

К анализу структуры тетрагональных кислородных центров иона Yb^{3+} в кристалле KMgF_3

© А.М. Леушин

Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия
E-mail: Anatoly.Leushin@ksu.ru

(Поступила в Редакцию 21 апреля 2003 г.)

Найденные ранее при исследовании оптических и ЭПР-спектров параметры кристаллического поля тетрагонального кислородного центра иона Yb^{3+} в кристалле KMgF_3 использованы для анализа искажений кристаллической решетки в окрестности примесного иона и иона O^{2-} , компенсирующего избыток положительного заряда. В рамках модели суперпозиции установлено, что при образовании тетрагонального кислородного центра ион Yb^{3+} и соседние с ним ионы фтора и кислорода, находящиеся на оси центра, существенно сдвигаются по оси в направлении от иона O^{2-} к иону Yb^{3+} . При этом оба иона (и фтора, и кислорода) несколько удаляются от примесного иона. Четыре иона F^- ближайшего октаэдрического окружения Yb^{3+} , симметрично располагающиеся в плоскости, перпендикулярной оси центра, немного отодвигаются от оси.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-16648).

В работе [1] были представлены результаты детального исследования тетрагональных парамагнитных центров (ПЦ) иона Yb^{3+} в кристалле KMgF_3 методами электронного парамагнитного резонанса, двойного электронно-ядерного резонанса и оптической спектроскопии. Эти результаты убедительно показали, что наблюдаемый тетрагональный центр (рис. 1) образуется при внедрении Yb^{3+} в октаэдрические позиции ионов Mg^{2+} , а не вследствие замещения им одновалентных ионов K^+ , окруженных двенадцатью ионами фтора, как предполагалось ранее в работах [2,3]. Компенсация избыточного положительного заряда осуществляется немагнитным ионом кислорода O^{2-} , который замещает один из ионов фтора в октаэдре ближайшего окружения иона Yb^{3+} . Близость компенсатора приводит, по-видимому, к существенной перестройке окружения парамагнитного иона (ПИ), о чем свидетельствуют параметры кристаллического поля (КП), действующего на ион Yb^{3+} , сильная анизотропия измеренных g -факторов и значительное различие констант лигандной сверхтонкой структуры, характеризующих взаимодействие иона Yb^{3+} с осевым (F_5^-) и планарным (F_{1-4}^-) ионами фтора. Структура наблюдаемого центра обсуждалась в [1] только в связи с объяснением величины лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ); было высказано предположение, что ион Yb^{3+} при образовании тетрагонального кислородного центра (ТКЦ) смещается к иону O^{2-} , приводя к увеличению расстояний между ПИ и ионами F_{1-5}^- . Удовлетворительной теоретической интерпретации наблюдаемых параметров ЛСТВ удалось достичь после того, как наименьшее из этих расстояний было принято равным сумме ионных радиусов F^- и Yb^{3+} ($\cong 2.2 \text{ \AA}$ [4]), что значительно превышает расстояние между ионами Mg^{2+} и F^- в неискаженной решетке основы KMgF_3 .

В данной работе мы попытались проанализировать структуру ТКЦ более детально, базируясь главным образом на величинах параметров его КП. Анализ проводится на основе модели суперпозиции (МС), которая более или менее успешно используется для решения подобного рода структурных задач [5–9].

1. Параметры модели суперпозиции для ионов фтора

Найденные с помощью полученной в [1] схемы уровней энергии и g -факторов основного крэмперсова дублета параметры B_k^q гамильтониана взаимодействия иона Yb^{3+}

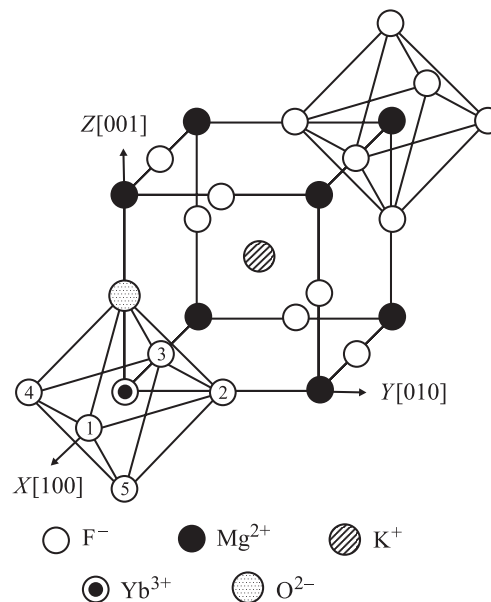


Рис. 1. Фрагмент структуры KMgF_3 , содержащий тетрагональный кислородный центр.

