

Структура парамагнитных дефектов во фториде кадмия, легированном иттрием и гадолинием

© В.А. Вазенин, А.П. Потапов, А.Д. Горлов, В.А. Чернышев, С.А. Казанский*, А.И. Рыскин*

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
620083 Екатеринбург, Россия

* Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 31 мая 2005 г.

В окончательной редакции 26 июля 2005 г.)

В спектре ЭПР монокристаллов $Y_{0.03}Cd_{0.97}F_{2.03}:Gd^{3+}$ обнаружены тригональные и моноклинные центры Gd^{3+} с близкими величинами начальных расщеплений, не имеющие аналогов в кристаллах без иттрия. Наблюдаемые центры отнесены к ионам гадолиния, локализованным в тетраэдрических иттриевых и иттриево-кадмиевых кластерах. Порядок величины параметров спинового гамильтониана второго ранга объясняется суперпозиционной моделью, использующей структуру тетраэдрического кластера, полученную при минимизации энергии решетки с редкоземельным кластером.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16427).

PACS: 76.30.Kg, 76.20.+q, 61.72.Ji

1. Введение

Гигантская (достигающая 40%) гетеровалентная растворимость редкоземельных (РЗ) фторидов в соединениях со структурой флюорита обусловлена образованием в этой структуре больших кластеров, включающих как катионы и РЗ-примеси в катионных позициях, так и дефекты анионной подрешетки — анионные вакансии и междоузельные ионы фтора [1,2]. Образованию указанных дефектов благоприятствует большое число пустот катионной подрешетки, создающих условия для смещения ионов фтора в междоузельные позиции с тригональной или тетрагональной симметрией. Таким образом, твердые растворы MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$; R — РЗ-элементы и Y) имеют разупорядоченную кубическую флюоритовую структуру, причем их катионная подрешетка практически идентична подрешетке исходной флюоритовой матрицы, а нестехиометрия состава проявляется в наличии дефектов анионной подрешетки.

Для твердых растворов MF_2-RF_3 установлено наличие двух базовых кластерных структур. В одной из них октаэдр, включающий шесть R - и M -ионов в катионных позициях, содержит внутри кубоктаэдр из двенадцати смещенных анионов. Такой кластер — $[M_{6-x}R_xF_{36}]$ (или кластер $[M_{6-x}R_xF_{37}]$, включающий „дополнительный“ нецентральный ион фтора) — замещает фрагмент $[M_6F_{32}]$ регулярной структуры флюорита, сравнительно слабо искажая решетку. Другая базовая структура — тетраэдрическая — включает четыре R - и M -иона и описывается формулой $[M_{4-x}R_xF_{26}]$; этот кластер замещает фрагмент решетки $[M_4F_{23}]$ [1].

Формирование октаэдрического или тетраэдрического кластера в первом приближении зависит от соотношения ионных радиусов изоморфно замещающихся разно-

валентных катионов M^{2+} и R^{3+} : чем меньше отношение $r(R^{3+})/r(M^{2+})$, тем больше вероятность образования октаэдрических кластеров [3]. На образование того или иного кластера влияет также степень ковалентности химической связи.

Наиболее подробно изучены октаэдрические кластеры в щелочно-земельных фторидах, в основном благодаря исследованиям структуры упорядоченных флюоритоподобных фаз, которые образуются в твердых растворах, в определенном интервале составов и при специальных условиях получения образцов [4]. Было установлено, что для этих кластеров реализуются значения $x = 5$ или 6. Идентичность кластеров, являющихся структурной единицей этих фаз, и разупорядоченно распределенных по кристаллу кластеров была установлена при изучении последних методами ЭПР, детектируемого по магнитному циркулярному дихроизму в полосах оптического поглощения R -ионов, а также высокочастотного ЭПР в кристаллах, активированных парамагнитными РЗ-ионами (Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}) [5–7]. Для того чтобы подавить магнитные взаимодействия, препятствующие наблюдению спектров ЭПР, был применен метод разбавления парамагнитных РЗ-ионов диамагнитными РЗ-ионами. Таким образом, можно было детектировать спектр ЭПР одиночного парамагнитного иона, находящегося в кластере, но имеющего немагнитное окружение. Было показано, что специфическое окружение РЗ-иона в октаэдрическом кластере (слегка искаженная квадратная антипризма) приводит к образованию почти тетрагональных центров с аномально высокими значениями $g_{||}$ -факторов, приближающимися к предельно возможному для нижнего термина указанных выше ионов.

