

# Лигандный ДЭЯР в тригональном $T_1$ -центре $Gd^{3+}$ в $CaF_2$ со смешанным кислородно-фторовым окружением

© А.Д. Горлов

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики  
Уральского государственного университета,  
620083 Екатеринбург, Россия  
E-mail: Anatoliy.Gorlov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2004 г.)

Описываются результаты исследований лигандного ДЭЯР в тригональном  $T_1$ -центре  $^{157}Gd^{3+}$  в  $CaF_2$ . Из экспериментов установлено, что в ближайшем окружении примесного центра (ПЦ) находится лишь один ион  $F^{19}$ . Анионы других сфер окружения те же, что и в чистом кристалле  $CaF_2$ , однако  $F^{19}$  этих сфер смещены относительно идеальных положений в решетке. Определены параметры лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ) для ядер фтора  $F^{19}$ , их координаты и смещения относительно положений в чистой решетке  $CaF_2$ . Показано, что нетипичное для иона  $Gd^{3+}$  значение изотропной константы ЛСТВ  $A_s > 0$  в решетке со смешанным ближайшим кислородно-фторовым окружением можно объяснить сильной поляризацией ПЦ, как это следует из эмпирической модели работы [1], если верна предложенная в [2] модель структуры ближайшего окружения примеси в  $T_1$ -центре. Эта модель структуры в свою очередь подтверждается анализом величины изотропной константы  $A(s)$  собственного сверхтонкого взаимодействия  $^{157}Gd^{3+}$ .

## 1. Введение

Многообразие примесного центра (ПЦ) с тригональной локальной симметрией в  $MeF_2$  было обнаружено в ранних исследованиях оптических и ЭПР спектров [2–8], причем отмечалось, что образование разных по локальной симметрии ПЦ связано с технологией роста кристаллов. Спектры этих центров характеризуются отличающимися по величине и знаку параметрами кристаллического поля и начального расщепления, что указывает на существенные изменения ближайшего окружения примеси. Из предложенных моделей структур таких центров лишь те из них, которые имеют в качестве компенсатора ион с ядерным спином, могли найти прямое подтверждение в экспериментах, где изучается лигандный ДЭЯР [1,2,7].

Наиболее полные и последовательные ЭПР исследования  $T_1$ -центров  $Gd^{3+}$  в  $MeF_2$  ( $Me=Ca, Sr, Ba$ ) описаны в работе [6], где вид лигандной структуры линий ЭПР соответствовал предложенной в [2] модели структуры ближайшего окружения ПЦ. Эта модель опиралась на единственную до сих пор работу по ДЭЯР исследованиям  $T_1$ -центра  $Yb^{3+}$  в  $CaF_2$ , где примесь вводилась в виде  $Yb_2^{17}O_3$  и изучалась природа компенсатора. Было установлено, что в ближайшем окружении ПЦ, возможно, находится один  $F^{19}$  и  $4O^{17}$ , причем три из них составляют треугольник с плоскостью, перпендикулярной тригональной оси  $C_3$  кристалла, а один находится на оси  $C_3$ . Данных о более далеких лигандах не приводилось.

Основная цель настоящей работы — подробное исследование лигандного ДЭЯР  $T_1$ -центра  $Gd^{3+}$  в  $CaF_2$  для определения природы анионов во второй и более далеких сферах окружения и оценки их смещений, установлении причин, приводящих к положительному

знаку изотропной константы лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ) для ближайшего  $F^{19}$ , что является нетипичным результатом для редкоземельных ионов в основном  $S$ -состоянии во флюоритах [1,9].

