

Об изменении структуры кристалла $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6 : \text{Yb}^{3+}$ при переходе из кубической в тетрагональную фазу

© А.М. Леушин

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия

E-mail: amleushin@gmail.com

(Поступила в Редакцию 15 мая 2013 г.)

С использованием всех параметров эмпирически найденных кристаллических полей парамагнитных центров ионов Yb^{3+} кубической и тетрагональной симметрии установлена картина искажений кристаллической решетки, происходящих в окрестности Yb^{3+} в процессе перехода кристалла $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6 : \text{Yb}^{3+}$ из кубической в тетрагональную фазу. Показано, что октаэдры YbF_6 поворачиваются около оси 4-го порядка на угол, приблизительно равный 1.2° . Кроме того, сами октаэдры деформируются так, что ионы F^- , симметрично располагающиеся в плоскости, перпендикулярной оси поворота, приближаются к примесному иону на 0.0004 nm . Ионы фтора, находящиеся на оси поворота, наоборот, удаляются от иона Yb^{3+} на 0.0005 nm . На основании полученных результатов делается вывод о том, что полный конденсат параметров порядка исследуемого фазового перехода включает в себя не только критические повороты октаэдрических групп, но также и не критические смещения атомов в повернувшихся октаэдрах.

Работа выполнена при финансировании НД 02, ВД 0210, тема 021000016 (девиз темы Бюджет 12-16) Казанского (Приволжского) федерального университета.

1. Введение

Соединения с общей формулой $\text{A}_2\text{B LnX}_6$, в которой А и В — одновалентные ионы щелочных металлов, X — анион галогенидов и Ln — трехвалентный редкоземельный или иттриевый анион, в широком температурном интервале кристаллизуются в кубической структуре эльпасолита с пространственной группой $Fm\bar{3}m(O_h^5)$ [1–3]. Семейство кристаллов со структурой эльпасолита относится к перовскитоподобным соединениям, характерной особенностью структуры которых является наличие октаэдрических групп. В отличие от простых перовскитов, где все октаэдры эквивалентны, в эльпасолитах, называемых также упорядоченными перовскитами, имеется два сорта ионных групп BF_6 и LnF_6 , которые чередуются вдоль трех осей четвертого порядка. Малые одновалентные катионы (B^+) и трехвалентные катионы (Ln^{3+}) располагаются в октаэдрических позициях [(4b) и (4a) соответственно], в то время как большие одновалентные катионы (A^+) находятся в положениях (8c) и окружены двенадцатью анионами, образующими кубооктаэдр. Кристаллическая структура представляет собой трехмерную сеть связанных своими вершинами октаэдров BF_6 и LnF_6 , в пустотах которой в центрах каркасов из восьми октаэдров помещаются большие катионы A^+ .

Большинство кристаллов этого семейства, так же как и представители семейства перовскитов, испытывают структурные фазовые переходы (ФП), связанные с неустойчивостью кристаллической решетки по отношению к тем или иным решеточным модам колебаний [4].

Систематическое изучение природы структурных искажений фтористых эльпасолитов в основном было сконцентрировано на соединениях Rb_2KLnF_6 , $\text{Rb}_2\text{NaLnF}_6$, Cs_2KLnF_6 , $\text{Cs}_2\text{NaLnF}_6$, $\text{Cs}_2\text{RbLnF}_6$, так как

они более доступны и представляют наибольший интерес с технологической точки зрения. По одному или несколько ФП было обнаружено в большинстве фторовых эльпасолитов в температурном интервале между 130 К и 480 К. Исследования велись с использованием различных методов, таких как дифракция рентгеновских лучей [5–8], ЯМР [9,10] или ЭПР [11,12] спектроскопии, измерения теплоемкости [13], рамановского рассеяния [14] и гидростатического давления [15,16]. Как правило, единичные ФП $Fm\bar{3}m(O_h^5) \rightarrow I4/m(C_{4h}^5)$ в этих структурах связывают с возникновением неустойчивости решетки по отношению к критическим поворотам октаэдрических ионов LnF_6 , обусловленной конденсацией мягких фононных мод. Однако для объяснения последовательных переходов необходим учет не критических смещений атомов, которые сводятся к незначительным искажениям октаэдров и смещениям атомов A^+ , расположенных в межоктаэдрических пустотах [17].

В большинстве исследованных кристаллов в центре октаэдра LnF_6 находится редкоземельный ион (RE) RE^{3+} , и хотя радиус иона Y^{3+} в октаэдрической позиции $r_{\text{Y}^{3+}} = 0.1040 \text{ nm}$ [18] почти не отличается от радиусов многих RE^{3+} , известны лишь две работы [19,20], в которых сообщается о наблюдении фазового перехода в кристалле Rb_2KYF_6 . До последнего времени было принято считать, что кристаллы Rb_2NaYF_6 и $\text{Rb}_2\text{NaYbF}_6$ [1,2,21–25] остаются кубическими при охлаждении вплоть до 4 К.

Однако совсем недавно в работах [26,27] было сообщено об обнаружении структурного ФП в кристалле Rb_2NaYF_6 . Авторы [26] исследовали чистый кристалл Rb_2NaYF_6 методами рамановской спектроскопии и гидростатического давления, и установили, что при $T = 154 \text{ K}$ в нем происходит ФП из кубической в

разупорядочную фазу, сопровождаемый восстановлением мягкой моды.