Структура кластеров во фториде кадмия была изучена в серии недавних работ Соболева и др., в которых было

проведено рентгеноструктурное исследование твердых растворов $\text{CdF}_2\text{--RF}_3$ с высоким (порядка 10%) содержанием трифторидов РЗ-металлов [8–10]. Было обнаружено, что в этих твердых растворах доминируют тетраэдрические кластеры. По-видимому, это обстоятельство обусловлено как малым ионным радиусом кадмия (это наименьший катион из всех М-ионов), так и наибольшей в ряду флюоритов степенью ковалентности связи в кристалле CdF_2 . Лишь у наименьшего по размерам РЗ-иона (иттербия) были найдены октаэдрические кластеры, но и для него доминируют тетраэдрические кластеры. Были идентифицированы два типа таких кластеров — $[\text{CdR}_3\text{F}_{26}]^0$ и $[\text{Cd}_2\text{R}_2\text{F}_{26}]^{1-}$ (соответственно нейтральный и отрицательно заряженный относительно замещаемого фрагмента решетки $[\text{Cd}_4\text{F}_{23}]$).

Используемая в [8–10] методика позволяет определить усредненную по кристаллу структуру ячейки, т.е. дает косвенную информацию о строении кластеров. Получение прямой информации об их структуре путем изучения упорядоченных фаз в данном случае невозможно, поскольку образования таких фаз в твердых растворах на основе фторида кадмия до сих пор не наблюдалось; не исключено, что такие фазы несовместимы с тетраэдрическими комплексами. Тем большее значение имеет изучение указанных твердых растворов методом ЭПР, дающим прямую информацию о структуре парамагнитного центра. Общеизвестно, что увеличение спина приводит к существенному усложнению спектра парамагнитного резонанса, затрудняя его идентификацию, но оно обеспечивает и высокую информативность, позволяя определять группу локальной симметрии дефекта. В связи с этим РЗ-ион Gd^{3+} ($S = 7/2$), легко замещающий многие катионы, не имеющий протяженной сверхтонкой структуры и наблюдаемый в широком интервале температур, является практически идеальным зондом при структурных исследованиях.

ЭПР центров Gd^{3+} в CdF_2 исследовался в работах [11–14]. Наблюдались только кубические центры (в [11] в некоторых образцах обнаружен неидентифицированный тетрагональный с малым начальным расщеплением центр Gd^{3+}), тогда как во фторидах кальция, стронция и бария наряду с кубическими всегда присутствуют и при малой концентрации доминируют по интенсивности центры гадолиния, связанные с междоузельными ионами фтора.

Авторами [12] было показано, что спектр ЭПР кристалла $\text{CdF}_2:\text{Gd}^{3+}$ с концентрацией гадолиния 0.005–0.1 mol.% в полупроводниковом состоянии, полученного прокалкой в парах кадмия, представляет собой суперпозицию кубических центров гадолиния (семь разрешенных переходов) и резонанса, обусловленного небольшими группами ионов Gd^{3+} , связанных обменным взаимодействием с электронами проводимости или электронами, локализованными, но способными туннелировать между РЗ-ионами. Эта модель предполагает существование в кристалле областей с существенно различной концентрацией РЗ-ионов, что, возможно, отражает стремление последних к кластеризации.

В работе [14] мы сообщали о наблюдении в кристаллах фторида кадмия, легированных и иттрием, и гадолинием, тригональных ЭПР-спектров Gd^{3+} с параметром начального расщепления $b_{20} \approx 300$ MHz, доминирующих по интенсивности и отсутствующих в кристаллах $\text{CdF}_2:\text{Gd}$.

Настоящая работа посвящена детальному исследованию спектра ЭПР кристаллов фторида кадмия с примесью иттрия и гадолиния и обоснованию моделей детектируемых центров путем расчета структуры кластеров, характерных для этого кристалла, а на его основе и параметров спиновых гамильтонианов ионов Gd^{3+} , локализованных в кластерах.

2. Экспериментальная часть

Исследовались монокристаллы CdF_2 , легированные гадолинием и иттрием. Содержание примесей в кристаллах приведено в табл. 1. В случае образования иттриево-гадолиниевых кластеров при выбранных концентрациях примеси наиболее вероятна ситуация, когда лишь одна из позиций Y^{3+} в этих кластерах замещается ионом Gd^{3+} .

Спектры ЭПР регистрировались с использованием спектрометра трехсантиметрового диапазона в интервале температур 150–450 К. Измерения при различных температурах проводились с целью разрешения перекрывающихся сигналов, имеющих разные зависимости их положений от температуры. Так, например, было показано, что для образца № 4 сигналы, помеченные стрелками на рис. 1, при $\mathbf{B} \parallel C_3$ (\mathbf{B} — индукция постоянного магнитного поля) являются дублетами. Детальное исследование (в том числе в режиме регистрации второй производной спектра поглощения) ориентационного поведения резонансных положений компонент этих дублетов в окрестности $\mathbf{B} \parallel C_3$ показало, что часть сигналов является результатом сложения трех переходов более низкосимметричных центров (рис. 2). В [14] эти сигналы приписывались переходам в тригональном центре Gd^{3+} . Число компонент, пересекающихся при $\mathbf{B} \parallel C_3$, свидетельствует, скорее, о моноклинной (C_s) симметрии наблюдаемых центров, а близость экстремумов угловых зависимостей к C_3 позволяет считать, что они образуются вследствие слабого искажения тригональных центров.