с кристаллическим полем ТКЦ

$$H_{cr}(C_{4v}) = B_2^0 V_2^0 + B_4^0 V_4^0 + B_4^4 V_4^4 + B_6^0 V_6^0 + B_6^4 V_6^4 \quad (1)$$

представлены в табл. 1 (B_k^q (tetr.exp.)). Здесь же (B_k^q (cub.exp.)) приведены параметры КП центра кубической симметрии в тетрагональных обозначениях, взятые из работы [10]. В гамма-гонионе (1) величины V_k^q являются гармоническими полиномами Стивенса [11], декартовы координаты $4f$ -электронов в которых отнесены к кубическим осям кристалла, ось z совмещена с осью Z симметрии ТКЦ, показанного на рис. 1.

Параметры КП свидетельствуют о том, что КП тетрагонального кислородного центра в кристалле $KMgF_3$ является сильным, а из сравнения их с параметрами кубических центров видно, что при образовании тетрагональных ПЦ происходит достаточно сильное искажение поля кубической симметрии.

Поскольку КП, действующее на ПИ, определяется главным образом электростатическим и контактным взаимодействием Yb^{3+} с ближайшими ионами F^- , можно полагать, что при образовании ТКЦ происходит существенное изменение положений лигандов по сравнению с теми, которые они занимали в центре кубической симметрии.

Для оценки количественных искажений решетки вблизи примесного иона воспользуемся МС Ньюмена [6,9,12]. В этой модели постулируется, что полное КП является линейной суперпозицией полей, создаваемых каждым ионом кристалла. Результирующие параметры КП тогда представляются в виде

$$B_k^q = \sum_i K_k^q(\vartheta_i, \phi_i) \bar{B}_k(R_i), \quad (2)$$

где $K_k^q(\vartheta_i, \phi_i)$ — структурные множители, зависящие от угловых позиций (определяемых сферическими углами ϑ_i и ϕ_i) всех ионов, находящихся на расстоянии R_i от ПИ (наиболее полная таблица их выражений приведена в работе [13]), а $\bar{B}_k(R_i)$ — „intrinsic“ параметры, зависящие от типа лиганда. На практике обычно предполагается, что зависимость параметров \bar{B}_k от R_i в ограниченных областях расстояний подчиняется закону вида

$$\bar{B}_k(R_i) = \bar{B}_k(R_0)(R_0/R_i)^{t_k}, \quad (3)$$

в котором t_k — показатель степени, а $\bar{B}_k(R_0)$ — собственный параметр модели, относящийся к некоторому среднему расстоянию R_0 , обычно принимаемому равным сумме ионных радиусов магнитного иона и лиганда.

Величины t_k и $\bar{B}_k(R_0^F)$, характеризующие поле, создаваемое ионами F^- , можно было бы определить из параметров КП кубических центров иона Yb^{3+} в изоморфных кристаллах $KMgF_3$ и $KZnF_3$, зная равновесные расстояния R от лигандов F^- до ПИ Yb^{3+} . Именно таким образом мы поступили при анализе структуры тригональных фторовых центров иона Yb^{3+}

Таблица 1. Параметры кристаллического поля (в cm^{-1}) тетрагональных кислородных и кубических центров иона Yb^{3+} в $KMgF_3$

	B_2^0	B_4^0	B_4^4	B_6^0	B_6^4
B_k^q (tetr. exp.)	850	39	1274	-1	137
Модель А		146	1245	0	-24
Модель В		37	1275	26	132
B_k^q (cub.exp.)	0	334	1671	4	-86
ΔB_k^q	850	-295	-397	-5	223

Примечание. $\Delta B_k^q = B_k^q(\text{tetr.exp.}) - B_k^q(\text{cub.exp.})$ — изменения параметров при образовании тетрагональных кислородных центров.