В работы [27] представлены результаты наблюдения структурного ФП в кристалле Rb_2NaYF_6 , содержащем примесные RE. В спектрах ЭПР при низких температурах регистрировались сигналы центров тетрагональной симметрии ионов Dy^{3+} и Yb^{3+} . При температурном исследовании оптических спектров ионов Yb^{3+} в окрестности температуры 150 К было обнаружено превращение кубических (T_c) парамагнитных центров (ПЦ) ионов Yb^{3+} в центры тетрагональной симметрии (T_{tet}), и одновременно наблюдалось раздвоение некоторых линий люминесценции, свидетельствующее о расщеплении кубических квартетных уровней энергии Yb^{3+} кристаллическим полем (КП) тетрагональной симметрии. Интерпретация этих результатов показала, что наблюдаемые T_{tet} образуются вследствие поворотов октаэдров YbF_6 около осей 4-го порядка и незначительных искажений структуры октаэдров, происходящих в процессе ФП кристалла. Выполненные в [27] теоретические расчеты позволили оценить величину угла поворота октаэдров и представить картину их искажений. Вычисления базировались на рассмотрении поворота октаэдра YbF_6 , образующего ПЦ T_c , в результате которого симметрия КП понижается до тетрагональной, вследствие того, что зависящие от угла поворота параметры КП B_4^4 и B_6^4 меняются по величине. При ФП, обусловленном конденсацией соответствующей мягкой фононной моды, примерно на такие же углы, как и октаэдр YbF_6 , поворачиваются и все другие окружающие ПЦ октаэдры YF_6 и NaF_6 . При этих поворотах меняется положение только четвертых и более далеких соседей иона Yb^{3+} , а их роль в формировании величин параметров КП 4-го и 6-го порядков чрезвычайно мала. Однако при превращении T_c в T_{tet} в гамильтониане взаимодействия иона Yb^{3+} с КП тетрагональной симметрии появляется слагаемое 2-го порядка $B_2^0 O_2^0$, величина параметра B_2^0 которого не зависит от поворота октаэдра YbF_6 , но более чувствительна к поворотам таких удаленных октаэдров как YF_6 и NaF_6 . К тому же, именно параметр B_2^0 наиболее сильно реагирует на искажение структуры октаэдра YbF_6 и, таким образом, является основным показателем понижения кубической симметрии ПЦ. Однако параметр B_2^0 из-за сложности его вычисления в работе [27] не принимался во внимание.

В настоящей работе мы представляем более тщательный анализ картины искажений кристаллической решетки, происходящих в окрестности Yb^{3+} в процессе ФП в кристалле $Rb_2NaYF_6 : Yb^{3+}$. Исследование проводится на основе модели суперпозиции с использованием всех эмпирически найденных параметров потенциалов КП T_c и T_{tet} .

2. Параметры модели суперпозиции кубических центров

Исследованные в работе [27] оптические и ЭПР спектры позволили установить эмпирические схемы уровней

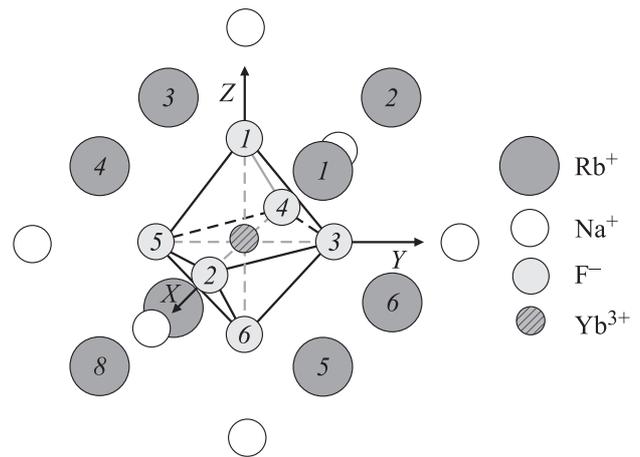


Рис. 1. Фрагмент структуры кристалла $Rb_2NaYF_6 : Yb^{3+}$, содержащий кубический центр. Ион Yb^{3+} находится в центре октаэдра из шести ионов F^- . Вторая координационная сфера образована восьмью ионами Rb^+ , находящимися в вершинах куба. Третья сфера состоит из шести ионов Na^+ , занимающих вершины октаэдра.

энергии T_c и T_{tet} и определить параметры КП, действующих на ион Yb^{3+} в кубической и тетрагональной фазах кристалла $Rb_2NaYF_6 : Yb^{3+}$. Найденные величины параметров КП T_c и T_{tet} представлены в таблице в строках T_c (эксп.) и T_{tet} (эксп.) соответственно.

Взаимодействие иона Yb^{3+} с КП кубической симметрии описывается гамильтонианом вида

$$H_{cr}(O_h) = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4), \quad (1)$$

где параметры КП $B_k^q \equiv A_k^q \langle r^k \rangle$ включают в себя величины средних степеней радиуса электрона $\langle r^k \rangle$, а $O_k^q = \sum_i O_k^q(\theta_i, \varphi_i)$ являются операторами Стивенса, зависящими от полярных координат θ_i , φ_i i -го электрона парамагнитного иона (ПИ) [28]. Радиус-векторы электронов конфигурации $4f^{13}$ определяются по отношению к кубическим кристаллическим осям X, Y, Z (рис. 1).