Таблица 1. Содержание примесей трифторидов гадолиния и иттрия в исходном материале для выращивания кристаллов

Номер образца	GdF_3 , mol.%	YF_3 , mol.%
1	0.01	—
2	0.1	—
3	0.01	3.0
4	0.1	3.0

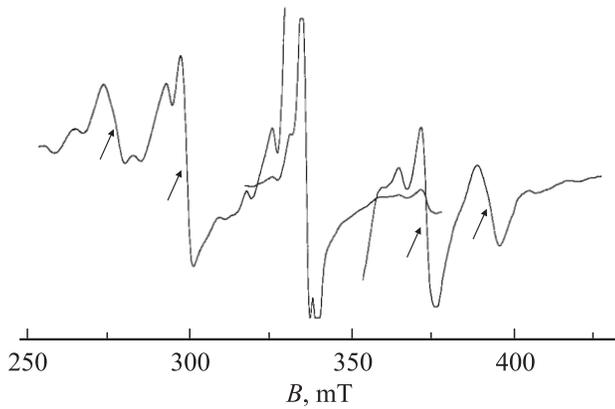


Рис. 1. Спектр ЭПР образца № 4 при комнатной температуре и $\mathbf{B} \parallel C_3$ (микроволновая частота 9370 МГц). Центральная часть спектра записана с меньшим усилением.

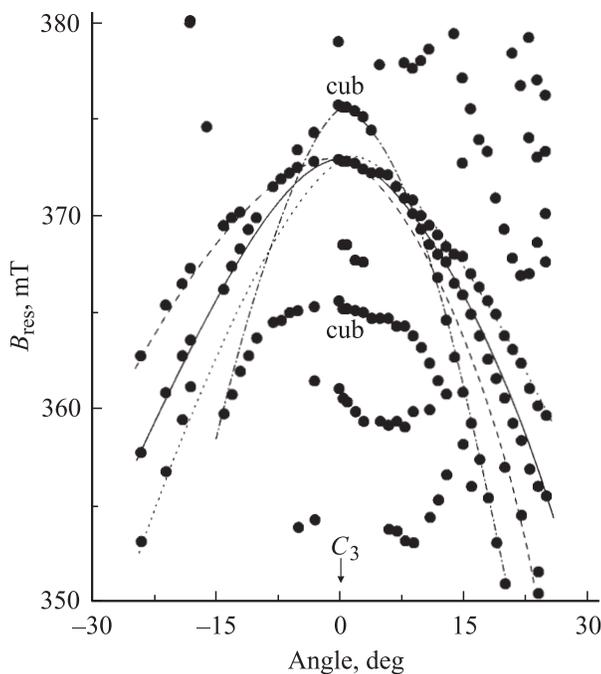


Рис. 2. Угловая зависимость в окрестности $\mathbf{B} \parallel C_3$ резонансных положений ЭПР-переходов $3 \leftrightarrow 4$ трех (сплошная, штриховая и пунктирная кривые) моноклиных центров Gd^{3+} , для одного из которых реализуется полярная зависимость вблизи плоскости zy .

В связи с этим описание моноклиных центров (полное число эквивалентных, но различно ориентированных центров равно двенадцати) проводилось в системе координат, обычно используемой для тригональных центров ($z \parallel C_3$, $y \parallel C_2$). При такой ориентации одного моноклиного центра локальные системы координат двух других центров повернуты вокруг C_3 на углы $\pm 120^\circ$. Главные оси систем координат еще девяти центров направлены вдоль трех оставшихся осей C_3 кристалла, т.е. развернуты от указанной оси z на углы 109.47° .