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Нами было исследовано ЛСТВ  $F^{19}$  (ядерный спин  $I = 1/2$ ) в  $T_1$  центре  $Gd^{3+}$  (электронный спин  $S = 7/2$ ) в  $CaF_2$  с использованием метода нутационного ДЭЯР [8]. В кристаллах  $CaF_2$  с примесью  $^{157}Gd_2O_3$  (0.01% по весу в шихте), выращенных методом Чохральского, наблюдались два тригональных спектра ЭПР  $Gd^{3+}$  с соотношением интенсивностей 1 : 1, соответствующих  $T_1$ - и  $T_2$ -центру [8]. ЭПР этих центров при температуре  $T = 1.8$  К хорошо описывался стандартным СГ с параметрами, приведенными в работе [8], в системе координат, где главная ось симметрии центра  $Z \parallel C_3 \parallel [111]$ , а оси  $X \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$ ,  $Y \parallel [\bar{1}10]$ .

ДЭЯР измерения проводились в основном в ориентациях внешнего магнитного поля  $H$  вдоль осей симметрии кристалла ( $C_3, C_2, C_4$ ), а также при необходимости исследовались фрагменты угловых зависимостей вблизи этих осей. На эксперименте спектры нутационного ДЭЯР, связанные с лигандами, для каждого ЭПР перехода представляли собой наборы резонансных сигналов в виде затухающих со временем периодических искажений сигнала положения (периодические нутации (ПН)) и аперриодических искажений уровня поглощаемой СВЧ мощности. При малой и постоянной амплитуде радиочастотного поля, наложенного на образец, сигналы в виде ПН будут наблюдаться в первую очередь от ядерных спинов с большими параметрами ЛСТВ, что связано с

Константы ЛСТВ (в kHz), сферические координаты ядер фтора 2–4 координационных сфер в  $T_1$ -центре  $Gd^{3+}$  в  $CaF_2$  и отклонения (в Å)  $\Delta R = R - R_0$ ,  $\Delta = z - z_0$  ( $z = R \cos \theta + \delta$ , где  $\delta$  — смещение ПЦ),  $\Delta\theta = \theta - \theta_0$

Сфера	Тип ядер (их количество)	$A_s$	$A_p$	$R$	$\theta^\circ$	$\Delta R \cdot 10^2$	$\Delta\theta^\circ$	$\Delta \cdot 10^2$
2	311(3)	0(3)	857.1(36)	4.42(1)	29.9(3)	-10(1)	0.4(3)	8(2)
	1 $\bar{1}$ 3(3), 31 $\bar{1}$ (3)	0(3)	849.3(39)	4.43(1)	59.4(3)	-9(1)	0.9(4)	7(2)
	$\bar{1}\bar{1}$ 3(3)	-4(4)	810.4(26)	4.59(2)	78.5(2)	7(2)	-1.5(3)	31(3)
	1 $\bar{3}$ 1(3)	0(5)	767.5(36)	4.59(2)	98.3(4)	7(2)	-1.7(4)	30(3)
	1 $\bar{3}$ 1(3), 1 $\bar{1}$ 3(3)	7(6)	795.9(85)	4.53(3)	122.3(4)	1(3)	0.6(5)	13(4)
	1 $\bar{3}$ 1(3)	14(4)	740.3(50)	4.64(3)	148.6(4)	12(3)	-1.9(5)	15(4)
3	313(3)	0	380.1(22)	5.80(2)	22.9(3)	-13(3)	0.9(3)	2(3)
	3 $\bar{1}$ 3(3)	0	372.3(36)	5.84(2)	48.2(4)	-9(3)	0.0(4)	14(4)
	1 $\bar{3}$ 3(3), 3 $\bar{3}$ 1(3)	0	348.5(32)	5.97(3)	84.3(12)	4(5)	1.8(15)	-1(2)
	1 $\bar{3}$ 3(3), 3 $\bar{3}$ 1(3)	0	349.3(40)	5.98(3)	97.5(14)	5(5)	0.1(16)	19(3)
	3 $\bar{3}$ 1(3)	0	358(4)	5.91(3)	131.9(3)	-2(4)	0.4(3)	16(4)
	3 $\bar{3}$ 1(3)	0	332(4)	6.07(3)	158.9(4)	13(4)	0.9(4)	2(4)
4	333(1)	0	218.9(19)	6.97(3)	0	-8(4)	0	8(4)
	3 $\bar{3}$ 3(1)	0	194.1(12)	7.25(3)	0	18(4)	0	0(4)