в кристаллах SrF_2 и BaF_2 [14]. Для примесных кристаллов фторовых перовскитов, к сожалению, надежной информации о расстояниях до ближайших соседей пока нет, поэтому мы определяли параметры t_k и $\bar{B}_k(R_0^F)$ несколько иначе. В работе [15] при рассмотрении ЛСТВ в тригональных вакансионных центрах иона Yb^{3+} авторы выполнили вычисления искажений решетки, минимизируя энергию комплекса в кристалле $KMgF_3$, состоящего из иона Yb^{3+} и пяти окружающих его координационных сфер, образованных ионами F^- , K^+ и Mg^{2+} . Мы воспользовались найденными в [15] координатами ближайших к иону Yb^{3+} шести ионов F^- и допустили, что именно они в рамках МС создают определенное в [10] по оптическим спектрам КП тригонального вакансионного центра иона Yb^{3+} в кристалле $KMgF_3$. Получить теоретические величины параметров КП, близкие к экспериментальным, при этих координатах нам удалось для следующих значений параметров МС: $t_4 = 7.95$, $\bar{B}_4(R_0^F) = 105.72 cm^{-1}$, $t_6 = 49.83$, $\bar{B}_6(R_0^F) = 18.48 cm^{-1}$. При этом расстояние $R_0^F = 2.19 \text{ \AA}$ оказалось несколько меньше использованного в [1] равновесного значения. Для центров кубической симметрии мы получили величину $R = 2.22 \text{ \AA}$. Детали проведенных вычислений будут представлены в отдельной публикации, посвященной тригональным вакансионным центрам в кристаллах двойных фторидов. Обращает на себя внимание также тот факт, что величины параметров МС заметно отличаются от величин 6.43, 67.68 cm^{-1} , 9.93, 18.79 cm^{-1} соответственно, найденных нами в работе [14] для иона Yb^{3+} при $R_0^F = 2.295 \text{ \AA}$ в кристаллах SrF_2 и BaF_2 . Особенно это относится к степени t_6 . Однако такое различие не является удивительным, если учесть, что пара взаимодействующих ионов $Yb^{3+}-F^-$ в кристаллах двойных фторидов является совершенно другой парой (в смысле МС), чем пара в кристаллах фторидов щелочно-земельных металлов. Эти пары заметно отличаются расстоянием между ионами, и внедрение ионов Yb^{3+} в решетку флюоритов сопровождается сжатием кристалла относительно ПИ, тогда как ионы Yb^{3+} , оказавшиеся в решетке двойных фторидов, наоборот, стремятся кристалл разжать.

2. Структура тетрагональных кислородных центров

Ионы фтора F_{1-6}^- , составляющие октаэдр ближайшего окружения иона Yb^{3+} , в системе координат рис. 1 кубического центра занимают позиции с координатами $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R$, $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta_3 = \vartheta_4 = \pi/2$, $\vartheta_5 = \pi$, $\vartheta_6 = 0$, $\phi_1 = 0$, $\phi_2 = \pi/2$, $\phi_3 = \pi$, $\phi_4 = 3\pi/2$.

Будем вначале предполагать, что при образовании ТКЦ, в котором F_6^- замещен ионом кислорода O^{2-} , ион Yb^{3+} и четыре иона F_{1-4}^- остаются в одной плоскости, перпендикулярной оси центра, так что угловые координаты ионов не претерпевают изменений, а меняются лишь координаты R_{1-5} , причем расстояния R_{1-4} в силу тетрагональной симметрии центра остаются равными. В соответствии с МС в выражении (2) в сумме по i добавляется еще один член, обусловленный появлением иона-компенсатора O^{2-} , находящегося на расстоянии R_k от иона Yb^{3+} . Происходящие в такой модели изменения параметров кристаллического поля $\Delta B_k^q = B_k^q(\text{tet.exp.}) - B_k^q(\text{cub.exp.})$ описываются следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned}\Delta B_4^0 &= \bar{B}_4(R_k) + \bar{B}_4(R_5) + \frac{3}{2}\bar{B}_4(R_1) - \frac{7}{2}\bar{B}_4(R), \\ \Delta B_4^4 &= \frac{35}{2}\bar{B}_4(R_1) - \frac{35}{2}\bar{B}_4(R), \\ \Delta B_6^0 &= \bar{B}_6(R_k) + \bar{B}_6(R_5) - \frac{5}{4}\bar{B}_6(R_1) - \frac{3}{4}\bar{B}_6(R), \\ \Delta B_6^4 &= -\frac{63}{4}\bar{B}_6(R_1) + \frac{63}{4}\bar{B}_6(R),\end{aligned}\quad (4)$$

которая с учетом представленных в табл. 1 величин ΔB_k^q позволяет определить расстояния R_1 , R_5 и R_k , характеризующие структуру ТКЦ. В потенциале тетрагональных центров (1) появляется также слагаемое с параметром B_2^0 , отсутствовавшее у центров кубической симметрии, однако использование уравнения для этого параметра выводило бы нас за рамки лигандной МС, так как в величину B_2^0 существенный вклад вносят электростатические взаимодействия ПИ с более удаленными (чем шесть ближайших) ионами решетки.