Спиновый гамильтониан центра Gd^{3+} с симметрией C_s и осью $y \perp \sigma$ имеет вид

$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}) + \frac{1}{3} \sum_m b_{2m} O_{2m} + \frac{1}{60} \sum_m b_{4m} O_{4m} + \frac{1}{1260} \sum_m b_{6m} O_{6m}, \quad (1)$$

где g — g -тензор, β — магнетон Бора, O_{nm} — спиновые операторы Стивенса. Адекватное описание резонансных положений наблюдаемого спектра (рис. 3) спиновым гамильтонианом (1) с параметрами из табл. 2 подтверждает предположение о моноклиной симметрии центра. Для упрощения на рис. 3 не приведены расчетные кривые для переходов $1 \leftrightarrow 2$ и $7 \leftrightarrow 8$ (т.е. $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$, нумерация уровней соответствует увеличению их энергии), поскольку отвечающие им сигналы из-за малой интенсивности практически не наблюдаются. При вращении вектора магнитного поля в плоскости $C_4-C_3-C_2$ некоторые из моноклиных центров попарно эквивалентны, поэтому сигналы вблизи C_3 расщепляются на две, а не на три компоненты, как на рис. 2. Отсутствие

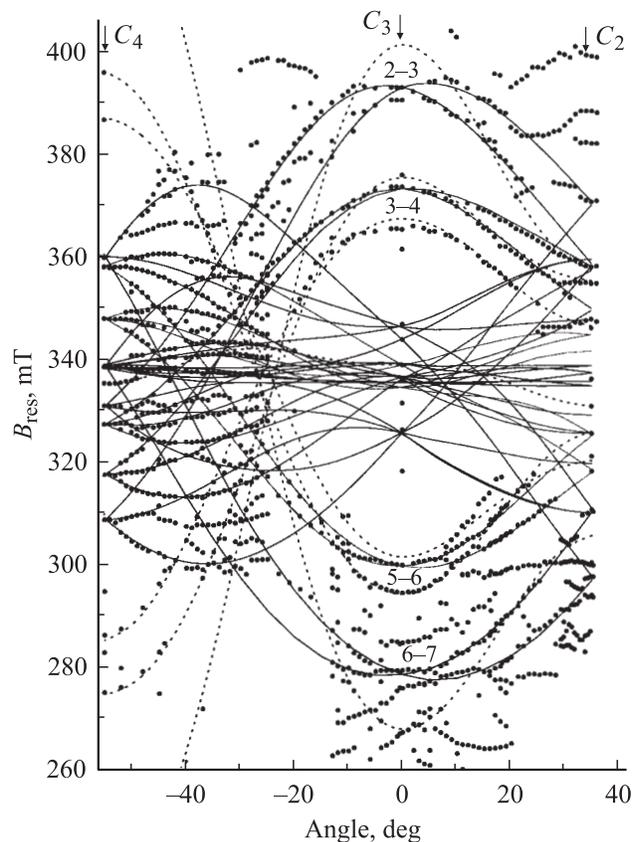


Рис. 3. Ориентационное поведение резонансных положений спектра ЭПР $Cd_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+z+y}$ ($x = 0.03$, $y = 0.001$) при вращении магнитного поля в плоскости $C_4-C_3-C_2$ (для одного моноклиного центра реализуется полярная зависимость в плоскости zx). Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет с параметрами из табл. 2, штриховые — расчет для кубического центра.

Таблица 2. Параметры спинового гамильтониана моноклинного и тригонального (для этой симметрии остальные параметры равны нулю) центров Gd^{3+} в $Gd_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$ при комнатной температуре (среднеквадратичное отклонение f и параметра b_{nm} приведены в МГц)

Параметр	C_s	C_{3v}
g_x	1.988(6)	1.992
g_y	1.991(6)	1.992
g_z	1.991(3)	1.992
b_{20}	345(4)	190
b_{21}	-287(24)	-
b_{22}	-87(14)	-
b_{40}	-25(2)	-85
b_{41}	-3(12)	-
b_{42}	-17(10)	-
b_{43}	554(40)	-2600
b_{44}	30(15)	-
b_{60}	2.4(15)	17
b_{61}	7(14)	-
b_{62}	4(14)	-
b_{63}	-1(30)	300
b_{64}	5(20)	-
b_{65}	60(80)	-
b_{66}	-7(25)	-
f	12	47

на рис. 3 экспериментальных точек в центральной части спектра около $\mathbf{B} \parallel C_3$ обусловлено тем, что слабые переходы, расположенные на крыльях большого центрального сигнала (рис. 1), при малейшей разориентации расщепляются и становятся ненаблюдаемыми; вид ЭПР спектра при $\mathbf{B} \parallel C_4$ приведен на рис. 3 в работе [14].

Параметры гамильтониана получены минимизацией среднеквадратичного отклонения расчетного значения частоты перехода от микроволновой частоты для 245 резонансных положений в различных ориентациях; эта процедура позволяет определить только относительные знаки параметров. Погрешность определения констант спинового гамильтониана равна вариации данного параметра, приводящей к достижению для наиболее чувствительного сигнала условия $|f_n/2| \geq \max(|f_{n0}|, |\Delta|)$, где f_n и f_{n0} — текущее и оптимальное индивидуальные отклонения, $\Delta = 15$ МГц — величина экспериментальной ошибки определения резонансных условий. Большая погрешность для величин компонент g -тензора обусловлена тем, что центральный переход при всех ориентациях магнитного поля перекрывается другими сигналами, вследствие этого g -факторы определялись в общей процедуре оптимизации параметров спинового гамильтониана.

