 (2001).
- [7] А.Д. Горлов. ФТТ **45**, 1, 76 (2003).
- [8] Б.Г. Берулава, Р.И. Мирианашвили, О.В. Назарова, Т.И. Санадзе. ФТТ **19**, 6, 1771 (1977).
- [9] О.В. Назарова, Т.И. Санадзе. Сообщения АН ГрССР **87**, 2, 329 (1977).
- [10] M. Tovar, C.A. Ramos, C. Fainstein. Phys. Rev. B **28**, 8, 4813 (1983).
- [11] C.H. Anderson, P. Call, J. Stott, W. Hays. Phys. Rev. B **11**, 9, 3305 (1975).
- [12] C. Fainstein, M. Tovar, C. Ramos. Phys. Rev. B **25**, 5, 3039 (1982).
- [13] Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР. Мир, М. (1975). С. 548.
- [14] А.Д. Горлов, В.Б. Гусева, А.Ю. Захаров, А.Е. Никифоров, А.И. Рокеах, В.А. Чернышев, С.Ю. Шашкин. ФТТ **40**, 12, 2172 (1998).
- [15] И.Б. Айзенберг, М.П. Давыдова, Б.З. Малкин, А.И. Смирнов, А.Л. Столов. ФТТ **15**, 1345 (1973).
- [16] R.D. Shannon, C.T. Previt. Acta Cryst. B **25**, 925 (1969).
- [17] M. Kiknadze, R. Mirianashvili, T. Sanadze. Phys. Stat. Sol (b) **151**, K49 (1989).
- [18] A. Davituliani, M. Kiknadze, R. Mirianashvili, T. Sanadze. Phys. Stat. Sol (b) **140**, K69 (1987).
- [19] О.В. Назарова, Т.И. Санадзе. ФТТ **20**, 620 (1978).