При анализе оптических спектров T_{tet} исходили из того, что ФП из кубической в тетрагональную фазу в кристалле Rb_2NaYF_6 осуществляется посредством такого же механизма, как и в серии кристаллов Rb_2NaREF_6 ($RE = Dy^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}$) [6,8]. ФП в этих структурах связывают с возникновением неустойчивости решетки по отношению к поворотам октаэдрических групп REF_6 и NaF_6 . По данным теоретико-группового анализа возможных искажений структуры эльпасолита [29], фазовый

Параметры кристаллического поля (в cm^{-1}) иона Yb^{3+} в кубической и тетрагональной фазах кристалла Rb_2NaYF_6

Параметр	B_2^0	B_4^0	B_4^4	B_6^0	B_6^4
T_c (эксп.)	0	321.9	1609.5	-6.9	144.9
T_c (теор.)	0	321.9	1609.4	-7.1	149.1
T_{tet} (эксп.)	-11.7	320.1	1622.9	-7.3	140.5
T_{tet} (теор.)	-12.2	320.9	1620.2	-6.2	152.2

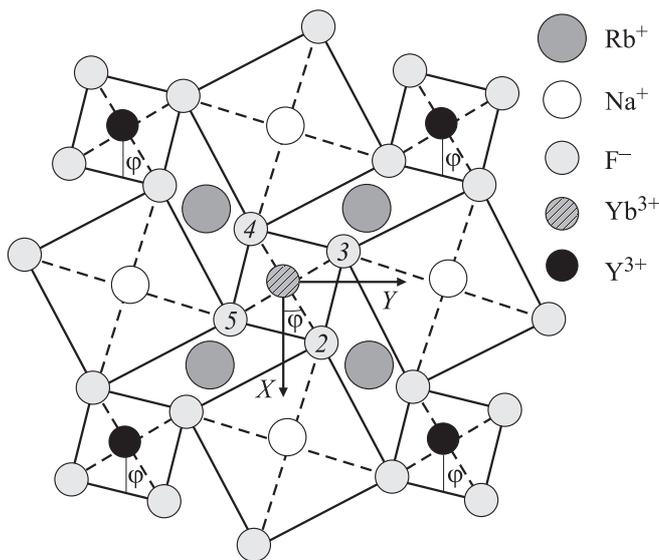


Рис. 2. Схематическое изображение повернувшихся фторовых октаэдров в тетрагональной фазе кристалла $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6 : \text{Yb}^{3+}$. Показан вид сверху на слой, в центральном октаэдре которого оказался примесный ион, образующий T_{tet} . Ось Z T_{tet} перпендикулярна плоскости рисунка, а оси X и Y направлены по осям 4-го порядка исходной кубической фазы кристалла. Символ искажения структуры $(0, 0, \varphi)$, где φ — угол поворота октаэдров LnF_6 .

переход $O_h^5 \rightarrow C_{4h}^5$ связан с мягкой модой, принадлежащей центру зоны Бриллюэна. Соответствующее искажение, обусловленное конденсацией мягкой фононной моды представления Γ_4^+ [6], обозначается как искажение типа $(0, 0, \varphi)$ [29]. Оно представляет собой квазидвумерное движение жестких связанных октаэдрических ионов, при котором поворот одного октаэдра вокруг какой-либо кубической оси ведет к искажению целого слоя октаэдров, ортогонального к этой оси (рис. 2). Вращения φ -типа означает, что октаэдры соседних слоев поворачиваются на тот же самый угол, но в противоположном направлении. Ион Yb^{3+} , находящийся в центре такого повернувшегося октаэдра в тетрагональной фазе кристалла, подвержен действию кристаллического поля тетрагональной симметрии группы C_{4h} , взаимодействие с которым описывается гамильтонианом вида [30]

$$H_{\text{cr}}(C_{4h}) = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 + B_4^{-4} O_4^{-4} + B_6^{-4} O_6^{-4}. \quad (2)$$

Параметры B_4^{-4} и B_6^{-4} двух последних членов, которые непосредственно являются мерой отклонения симметрии КП группы C_{4h} от более высокой симметрии группы D_{4h} , достаточно малы по сравнению с другими параметрами, ответственными за понижение кубической симметрии. В таком случае ими можно пренебречь, и в операторах Стивенса упрощенного гамильтониана (2) радиус-векторы электронов $4f$ можно отнести к системе координат с осью Z , направленной по оси поворота

октаэдра и осями X и Y , расположенными так, как указано на рис. 2.

Для количественной оценки искажений решетки вблизи примесного иона воспользуемся моделью суперпозиции (МС) Ньюмена [31–36]. В этой модели постулируется, что параметры КП являются линейной суперпозицией параметров, обусловленных каждым лигандом. Результирующие параметры определяются выражением

$$B_k^q = \sum_L \sum_i K_k^q(\Theta_i, \Phi_i) \bar{B}_k(R_L), \quad (3)$$

где $K_k^q(\Theta_i, \Phi_i)$ — структурные факторы, зависящие от угловых координат (определяемых сферическими углами Θ_i и Φ_i) всех ионов, расположенных на расстоянии R_L от ПИ, а $\bar{B}_k(R_L)$ — „intrinsic“ параметры, зависящие от типа лиганда. Суммирование в (3) осуществляется по координационным сферам лигандов (сумма по L) и по всем лигандам каждой сферы (сумма по i). После выполнения суммирования по i , выражению (3) можно придать вид

$$B_k^q = \sum_L K_k^q(L) \bar{B}_k(R_L), \quad (4)$$

где $K_k^q(L)$ — структурный фактор координационной сферы L . Зависимость параметров $\bar{B}_k(R_L)$ от R_L в ограниченных областях расстояний подчиняется степенному закону вида

$$\bar{B}_k(R_L) = \bar{B}_k(R_0)(R_0/R_L)^{t_k}, \quad (5)$$

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.

