

УДК 537.635

© 1992

ЭПР И ДЭЯР ДВУХ ТРИГОНАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ $^{157}\text{Gd}^{3+}$ В CaF_2

А. Д. Горлов, А. П. Потапов, Л. И. Левин

Описаны результаты ЭПР и ДЭЯР исследований примесных центров (ПЦ) $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в CaF_2 , зарядовая компенсация которых осуществляется ионами O^{2-} , замещающими ионы F^- в ближайшем окружении. Определены сверхтонкое (СТВ), суперсверхтонкое (ССТВ) и квадрупольное (КВ) взаимодействия. Проведен суперпозиционный анализ параметров кристаллических полей второго ранга A_2^0 , b_2^0 , P_2^0 . Впервые обнаружено, что изотропная часть ССТВ для пары $\text{Gd}^{3+}-\text{F}^-$ имеет положительный знак. Рассмотрены причины такого изменения ССТВ по сравнению с кубическим центром Gd^{3+} в CsF_2 . Приведено качественное обсуждение механизмов, приводящих к изменению СТВ. Сделаны выводы о локальной структуре комплекса $\text{Gd}^{3+}\text{F}-\text{O}_4^{2-}$.

Тригональные центры Gd^{3+} в CaF_2 возникают при замещении комплекса $\text{Ca}^{2+}\text{F}_8^-$ на комплексы $\text{Gd}^{3+}\text{F}_7\text{O}^{2-}$ (T_2 -центр) и $\text{Gd}^{3+}\text{F}-\text{O}_4^{2-}$ (T_1 -центр) либо в процессе роста кристаллов, либо при их отжиге в атмосфере кислорода или паров воды [1, 2]. Существенные изменения в ближайшем окружении ПЦ влияют на шарковскую структуру его энергетических состояний, что должно отражаться в параметрах кристаллических полей второго ранга b_2^0 , A_2^0 , P_2^0 (называемых далее для общности параметрами Z_2^0), характеризующих соответственно расщепление основного и возбужденных состояний иона $^{157}\text{Gd}^{3+}$ и его квадрупольное взаимодействие. Следует ожидать изменений и в электронно-ядерном взаимодействии, обусловленных модификацией электронных оболочек как Gd^{3+} , так и F^- дополнительными электрическими полями.

В задачи данной работы входили не только экспериментальные исследования, но и оценки значений Z_2^0 на основе суперпозиционной модели [3, 4], практически не используемой для кристаллов со смешанным окружением ПЦ, а также качественное рассмотрение причин, приводящих к изменению ССТВ и СТВ.

1. Результаты ЭПР и ДЭЯР измерений

Кристаллы $\text{CaF}_2 : ^{157}\text{Gd}^{3+}$ были выращены методом Чохральского в атмосфере с недостатком фтора. Примесь вводилась в шихту в виде $^{157}\text{Gd}_2\text{O}_3$ в количестве 0.005—0.01 % по весу в шихте. Кристаллы были оптически прозрачны и содержали одновременно оба тригональных центра T_1 и T_2 .

Спектры ЭПР и нутационного ДЭЯР [5] исследовались в диапазоне 3 см при температуре 1.8 К. Параметры стандартного спин-гамильтониана для симметрии C_3 , [6], описывающие наблюдаемые спектры ЭПР, приведены в табл. 1. Для анализа спектра частот ДЭЯР гамильтониан, описывающий спектры

Таблица 1

Параметры b_m^n (в МГц) гамильтониана, описывающего спектр ЭПР T_1 - и T_2 -центров $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в CaF_2 при $T = 1.8 \text{ K}$

Центр	g_{\parallel}	g_{\perp}	b_0^2	b_0^4	b_2^4	b_0^6	b_2^6	b_4^6
T_1	1.9920 (9)	1.9914 (5)	1173.7 (6)	41.8 (3)	-683 (14)	0.3 (2)	21 (15)	15 (9)
T_2	1.991 (1)	1.992 (1)	-5034 (5)	82 (2)	-2210 (30)	-0.6 (6)	8 (30)	-5 (25)

