

Кристаллические поля гексамерных редкоземельных кластеров во флюоритах

© А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, М.Ю. Угрюмов, С.А. Казанский*, А.И. Рыскин*, Г.С. Шакуров**

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

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

** Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

E-mail: Anatoliy.Nikiforov@usu.ru

В твердых растворах щелочно-земельных-редкоземельных фторидов со структурой флюорита основная часть ионов редкоземельного (РЗ) ряда образует гексамерные кластеры, которые усваивают неосновной компонент твердого раствора (фтор) и встраивают его в кубическую решетку флюорита, не нарушая ее внешних очертаний. Анализ спектров ЭПР парамагнитных РЗ ионов (Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}) в кластерах из диамагнитных ионов (Lu^{3+} , Y^{3+}) подтверждает строение гексагонального кластера, установленное при изучении сверхструктур рассматриваемых соединений. РЗ ион в таком кластере находится в кристаллическом поле, близком к тетрагональному; параметры этого поля резко отличаются от параметров „одинокных“ кубических и тетрагональных РЗ центров в кристаллах со структурой флюорита. Это поле, в частности, обуславливает большие, приближающиеся к предельным, величины g_{\parallel} -факторов основного состояния парамагнитных РЗ ионов. Методом компьютерного моделирования определена атомная структура гексамерного кластера в кристаллах MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Рассчитаны кристаллическое поле и энергетический спектр ионов Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} в кластерах, определены спектроскопические параметры основного состояния этих ионов. Сделанные расчеты подтверждают предположение о связи необычных спектров ЭПР в нестехиометрических флюоритовых фазах с РЗ ионами в гексамерных кластерах.

Работа поддержана грантами REC-005 (ЕК-005-XI) и Российского фонда фундаментальных исследований (№ 04-02-16427).

1. Введение

Кристаллы щелочноземельных фторидов обладают простой кубической решеткой флюорита, которую можно представить как бесконечную последовательность фторовых кубов, половина центральных позиций которых занята катионами. Эти кристаллы легко активируются трехвалентными редкоземельными (РЗ) ионами (лантаноидами, Ln) и иттрием [1]. При этом ионы $\text{Ln}(\text{Y})$ занимают нормальную катионную позицию, а избыточный (+1) заряд примеси компенсируется внедрением в междоузлия анионной подрешетки дополнительных ионов F^- . При малых концентрациях активатора ($\sim 0.01 \text{ mol.}\%$ и менее) в решетке флюорита формируются простые центры с локальной ($\text{Ln}^{3+}-\text{F}^-$, тетрагональный и/или тригональный центры) и нелокальной (Ln^{3+} , кубический центр) компенсацией заряда. При большой концентрации образуются кластеры из ионов Ln^{3+} и F^- [1].

На основании исследований методом нейтронного рассеяния [2,3], а также исследований методом EXAFS [4,5] было предложено более 20 моделей кластеров, т.е. скоплений из нескольких (от двух до шести и более) Ln-ионов, вакансий и междоузлий. Принципиальная возможность реализации этих моделей подтверждается расчетами [3–5]. Следует, однако, заметить, что большинство из предложенных моделей основано, в сущности, на косвенных экспериментальных данных.

Наиболее надежная структурная информация получена для гексамерных кластеров. Рентгенографически показано, что в специальных условиях синтеза нестехиометрические флюорито-подобные твердые растворы обнаруживают сверхструктурное упорядочение кристаллической решетки [6]. Основной структурный мотив сверхструктур — кластер типа R_6F_{37} фактически идентичен структурной единице M_6F_{32} ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) решетки флюорита как по объему, так и по внешним очертаниям, и поэтому легко внедряется в решетку.