При описании параметров КП 4-го и 6-го порядков иона Yb^{3+} в Rb_2NaYF_6 в выражении (4) ограничимся учетом вкладов только двух координационных сфер: отрицательных ионов фтора и положительных ионов рубидия, поскольку вклады всех остальных более далеких соседей чрезвычайно малы. Имея в виду, что ионы рубидия также достаточно удалены от ПИ, их можно рассмотреть как точечные заряды и тогда для собственных параметров сферы ионов рубидия можно воспользоваться выражениями [33]

$$\bar{B}_4(R_{\text{Rb}}) = -Z_4 e^2 / 8R_{\text{Rb}}^5, \quad \bar{B}_6(R_{\text{Rb}}) = -Z_6 e^2 / 16R_{\text{Rb}}^7,$$

где $Z_k = Z(1 - \sigma_k) \langle r^k \rangle$, $\langle r^k \rangle$ — величины средних степеней радиуса $4f$ -электрона ПИ, Z — заряд иона рубидия, e — элементарный заряд, а σ_k — фактор экранирования или анти-экранирования КП поляризацией внешних ($5s^2$ и $5p^6$) заполненных оболочек ПИ. Величины $\bar{B}_4(R_0)$, t_4 и $\bar{B}_6(R_0)$, t_6 , характеризующие вклад в параметры КП сферы ионов фтора, можно было бы определить из параметров КП T_c иона Yb^{3+} в Rb_2NaYF_6 , и изоморфном ему кристалле Cs_2NaYF_6 , найденных в работах [27,37], если бы были известны равновесные расстояния $R_F = R$ лигандов F^- относительно ПИ Yb^{3+} .

Именно таким образом нами сделано при анализе структуры тригональных центров, образованных ионом Yb^{3+} , находящимся в центре ионов фтора, и дополнительным ионом F^- , компенсирующим избыток положительного заряда в кристаллах SrF_2 и BaF_2 [38]. Для примесных кристаллов фторовых эльпасолитов, к сожалению, такой информации пока нет, поэтому в определении параметров t_4 , $\bar{B}_4(R_0)$, t_6 и $\bar{B}_6(R_0)$ нами выбран несколько иной путь. Во-первых, в качестве расстояния R_0 приняли величину 0.2153 nm, равную сумме ионных радиусов ионов Yb^{3+} и F^- [18]. Во-вторых, допустили, что в T_c ионов Yb^{3+} в кристаллах Rb_2NaYF_6 и Cs_2NaYF_6 найденные из эксперимента параметры B_4^0 и B_6^0 [27,37] можно описать единым набором параметров t_k и $\bar{B}_k(R_0)$, которые определяются следующей системой четырех уравнений

$$\begin{aligned} B_4^0(Rb) &= \sum_i \bar{B}_4(R)K_4^0(\Theta_i, \Phi_i) + \sum_j \bar{B}_4(R_{Rb})K_4^0(\Theta_j, \Phi_j) \\ B_4^0(Cs) &= \sum_i \bar{B}_4(R)K_4^0(\Theta_i, \Phi_i) + \sum_j \bar{B}_4(R_{Cs})K_4^0(\Theta_j, \Phi_j) \\ B_6^0(Rb) &= \sum_i \bar{B}_6(R)K_6^0(\Theta_i, \Phi_i) + \sum_j \bar{B}_6(R_{Rb})K_6^0(\Theta_j, \Phi_j) \\ B_6^0(Cs) &= \sum_i \bar{B}_6(R)K_6^0(\Theta_i, \Phi_i) + \sum_j \bar{B}_6(R_{Cs})K_6^0(\Theta_j, \Phi_j). \end{aligned} \quad (6)$$

Ионы фтора 1, 2, 3, 4, 5 и 6, составляющие изображенный на рис. 1 октаэдр ближайшего окружения иона Yb^{3+} , в системе координат кубического центра занимают позиции с координатами: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R$, $\Theta_1 = 0$, $\Theta_2 = \Theta_3 = \Theta_4 = \Theta_5 = \pi/2$, $\Theta_6 = \pi$, $\Phi_2 = 0$, $\Phi_3 = \pi/2$, $\Phi_4 = \pi$, $\Phi_5 = 3\pi/2$. В кубе второй координационной сферы ионы Rb (либо Cs) Rb_1, Rb_2, Rb_3, Rb_4 в этой же системе координат занимают позиции с координатами: $R_{Rb1} = R_{Rb2} = R_{Rb3} = R_{Rb4} = R_{Rb}$, $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_3 = \Theta_4 = 54.74^\circ$ ($\sin \Theta_1 = \sqrt{\frac{2}{3}}$, $\cos \Theta_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}$), $\Phi_1 = 45^\circ$, $\Phi_2 = 135^\circ$, $\Phi_3 = 225^\circ$, $\Phi_4 = 315^\circ$, в то время как координаты второй четверки ионов Rb_5, Rb_6, Rb_7, Rb_8 таковы: $R_{Rb5} = R_{Rb6} = R_{Rb7} = R_{Rb8} = R_{Rb}$, $\Theta_5 = \Theta_6 = \Theta_7 = \Theta_8 = 125.26^\circ$ ($\sin \Theta_5 = \sqrt{\frac{2}{3}}$, $\cos \Theta_5 = -\sqrt{\frac{1}{3}}$), $\Phi_5 = 45^\circ$, $\Phi_6 = 135^\circ$, $\Phi_7 = 225^\circ$, $\Phi_8 = 315^\circ$. Вычисляя структурные факторы обеих координационных сфер, системе уравнений (6) можно придать вид

$$\begin{aligned} B_4^0(Rb) &= (7/2)\bar{B}_4(R_0/R)^{t_4} + 7Z_4e^2/18R_{Rb}^5 \\ B_4^0(Cs) &= (7/2)\bar{B}_4(R_0/R)^{t_4} + 7Z_4e^2/18R_{Cs}^5 \\ B_6^0(Rb) &= (3/4)\bar{B}_6(R_0/R)^{t_6} - Z_6e^2/9R_{Rb}^7 \\ B_6^0(Cs) &= (3/4)\bar{B}_6(R_0/R)^{t_6} - Z_6e^2/9R_{Cs}^7, \end{aligned} \quad (7)$$