Два уравнения для ΔB_4^4 и ΔB_6^4 зависят лишь от одной неизвестной величины — R_1 . Решая уравнение для ΔB_4^4 , получаем $R_1 = 2.29 \text{ \AA}$; уравнение для ΔB_6^4 не имеет точного решения. Тем не менее можно найти самосогласованное решение системы двух несовместных нелинейных уравнений. Такое решение приводит к величине R_1 , равной 2.30 \AA . Получающиеся при этом теоретические значения параметров B_4^4 и B_6^4 КП соответственно равны 1254 и -25 cm^{-1} . Как видно, квадрат оказался сильно растянутым и отклонение теоретического значения параметра B_6^4 от найденного экспери-

Таблица 2. Параметры структуры тетрагонального кислородного центра иона Yb^{3+} в KMgF_3

	$R_k, \text{ \AA}$	$R_5, \text{ \AA}$	$R_1, \text{ \AA}$	$\vartheta_1, ^\circ$
Модель А	2.67	2.55	2.30	90.0
Модель В	2.53	2.33	2.20	66.5

Примечание. В центре кубической симметрии для всех ионов фтора $R = 2.22 \text{ \AA}$. Для беспримесного кристалла $R = R_0 = 1.987 \text{ \AA}$ [2].

ментально очень велико (-162 cm^{-1}), а параметр B_4^4 описывается достаточно хорошо (отклонение составляет 20 cm^{-1}).

Для того чтобы рассмотреть и осевые параметры B_4^0 и B_6^0 , необходимо знать величины t_k и $\bar{B}_k(R_0^{\text{O}^{2-}})$, определяющие КП, создаваемое ионом O^{2-} , замесившим в ТКЦ ион F_6^- . Их можно взять из работы [15], в которой авторы с использованием МС интерпретировали параметры КП редкоземельных ионов в гранатах. В частности, для иона Yb^{3+} , взаимодействующего с ионом O^{2-} , при расстоянии $R_0^{\text{O}^{2-}} = 2.34 \text{ \AA}$ были найдены значения $t_4 = 16.9$, $\bar{B}_4(R_0^{\text{O}^{2-}}) = 71.0 \text{ cm}^{-1}$ и $t_6 = 22.9$, $\bar{B}_6(R_0^{\text{O}^{2-}}) = 41.0 \text{ cm}^{-1}$. Конечно, у нас нет уверенности в том, что пара взаимодействующих ионов $\text{Yb}^{3+} - \text{O}^{2-}$ в кристалле KMgF_3 будет вести себя так же, как в гранатах, но альтернативного варианта пока нет. Используя вышеприведенные величины для параметров КП в (3) и решая самосогласованную систему (4) всех четырех уравнений, для R_1 , R_5 и R_k получаем значения, представленные в табл. 2 (модель А). В этой модели тетрагонального центра ПИ остается в позиции иона Mg^{2+} кристалла основы, ион F_5 удаляется от ПИ, смещаясь на 0.56 \AA по оси центра. Каждый из четырех планарных ионов отодвигается на 0.31 \AA от оси центра. Осевой ион кислорода оказывается смещенным на расстояние 0.68 \AA от иона Yb^{3+} по оси центра от положения замещенного им иона F_6 . Описание параметров кристаллического поля (за исключением B_4^4 и B_6^0) получается плохим (табл. 1, модель А). Теоретическое значение параметра B_4^0 , например, отличается от экспериментального на 107 cm^{-1} , в то время как сам экспериментальный параметр равен 39 cm^{-1} . Кроме того, теоретический параметр B_6^4 имеет знак, противоположный знаку экспериментальной величины.

В связи с этим далее при анализе структуры тетрагональных центров мы отказались от требования отсутствия изменения угловых координат и допустили, что ион Yb^{3+} может выходить из плоскости четырех планарных ионов, поднимаясь или опускаясь относительно нее. Такое деформирование центра характеризуется одним углом ϑ_1 , и варьирование этого угла вместе с расстояниями R_1 , R_5 и R_k может в принципе привести к смене знака параметра B_6^4 и, возможно, позволит улучшить также описание других величин. Вместо систе-