Прямую информацию о строении примесных центров в кристаллах дает метод ЭПР. Однако традиционными методами ЭПР наблюдать РЗ ионы в кластерах ранее не удавалось [1]. С помощью метода оптического детектирования (ОД) при регистрации циркулярного дихроизма оптических спектров поглощения РЗ ионов в работах [7–9] удалось наблюдать необычные спектры ЭПР ионов Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} в твердых растворах $\text{M}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}; M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Исследования показали, что во всей области существования твердых растворов симметрия кристаллического поля (КП) на РЗ ионе близка к тетрагональной. Изученные парамагнитные ионы имеют рекордно высокую величину главного значения g_{\parallel} -тензора (сравнимую с теоретическим пределом) и $g_{\perp} \approx 0$. Кроме того, наблюдается спектр ЭПР некрамеровских ионов Tm^{3+} , ранее в кристаллах флюорита не наблюдававшийся. Исходя из симметрии спектра, а также анализа строения сверхструктурных фаз, характерных для твердых растворов

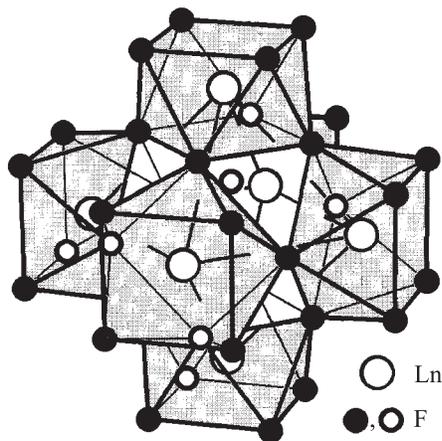


Рис. 1. Гексакластер R_6F_{37} с внутренним кубооктаэдром F_{12+1} , который замещает структурную единицу решетки флюорита (внутренний фторовый куб) M_6F_{32} .

РЗ ионов второй половины ряда, авторы [7–9] сделали вывод о принадлежности аномальных спектров ЭПР парамагнитным ионам, находящимся в гексакластерах, образованных диамагнитными ионами Ln^{3+} , Y^{3+} . Эти кластеры заключают внутри себя кубооктаэдр F_{12} из 12 анионов F^- , внутри которого содержится еще один ион F^- . Кубооктаэдр окружен шестью квадратными антипризмами, в центре которых расположены шесть образующих октаэдр ионов $Ln(Y)$ (рис. 1).

В настоящей работе приведены результаты исследования ионов Tm^{3+} в кластерах традиционным методом ЭПР. Q -диапазона и измерениями ЭПР на высоких частотах (65–100 GHz) на спектрометре с квазиоптическим каналом регистрации поглощения микроволнового излучения. Кроме того, проведены расчеты параметров основного состояния всех трех парамагнитных РЗ ионов Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} в кластере типа R_6F_{37} . Результаты расчета подтверждают предположения о принадлежности „аномального“ спектра ЭПР парамагнитным ионам, находящимся в кластере.

2. Спектр ЭПР иона Tm^{3+} в гексамерных кластерах в кристаллах типа флюорита

Исследуемые кристаллы выращивались методом Стокбаргер–Бриджмена в графитовых тиглях на установке с графитовыми нагревателями. Для удаления следов кислорода исходные материалы высокой чистоты прокаливались с фторидом свинца. В выращенных кристаллах отсутствовали полосы поглощения, приписываемые кислороду и гидроксилу. Кристаллы также не имели ростовых дефектов, характерных для загрязнения кислородом.

Спектры ЭПР парамагнитных РЗ ионов в кластерах из диамагнитных ионов исследовались на спектрометре E-12 Varian (Q-band, частота микроволнового поля ~ 37 GHz) и на спектрометре с квазиоптическим

каналом регистрации поглощения микроволнового излучения [10] в области частот 65–100 GHz.

Спектры ЭПР от РЗ кластеров уверенно зарегистрированы лишь в образцах, содержащих туллий. Для измерения на спектрометре Varian были использованы кристаллы $CaF_2:Y(1 \text{ mol.}\%)$, $Tm(0.05 \text{ mol.}\%)$ и $CaF_2:Y(5 \text{ mol.}\%)$, $Tm(0.1 \text{ mol.}\%)$. Исследуемые образцы имели размеры порядка $4 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}$. Сигналы ЭПР были наиболее интенсивными при параллельной поляризации постоянного и микроволнового магнитных полей.

Зависимость частотных резонансных переходов от величин магнитного поля для ориентации $B_0 \parallel [001]$ была измерена на квазиоптическом спектрометре для кристаллов: $CaF_2:Y(1 \text{ mol.}\%)$, $Tm(0.05 \text{ mol.}\%)$ и $SrF_2:Lu(3 \text{ mol.}\%)$, $Tm(0.1 \text{ mol.}\%)$. Поскольку в нем отсутствовал резонатор, регистрация спектров ЭПР требовала больших размеров образцов. Обычный размер используемых кристаллов составляет $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}$, что приводит к существенному увеличению числа микроблоков. Однако для ориентации $B_0 \parallel [001]$ угловая зависимость спектров ЭПР — слабая и спектры от разных блоков сливаются в одну линию.