где нами несколько упрощены обозначения, за счет использования $\bar{B}_k(R_0) = \bar{B}_k$. Для нахождения приемлемых величин параметров t_k и \bar{B}_k необходимо сделать

некоторые допущения относительно размеров октаэдров в обоих кристаллах. Ионы Yb^{3+} , внедренные в кристаллы основы, в позиции ионов Y^{3+} , по-видимому, будут находиться на таких расстояниях от ионов F^- , которые являются промежуточными между теми расстояниями, на которых они располагаются в кристаллах Rb_2NaYbF_6 и Cs_2NaYbF_6 , и расстояниями между ионами Y^{3+} и F^- в соответствующих основах Rb_2NaYF_6 и Cs_2NaYF_6 . Поэтому разумно предположить, что величина расстояния между ионом Yb^{3+} и ионом F^- в примесном кристалле не может быть меньше той, которая имеет место в кристалле Rb_2NaYbF_6 (0.2206 nm) [1], и больше, чем расстояние между ними в кристалле Cs_2NaYF_6 (0.2264 nm) [1]. Имея эти соображения в виду, мы решили систему (7) четырех несомкнутых уравнений для наименьшей из возможных ($R = 0.2206$ nm) величины размеров октаэдров. При варьировании искомого параметра также руководствовались тем, что приемлемыми значениями степеней t_4 и t_6 , характеризующих взаимодействие трехвалентного RE с лигандным ионом F^- , следует считать величины, изменяющиеся в интервалах примерно от 5 до 8 и от 8 до 15 соответственно [31–33]. Используя для $\langle r^k \rangle$ и σ_k значения $\langle r^4 \rangle = 1.448$ (arb.units), $\langle r^6 \rangle = 7.003$ (arb.units), $\sigma_4 = -0.725$, $\sigma_6 = -0.030$, вычисленные на релятивистских функциях иона Yb^{3+} в работе [39], и полагая $Z = 1$, $R_{Rb} = 0.3840$ nm, $R_{Cs} = 0.3921$ nm [1], в результате решения системы (7) для параметров MC нашли: $\bar{B}_4 = 101.81$ cm $^{-1}$, $t_4 = 5.57$, $\bar{B}_6 = -13.81$ cm $^{-1}$ и $t_6 = 13.03$. Далее, рассматривая эти величины в качестве исходных, решили систему уже только двух уравнений

$$\begin{aligned} B_4^0 &= (7/2)\bar{B}_4(R_0/R)^{t_4} + 7Z_4e^2/18R_{Rb}^5 \\ B_6^0 &= (3/4)\bar{B}_6(R_0/R)^{t_6} - Z_6e^2/9R_{Rb}^7 \end{aligned} \quad (8)$$

с тем, чтобы для кристалла $Cs_2NaYF_6 : Yb^{3+}$ найти такие параметры MC и такой размер R октаэдра $Yb^{3+}F_6^-$, с которыми экспериментальные значения параметров КП T_c описывались бы наилучшим образом. При этом еще потребовали, чтобы размер октаэдра был меньше, чем в кристалле Rb_2NaYF_6 , и больше, чем в кристалле Rb_2NaYbF_6 . Одним из наборов оказался такой: $\bar{B}_4 = 105.57$ cm $^{-1}$, $t_4 = 5.49$, $\bar{B}_6 = -13.49$ cm $^{-1}$, $t_6 = 13.10$. При этом, обнаружилось, что для того, чтобы теоретические параметры B_4^0 и B_6^0 , вычисленные с этими значениями, почти в точности совпадали с экспериментальными (табл. 1, строки T_c (теор.) и T_c (эксп.)) расстояние R от ПИ до иона фтора должно быть равным 0.22161 nm. Если иметь в виду, что это расстояние характеризует размер октаэдра YbF_6 T_c в кристалле $Rb_2NaYF_6 : Yb^{3+}$, то увидим, что наблюдавшиеся параметры КП T_c требуют, чтобы октаэдр YbF_6 в кристалле Rb_2NaYF_6 был немного растянут. Тем не менее размер октаэдра T_c все же остается меньше расстояния между ионами Y^{3+} и F^- в кристалле Rb_2NaYF_6 (0.22173 nm [1]).

Следует обратить внимание на то, что параметр \bar{B}_6 оказался отрицательным, хотя, как утверждается в

работе [33], все собственные параметры \bar{B}_k МС должны быть положительны. Однако трудно себе представить, как можно получить отрицательный параметр КП B_6^0 с положительным собственным параметром МС \bar{B}_6 , если считать, что КП обусловлено только ближайшими ионами фтора. Если же принять во внимание и вторую координационную сферу ионов рубидия, то можно будет получить отрицательный параметр КП B_6^0 и с положительным собственным параметром МС \bar{B}_6 , но для этого потребуется очень большое увеличение заряда Z иона Rb. Можно в связи с этим высказать предположение, что именно ионы Rb^+ создают такое перераспределение электронной плотности в окрестности ПИ, при котором электроны $4f$ -оболочки оказываются смещенными с направлений связей $Yb^{3+}-F^-$ к направлениям $Yb^{3+}-Rb^+$. Причем этот эффект растет с увеличением размеров и числа электронов ионов вторых соседей, так как параметр КП B_6^0 иона Yb^{3+} в кристалле Cs_2NaYF_6 тоже отрицательный, и еще больший по абсолютной величине [37]. Отрицательный собственный параметр МС \bar{B}_6 , по-видимому, эффективно учитывает это перераспределение плотности электронов, поскольку в структуре со вторыми соседями, представленными меньшими по размерам ионами K^+ , параметр B_6^0 оказывается положительным, что наблюдается, например, в перовскитах $KMgF_3$ и $KZnF_3$ [40]. Однако в перовските $CsCaF_3$ [41] он опять меняет знак.