Худшее согласие экспериментальных и расчетных положений кубического центра Gd^{3+} на рис. 3 (об этом свидетельствует и большая величина среднеквадратичного отклонения, приведенного в [14]) объясняется тем, что наблюдаемые в кристалле $CdF_2 : Gd, Y$ сигналы являются наложением переходов „квазикубических“ центров

со случайно распределенными величиной и симметрией искажения. Такая ситуация обусловлена, скорее всего, высокой концентрацией в кристалле дефектов, например иттриевых кластеров [14]. В согласии с этим в образцах № 1 и 2, не содержащих иттрия, детектируются центры, хорошо описываемые гамильтонианом кубической симметрии [14].

Кроме моноклинных и кубических центров в образцах № 3 и 4 было обнаружено несколько слабых сигналов, имеющих при $\mathbf{B} \parallel C_3$ экстремум положения. Из-за перекрытия указанных сигналов с переходами моноклинных центров удалось лишь оценить параметры (табл. 2) этого (по-видимому, тригонального) центра Gd^{3+} . Обнаруженные нами моноклинный и тригональный центры не имеют аналогов (по симметрии и величине параметров) среди ранее наблюдавшихся спектров Gd^{3+} в щелочно-земельных флюоритах. С учетом результатов [9] тригональный и моноклинный центры можно отнести к ионам гадолиния, локализованным в кластерах GdY_3F_{26} и GdY_2CdF_{26} соответственно (см. раздел 3). Присутствие на рис. 3 фрагментов угловых зависимостей, не принадлежащих моноклинным, тригональным и кубическому спектрам, свидетельствует о том, что набор парамагнитных центров в этом кристалле не исчерпывается перечисленными выше.

Ширины ЭПР-сигналов на угловых зависимостях резонансных сигналов позволяют оценить величину геометрической мозаичности, связанной с флуктуациями ориентации кристаллографических направлений и принципиально отличающейся от магнитной мозаичности. Последняя обусловлена разворотом осей (экстремумов угловых зависимостей) ЭПР-переходов в результате понижения локальной симметрии парамагнитного центра, например за счет близости другого дефекта. Параметр геометрической мозаичности $|\Delta\theta|$ для образцов № 3 и 4 не превышает 1° .

3. Обсуждение результатов

С целью получения аргументов в пользу отнесения моноклинного и тригонального центров Gd^{3+} в $Cd_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$ к кластерам GdY_2CdF_{26} и GdY_3F_{26} были рассчитаны параметры тонкой структуры ЭПР-спектра. Использовалась суперпозиционная модель, предполагающая аддитивность вкладов в b_{nm} от ближайших анионных лигандов [15],

$$b_{nm} = \sum_d K_{nm}(\theta_d, \varphi_d) \bar{b}_n(R_d), \quad (2)$$

$$\bar{b}_n(R_d) = \bar{b}_n(R_0)(R_0/R_d)^t, \quad (3)$$

где $K_{nm}(\theta_d, \varphi_d)$ — угловой структурный фактор [15], R_d , θ_d , φ_d — сферические координаты лигандов, R_0 — сумма ионных радиусов примеси и лиганда, $\bar{b}_n(R_0)$ и t — эмпирические параметры модели. Авторами работ [16,17] было показано, что суперпозиционное приближение (2) хорошо выполняется лишь для РЗ-ионов в S -состоянии и

Таблица 3. Координаты анионного окружения Tb³⁺ и Gd³⁺ в тетрамерных кластерах

Ион	Tb ₃ CdF ₂₆ , Tb ₂ Cd ₂ F ₂₆ [9]		Gd ₄ F ₂₆ (C _{3v})		Gd ₃ CdF ₂₆ (C _s)		GdY ₃ F ₂₆ (C _{3v})		GdY ₂ CdF ₂₆ (C _s)	
	R _d , Å	θ _d , °	R _d , Å	θ _d , °	R _d , Å	θ _d , °	R _d , Å	θ _d , °	R _d , Å	θ _d , °
F _b ⁻	2.352	70.5	2.574	78.7	2.595	80.1	2.588	78.9	2.602	80.3
	—	—	—	—	2.507	80.0	—	—	2.511	79.7
	—	—	—	—	2.595	80.1	—	—	2.602	80.3
F _b ⁻	2.352	109.5	2.407	112.6	2.455	113.2	2.414	112.1	2.504	113.5
	—	—	—	—	2.433	113.9	—	—	2.435	113.6
	—	—	—	—	2.433	113.9	—	—	2.435	113.6
F _r ⁻	2.87	180	2.448	180	2.481	179.3	2.427	180	2.463	179.1
F _i ⁻	2.357	39.2	2.388	44.9	2.387	46.6	2.395	45.4	2.394	47.4
	—	—	—	—	2.346	45.4	—	—	2.350	45.5
	—	—	—	—	2.346	45.4	—	—	2.350	45.5
F _i ⁻	3.933	0	4.075	0	4.030	0.4	4.156	0	4.094	0.3