Полученные результаты для кристаллов с Tm^{3+} интерпретированы в рамках модели, предполагающей, что основной некрамерсовый дублет достаточно удален от других возбужденных уровней. В этом случае поведение некрамерсова дублета в магнитном поле описывается только одним фактором g_{\parallel} , а $g_{\perp} = 0$ [11]. Эффективный спин-гамальтониян системы из одного электронного ($S = 1/2$) и одного ядерного ($I = 1/2$) спинов в магнитном поле имеет вид

$$H = \Delta S_x + g_{\parallel} \mu_B S_z B_{0z} + A S_z I_z, \quad (1)$$

где Δ — начальное расщепление, A — константа сверхтонкого взаимодействия иона Tm^{3+} ($A = 0.1550(\pm 0.002) \text{ cm}^{-1}$).

Частота резонансных переходов

$$\nu_M = [(g_{\parallel} \mu_B B_{0z} + A m)^2 + \Delta^2]^{1/2} / h, \quad (2)$$

где проекция ядерного момента $m = \pm 1/2$.

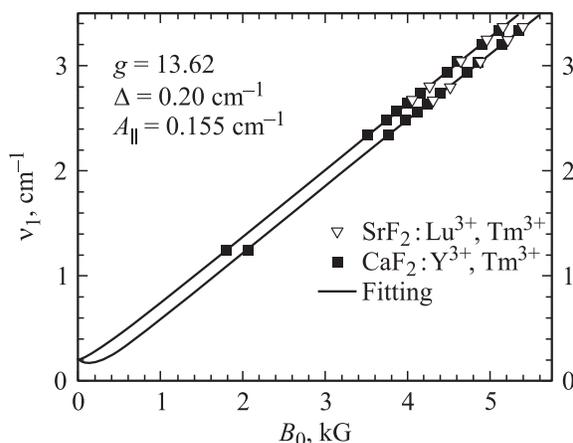


Рис. 2. Зависимость резонансной частоты дублета Tm^{3+} в кластерах $CaF_2:Y(1 \text{ mol.}\%)$, $Tm(0.05 \text{ mol.}\%)$ и $SrF_2:Lu(3 \text{ mol.}\%)$, $Tm(0.1 \text{ mol.}\%)$ от внешнего магнитного поля B_0 .

Экспериментальные значения спектроскопических параметров основных состояний парамагнитных ионов Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} в кластерах из диамагнитных ионов Lu^{3+} и Y^{3+} в кристаллах типа флюорита и расчетные значения этих параметров в кластерах $\text{LnR}_6\text{F}_{37}$ ($\text{Ln} = \text{Er}^{3+}$, Tm^{3+} , Yb^{3+}) в тех же кристаллах

Ион	Кристалл	Основное состояние	$g_{\parallel}^{\text{lim}}$	Экспериментальные значения		Расчитанные значения	
				g_{\parallel}	δ, cm^{-1}	g_{\parallel}	δ, cm^{-1}
Er^{3+}	CaF_2	$\pm 15/2$	18	$15.5 \pm 0.3^*$	—	17.9	—
	SrF_2			$16 \pm 0.5^*$	—	17.9	—
	BaF_2			$17.2 \pm 0.3^*$	—	18.0	—
Tm^{3+}	CaF_2	± 6	14	$13.62 \pm 0.03^{**}$	$\delta_1 = 0.20 \pm 0.07^{**}$	13.8	0.9
	SrF_2			$13.8 \pm 0.3^*$	$\delta_1 = 0.3 \pm 0.1^*$		
				SrF_2	$13.62 \pm 0.03^{***}$	$\delta_1 = 0.20 \pm 0.07^{***}$	13.8
SrF_2	$13.8 \pm 0.3^*$	$\delta_1 = 0.3 \pm 0.2^*$	$\delta_2 \geq 1^*$				
BaF_2	$13.8 \pm 0.3^*$	$0.2 \pm 0.1^*$	13.8	1.9			
Yb^{3+}	CaF_2	$\pm 7/2$	8	$6.8 \pm 0.2^*$	—	8.0	—
	SrF_2			Не наблюдается экспериментально	—	7.9	—
	BaF_2			То же	—	7.9	—

* ОД ЭПР ($\nu_1 = 36 \text{ GHz}$) результаты для твердых растворов в широком диапазоне $y = 0.001-0.4$ [9].