3. Структура тетрагональных центров

При анализе структуры T_{tet} будем, естественно, предполагать, что при повороте октаэдра ион Yb^{3+} и четыре иона F_2^- , F_3^- , F_4^- и F_5^- остаются в одной плоскости, перпендикулярной оси центра, и их расстояния до примесного иона, в силу тетрагональной симметрии центра, остаются равными между собой. Конечно, в тетрагональной фазе кристалла повернувшийся октаэдр может быть растянут или сжат, поэтому будем полагать, что $R_2 = R_3 = R_4 = R_5$ и обозначим это расстояние через R_2 . Расстояние от ионов фтора F_1^- и F_6^- , расположенных на оси поворота, тоже останутся равными между собой $R_1 = R_6$, но при деформации октаэдра они изменятся до величины, которую далее будем обозначать через R'_1 . Угловые координаты $\Theta_1 = 0$, $\Theta_2 = \Theta_3 = \Theta_4 = \Theta_5 = \pi/2$, $\Theta_6 = \pi$ всех ионов не претерпевают изменений, а меняются лишь азимутальные углы. Для повернувшегося октаэдра они таковы: $\Phi_2 = \varphi$, $\Phi_3 = \pi/2 + \varphi$, $\Phi_4 = \pi + \varphi$, $\Phi_5 = 3\pi/2 + \varphi$, где φ — угол поворота октаэдра (см. рис. 2). Параметры КП B_4^0 и B_6^0 октаэдра тетрагональной фазы, таким образом, оказываются зависящими от угла поворота φ и определяются выражениями

$$\begin{aligned} B_4^0 &= (35/2)\bar{B}_4(R_2)(1 + 4\cos^4\varphi - 4\cos^2\varphi \\ &\quad + 4\sin^4\varphi - 4\sin^2\varphi) \\ B_6^0 &= -(63/4)\bar{B}_6(R_2)(1 + 4\cos^4\varphi - 4\cos^2\varphi \\ &\quad + 4\sin^4\varphi - 4\sin^2\varphi). \end{aligned} \quad (9)$$

Если, пользуясь малостью угла поворота, зависящие от него функции разложить в ряды в окрестности $\varphi = 0$, то с точностью до четвертых степеней по φ этим параметрам можно придать вид

$$B_4^0 = (35/2)\bar{B}_4(R_2)(1 - 8\varphi^2 + (32/3)\varphi^4)$$

$$B_6^0 = -(63/4)\bar{B}_6(R_2)(1 - 8\varphi^2 + (32/3)\varphi^4). \quad (10)$$

Теперь все параметры кристаллического поля T_{tet} будут описываться следующей системой уравнений:

$$B_4^0 = 2\bar{B}_4(R'_1) + \frac{3}{2}\bar{B}_4(R_2) + 7Z_4e^2/18R_{Rb}^5$$

$$B_4^0 = \frac{35}{2}\bar{B}_4(R_2)(1 - 8\varphi^2 + (32/3)\varphi^4) + 35Z_4e^2/18R_{Rb}^5$$

$$B_6^0 = 2\bar{B}_6(R'_1) - \frac{5}{4}\bar{B}_6(R_2) - Z_6e^2/9R_{Rb}^7$$

$$B_6^0 = -\frac{63}{4}\bar{B}_6(R_2)(1 - 8\varphi^2 + (32/3)\varphi^4) + 7Z_6e^2/3R_{Rb}^7$$

$$B_2^0 = 2\bar{B}_2(R'_1) + 2\bar{B}_2(R_2)$$

$$+ \sum_L \sum_j K_2^0(\Theta_j, \Phi_j)(-Z_2)_L e^2/2R_L^3. \quad (11)$$

Последнее слагаемое уравнения параметра 2-го порядка неявным образом также зависит от углов поворотов октаэдров YF_6 и NaF_6 , и эту зависимость можно получить, если выполнить суммирование по кристаллической решетке. Поскольку предполагается, что в процессе рассматриваемого ФП не происходит изменений позиций ионов Rb^+ , Na^+ , Y^{3+} , то в сумму будут вносить вклад только ионы F^- повернувшихся октаэдров. Эти ионы будут распределены по координационным сферам тетрагональной структуры, расстояния до которых описываются довольно громоздкими выражениями, зависящими от размера октаэдра R , постоянной решетки a и тригонометрических функций $\sin\varphi$ и $\cos\varphi$. Однако в силу малости угла поворота октаэдров, все слагаемые можно разложить в ряды, и тогда исходная сумма, с точностью до φ^2 , превратится в сумму вторых производных по углу. Образовавшийся ряд, несмотря на его знакопеременность, будет достаточно быстро сходиться, так как отдельные его слагаемые уже очень сильно (как $1/r^5$) будут зависеть от расстояния. Вследствие удаленности ионов фтора от ПИ, изменениями поперечных размеров октаэдров YF_6 , произошедшими в ходе ФП, по-видимому, можно будет пренебречь. Осуществив вышеописанное суммирование, для слагаемого $\sum_L \sum_j K_2^0(\Theta_j, \Phi_j)(-Z_2)_L e^2/2R_L^3$ из B_2^0 в (11) мы получили выражение $D\varphi^2$ с константой $D = -281.13 \text{ cm}^{-1}$ при учете всех ионов F^- , входящих в 342 повернувшихся октаэдра. При вычислении использовались $\langle r^2 \rangle = 0.710$ (arb.units.), $\sigma_2 = 0.571$ [39], постоянная решетки $a = 0.88693 \text{ nm}$, а расстояние R между ионами Y^{3+} и F^- в повернувшихся октаэдрах, принималось

