

# Сверхтонкое и квадрупольное взаимодействия тригональных центров $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в $\text{SrF}_2$ и $\text{BaF}_2$ .

## Анализ искажений ближайшего окружения

© А.Д. Горлов, А.П. Потапов

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики при Уральском государственном университете, 620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: Anatoliy.Gorlov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 7 мая 1999 г.)

Описаны результаты экспериментальных ЭПР и ДЭЯР исследований тригональных примесных центров (ПЦ)  $^{157}\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ . Определены параметры сверхтонкого и квадрупольного взаимодействий. Проведена оценка возможных искажений ближайшего окружения ПЦ в суперпозиционной модели, базирующаяся на результатах исследований ЭПР и ДЭЯР кубических и тригональных ПЦ в указанных кристаллах.

Тригональные центры  $\text{Gd}^{3+}$  со фторовой компенсацией возникают в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  в процессе роста кристаллов во фторовой атмосфере. При этом избыточный положительный заряд ПЦ компенсируется ионом  $\text{F}^-$ , локализованным в ближайшем к  $\text{Gd}^{3+}$  междоузлии по оси  $C_3$  кристалла [1]. Этот дополнительный анион может привести к смещениям ближайших к ПЦ восьми  $\text{F}^-$ , находившихся ранее в вершинах куба. Данных ЭПР для определения таких смещений недостаточно. Из лигандного ДЭЯР обычно тоже затруднительно определить координаты этих фторов, поскольку лигандное сверхтонкое взаимодействие (ЛСТВ) именно для ближайших к ПЦ лигандов оказывается не чисто диполь-дипольным. В данной работе показано, что совместное использование данных ЭПР, лигандного ДЭЯР и ДЭЯР  $^{157}\text{Gd}^{3+}$  позволяет понять характер искажений кристаллической решетки вблизи ПЦ и иона компенсатора ( $F_k$ ). Анализ таких искажений является целью работы, он основан на модели суперпозиции для параметров спинового гамильтониана (СГ) [2,3], сравнении констант СГ для кубических и тригональных центров  $^{157}\text{Gd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ .

## 1. Результаты ЭПР и ДЭЯР исследований

Исследуемые монокристаллы выращены методом Чохральского с примесью  $^{157}\text{Gd}_2\text{O}_3$  (0.01% по весу в шихте) в атмосфере с избытком фтора. Все экспериментальные исследования проводились на супергетеродинах спектрометрах 3 см диапазона при температуре  $T = 1.8\text{ K}$ . Как в  $\text{SrF}_2$ , так и  $\text{BaF}_2$  наблюдались все известные спектры ЭПР с локальной фторовой и нелокальной компенсацией избыточного положительного заряда примеси. При направлениях внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  вдоль главных осей симметрии центров сигналы ЭПР имели сложную структуру, которая определяется совместным действием как собственного сверхтонкого взаимодействия (СТВ), так и ЛСТВ. В других (промежуточных) ориентациях  $\mathbf{H}$  структура сигналов поглощения для всех некубических центров существенно зависела еще и от квадрупольного взаимодействия (КВ).

Спектры ЭПР тригональных центров были описаны стандартным спиновым гамильтонианом [4] в системе координат  $XYZ$ , оси которой параллельны соответственно кристаллографическим направлениям  $[\bar{1}\bar{1}2]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[111]$ . Полученные параметры СГ приведены в табл. 1. Для  $\text{BaF}_2:\text{Gd}^{3+}$  наши результаты совпадают в пределах ошибок измерений с результатами работы [5].

Экспериментальные исследования СТВ и КВ проводились методами стационарного и нутационного ДЭЯР [6]. Анализ спектров ДЭЯР проводился на основе гамильтониана, включающего часть, описывающую ЭПР спектр, и добавочного члена  $H'$ , ответственного за СТВ и КВ  $^{157}\text{Gd}^{3+}$  ( $S = 7/2$ ,  $I = 3/2$ ) для симметрии  $C_{3v}$  (все обозначения общепринятые [4])

$$\begin{aligned}
 H' = & A_z S_z I_z + A_{xy}(S_x I_x + S_y I_y) - g_n \beta_n (\mathbf{H}\mathbf{I}) + 1/3 P_2^0 O_2^0(I) \\
 & + 1/252 [(B_1 + B_2 + B_4) O_2^0(S) O_2^0(I) \\
 & + (3B_1 - 3B_2 + 0.5B_4) (O_2^2(S) O_2^2(I) \\
 & + \Omega_2^2(S) \Omega_2^2(I)) + (12B_1 + 6B_2 - 8B_4) \\
 & \times (O_2^1(S) O_2^1(I) + \Omega_2^1(S) \Omega_2^1(I))] + A_1 O_3^0(S) O_1^0(I). \quad (1)
 \end{aligned}$$

В (1) оставлены лишь те члены из симметрично возможных, которые реально определяются из экспериментальных данных. В табл. 2 представлены соответствующие параметры СГ.