** Данные ЭПР ($\nu_1 = 37-100 \text{ GHz}$) для $\text{CaF}_2 : \text{Y}(1 \text{ mol.}\%)$, $\text{Tm}(0.05 \text{ mol.}\%)$.

*** Данные ЭПР ($\nu_1 = 37-100 \text{ GHz}$) для $\text{SrF}_2 : \text{Lu}(3 \text{ mol.}\%)$, $\text{Tm}(0.1 \text{ mol.}\%)$.

Спектры ЭПР ионов Tm^{3+} представлены сравнительно узкими линиями, образующими характерные дублеты из-за сверхтонкого взаимодействия. Расстояние между компонентами дублета приблизительно постоянно и равно константе сверхтонкого взаимодействия в единицах магнитного поля $B_0 \parallel C_4$ (рис. 2). В зависимости от катиона кристаллической решетки флюорита (Ca , Sr или Ba), типа диамагнитных ионов, образующих кластеры (Ln или Y), и условий выращивания кристаллов в спектре ЭПР ионов Tm^{3+} в кластерах может наблюдаться как одиночный дублет, так и несколько близкорасположенных или далеко отстоящих дублетов. Наличие нескольких дублетов указывает на разброс значений величины начального расщепления основного состояния некрамерсова иона Tm^{3+} в нулевом магнитном поле.

Значения спектроскопических параметров, полученные ОД ЭПР [7–9] и традиционным ЭПР, приведены в таблице.

3. Кристаллическое поле и спектроскопические параметры основных состояний РЗ-ионов в гексакластерах

При образовании кластера происходит значительная перестройка кристаллической структуры как внутри кластера R_6F_{37} , так и достаточно далеко от кластера в кристаллической матрице. Ионы оказываются в низкосимметричных положениях, что приводит к появлению

дипольных моментов. Таким образом, предварительным этапом расчета КП на РЗ ионе является самосогласованное определение координат и дипольных моментов ионов большой области кристалла, окружающей кластер. В настоящей работе расчет атомной структуры гексакластера в кристаллах MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) проведен методом внедренного кластера в рамках оболочечной модели в приближении парных потенциалов [12–14]. В качестве центра дефектной области выбиралось междоузельное положение, занятое центральным ионом фтора. Равновесные положения остовов и оболочек ионов дефектной области находились из минимума энергии кристалла. Энергия решетки кристалла с внедренным кластером в оболочечной модели с аппроксимацией ближкодействия парными потенциалами записывается следующим образом:

$$E = 1/2 \sum_i \sum_{j(\neq i)} V_{ij} + 1/2 \sum_i k_i l_i^2, \quad (3)$$

где первое слагаемое учитывает взаимодействие пар ионов, а второе — энергию взаимодействия остова и оболочки на отдельном ионе (l_i — сдвиг оболочки иона „ i “ относительно его остова). Парный потенциал V_{ij} включает кулоновское взаимодействие, борн-майеровское отталкивание и ван-дер-ваальсовское притягивание пары ионов „ $i-j$ “. Потенциалы $R-F$ для всех РЗ ионов, рассматривавшихся в настоящей работе, аппроксимировались потенциалом $\text{Gd}^{3+}-\text{F}^-$. Параметры парных потенциалов взяты из работы [13].

Расчеты показали, что достаточно ограничиться дефектной областью из 12–14 координационных сфер

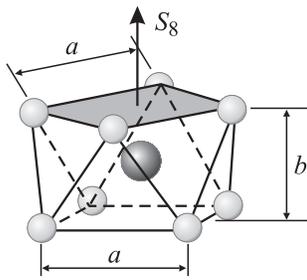


Рис. 3. Ближайшее симметричное окружение РЗ иона в гексакластере.