величиной коэффициентов усиления РЧ поля на ядрах лигандов [8]. На любом ЭПР переходе наблюдалось не более двух сигналов ДЭЯР в виде ПН, а их угловые зависимости в любой кристаллографической плоскости  $CaF_2$  указывают на то, что сигналы ПН всегда одиночные. Это означает, что вблизи ПЦ имеется лишь один ион с ядерным спином  $I = 1/2$  и большими константами ЛСТВ. Наборы всех наблюдаемых частот ДЭЯР хорошо описываются, если ядерная зеемановская частота  $\nu_F$  определяется ядерным  $g$ -фактором  $F^{19}$ . Таким образом, количество сигналов, их положение, расщепление на определенное число компонент при уходе от главных ориентаций однозначно указывают на то, что в ближайшем окружении ПЦ имеется лишь один ион фтора. С другой стороны, вторая и более далекие анионные сферы составлены из  $F^{19}$ , как и в чистой решетке  $MeF_2$ .

Такие факты прямо подтверждают ту модель структуры для  $T_1$ -центра, где предполагается, что в ближайшем окружении  $Gd^{3+}$  находится лишь один ион фтора (см. рис. 1 в [8], где показана часть предполагаемого окружения  $Gd^{3+}$ ) при условии, что комплекс  $Me^{2+}F_8^-$  замещается комплексом  $Gd^{3+}F^-O_4^{2-}$ , если в атмосфере при росте кристаллов имеются пары воды или присутствует кислород [2,3,5,6].

Анализ спектра частот ДЭЯР проводился стандартным образом на основе полного СГ, соответствующего тригональной симметрии ПЦ и локальной симметрии  $F^{19}$  в системе координат выбранного ядра, как описано ранее в [1]. Массив частот ( $\sim 200$ ) для разных ориентаций внешнего магнитного поля хорошо описывался константами ЛСТВ, приведенными в таблице.

Расчеты показали, что вне зависимости от локальной симметрии ядер все частоты ДЭЯР, наблюдаемые в виде апериодических сигналов, описываются аксиально-симметричными тензорами ЛСТВ, причем

$-2A_{xx} = -2A_{yy} = A_{zz} = 2A_p$ ,  $A_s \sim 0$ , как это обычно было для всех центров  $Gd^{3+}$  и  $Eu^{2+}$  в  $MeF_2$  [9]. Это указывает на магнитодипольный характер ЛСТВ для фторов, находящихся во второй и более далеких сферах окружения ПЦ, что позволяет определить координаты этих лигандов (относительно ПЦ), которые приведены в таблице. Там же даны рассчитанные величины расстояний  $R(Gd^{3+}-F^{19})$ , которые сравниваются с  $R_0(Me^{2+}-F^{19})$  в чистой решетке  $GaF_2$ . Тип ядер определяется их индексами Мюллера в кубической решетке.

При соотношении экспериментальных частот ДЭЯР с конкретным типом ядер мы исходили из следующих предположений. Предыдущие исследования [1,7,9] показывают, что при образовании ПЦ центров с локальной компенсацией в  $MeF_2$  релаксация решетки быстро затухает в области, далекой от зарядокompенсирующих ионов. Исходя из этого, мы предположили, что ядра типа  $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$  находятся в тех же положениях, что и в чистом  $CaF_2$ . Избыточный отрицательный заряд иона кислорода должен приводит к сдвигу ПЦ вдоль оси  $C_3$  к  $O^{2-}$ . Тогда  $R(333) < R(\bar{3}\bar{3}\bar{3})$ . Смещения катионов должны слабо влиять на положения этих ядер. Сигналы от этих ядер одиночные, расположены вблизи зеемановской частоты  $F^{19}$  и их легко выделить, исследуя фрагменты угловых зависимостей спектров ДЭЯР. Расшифровка оставшегося спектра проводилась с учетом смещения ПЦ.