Таблица 2

Параметры сверхтонкого и квадрупольного взаимодействий T_1 и T_2 -центров $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в CaF_2 (в МГц)

Центр	A	B	P_2^0	Q	$A_1 \cdot 10^4$	$A_2 \cdot 10^4$
T_1	9.498 (5)	9.508 (8)	-31.579 (17)	-0.92 (15)	-15 (2)	-16 (8)
T_2	15.765 (9)	15.976 (9)	-119.701 (15)	-0.70 (15)	18 (15)	0 (5)

Таблица 3

Параметры ССТВ (в МГц) для осевых F^{19} тригональных центров Gd^{3+} в CaF_2

Центр	A_s	A_p	$A_1 \cdot 10^4$	$A_2 \cdot 10^4$
T_1	1.144 (5)	4.753 (5)	-26 (3)	6 (6)
T_2	0.684 (12)	4.582 (12)	-	-

$$A_s = (A_{\parallel} + A_{\perp}) / 3, \quad A_p = (A_{\parallel} - A_{\perp}) / 3 \quad [7].$$

ЭПР, был дополнен членами H' , ответственными за СТВ и КВ $^{157}\text{Gd}^{3+}$ ($S = 7/2$, $I = 3/2$) в симметрии C_{3v}

$$H' = AS_z I_z + B(S_x I_x + S_y I_y) + \frac{1}{3} P_2^0 O_2^0(I) - g_{\parallel} \beta_{\parallel} (\overline{HI}) + \frac{1}{252} Q O_2^0(S) O_2^0(I) + A_1 O_3^0(S) O_1^0(I) + A_2 [O_3^1(S) O_1^1(I) + \Omega_3^1(S) \Omega_1^1(I)]. \quad (1)$$

Из всех симметрично возможных членов в (1) оставлены только те, которые реально определяются из наших экспериментальных данных. Все обозначения в (1) общепринятые [6]. Рассчитанные значения констант (1) представлены в табл. 2.

ССТВ изучалось лишь для ионов ^{19}F ($I = 1/2$), расположенных на оси $C_3 \parallel Z$ центров T_1 и T_2 (локальная симметрия C_{3v}). Гамильтониан, описывающий это взаимодействие, получается из (1) при условии $P_2^0 = Q = 0$. Константы приведены в табл. 3 ($A = A_1$, $B = A_1$).

Параметры табл. 1—3 определены в системе координат XYZ , оси которой параллельны соответственно кристаллографическим направлениям $[\overline{11}2]$, $[1\overline{1}0]$, $[111]$, и были получены минимизацией на ЭВМ среднеквадратичного отклонения экспериментальных и расчетных положений сигналов ЭПР или частот ДЭЯР в ориентациях постоянного магнитного поля вдоль кристаллографических осей C_2 , C_3 , C_4 . При всех расчетах применялась численная диагонализация матриц энергии соответствующего порядка.

2. Суперпозиционный анализ параметров Z_2^0

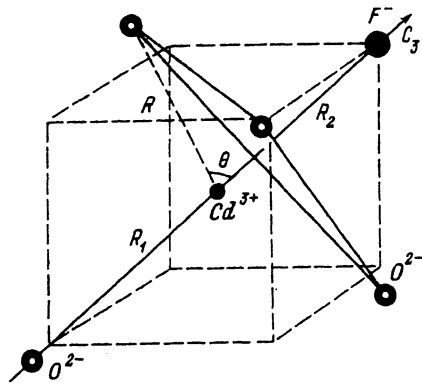
При локальной симметрии C_{3v} могут быть экспериментально определены три параметра второго ранга Z_2^0 . В соответствии с суперпозиционной моделью [3, 4]

$$Z_2^0 = \sum_i \{ \bar{Z}_{2p}(R_0/R_i)^3 + \bar{Z}_{2s}(R_0/R_i)^{10} \} K_2^0(\theta_i, \varphi_i), \quad (2)$$