(~ 250 ионов). Во всех рассматривавшихся кристаллах MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$) релаксация приводила к образованию устойчивой конфигурации из кластера R_6F_{37} и окружающих его ионов. В результате релаксации кубооктаэдр F_{12} увеличивался в размерах, притягиваясь к R_6 . Слабые искажения структуры наблюдались вплоть до границы дефектной области (~ 12 сфер от центра кластера), причем наиболее значимые дипольные моменты индуцировались на ионах фтора.

Для дальнейшего особенно важной является структура ближайшего окружения РЗ иона в гексакластере. При образовании кластера фторовый куб, окружавший М ион в структуре флюорита, преобразуется в квадратную антипризму с различными площадями оснований и локальной симметрией КП на РЗ ионе C_{4v} (рис. 1). Ближайшим симметричным окружением будет правильная антипризма с одинаковыми основаниями и РЗ ионами в центре. Симметрия локального окружения РЗ иона в этом случае будет D_{4d} с зеркальной осью восьмого порядка (рис. 3). Исходя из симметрии, понятно, что в этом случае КП должно иметь строго аксиальный характер, который нарушается только искажением антипризмы. Антипризменное локальное окружение РЗ иона в гексакластере определяет существенное различие КП в кластере и в простом тетрагональном центре (тоже с симметрией C_{4v}), где ближайшей симметричной конфигурацией является фторовый куб. Гамильтониан взаимодействия РЗ иона с КП имеет вид

$$H = \sum_{p=2,4,6} \sum_q B_{pq} O_p^q = \sum_{p=2,4,6} \alpha_p \sum_q B_p^q O_p^q, \quad (4)$$

где α_p — параметры Стивенса, O_p^q — эквивалентные операторы, матричные элементы которых табулированы в [15], а параметры КП B_p^q определяют силу взаимодействия $4f$ -электрона РЗ иона с кристаллическим окружением.

В настоящей работе использована модель обменных зарядов (the exchange charge model (ЕСМ)) [16–18], которая учитывает как дальнедействующие вклады в КП от точечных зарядов и диполей, так и вклады, связанные с неортогональностью волновых функций $4f$ -электронов и волновых функций лигандов. Параметры B_p^q являются суммой электростатического и обменного вкладов. Параметры ЕСМ для ионов Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} взяты из работ [17,18].

Рассмотрим более подробно случай иона Tm^{3+} в CaF_2 . Основной терм 3H_6 расщепляется в аксиальном поле правильной сжатой антипризмы ($a = 3.07 \text{ \AA}$, $b = 2.07 \text{ \AA}$; $b < a$) ($B_2^0 = -561.27$, $B_4^0 = -69.01$, $B_6^0 = 27.17$), образуя кримерсовы дублеты $\pm M$ и один синглет $M = 0$. Основной дублет $|\pm 6\rangle$ на 381.7 cm^{-1} отстоит от следующего дублета, и, следовательно, хорошо выполнен критерий применимости спин-гамильтониана (1).

Основной дублет расщепляется далее тетрагональной составляющей КП ($B_2^0 = -438.71$, $B_4^0 = -47.40$, $B_4^4 = 544.55$, $B_6^0 = 19.19$, $B_6^4 = -184.61$), возникающей как из-за искажения локального окружения (разные основания антипризмы и сдвиг РЗ иона из центра), так и из-за вклада в КП от остатка кристалла. Основным уровнем становится синглет с волновой функцией $\psi_1 = 0.701(|-6\rangle - |6\rangle) + 0.072(|2\rangle - |-2\rangle)$, а ближайшим возбужденным состоянием — синглет с волновой функцией $\psi_2 = 0.701(|6\rangle + |-6\rangle) - 0.072(|2\rangle + |-2\rangle)$ с энергией $\Delta = 0.9 \text{ cm}^{-1}$. Между синглетами возможны магнитные дипольные переходы, которые фиксируются в ЭПР. Расчет g -факторов для синглетов с волновыми функциями ψ_1, ψ_2 и дает $g_{\parallel} = 13.8$ и $g_{\perp} = 0$.

Необходимо отметить, что, как следует из расчета спектра Tm^{3+} , в кубическом или тетрагональном простых центрах основным уровнем является синглет с далеко отстоящим от него возбужденным состоянием, поэтому спектр ЭПР простых центров во флюоритах не наблюдается.

