

Локализация ионов гадолиния в кристаллах $RbPb_2Cl_5$

© В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Н. Ивачев, М.Ю. Артёмов, В.Б. Гусева

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики Уральского федерального университета, Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2011 г.)

В монокристаллах хлорида свинца-рубидия исследован спектр парамагнитного резонанса высокоспиновых триклинных центров Gd^{3+} . Определены параметры спинового гамильтониана. Сделан вывод о локализации редкоземельного иона в позиции свинца, окружение которой представляет собой „трехшапочную“ тригональную призму.

Работа финансировалась в рамках конкурса молодых ученых УрФУ.

1. В результате поиска новых материалов для твердотельных лазеров с накачкой лазерными диодами, работающих в среднем инфракрасном диапазоне при комнатной температуре, было найдено семейство низкосимметричных кристаллов двойных галогенидов щелочного металла и свинца APb_2Cl_5 (где $A = K, Rb$). Эти кристаллы отличаются химической стойкостью, низкой гигроскопичностью, узким фоновым спектром и возможностью активации редкоземельными ионами.

Пространственная группа этих кристаллов $P2_1/c$ ($P12_1/c1$); согласно [1,2], в структуре APb_2Cl_5 имеются две неэквивалентные позиции ионов свинца с триклинной симметрией (C_1). Ближайшее окружение одной ($Pb2$ в обозначениях [1]) представляет собой „трехшапочную“ тригональную призму с координационным числом (КЧ), равным 9 (рис. 1, *a*). Другая позиция ($Pb1$) находится в искаженном октаэдре с раздвоенной вершиной (КЧ равно 7). В работе [3] в результате исследования структуры KPb_2Cl_5 окружение этих двух позиций свинца ($Pb2, Pb1$) предлагается представлять в виде „двухшапочной“ (из-за удаленности одного из лигандов) с КЧ, равным 8, и „одношапочной“ (КЧ равно 7) тригональных призм. Авторы [4] относят к ближайшему окружению $Pb1$ в KPb_2Cl_5 лишь шесть ионов хлора с $R < 0.3$ nm, а координационное число $Pb2$ считают равным 7 („зонтик“ из пяти ионов хлора с $R \approx 0.3$ nm и два иона с расстояниями 0.315, 0.321 nm). Учитывая соотношение ионных радиусов, а также зарядовые состояния редкоземельного элемента, свинца и рубидия, следует ожидать замещения редкоземельными ионами именно позиций свинца.

Авторы оптических исследований $KPb_2Cl_5:Nd^{3+}$ [4] и измерений высокочастотного ЭПР ионов Tb^{3+} в KPb_2Cl_5 [5] предполагают, что редкоземельные ионы локализуются преимущественно в позициях $Pb1$. При этом в работе [5] считалось, что замещение ионом Tb^{3+} свинца в положении $Pb1$ сопровождается образованием вакансии одного из ближайших ионов K^+ .

Авторами [6] с целью определения локализации редкоземельных ионов и механизмов их зарядовой компенсации с помощью широкополосной ЭПР-спектроскопии

был исследован $RbPb_2Cl_5$ с примесью диспрозия и висмута. Проведенные измерения не позволили сделать окончательный вывод о локализации Dy^{3+} в $RbPb_2Cl_5$.

2. В этих же образцах ($RbPb_2Cl_5: 1.0 \text{ mass\% } DyCl_3$) нами обнаружен ЭПР-спектр высокоспинового ($S = 7/2$)

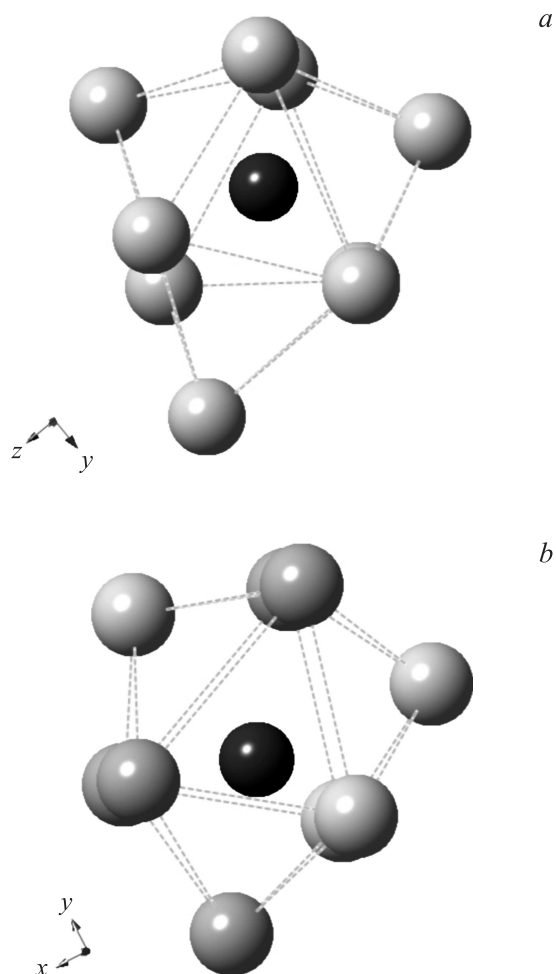


Рис. 1. Структура окружения иона свинца. *a* — вид вдоль кристаллографической оси *a* для позиции $Pb2$ в $RbPb_2Cl_5$ (пространственная группа $P12_1/c1$), *b* — вид вдоль оси *c* для позиции $Pb1$ в $PbCl_2$ (группа $Pnam$).