костью, проходящей через его ось и два планарных иона фтора F_1 и F_3 . Если допустить, что плоскость четырех планарных ионов F^- при образовании тетрагонального центра сдвигается относительно своего положения в недеформированном кристалле на величину Δ , то для смещения δ_0 иона Yb^{3+} по отношению к положению замещенного им иона Mg^{2+} на основании полученных результатов (табл. 2, модель В) имеем $\delta_0 = R_1 \sin(\Delta\vartheta_1) - \Delta = 0.88 \text{ \AA} - \Delta$. Для расстояния R_p от планарного иона F^- до оси центра находим $R_p = R_1 \cos(\Delta\vartheta) = 2.01 \text{ \AA}$. Затем для смещения планарных ионов от оси центра δ_p получаем $\delta_p = R_p - R_0 = 0.03 \text{ \AA}$. Сдвиг δ_k компенсатора O^{2-} от положения замещенного им иона F_6^- в направлении к иону Yb^{3+} будет определяться величиной $\delta_k = R_0 - R_k + R_1 \sin(\Delta\vartheta_1) - \Delta = 0.34 \text{ \AA} - \Delta$, а для смещения δ_5 осевого иона F_5^- в направлении от иона Yb^{3+} находим $\delta_5 = R_5 - R_0 + R \sin(\Delta\vartheta_1) = 0.76 \text{ \AA} - \Delta$.

К сожалению, на основании параметров КП мы не можем определить величину смещения плоскости планарных ионов Δ . Информацию о ней можно было бы извлечь из анализа констант ЛСТВ с ядрами ионов фтора первой и последующих координационных сфер. В работе [1] изучалось ЛСТВ только с ближайшими лигандами, и сведений о положении ионов ТКЦ более далеких координационных сфер пока нет.

В заключение сформулируем выводы, следующие из проведенного исследования структуры ТКЦ.

1) Замещение одного из ионов фтора ближайшего октаэдрического окружения иона Yb^{3+} ионом O^{2-} , компенсирующим избыток положительного заряда, приводит к сильной деформации решетки кристалла KMgF_3 в окрестности ПИ.

2) Воспроизведение этих деформаций моделью центра, в которой ПИ не смещается из положения замещенного им иона Mg^{2+} в кристалле-матрице, является не адекватным, поскольку приводит к слишком большим смещениям иона-компенсатора и осевого иона F_5^- и неудовлетворительной интерпретации параметров КП ПЦ.

3) Более правдоподобной, по-видимому, является модель, в которой при образовании ТКЦ не только происходит изменение расстояний между ПИ и лигандами, но также изменяются и угловые координаты планарных ионов. Полученные на основе этой модели теоретические параметры КП хорошо согласуются с экспериментальными значениями, за исключением параметра B_6^0 , для интерпретации которого требуется более существенная угловая деформация центра.

Разумеется, мы отдаем себе отчет в том, что приведенные численные значения смещений ионов в силу приближенности МС носят лишь оценочный характер, но надеемся, что полученные результаты хотя бы качественно отражают изменения, происходящие с ПИ и его окружением при образовании ТКЦ.

Список литературы

- [1] M.L. Falin, V.F. Latypov, B.N. Kazakov, A.M. Leushin, H. Bill, D. Lovy. *Phys. Rev. B* **61**, 14, 9441 (2000).
- [2] M.M. Abraham, C.B. Finch, J.L. Kolopus, J.T. Lewis. *Phys. Rev.* **83**, 2855 (1971).
- [3] A.A. Antipin, A.V. Vinokurov, M.P. Davydova, S.L. Korableva, A.L. Stolov, A.A. Fedii. *Phys. Stat. Sol. (b)* **81**, 287 (1977).
- [4] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. *Acta Cryst. B* **25**, 925 (1969).
- [5] D.J. Newman, G.E. Stedman. *J. Chem. Phys.* **51**, 7, 3013 (1969).
- [6] D.J. Newman. *Adv. Phys.* **20**, 197 (1971).
- [7] E. Siegal, K.A. Muller. *Phys. Rev. B* **19**, 1, 109 (1979).
- [8] H.S. Murrieta, J.O. Rubio, G.S. Aguilar. *Phys. Rev. B* **19**, 11, 5516 (1979).
- [9] D.J. Newman, Betty Ng. *Rep. Prog. Phys.* **52**, 699 (1989).
- [10] Б.Н. Казаков, А.М. Леушин, Г.М. Сафиуллин, В.Ф. Беспалов. *ФТТ* **40**, 11, 2029 (1998).
- [11] K.W.H. Stevens. *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 209 (1952).
- [12] D.J. Newman. *Aust. J. Phys.* **31**, 79 (1978).
- [13] C. Rudowicz. *J. Phys. C* **20**, 6033 (1987).
- [14] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, V.A. Latypov, A.M. Leushin. *J. Phys: Cond. Matter* **15**, 2833 (2003).
- [15] M.L. Falin, M.V. Eremin, M.M. Zaripov, I.R. Ibragimov, M.P. Rodionova. *J. Phys: Cond. Matter* **2**, 4613 (1990).