Для ионов Er^{3+} и Yb^{3+} с нечетным числом f -электронов нижними уровнями оказываются дублеты с максимальными проекциями $\pm 15/2$ и $\pm 7/2$, для которых величина главного значения g -фактора близка к максимальным значениям g_{\parallel} , равным 18 и 8 соответственно, и $g_{\perp} = 0$. Результаты расчета спектроскопических параметров для ионов Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} в гексакластерах в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 приведены в табл. 1.

4. Заключение

В работе обсуждается экспериментальная информация, полученная при исследовании спектров второй половины РЗ ряда ($Er-Lu, Y$). Показано, что исследование спектров ЭПР и их теоретический анализ могут быть успешно применены к определению строения неупорядоченных кристаллических сред — нестехиометрических флюоритовых фаз. Выявлена значительная ширина линий ЭПР для всех РЗ-ионов, кроме ионов Tm^{3+} . Весьма полезным здесь оказывается метод ЭПР с оптическим детектированием сигнала по магнитному циркулярному дихроизму в полосах поглощения РЗ ионов в твердых растворах. Во всей области существования твердых растворов симметрия РЗ ионов в кластерах оказалась близка к тетрагональной, а кристаллическое поле — аномально. Это приводит к рекордно высоким, сравнимым с теоретическим пределом, главным значениям g -тензора для изученных парамагнитных ионов и возникновению спектра ЭПР некрамерсовых ионов Tm^{3+} , ранее в кристаллах типа флюорита не наблюдавшегося.

Методом компьютерного моделирования определена атомная структура гексагонального кластера типа R_6F_{37} в кристаллах. Рассчитаны кристаллическое поле и энергетический спектр ионов (Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}) в кластерах. Сделанные расчеты подтверждают ранее высказанное предположение о связи необычных спектров ЭПР в нестехиометрических флюоритовых фазах с РЗ ионами в гексамерных кластерах.

Список литературы

- [1] Crystals with the fluorite structure / Ed. W. Hayes. Clarendon Press, Oxford (1974). 448 p.
- [2] J.P. Laval, A. Mikon, B. Frit. *Solid State Ionics* **28–30**, 1300 (1988).
- [3] C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, J. Corish. *J. Sol. State Chem.* **48**, 65 (1983).
- [4] C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, J. Corish, L.M. Moroney, A.N. O'Reilly. *Phys. Rev. B* **39**, 1879 (1989).
- [5] C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, C.N. Jacobs, S.H. Ong. *Phys. Rev. B* **25**, 6425 (1982).
- [6] P.P. Fedorov, O.E. Izotova, V.B. Alexandrov, B.P. Sobolev. *J. Solid State Chem* **9**, 368 (1974).
- [7] С.А. Казанский. *Письма в ЖЭТФ* **38**, 430 (1983).
- [8] С.А. Казанский. *ЖЭТФ* **89**, 1258 (1985).
- [9] С.А. Казанский, А.И. Рыскин. *ФТТ* **44**, 8, 1356 (2003).
- [10] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. *Appl. Magn. Reson.* **2**, 3, 571 (1991).
- [11] J.M. Griffith. *Phys. Rev.* **132**, 316 (1963).
- [12] C.R.A. Catlow, M. Dixon, W.C. Mackrodt. *Computer Simulation of solids / Eds C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt. Berlin (1982). 130 p.*
- [13] V.A. Chernyshev, A.D. Gorlov, A.A. Mekhonoshin, A.E. Nikiforov, A.I. Rokeakh, S.Yu. Shashkin, A.Yu. Zaharov. *Appl. Magn. Reson.* **14**, 1, 37 (1998).
- [14] А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, В.А. Чернышев. *ФТТ* **46**, 9 (2004).
- [15] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.*
- [16] B.Z. Malkin. In: *Spectroscopy of Solids Containing Rare-Earth Ions / Ed. A.A. Kaplyanskii and R.M. Macfarlane. North-Holland, Amsterdam (1987). P. 13.*
- [17] Л.А. Бумагина, Б.Н. Казаков, Б.З. Малкин, А.Л. Столов. *ФТТ* **19**, 1073 (1977).
- [18] М.П. Давыдова, Б.Н. Казаков, А.Л. Столов. *ФТТ* **20**, 2391 (1978).