где R_i, θ_i, φ_i — сферические координаты ближайших лигандов; \bar{Z}_{2p} и \bar{Z}_{2s} — вклады в Z_2^0 , обусловленные соответственно электростатическим полем «точечного» заряда лиганда и «близодействием» на расстоянии R_0 ; K_2^0 — угловые факторы, равные для нашего случая $(3\cos^2\theta_i - 1)/2$. Параметры \bar{A}_{2p} и \bar{A}_{2s} , b_{2p} и b_{2s} , R_0 приведены в [4], \bar{P}_{2p} и \bar{P}_{2s} для ионов O^{2-} и F^- — в [7]. Ошибки в параметрах не менее 10%.

а) T_2 -центр. Здесь ион O^{2-} замещает один из восьми ионов F^- в первой сфере окружения ПЦ. Поскольку истинные расстояния R_1 ($Gd^{3+}-O^{2-}$) и R_2 ($Gd^{3+}-F^-$) неизвестны, будем считать, что $R_1 = 2.453 \text{ \AA}$ (сумма ионных радиусов [8]), а $R_2 = 2.33 \text{ \AA}$, т. е. равно расстоянию до F^- , определенному в [9] из данных ДЭЯР. При условии, что $6F^-$, не лежащих на оси $O^{2-}-Gd^{3+}-F^-$, находится в своих решеточных положениях, используя (2), получаем: $A_2^0 = 834 \text{ см}^{-1}$, $P_2^0 = -212 \text{ МГц}$, $b_2^0 = -5429 \text{ МГц}$. Видно, что рассчитанные значения b_2^0 и P_2^0 находятся в удовлетворительном согласии с данными табл. 1, 2. Литературных данных о величине A_2^0 для T_2 -центра нет, но сравнение с известным значением для аналогичного центра Dy^{3+} в CaF_2 ($A_2^0 = 710 \text{ см}^{-1}$ [10]) свидетельствует, по нашему мнению, о корректности расчета. Отметим также, что учет несомненно существующих смещений двух треугольников из F^- дает значения Z_2^0 , более близкие к экспериментальным.

б) T_1 -центр. Для T_1 -центра ситуация осложнена тем, что точно неизвестна локальная структура комплекса $Gd^{3+}F^-O_2^{2-}$. Известно лишь то, что кислород и фтор находятся на оси C_3 , а оставшиеся три иона O^{2-} образуют треугольник с плоскостью $\perp C_3$ [1,2]. Поэтому здесь, считая верным суперпозиционное приближение, попробуем решить обратную задачу: из экспериментальных значений b_2^0 и P_2^0 определить R и θ для O^{2-} , составляющих треугольник, задав R_1 и R_2 для осевых O^{2-} и F^- как суммы ионных радиусов. Поскольку Gd^{3+} имеет здесь в ближайшем окружении 5 лигандов, его ионный радиус логично взять из данных для шестикратного окружения [8], что дает $R_1 = 2.34 \text{ \AA}$, $R_2 = 2.27 \text{ \AA}$. Решив систему из двух уравнений для R и θ с учетом экспериментальных данных и рассчитанных вкладов в P_2^0 и b_2^0 от осевых фтора и кислорода, получаем: $\theta = 74^\circ$, $\theta = \pi - 74^\circ$, $R = 2.37 \text{ \AA}$. С этими значениями R_1 , R_2 , R и θ расчетная величина $A_2^0 = -300 \text{ см}^{-1}$. Ее можно сравнить со значением $A_2^0 = -104 \text{ см}^{-1}$ для T_1 -центра Dy^{3+} в CaF_2 . Наблюдаемая разность в значении пара-



Локальная структура T_1 -центра.
Штрихами показаны грани куба, существовавшие для комплекса $Gd^{3+}F_8^-$.