Для расчета параметров, приведенных в табл. 1 и 2, использовалась численная минимизация по набору резонансных полей ЭПР переходов или частот ДЭЯР одновременно для всех экспериментальных ориентаций магнитного поля на основе полной энергетической матрицы.

## 2. Суперпозиционный анализ параметров спинового гамильтониана и оценка локальных искажений

Если обратиться к табл. 2, то можно заметить, что константы СТВ для тригональных центров в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  практически изотропны, причем их величины в пределах

**Таблица 1.** Параметры спинового гамильтониана (в МГц), описывающего спектры ЭПР  $Gd^{3+}$  в  $SrF_2$  и  $BaF_2$  при  $T = 1.8$  К

Кристалл	$g_{xy}$	$g_z$	$b_2^0$	$b_4^0$	$b_4^3$	$b_6^0$	$b_6^3$	$b_6^6$
$SrF_2$ ( <i>tr</i> )	1.9902 (16)	1.9924 (15)	-461.1 (2.5)	86.5 (1.0)	-2448 (16)	-0.8 (1.0)	-0.7 (1.8)	-25.2 (25.0)
$SrF_2$ ( <i>cub</i> )	1.9916 (7)	1.9916 (7)	0	84.3 (4)	-2384.4 (4)	-0.5 (5)	-6.6 (6.6)	-5 (5)
$BaF_2$ ( <i>tr</i> )	1.9921 (15)	1.9921 (15)	-460.8 (2.6)	77.6 (1.0)	-2188 (17)	-0.8 (1.0)	-3.6 (4.0)	-6.0 (5.9)
$BaF_2$ [6] ( <i>cub</i> )	1.9916 (5)	1.9916 (5)	0	75.5 (1.5)	-2134.5 (5.0)	-0.8 (2)	-9.3 (1.5)	-7.2 (1.3)

**Таблица 2.** Параметры СТВ и КВ  $^{157}Gd^{3+}$  в  $SrF_2$  и  $BaF_2$  (в МГц)

Кристалл	$A_{xy}$	$A_z$	$A_1, 10^4$	$P_2^0$	$B_1, 10^{-2}$	$B_2, 10^{-2}$	$B_4, 10^{-2}$
$SrF_2$ ( <i>tr</i> )	16.767 (3)	16.759 (2)	4 (2)	-33.434 (5)	-70 (5)	6 (6)	-15 (5)
$SrF_2$ ( <i>cub</i> ) [8]	16.7534 (10)	16.7534 (10)	-3.4 (9)	0	-76 (8)	0	0
$BaF_2$ ( <i>tr</i> )	16.640 (7)	16.646 (3)	4 (2)	-29.932 (10)	-85 (5)	-4 (5)	0
$BaF_2$ ( <i>cub</i> ) [8]	16.6398 (15)	16.6398 (15)	-3 (1)	0	-75 (10)	0	0

ошибок измерений равны значениям для кубических центров [7]. Кроме того, близки значения  $b_4^0$ ,  $b_4^3$  и  $b_6^0$  для двух типов ПЦ как в  $SrF_2$ , так и в  $BaF_2$ , чтобы было отмечено ранее в [5,8] (см. табл. 1, где эти параметры приведены в тригональной системе координат). Общеизвестно, что параметры СГ существенно зависят от координат ближайших лигандов, а их величины определяются как электростатическим взаимодействием, так и перекрыванием, и ковалентностью в комплексе  $Gd^{3+}F_8^-$  [2–4,8]. В свою очередь, СТВ тоже зависит от расстояний  $R_i$  между ПЦ и ближайшими лигандами, а также степени ионности в таком комплексе [4] (см. табл. 3 в [7]). Отсюда можно сделать вывод, что при переходе от кубических к тригональным центрам  $Gd^{3+}$  со фторовой компенсацией в указанных кристаллах не происходит значительных изменений координат ближайших к ПЦ восьми ионов  $F^-$ .