редкоземельного иона Gd^{3+} (рис. 2), присутствующего в кристалле в качестве неконтролируемой примеси (концентрация $< 0.01\%$). Исследуемые монокристаллы были выращены методом Бриджмена в кварцевых ампулах [7]. Измерения проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus (Bruker) при комнатной температуре.

Как видно (рис. 2), для спектра центров Gd^{3+} хорошо выполняется приближение сильного магнитного поля. Слабые сателлиты, наблюдаемые вблизи семи разрешенных ($\Delta m = 1$, m — проекция электронного спина) переходов, могут быть обусловлены как блочностью образца, так и его двойникованием. Аналогичные сател-

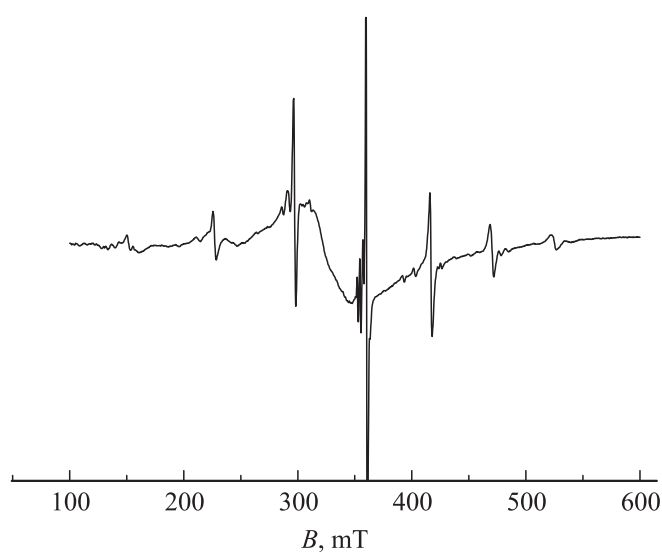


Рис. 2. ЭПР-спектр (производная сигналов поглощения) триклинных центров Gd^{3+} в $RbPb_2Cl_5$ в ориентации $\mathbf{B} \parallel c$ (B — индукция магнитного поля, микроволновая частота 9830 MHz).

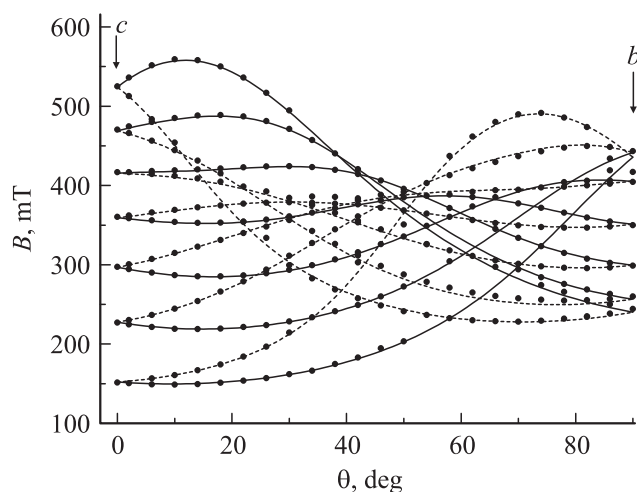


Рис. 3. Ориентационное поведение резонансных положений переходов двух триклинных центров Gd^{3+} в плоскости cb . Точки — эксперимент, кривые — расчет с параметрами из табл. 1.

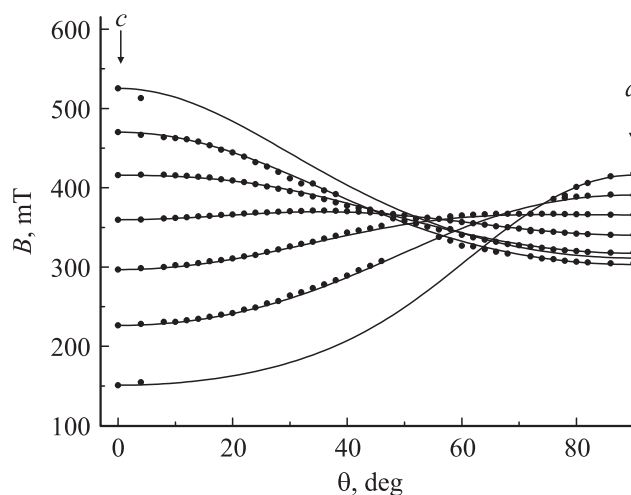


Рис. 4. Угловая зависимость резонансных положений переходов триклинных центров Gd^{3+} в плоскости ca . Точки — эксперимент, кривые — расчет.