Приведенные в таблице полярные координаты анионов не содержат азимутальных углов, поскольку они в пределах экспериментальных ошибок совпадают с решеточными. Видно, что для второй сферы все  $F^{19}$  с  $\theta < 80^\circ$  ( $\theta$  — углы между осью  $Z \parallel C_3$  и осями связи пары  $Gd^{3+}-F^{19}$ ) имеют  $R < R_0$  и, наоборот,  $R \geq R_0$  при  $\theta > 120^\circ$ , что обусловлено сдвигом ПЦ к кислороду. Отсюда следует исключить ядра фтора с  $\theta$  близкими

к  $90^\circ$ , поскольку их смещения наиболее сильно зависят от кулоновского взаимодействия с тройкой  $O^{2-}$ , находящаяся вблизи плоскости  $XY$ , и сдвига катионов.

К сожалению, не удалось идентифицировать все частоты, принадлежащие  $F^{19}$  четвертой координационной сферы, поскольку разрешение в методе нутационного ДЭЯР меньше, чем в стационарном. Тем не менее определенные из экспериментальных констант положения двух ядер этой сферы указывают на то, что искажения здесь малы. Считая, что ион фтора типа  $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$  не смещен, получаем, что  $Gd^{3+}$  сдвигается к  $O^{2-}$  вдоль оси  $C_3$  на  $\delta = 0.18(4) \text{ \AA}$ , где  $\delta$  — смещение ПЦ относительно положения  $Ga^{2+}$  в неискаженной решетке.

Более наглядную картину релаксации ближайшего анионного окружения  $Gd^{3+}$  можно получить, рассматривая сдвиги плоскостей, содержащих эквивалентные в смысле  $R$  и углов  $\theta$  ядра фтора (эти плоскости перпендикулярны оси  $Z$ ). Смещения таких плоскостей можно охарактеризовать величинами  $\Delta = z + \delta - z_0$ , где  $z$  и  $z_0$  — координаты центров сравниваемых плоскостей в примесной и чистой решетке  $CaF_2$ . Положительная величина  $\Delta$  при  $\theta < 90^\circ$  указывает на удаление от существовавшего ранее центра, а при  $\theta > 90^\circ$  — сдвиг к нему.

Полученные  $\Delta > 0$  (см. таблицу), а это значит, что в области, удаленной от кислорода, все анионы сдвинуты в направлении к ранее существовавшему центру. Для ядер, близких к  $O^{2-}$ , движение идет от центра. Таким образом, все ядра во второй и частично в третьей сфере, как показывают экспериментальные результаты, смещаются синхронно, сопровождая сдвиг ПЦ и катионов к кислороду. Эта закономерность может нарушиться лишь для  $F^{19}$ , имеющих углы  $\theta$ , близкие к  $90^\circ$ , поскольку на их смещения влияют не только сдвиги катионов, но и уменьшение вдвое числа ближайших к ПЦ анионов, расположенных в чистом  $CaF_2$  в той же области.

Наиболее необычный, на наш взгляд, результат — положительное значение  $A_s = 1.114 \text{ МГц}$  для ближайшего к  $Gd^{3+}$  иона фтора [8], что совершенно нетипично для редкоземельных ионов в  $S$ -состоянии [1,9–11]. Не претендуя на количественное согласие, мы попытались использовать модель из [1], связывающую изменение изотропных констант ЛСТВ с изменениями  $R$ , величиной индуцированных на  $Gd^{3+}$  и  $F^-$  дипольных моментов  $D$  и  $d$ , и получить  $A_s > 0$ . Учитывая направления общего смещения ПЦ, ионов фтора дальних сфер и изменения расстояний до них, мы предположили, что  $R(111) \geq 2.5 \text{ \AA}$  (изменение  $R$  на  $\pm 0.05 \text{ \AA}$  меняет лишь величину  $A_s$ , но не знак). Расстояния до осевого иона кислорода определены как сумма ионных радиусов, а для оставшихся (для треугольника  $O^{2-}$ ), как и в [8], из суперпозиционной модели для параметров начального расщепления и кристаллического поля получено  $R \approx 2.42 \text{ \AA}$  и  $\theta \approx 95^\circ$  (ось  $Z$  здесь направлена на  $O^{2-}$  в отличие от рис. 1 в [8]). В модели точечных зарядов без учета смещений катионов мы оценили, как и в [1], проекции  $D$  и  $d$ , направленных по оси связи. Для  $F^{19}$  типа  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  получено