только для параметров второго ранга, параметры модели четвертого ранга позволяют описать поведение констант изоструктурных центров Gd³⁺ лишь в пределах гомологического ряда кристаллов. Кроме того, в работе [16] предложена иная аппроксимация $\bar{b}_2(R_d)$

$$\bar{b}_2(R_d) = \chi_p \bar{A}_{2p}(R_0)/(R_0/R_d)^3 + \chi_s \bar{A}_{2s}(R_0)(R_0/R_d)^{10}, \quad (4)$$

где первый и второй члены отвечают за вклады электростатического поля точечного заряда лиганда и близкого действующего взаимодействия металл–лиганд соответственно. Значения полуэмпирических параметров $\chi_p \bar{A}_{2p}$ и $\chi_s \bar{A}_{2s}$ приведены в [16].

Используемые для расчета b_{nm} координаты окружения РЗ-иона, находящегося в тетрамерном кластере фторида кадмия, были взяты из работы [9] или получены в результате минимизации энергии решетки с кластером РЗ-ионов (табл. 3). Согласно [9], R-ион окружают шесть „основных“ (F_b⁻) ионов фтора, расположенных в вершинах исходного куба, три „дополнительных“ (F_i⁻), входящих в состав фторового междоузельного тетраэдра, центр которого совпадает с вакантной вершиной куба, и „релаксированный“ (F_r⁻) ион фтора, локализованный за вершиной куба, противоположной вакантной. Координационное число (КЧ) РЗ-иона, следовательно, равно 10, однако, учитывая большой сдвиг „релаксированного“ фтора от R-иона, авторы [9] считают КЧ, равным 9. В табл. 3 приведены координаты всех междоузельных ионов фтора, образующих тетраэдр. Используемая система координат совпадает с определенной в разделе 2.

Расчет структуры положительно заряженных тетраэдрических кластеров GdY₃F₂₆ и Gd₄F₂₆ во фториде кадмия позволяет определить зависимость структуры от типа РЗ-иона. Кроме того, рассчитывалась структура электрически нейтральных кластеров Gd₃CdF₂₆ и GdY₂CdF₂₆ с моноклинной симметрией парамагнитного иона. Расчет проводился в оболочечной модели с использованием приближения парных потенциалов. Выражение

для энергии решетки в этом случае имеет вид

$$U_{\text{lat}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{k(i \neq i)} V_{ik} + \frac{1}{2} \sum_i k_i \delta_i^2, \quad (5)$$

где $k_i \delta_i^2$ — энергия взаимодействия остов–оболочка i -го иона, δ_i — смещение оболочки относительно его остова, V_{ik} — энергия взаимодействия между i -м и k -м ионами, которая может быть выражена следующим образом:

$$V_{ik} = \frac{X_i X_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \frac{Y_i X_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k + \delta_i|} + \frac{X_i Y_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k - \delta_k|} + \frac{Y_i Y_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k + \delta_i - \delta_k|} + f_{ik}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|) + g_{ik}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k + \delta_i - \delta_k|), \quad (6)$$

где функция

$$f_{ik}(r) = -A_{ik} \exp(-B_{ik}r)/r \quad (7)$$

описывает близкодействующую экранировку электростатического взаимодействия остовов ионов, а функция

$$g_{ik}(r) = C_{ik} \exp(-D_{ik}r) - \lambda_{ik}/r^6 \quad (8)$$

близкодействующее отталкивание между оболочками ионов, записанное в форме потенциала Борна–Майера и

Таблица 4. Параметры парных взаимодействий ионов (в атомных единицах)

Ионы	A _{ik}	B _{ik}	C _{ik}	D _{ik}	λ _{ik}
F ⁻ –F ⁻	36.456	1.3778	157.083	1.8927	69.5469
Cd ²⁺ –F ⁻	68.207	1.5453	268.940	2.0342	—
Gd ³⁺ –F ⁻	—	—	267.283	2.058	—
Y ³⁺ –F ⁻	—	—	260.135	1.9903	—

$$k_F = 4.1797, \quad k_{Cd} = 8.2402, \quad k_{Gd} = 80, \quad k_Y = 22.3161.$$

Таблица 5. Расчетные параметры тонкой структуры иона Gd^{3+} в кластерах (MHz)