метра кристаллического поля, как нам кажется, не очень существенна, так как следует помнить, что сравниваются вообще-то разные ионы. Таким образом, мы получили, хотя и грубо, угловые координаты трех O^{2-} , характеризующие структуру комплекса. На рисунке приведена локальная структура T_1 -центра, позволяющая объяснить не только параметры Z_2^0 , но и, как будет видно далее, константы ССТС.

Сравнивая T_1 - и T_2 -центры с точки зрения суперпозиционной модели, можно утверждать, что величины и знаки параметров Z_2^0 для T_2 -центра определяются большим вкладом от осевых ионов O^{2-} и F^- , в то время как в T_1 -центре происходит компенсация вкладов в Z_2^0 от осевых ионов и ионов кислорода, составляющих треугольник. То, что в T_1 -центре имеется равносторонний треугольник, показывают результаты [2], а также наши исследования угловых зависимостей сигналов ЭПР и лигандного ДЭЯР.

3. Качественный анализ параметров ССТВ и СТВ

Известные нам литературные данные [9, 11], относящиеся в основном к кубическим центрам, указывают на то, что изотропная часть ССТВ Gd^{3+} с ближайшими ионами фтора $A_s < 0$. Аналогичные результаты получены в нашей лаборатории и для тетрагональных центров Gd^{3+} в CaF_2 и SrF_2 (готовящиеся к публикации данные любезно предоставлены нам А. И. Рокеахом и др.). То, что $A_s < 0$ для пары $Gd^{3+}-F^-$, было теоретически обосновано в классических работах Ватсона и Фримена, где величина A_s определялась перекрытием отрицательной спиновой плотности внешних оболочек Gd^{3+} с s -оболочками F^- . В работах других авторов [9, 11] было показано, что для получения экспериментально измеренных значений A_s необходимо учитывать поляризацию и смешивание электронных состояний F^- , обусловленные электрическим полем ПЦ и смещением лигандов из равновесных решеточных узлов. В работе [12] изучался электрополевой эффект в ДЭЯР ^{19}F кубического центра Gd^{3+} в CaF_2 и было показано, что сдвиг частот ДЭЯР ближайших лигандов существенно зависит от поляризации электронных оболочек ПЦ и F^- .

Основываясь на результатах вышеуказанных работ, мы хотим показать, что в исследованных нами тригональных центрах именно поляризация электронных состояний Gd^{3+} и F^- электрическими полями O^{2-} приводит к изменению знака изотропного вклада.

Для T_2 -центров в сравнении с кубическим ситуация достаточно проста. Дополнительное электрическое неоднородное поле E , обусловленное кислородом на оси C_3 , направлено против радиуса-вектора R_2 ($Gd^{3+}-F^-$) как на ионе гадолиния, так и на ионе фтора. Величина E на ПЦ почти на порядок больше, чем на F^- , поэтому главный вклад в изменение A_s будет определяться наведенным дипольным моментом на Gd^{3+} . Считая поле E однородным и взяв R_1 и R_2 , приведенные ранее, получаем, используя [12]: $\Delta A_s(Gd) \sim 5$ МГц, $\Delta A_s(F) \sim \sim 0.5$ МГц. Таким образом, для T_2 -центра $A_s \sim A_s(\text{куб}) + \Delta A_s(Gd) + \Delta A_s(F) \sim \sim +3.5$ МГц. Заметим, что это, конечно, очень грубая оценка, так как неясно, как считать дипольный момент в неоднородном поле. Отметим также, что учет угловых смещений остальных $6F^-$ приведет (для этих фторов углы θ будут уменьшаться, поскольку они скорее всего отталкиваются от иона O^{2-}) к уменьшению электрического поля на ионе Gd^{3+} .