$d \approx -0.05 e\text{\AA}$ , а  $D \approx -0.09 e\text{\AA}$  ( $e$  — заряд электрона по модулю). Следует отметить, что отрицательный знак в дипольных моментах определяется осевым ионом  $O^{2-}$ . Выражение для  $A_s$  аналогично выражению (3) из [1],

$$A_s = A_s(R_0) \cdot (1 + ad + AD)(R_0/R)^{13} \quad (1)$$

при модельных параметрах  $A_s(R_0) = -4.058(2) \text{ МГц}$  при  $R_0 = 2.37 \text{ \AA}$ ,  $K_s = a = -4.1(1) (e\text{\AA})^{-1}$  и  $K'_s/A_s(R_0) = A = 25(3) (e\text{\AA})^{-1}$  [10]. Используя эти данные, получаем, что  $A_s \leq 2.1 \text{ МГц}$ , т. е. положительное значение. Заметим, что мы изменили (3) из [1], поскольку наши последние расчеты для изотропных вкладов в разных по симметрии ПЦ, базирующиеся на теоретических оценках  $R$  и  $d$  для ближайших лигандов [10] в кристаллах со структурой  $CaF_2$ , показали, что радиальная зависимость одностепенная, а выражение (1) хорошо описывает все измеренные изотропные константы.

Полученный результат приводит к выводу, что изменение знака  $A_s$  обязано большому вкладу положительной спиновой плотности на ядре фтора из-за сильного перекрытия электронных оболочек аниона с возбужденными состояниями ПЦ. Так, например, электронная плотность на  $5d$  появляется из-за смешивания с  $4f$  и  $5p$  состояниями сильным отрицательным (относительно направления оси связи  $Gd^{3+}-F^{19}$ ) нечетным электрическим полем. Это поле антипараллельно оси связи в  $T_1$ -центре и на порядок больше, чем во фторовом тригональном центре [1], что, естественно, увеличивает смешивание состояний, пропорциональное матричным элементам типа  $\langle 4f, 5p|D|5d \rangle$ . Вклад в  $A_s$  от поляризации самого  $F^{19}$  оказался также отрицательным и значительно меньшим, чем в других кристаллах  $MeF_2$  [1,9–11].

Обратившись к данным работы [8], где приведены результаты исследований СТВ  $^{157}Gd^{3+}$  в этом кристалле, можно заметить, что изотропная константа СТВ  $A(s) = 9.505(8) \text{ МГц}$ . Хорошо известно, что величина этого параметра для ПЦ из группы железа резко зависит от числа ближайших лигандов и их сорта [12]. Аналогичную закономерность можно заметить и для изотопов  $^{155}Gd^{3+}$  и  $^{157}Gd^{3+}$  в разных материалах [13]. Наименьшее значение  $A(s) = 8.3 \text{ МГц}$  измерено для  $^{157}Gd^{3+}$  в  $ZnO$ , где ПЦ окружен  $4O^{2-}$  [14], т. е. получена величина, близкая к нашей. Таким образом, пренебрегая радиальной зависимостью  $A(s)$  из-за изменения параметров ковалентности и степени перекрытия электронных состояний ПЦ и лигандов в изоструктурных кристаллах, опираясь на модель [12] и известные данные [11,13,14], можно сказать, что степень ковалентности нашего комплекса меньше, чем в  $ZnO$ , хотя бы из-за добавочного иона  $F^-$ , что увеличивает  $A(s)$ . Тогда ясно, что число ближайших анионов  $O^{2-}$  в  $T_1$ -центре  $4 < n < 6$ . Следовательно, остается один вариант с  $n = 5$ , при этом один ближайший к ПЦ лиганд — это  $F^{19}$ , что показал ДЭЯР. Таким образом, мы еще раз подтвердили по крайней мере координацию  $T_1$ -центра  $^{157}Gd^{3+}$  в  $CaF_2$ .