Действительно, лигандный ДЭЯР тригонального центра  $BaF_2:Gd^{3+}$  (полные результаты будут изложены в отдельной работе) показал, что заметные смещения  $F^{19}$  происходят лишь вблизи  $F_k$ , причем окружение ПЦ можно разделить на две области плоскостью, содержащей ПЦ и перпендикулярной оси симметрии центра. В первой области (не содержащей  $F_k$ ) положение анионов то же, что и в кубическом ПЦ для ядер  $F^{19}$  во второй и более далеких сферах окружения. Для таких сфер ЛСТВ чисто магнитодипольное, как и для  $F_k$ , поэтому координаты соответствующих ядер легко определяются. Для ближайших к  $Gd^{3+}$  ионов фтора, где вклад в ЛСТВ

существенно зависит как от  $R_i$ , так и от химических связей, напрямую определяются лишь угловые координаты. Для ионов фтора, составляющих треугольник, они практически совпадают с кубическими (в кубе  $\theta = 109.47^\circ$ ,  $\varphi = 0 \pm 120^\circ$ ), а из экспериментальных данных для тригонального центра получается  $\theta_1 = 109.59^\circ$  (11),  $\varphi_1 = \varphi$ . На наш взгляд  $R_1$  в треугольнике также близки к кубическим (в кубе  $R = 2.431 \text{ \AA}$  [7]), поскольку заметные смещения ближайших к ПЦ лигандов обычно сопровождаются заметными сдвигами ядер во второй сфере [7]. Аналогична ситуация и для иона фтора, находящегося на оси  $C_3$ .

Во вторую область (содержащую  $F_k$ ) кроме  $F^{19}$  второй и более далеких сфер попадают 4 оставшихся из ближайших к ПЦ  $F^-$ , три из которых также составляют правильный треугольник с угловыми координатами  $\theta_2 = 71.02^\circ$  (8),  $\varphi_2 = \varphi$  (в кубе  $\theta = 70.53^\circ$ ,  $\varphi = 60^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $300^\circ$ ), а один расположен на оси  $C_3$ . Здесь расстояния, конечно, отличаются от кубических, поскольку компенсатор расталкивает одноименные заряды. Расстояние от ПЦ до компенсатора, определенное из данных лигандного ДЭЯР,  $R_k = 5.178$  (9)  $\text{\AA}$ .

Для оценки смещений ближайших к ПЦ лигандов во второй области воспользуемся суперпозиционной моделью [2,3], которая позволяет представить параметры СГ в виде  $b_n^m = \sum b_n(R_i) \cdot k_n^m(\theta_i, \varphi_i)$ . Здесь  $b_n(R_i)$  — "intrinsic" параметр, соответствующий  $i$ -му ближайшему лиганду со сферическими координатами  $R_i, \theta_i, \varphi_i$ , а  $k_n^m(\theta_i, \varphi_i)$  — его угловой структурный фактор [2].

Проанализируем эти факторы в системе координат тригонального ПЦ. Оказывается, что основные вклады в  $b_4^0$  дают фторы, расположенные на оси  $C_3$  ( $\theta = 0^\circ, 180^\circ$ ), а в  $b_4^3$  — только фторы с  $\theta \neq 0^\circ, 180^\circ$ . Таким образом, можно рассортировать 8 ближайших к ПЦ ионов  $\text{F}^-$  в соответствии с их вкладами в параметры СГ. Поскольку для тригональных центров координаты ближайшей четверки лигандов в первой области те же, что и в кубических ПЦ, можно определить вклады, приходящиеся на один из ближайших  $\text{F}^-$  из второй области, затем сравнить их с аналогичными значениями для кубических. Для фторов, составляющих треугольник, эти величины определяются как [2]

$$b_4(tr) = [b_4^3(tr) - b_4(cub)K_4^3(\theta_1, \varphi_1)]/K_4^3(\theta_2, \varphi_2), \quad (2)$$

где  $b_4(cub) = b_4^0(cub)/K_4^0(\theta, \varphi) = b_4^3(cub)/K_4^3(\theta, \varphi)$ , а из-за эквивалентности фторов в треугольниках  $K_4^3(\theta_i, \varphi_i) = \sum_1^3 k_4^3(\theta_i, \varphi_i)$ .