Аналогичные оценки для T_1 -центра дают значения изотропного вклада в зависимости от расположения треугольников из O^{2-} . При $\theta = 74^\circ$ (см. рисунок) получаем $A_s \sim +5$ МГц. Здесь вклады в наведенный дипольный момент на ионе Gd^{3+} от осевого кислорода и от треугольника кислородов практически компенсируют друг друга, а на ионе F^- складываются, так что $A_s > 0$ определяется в основном поляризацией электронной оболочки F^- . При $\theta = \pi - 74^\circ$ такой ком-

пенсация нет, так как электрические поля от всех O^{2-} складываются и A_z получается больше 15 МГц. Сравнивая полученные значения A_z с экспериментальным, мы считаем, что из двух возможных структур следует выбрать ту, где $\theta \sim 74^\circ$, тем более что ее электрический дипольный момент много меньше, чем у структуры с $\theta \sim \pi - 74^\circ$; следовательно, такой центр будет иметь меньшую энергию.

Анализ изменения анизотропной части ССТВ A_p более сложен, поскольку здесь имеется сильная зависимость от расстояния $Gd^{3+}-F^-$; тем не менее тенденция к уменьшению A_p по сравнению с кубическим центром также наблюдается.

Завершая рассмотрение, еще раз отметим, что приведенные численные оценки достаточно приближительны, поскольку использовались данные [12], справедливые для однородных электрических полей. Более того, значения производных в [12] дают ошибку в объяснении экспериментальных результатов этой же работы $\sim 50\%$. С другой стороны, те физические механизмы, которые объясняют результаты [12], апробированы в работах [9, 11] и достаточно хорошо объясняют изменения параметров ССТВ для исследованных нами тригональных центров.

Что касается СТВ, то анализ литературных данных для нечетных изотопов иона гадолиния позволяет нам говорить о существовании зависимости параметров СТВ как от числа, так и от сорта ближайших лигандов. Например, изотропная часть СТВ растет с увеличением числа лигандов и уменьшением их электроотрицательности. Ранее такие зависимости наблюдались и обсуждались для группы железа [13]. Поскольку главным «механизмом» такого изменения являются перераспределение зарядовой и спиновой плотности между ПЦ и лигандами, смешивание s , p и d орбиталей примеси, то электрические поля, обусловленные ионами кислорода в T_1 - и T_2 -центрах, дадут существенный вклад в эти процессы. В работе [14] показано, что sp -смешивание даже в свободном ионе гадолиния дает большой отрицательный вклад в СТВ. Мы считаем, что изменения СТВ в рассмотренных тригональных центрах обусловлено изменением числа и сорта лигандов, а также поляризацией иона Gd^{3+} , особенно для T_1 -центра. Детальное обсуждение этих вопросов будет дано в отдельной работе.

Список литературы

- [1] Chi-Chung Yang et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 11. P. 4687—4694.
- [2] Reddy T. Rs. et al. // Physics Lett. 1971. V. 36A. N 3. P. 231—232.
- [3] Newman D. J., Urban W. // Adv. Phys. 1973. V. 24. N 2. P. 793—810.
- [4] Levin L. I. // Phys. Stat. Sol. (b). 1986. V. 134. N 1. P. 275—280.
- [5] Горлов А. Д. и др. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1422—1426.
- [6] Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. М.: Наука, 1972. 672 с.
- [7] Levin L. I., Gorlov A. D. // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. N 8. P. 1981—1992.
- [8] Shannon R. D. // Acta Cryst. 1976. V. A32. N 5. P. 761—767.
- [9] Baker J. M., Bluck L. J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. N 36. P. 7537—7541.
- [10] Еремин М. В., Лукс Р. К., Столов А. П. // Парамагнитный резонанс (Казань). 1978. В. 10—11. С. 35—75.
- [11] Casas-Gonzales J. et al. // J. Phys. C. 1986. V. 19. N 34. P. 6767—6775.
- [12] Архипов С. М. и др. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. № 5. С. 1717—1726.
- [13] Simanek E., Muller K. // J. Phys. Chem. Solids. 1970. V 31. N 9. P. 1027—1040.
- [14] Andriessen J. et al. // J. Phys. B. 1978. V 11. N 15. P. 2601—2621.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Научно-исследовательский институт
физики и прикладной математики
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
21 мая 1992 г.