### 3. Заключение

В заключение можно сделать следующие выводы.

1) Исследования лигандного ДЭЯР  $T_1$ -центра  $^{157}Gd^{3+}$  в  $CaF_2$  показало, что вторая и более далекие анионные сферы составлены из ионов фтора, а в ближайшем окружении ПЦ находится лишь один  $F^{19}$ .

2) Определены параметры ЛСТВ для далеких ядер фтора и их сферические координаты, поскольку ЛСТВ описывается, как взаимодействие двух магнитных точечных диполей.

3) Анализ смещений лигандов показал, что комплекс как целое, включая далекие  $F^{19}$  (до третьей сферы анионов), сдвигается в положительном относительно оси  $Z$  направлении, хотя сдвиги  $F^{19}$  уменьшаются с увеличением расстояний от примеси и ионов  $O^{2-}$ .

4) Сравнение экспериментальной и рассчитанной величин изотропной константы для ближайшего к примесному центру  $F^{19}$  указывает на то, что главная причина изменения знака  $A_c$  связана со смешиванием электронных состояний ПЦ за счет его поляризации отрицательным нечетным электрическим полем, создаваемым окружением.

5) Малость величины  $A(s)$  для  $^{157}Gd^{3+}$  в  $T_1$ -центре связана с уменьшением числа ближайших лигандов. Ее значение хорошо прогнозируется, если в кристалле формируется комплекс  $^{157}Gd^{3+}F^-O_4^{2-}$ .

### Список литературы

- [1] А.Д. Горлов, В.Б. Гусева, А.П. Потапов, А.И. Рокеах. ФТТ **43**, 3, 456 (2001).
- [2] T.Rs. Reddy, E.R. Davis, J.M. Baker, D.H. Chambers, R.C. Newman, B. Osby. Phys. Lett. **36A**, 3, 231 (1971).
- [3] И.В. Степанов, П.П. Феофилов. ДАН СССР **108**, 4, 615 (1956).
- [4] А.А. Антипин. В сб.: Парамагнитный резонанс. Изд-во КГУ, Казань (1969). В. 5. С. 74–100; Ф.З. Гильфанов, А.Л. Столов. В сб.: Парамагнитный резонанс. Изд-во КГУ, Казань (1970). В. 6. С. 56–100.
- [5] J. Sierro. J. Chem. Phys. **34**, 6, 2183 (1961).
- [6] Chi-Chung Yang, Sook Lee, Albert J. Bevelo. Phys. Rev. B **12**, 11, 4887 (1975).
- [7] Б.Г. Берулава, Р.И. Мирианшвили, О.В. Назарова, Т.И. Санадзе. ФТТ **19**, 6, 1771 (1977).
- [8] А.Д. Горлов, А.П. Потапов, Л.И. Левин. ФТТ **34**, 10, 3179 (1992).
- [9] J.M. Baker. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **12**, 19, 4039 (1979).
- [10] А.Д. Горлов, Ю.В. Лескова, А.Е. Никифоров, В.А. Чернышев. ФТТ, в печати.
- [11] А.Д. Горлов, В.Б. Гусева, А.Ю. Захаров, А.Е. Никифоров, А.И. Рокеах, В.А. Чернышев, С.Ю. Шашкин. ФТТ **40**, 12, 2172 (1998); А.Д. Горлов, А.П. Потапов, В.И. Левин, В.А. Уланов. ФТТ **33**, 5, 1422 (1991).
- [12] E. Simanek, K.A. Muller. J. Phys. Chem. Sol. **31**, 5, 1027 (1970).
- [13] D. van Ormondt, K.V. Reddy, M.A. van Ast. J. Magn. Res. **37**, 1, 195 (1980).
- [14] A. Hausmann. Sol. Stat. Commun. **7**, 8, 579 (1969).