Для кубических ПЦ в  $\text{BaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  получается  $b_4(cub) = 36.4(2)$  и  $40.6(1)$  МГц, а для тригональных соответственно —  $b_4(tr) = 38.4(8)$  и  $\geq 41.7(1.2)$  МГц. При расчете  $b_4(tr)$  для  $\text{SrF}_2$  использованы  $k_4^3(cub)$ , так как нет результатов по лигандному ДЭЯР для этого кристалла. Однако из-за увеличения  $\theta_2$  по сравнению с соответствующим углом для кубического ПЦ  $K_4^3(cub) \geq K_4^3(tr)$ , поэтому приведенное  $b_4(tr)$  для  $\text{SrF}_2$  является нижней границей.

Условие  $b_4(tr) > b_4(cub)$  указывает на смещение лигандов, близких к компенсатору и ПЦ. Направление и оценку этих сдвигов можно получить из зависимости  $b_4(R)$  для кубических центров  $\text{Cd}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ . Взяв  $R_i$  и функциональную зависимость из [7], получаем

$$b_4(R) = b_4(R_0)(R_0/R)^n, \quad (3)$$

где  $R_0 = 2.37 \text{ \AA}$  [3],  $b_4(R_0) = 40.9(3)$  МГц,  $n = 4.72(6)$ ,

Параметр  $b_4$  не зависит от локальной симметрии ПЦ [2], поэтому, определяя из экспериментальных данных значение  $b_4(R)$ , соответствующее  $i$  лиганду, можно из (3) оценить величину  $R_i$ . Для тригонального ПЦ в  $\text{BaF}_2$ , где известны все  $k_n^m(\theta, \varphi)$  лигандов, получаем  $R_2 = 2.401(12) \text{ \AA}$  для  $\text{F}^-$ , находящегося в близком к  $F_k$  треугольнике, при условии, что  $R_i$  ядер, далеких от  $F_k$ , такие же, как в кубическом ПЦ.

Для оценки расстояния до  $\text{F}^-$ , находящегося на оси  $C_3$ , используем экспериментальное значение  $b_4^0$ , которое зависит как от  $R_k$ , так и всех  $R_i$ . Взяв из [3] "intrinsic" параметры и выражение для  $b_4^0$ , получаем  $R_3 = 2.385(14) \text{ \AA}$ . В определении  $R_3$  нельзя было использовать величину  $b_4^0(tr)$ , поскольку неизвестен вклад в нее от компенсатора. Отметим, что приведенные ошибки в значениях  $R_2$  и  $R_3$  рассчитывались из ошибок экспериментально определенных параметров СГ и угловых координат лигандов.

Проделать аналогичные расчеты для тригонального ПЦ в  $\text{SrF}_2$  затруднительно, поскольку нет экспериментальных данных о структурных угловых факторах

ближайших к ПЦ лигандов. Однако более "жесткая" решетка  $\text{SrF}_2$  предполагает меньшие угловые и радиальные искажения, чем в  $\text{BaF}_2$ . Считая, что характер искажений одинаков в обоих кристаллах, принимаем, что  $R_1, \theta_1, \varphi_1$  такие же, как и в кубическом ПЦ в  $\text{SrF}_2$  ( $R_1 = 2.372 \text{ \AA}$  [7]). Для оценки  $R_2$  используем тот факт, что для ионов  $\text{F}^-$ , образующих треугольник во второй области,  $70.53^\circ < \theta_2 < 71.02^\circ$ , т.е. угловые координаты промежуточны между кубическими и теми, что определены для тригонального ПЦ в  $\text{BaF}_2$ . В этих пределах оказывается  $2.340 < R_2 < 2.346 \text{ \AA}$ . Все дальнейшие оценки расстояний в  $\text{SrF}_2$  будут использовать среднее значение  $R_2 = 2.343 \text{ \AA}$ .