Кластер	b_{20}	b_{21}	b_{22}
Tb ₃ CdF ₂₆ , Tb ₂ Cd ₂ F ₂₆ [9]	-2900	—	—
Gd ₄ F ₂₆ (C_{3v})	500	—	—
Gd ₃ CdF ₂₆ (C_s)	765	-1260	-315
GdY ₃ F ₂₆ (C_{3v})	880	—	—
GdY ₂ CdF ₂₆ (C_s)	980	-160	-500

Таблица 6. Энергии связи простых дипольных центров $Gd^{3+}-F_i^-$ (eV)

Кристалл	$\varepsilon(C_{3v})$ (расчет)	$\varepsilon(C_{4v})$ (расчет)	$\varepsilon(C_{4v}) - \varepsilon(C_{3v})$	
			Расчет	Эксперимент
CdF ₂	0.56	0.33	-0.23	
CaF ₂	0.66	0.57	-0.09	> 0.1 [20]
SrF ₂	0.72	0.42	-0.3	0.06 [21]
BaF ₂	0.66	0	-0.66	< -0.1 [20]

взаимодействия Ван-дер-Ваальса; X_i, Y_i — заряды остова и оболочки i -го иона, r_i — вектор, определяющий положение его остова. Использовались следующие значения для зарядов остовов: $X_F = +5$, $X_M = +8$, $X_{Y,Gd} = +11$. Заряды оболочек находились из условия $Z_i = X_i + Y_i$, где Z_i — заряд иона в данном соединении. Дефектная область включала ≈ 250 ионов. Параметры $A_{ik}, B_{ik}, C_{ik}, D_{ik}, \lambda_{ik}$ парных взаимодействий и параметр k_i взаимодействия остов-оболочка приведены в табл. 4. Способы определения этих параметров описаны в работе [18]. Параметры парных взаимодействий $Y^{3+}-F^-$ были найдены из условия наилучшего воспроизведения экспериментально определенных постоянных решетки и положений ионов в элементарной ячейке YF_3 [19].

Структура примесного кристалла рассчитывалась методом Мотта-Литтлтона с помощью программы GULP 1.3 (автор J.D. Gale). Результаты расчетов приведены в табл. 3 в виде сферических координат анионного окружения РЗ-иона. При вычислении параметров тонкой структуры только этот ион в кластере считался магнитным. Наиболее заметное отличие полученных результатов от рентгеноструктурных данных [9] заключается в уменьшении расстояния от R -иона до „релаксированного“ фтора, приводящем к тому, что КЧ равно 10. Изменение азимутальных углов анионов при замене в кластере R -иона кадмием не превышает 3° . Вследствие того что ионы в кластере оказываются в низкосимметричных положениях, на них появляются заметные электрические дипольные моменты.

Параметры тонкой структуры ЭПР-спектра, полученные с помощью выражений (2), (4) для иона Gd^{3+} , локализованного в РЗ-позиции в ряде тетраэдрических и квазитетраэдрических кластеров, приведены в табл. 5. Следует отметить, что приближенность суперпозиционной модели в сочетании с неизбежными погрешностями

расчетов кластерных структур делает возможным лишь определение порядка величины b_{2m} , а в оптимистическом случае также соотношения знаков параметров тонкой структуры. Не удивительно, что величина b_{20} , предсказываемая для иона Gd^{3+} в усредненном тетрамерном кластере [9], заметно отличается от остальных параметров b_{20} , приведенных в табл. 5, которые довольно слабо зависят от состава кластера. При этом изменение структуры, обусловленное заменой гадолиния на иттрий, существенно сказывается на величине недиагональных b_{2m} , но не приводит к изменению знака. На наш взгляд, результаты проведенного расчета параметров тонкой структуры ионов Gd^{3+} в тетрамерных кластерах (порядок величины b_{20} и соотношение знаков b_{2m}) являются если не доказательством, то серьезным аргументом в пользу того, что обнаруженные моноклинный и тригональный центры принадлежат кластерам GdY_2CdF_{26} и GdY_3F_{26} .