равным расстоянию между ними в кубической фазе кристалла Rb_2NaYF_6 (0.22173 nm [1]).

Вычисленная сумма является электростатическим вкладом в параметр КП 2-го порядка. Величину же $\bar{B}_2(R_0) = \bar{B}_2$, характеризующую в МС вклад в параметр B_2^0 ионов фтора ближайшего окружения ПИ и представляющую из себя, так называемый, контактный вклад в собственный параметр модели, можно определить из выражения

$$\bar{B}_2 = 3.64\bar{B}_4 - 1.96\bar{B}_6,$$

полученного для f -электронов [33,42] с использованием соотношений между одноэлектронными орбитальными энергиями и собственными параметрами КП. Подставляя в него величины $\bar{B}_4 = 105.57 \text{ cm}^{-1}$ и $\bar{B}_6 = -13.49 \text{ cm}^{-1}$, находим: $\bar{B}_2 = 410.74 \text{ cm}^{-1}$. Теперь уравнение для параметра B_2^0 в системе (11) можно представить в виде

$$B_2^0 = 410.74((2.153/R_1')^{t_2} + (2.153/R_2')^{t_2})2 - 281.13\varphi^2,$$

где остается только одна неизвестная величина — показатель степени t_2 . Принимая его равным показателю степени модели точечных зарядов, $t_2 = 3$, и решая систему (11) с представленными в таблице величинами B_k^q (строка T_{tet} (эксп.)), находим расстояния R_1' , R_2' , характеризующие структуру октаэдра и угол его поворота φ : $R_1' = 0.22198 \text{ nm}$, $R_2' = 0.22073 \text{ nm}$, $\varphi = 2.5^\circ$. В этой структуре T_{tet} ионы F_1^- и F_6^- на 0.0004 nm отодвигаются от парамагнитного иона, а четыре планарных иона, наоборот, на 0.0009 nm приближаются к нему. Однако с полученными величинами R_1' , R_2' и φ параметры КП T_{tet} описываются недостаточно хорошо. Теоретическое значение параметра B_2^0 , например, отличается от экспериментальной величины почти на -2 cm^{-1} , хотя сам экспериментальный параметр не очень большой (-11.7 cm^{-1}). Наибольшее отклонение от экспериментального значения, равное 14 cm^{-1} , обнаруживается для параметра B_4^4 , правда сам экспериментальный параметр достаточно велик (1623 cm^{-1}). Хуже всего обстоит дело с параметром B_6^0 , который оказывается равным -6.1 cm^{-1} , в то время как его экспериментальное значение равно -7.3 cm^{-1} (см. таблицу). В связи с этим далее мы использовали полученные выше величины R_1' , R_2' и φ как исходные для того, чтобы посредством варьирования показателя степени t_2 найти такую структуру T_{tet} , с которой экспериментальные значения параметров КП T_{tet} описывались бы наилучшим образом. Этого удалось достичь с параметрами $R_1' = 0.22214 \text{ nm}$, $R_2' = 0.22120 \text{ nm}$, $t_2 = 3.86$ и углом φ равным 1.2° . О том, насколько хорошо теоретические значения параметров КП T_{tet} соответствуют экспериментальным, можно судить из сравнения строк T_{tet} (эксп.) и T_{tet} (теор.) таблицы. В новой структуре T_{tet} ионы F_1^- и F_6^- на 0.0005 nm отодвигаются от ПИ, а четыре планарных иона, наоборот, на 0.0004 nm приближаются к нему. Таким образом, при переходе к тетрагональной фазе кристалла повернувшийся октаэдр деформируется так,

что происходит его растяжение вдоль оси поворота примерно на 0.001 nm и сжатие в направлении, перпендикулярном оси, примерно на 0.0008 nm.

Следует отметить, что полученная картина поведения октаэдров несколько отличается от той, которая установлена в эксперименте по рентгеновскому рассеянию [17] при исследовании аналогичного ФП в изоморфном кристалле Rb_2NaHoF_6 . В этом кристалле октаэдра HoF_6 кубической фазы при температуре 17 К оказываются повернутыми на угол $\varphi = 5.2^\circ$.

4. Заключение

Полученные результаты показывают, что искаженную тетрагональную структуру исходной кубической фазы кристалла $Rb_2NaYbF_6 : Yb^{3+}$ невозможно описать только критическим параметром порядка (ПП). Полный конденсат ПП исследуемого ФП включает в себя не только критические повороты октаэдрических групп, но и некретические смещения ионов фтора в повернувшихся октаэдрах. Проведенное исследование лишней раз демонстрирует, что информацию об изменениях структуры при ФП в кристаллах эльпасолитов, содержащих в своем составе ионы RE, можно получать не только из рентгеноструктурных данных, но также и из изучения таких кристаллов более чувствительными резонансными методами, такими как ЭПР и оптическая спектроскопия.