Величину  $R_3$  можно оценить следующим образом. По аналогии с тригональным ПЦ в  $\text{BaF}_2$ , где компенсатор сдвинут к  $\text{Gd}^{3+}$  на  $0.03 \text{ \AA}$  относительно точки, находящейся посередине между двумя  $\text{F}^-$  первой и четвертой сфер, расположенными на оси  $C_3$  в кубическом ПЦ, считаем что  $R_k < R = 4.935 \text{ \AA}$  (расстояние до такой же точки в  $\text{SrF}_2$ ). При  $R_k = R$  из экспериментального  $b_4^0$  получаем  $R_3 = 2.326 \text{ \AA}$ . Уменьшение  $R_k$  на  $0.03 \text{ \AA}$ , что соответствует сдвигу  $F_k$  в  $\text{BaF}_2$ , приводит к  $R_3 = 2.325 \text{ \AA}$ , т.е. практически не изменяет эту величину. Ошибки в рассчитанных значениях  $R_2$  и  $R_3$  в рамках описанной выше модели для  $\text{SrF}_2$  не менее 5% из-за неточности в "intrinsic" параметрах [3], неопределенности в  $\theta, R_k$  и экспериментальных ошибок в  $b_n^m$ .

Чтобы удостовериться в правильности оценок искажений окружения ПЦ, рассчитаем средние вклады в  $b_4^0$ , связанные с ближайшими лигандами. Взяв выражение (3), соответствующие  $k_n^m$  и  $R_i$ , получим  $b_4^0(tr) = 80.2$  и  $89.5$  МГц для  $\text{BaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ . Эти величины больше экспериментальных значений, что и следует ожидать, поскольку вклад  $F_k$ , который является, согласно данным по ЛСТВ, точечным зарядом для ПЦ, здесь должен быть отрицательным [4].

Дополнительным подтверждением достоверности полученных оценок  $R_i$  может служить расчет в той же модели суперпозиции величин  $P_2^0$  для рассматриваемых центров [3]. Если взять "intrinsic" параметры  $P_{2p} = -120 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  и  $P_{2s} = 60 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , получаются значения  $P_2^0 = -29$  и  $-31$  МГц для  $\text{BaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  (при  $R_k = 4.915 \text{ \AA}$ ), близкие к экспериментальным. Заметим, что  $P_{2p}$  и  $P_{2s}$  отличаются от приведенных в [3], где эти величины определялись из системы уравнений, содержащих феноменологические  $K_n^m$ , причем при оценке  $K_n^m$  использовались параметры кристаллического поля  $A_2^0$  не для  $\text{Gd}^{3+}$ , а для других редкоземельных ионов, что может быть причиной таких различий. Более точно оценивать  $R_k$  и  $P_2^0$  не имеет смысла из-за ошибок в  $R_i$  и "intrinsic" параметрах.

Подводя итог всему вышеизложенному, можно утверждать, что использование совокупности данных ЭПР и ДЭЯР позволяет на основе суперпозиционной модели получить картину локальных искажений ближайшего окружения ПЦ в тригональных фторовых центрах  $\text{Gd}^{3+}$  в кристаллах со структурой флюорита. Получено: ион

$Gd^{3+}$  локализован в том же месте, что и кубических ПЦ; четверка ближайших  $F^-$  со стороны иона компенсатора отталкивается от компенсатора, причем расстояние между ними и ПЦ уменьшается; оставшаяся четверка  $F^-$  занимает те же положения, что и в кубическом центре. Заметим, что такая модель искажений отличается от результатов Ньюмена [8], но близка к данным работы [9], где описан лигандный ДЭЯР тригональных ПЦ  $Yb^{3+}$  в тех же кристаллах.

## Список литературы

- [1] U. Ranon, A. Yoniv. Phys. Lett. **9**, 1, 17 (1964); J. Sierro. Phys. Lett. **4**, 2, 178 (1963).
- [2] D.J. Newman, W. Urban. Adv. Phys. **24**, 2, 793 (1973).
- [3] L.I. Levin, A.D. Gorlov. J. Phys.: Condens. Matter. **4**, 2, 1981 (1992).
- [4] С.А. Альтшуллер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. М., Наука (1972). 672 с.
- [5] L.A. Boatner, R.W. Reynolds, M.M. Abraham. J. Chem. Phys. **57**, 5, 1248 (1970).
- [6] А.Д. Горлов, А.П. Потапов, Ю.А. Шерстков. ФТТ **27**, 9, 2861 (1985).
- [7] 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). А.Д. Горлов, В.Б. Гусев, А.Ю. Захаров, А.Е. Никифоров, А.И. Рокеах, В.А. Чернышев, С.Ю. Шашкин. ФТТ **40**, 12, 2172 (1998).
- [8] A. Edgar, D.J. Newman. J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, 23, 4023 (1975).
- [9] О.В. Назарова, Т.И. Санадзе. Сообщения АН СССР **87**, 2, 329 (1977).