Используемая программа GULP 1.3 позволяет не только моделировать структуру кластера, но и рассчитать изменение энергии кристалла при образовании того или иного дефекта. В связи с тем что во фториде кадмия с примесью гадолиния в отличие от других флюоритов отсутствуют дипольные фторовые центры (см. раздел 1), для CdF_2 и фторидов щелочно-земельных металлов был проведен расчет величины выигрыша энергии при ассоциации ионов Gd^{3+} и F_i^- в дипольные кластеры (табл. 6). В последнем столбце этой таблицы приведены экспериментальные оценки разности энергий связи тетрагонального и тригонального простых фторовых центров [20,21]. Расчетные значения этой величины неплохо отражают тенденцию изменения в ряду щелочно-земельных фторидов, но по абсолютной величине сильно отличаются от экспериментальных данных. Кроме того, используемая методика расчета энергии связи, применяемая для ионных кристаллов, должна приводить к максимальным погрешностям для наиболее ковалентного фторида кадмия. Вследствие этого расчетные значения энергий связи дипольных центров в CdF_2 вряд ли отражают реальную ситуацию и не могут быть использованы для оценки вклада ионов гадолиния в формирование центров с локальной и нелокальной компенсацией заряда.

4. Заключение

В настоящей работе методом парамагнитного резонанса в нестехиометрических кристаллах $Y_{0.03}Cd_{0.97}F_{2.03}:Gd^{3+}$ наряду с возмущенным кубическим обнаружены тригональный и моноклинный (происходящий из тригонального в результате небольшого искажения) центры Gd^{3+} . Определены или оценены все параметры тонкой структуры этих низкосимметричных спектров. Центры с симметрией C_{3v} и C_s отождествлены с ионами гадолиния, входящими в состав тетраэдрических кластеров типа GdY_3F_{26} и GdY_2CdF_{26} соответственно. Структура указанных кластеров получена в

результате расчетов методом Мотта–Литтлтона в оболочечной модели и приближении парных потенциалов. Найденная структура использована для оценок параметров спинового гамильтониана второго ранга в рамках эмпирической суперпозиционной модели. Хорошее согласие порядка расчетных и экспериментальных величин параметров начального расщепления, а также соотношения их знаков позволяет утверждать, что в кристаллах $Y_{0.03}Cd_{0.97}F_{2.03}:Gd^{3+}$ реализуется тетраэдрический тип иттриевых кластеров, в состав которых входят ионы кадмия и гадолиния.

Авторы искренне благодарны А.Е. Никифорову за плодотворные дискуссии и В.Б. Гусевой за помощь в обработке результатов.

Список литературы

- [1] V.P. Sobolev. The Rare-Earth Trifluorides. Pt 2. Institut d'Estudis Catalans, Barselona (2001).
- [2] С.А. Казанский, А.И. Рыскин. ФТТ **44**, 1356 (2002).
- [3] Л.А. Мурадян, Б.В. Максимов, В.И. Симонов. Координационная химия **12**, 1398 (1986).
- [4] O. Greiss, J.M. Hashke. In: Handbook on the Physics and the Chemistry of Rare Earths / Eds K.A. Gschneidner, L.R. Eiring. North-Holland, Amsterdam (1982).
- [5] С.А. Казанский. Письма в ЖЭТФ **38**, 521 (1983).
- [6] С.А. Казанский. ЖЭТФ **62**, 727 (1985).
- [7] А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, М.Ю. Угрюмов, С.А. Казанский, А.И. Рыскин, Г.С. Шакуров. ФТТ **47**, 1381 (2005).
- [8] И.И. Бучинская, Е.А. Рыжова, М.О. Марычев, Б.П. Соболев. Кристаллография **49**, 566 (2004).
- [9] Е.А. Рыжова, В.Н. Молчанов, А.А. Артюхов, В.И. Симонов, Б.П. Соболев. Кристаллография **49**, 1 (2004).
- [10] Е.А. Сульянова, А.П. Щербаков, В.Н. Молчанов, В.И. Симонов, Б.П. Соболев. Кристаллография **50**, 235 (2005).
- [11] J.M. Baker, F.I.V. Williams. Proc. Phys. Soc. (London) **78**, 1340 (1961).
- [12] P. Eisenberger, P.S. Pershan. Phys. Rev. **167**, 292 (1968).
- [13] R.H. Borcherts, T. Cole, T. Horn. J. Chem. Phys. **49**, 4880 (1968).
- [14] В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Д. Горлов, А.Е. Никифоров, С.А. Казанский, А.И. Рыскин. ФТТ **47**, 1398 (2005).
- [15] D.J. Newman, W. Urban. Adv. Phys. **24**, 793 (1975).
- [16] L.I. Levin. Phys. Stat. Sol. (b) **134**, 275 (1986).
- [17] L.I. Levin, A.D. Gorlov. J. Phys.: Cond. Matter **4**, 1981 (1992).
- [18] А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, В.А. Чернышев. ФТТ **46**, 1588 (2004).
- [19] A.K. Cheetham, N. Norman. Acta Chem. Scand. A **28**, 55 (1974).
- [20] В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов. ФТТ **42**, 1017 (2000).
- [21] В.А. Важенин, Ю.А. Шеретков, Н.В. Легких, К.М. Золотарева. ФТТ **18**, 2614 (1976).