Список литературы

- [1] S. Aleonard, C. Pouzet. *J. Appl. Cryst.* **1**, 113 (1968).
- [2] G. Meyer. *Progr. Solid State Chem.* **14**, 141 (1982).
- [3] D. Babel, A. Tressaud. In: *Inorganic Solid Fluorides. Chemistry and Physics* / Ed. P. Hagenmuller. Academic Press, New York (1985) p. 77.
- [4] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскитоподобные кристаллы. Изд-во СО РАН, Новосибирск (1999) 216 с.
- [5] E.J. Veendaal, H.B. Brom, J. Ihringer. *Physica B* **114**, 31 (1982).
- [6] P. Selgert, C. Lingner, B. Luthi. *Z. Phys. B — Cond. Matter* **55**, 219 (1984).
- [7] К.С. Александров, С.В. Мисюль, М.С. Молокеев, В.Н. Воронов. *ФТТ* **51**, 2359 (2009).
- [8] J. Ihringer. *Solid State Commun.* **41**, 525 (1982).
- [9] А.В. Егоров, Л.Д. Ливанова, М.С. Тагиров, М.А. Теплов. *ФТТ* **22**, 2836 (1980).
- [10] E.J. Veendaal, H.B. Brom. *Physica B* **113**, 118 (1982).
- [11] J.M. Dance, J. Grannec, A. Tressaud, M. Moreno. *Phys. Status Solidi B* **173**, 579 (1992).
- [12] S. Khairoun, A. Tressaud, J. Grannec, J.M. Dance, A. Yacoubi. *Phase Transitions* **13**, 157 (1988).
- [13] И.Н. Флеров, М.В. Горев, В.Н. Воронов. *ФТТ* **38**, 717 (1996).
- [14] M. Couzi, S. Khairoun, A. Tressaud. *Phys. Status Solidi A* **98**, 423 (1986).
- [15] М.В. Горев, И.Н. Флеров, В.Н. Воронов, С.В. Мисюль. *ФТТ* **35**, 1022 (1993).
- [16] I.N. Flerov, M.V. Gorev, A. Tressaud, J. Grannec. *Ferroelectrics* **217**, 21 (1998).

- [17] Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. УФН **174**, 1145 (2004).
- [18] R.D. Shannon. Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
- [19] Tressaud, S. Khairoud, J.P. Chaminade, M. Couzi. Phys. Status Solidi A **98**, 417 (1986).
- [20] H. Guengard, J. Grannec, A. Tressaud. C.R. Acad. Sci. Ser. 2 **317**, 37 (1993).
- [21] B.D. Dunlap, G.R. Davidson, M. Eibschutz, H.J. Guggenheim, R.C. Sherwood. J. de Phys. C6 **35**, 429 (1974).
- [22] E. Bucher, H.J. Guggenheim, K. Andres, G.W. Hull, Jr. A.S. Cooper. Phys. Rev. B **10**, 2945 (1974).
- [23] P.A. Tanner, L. Nign, V.N. Makhov, N.M. Khaidukov, M. Kirm. J. Phys. Chem. B **110**, 12113 (2006).
- [24] C.K. Duan, P.A. Tanner, V. Babin, A. Meijerink. J. Chem. Phys. C **113**, 12 580 (2009).
- [25] B.F. Aull, H.P. Jenssen. Phys. Rev. B **34**, 6647 (1986).
- [26] A.S. Krylov, A.N. Vtyurin, A.S. Oreshonkov, V.N. Voronov, S.N. Krylova. J. Raman Spectr. (2013); DOI 10.1002/jrs.4263.
- [27] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, V.A. Latypov, A.M. Leushin, N.M. Khaidukov. Phys. Rev. B **87**, 115 145 (2013).
- [28] Y.Y. Yeung, C. Rudowicz. Comp. Chem. **16**, 207 (1992).
- [29] К.С. Александров, С.В. Мисюль. Кристаллография **26**, 612 (1981).
- [30] А.М. Леушин. Таблицы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям кристаллографических точечных групп. Наука, М. (1968). 143 с.
- [31] D.J. Newman. Adv. Phys. **20**, 197 (1971).
- [32] D.J. Newman. Aust. J. Phys. **31**, 79 (1978).
- [33] D.J. Newman, Betty Ng. Rep. Progr. Phys. **52**, 699 (1989).
- [34] D.J. Newman, B. Ng. Superposition model. In: Crystal Field Handbook. / Eds D.J. Newman, B. Ng. Cambridge University Press. (2000). P. 83.
- [35] M. Andrut, M. Wildner, C. Rudowicz. EMU Notes Mineralogy **6**, 145 (2004).
- [36] M. Karbowiak, C. Rudowicz, P. Gnutek. Opt. Mater. **33**, 1147 (2011).
- [37] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, A.M. Leushin, N.M. Khaidukov. J. Lumin. **128**, 1103 (2008).
- [38] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, V.A. Latypov, A.M. Leushin. J. Phys.: Cond. Matter **15**, 2833 (2003).
- [39] S. Edvardsson, M. Klintonberg. J. Alloys Comp. **275–277**, 230 (1998).
- [40] Б.Н. Казаков, А.М. Леушин, Г.М. Сафиуллин, В.Ф. Беспалов. ФТГ **40**, 2029 (1998).
- [41] А.М. Леушин, Б.Н. Казаков, Г.М. Сафиуллин. Опт. и спектр. **86** 443 (1999).
- [42] D.J. Newman, D.C. Price. J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, 2985 (1975).