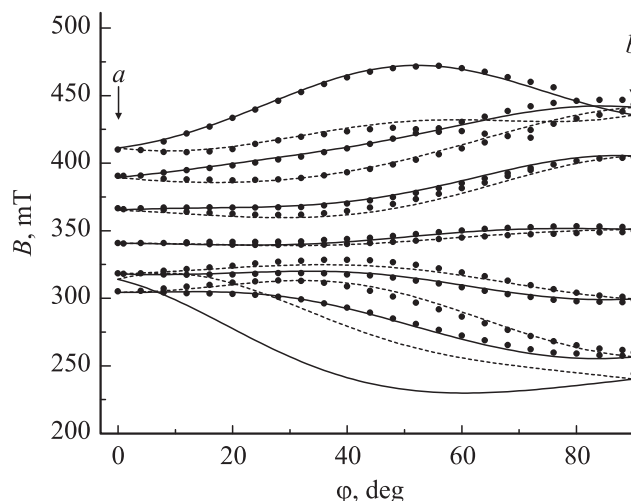


Рис. 5. Ориентационное поведение резонансных положений переходов двух триклинных центров Gd^{3+} в плоскости ab . Точки — эксперимент, кривые — расчет с параметрами из табл. 1.

литы имеют место и в других ориентациях магнитного поля. Ориентационное поведение положений переходов основного спектра в трех кристаллографических плоскостях приведено на рис. 3–5. Расщепление всех сигналов при отклонении магнитного поля от осей a , b , c на две компоненты обусловлено наличием в структуре кристалла позиций свинца, окружение которых переходит друг в друга при отражении в плоскости ac . При вращении магнитного поля в этой плоскости спектры двух центров совпадают.

В табл. 1 приведены экспериментальные параметры спинового гамальтониана [8] триклинных центров Gd^{3+} в $RbPb_2Cl_5$, полученные в результате минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных положений переходов от 292 экспериментальных резонансных полей в

Таблица 1. Параметры спинового гамильтониана второго и четвертого рангов триклинных центров Gd^{3+} в $RbPb_2Cl_5$ при комнатной температуре (параметры шестого ранга, имеющие малую величину и большую погрешность, не приводятся; среднеквадратичное отклонение F , параметры b_{nm} и c_{nm} приведены в МГц)

Параметр	Величина
g	1.991(2)
b_{20}	-850(50)
b_{21}	25(40)
b_{22}	-300(100)
c_{21}	-1480(200)
c_{22}	160(100)
b_{40}	-10(10)
b_{41}	5(100)
b_{42}	-50(100)
b_{43}	-280(100)
b_{44}	-140(100)
c_{41}	40(50)
c_{42}	-30(100)
c_{43}	80(100)
c_{44}	10(100)
F	37

системе координат $z \parallel c, x \parallel a, y \parallel b$. Спиновый гамильтониан центра, связанного с приведенным отражением, содержит параметры c_{nm} с противоположным знаком. Относительно большие погрешности параметров тонкой структуры обусловлены большой шириной линий, наличием сателлитов и сложностью определения ориентации образца в магнитном поле.

Согласно [5,9], при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ спектры парамагнитных центров, расположенных в двойниках, идентичны. Тем не менее и в этой ориентации магнитного поля (рис. 2) сателлиты основного спектра наблюдаются. Часть этих сателлитов, в основном в окрестности высокополевых переходов, объясняется существованием в этом образце блока, ось c которого повернута в направлении b на угол $\sim 2.5^\circ$. Слабые сигналы (156, 270, 304 мТ) могут быть обусловлены запрещенными ($\Delta m = 2$) переходами центра Gd^{3+} . Для определения природы остальных сигналов требуются дополнительные исследования.

3. Для решения вопроса о том, в какой из двух неэквивалентных позиций Pb^{2+} локализуется ион Gd^{3+} , мы воспользовались результатами работы [10], в которой предлагается модель суперпозиционного приближения [11], связывающей величины параметров спинового гамильтониана второго ранга центров Gd^{3+} с координатами лигандов (F^-, O^{2-}, Cl^-),

$$b_{2m} = \sum_d K_{2m}(\theta_d, \varphi_d) [Z_d \bar{b}_{2p}(R_0)(R_0/R_d)^3 + \bar{b}_{2s}(R_0)(R_0/R_d)^n], \quad (1)$$

где $K_{2m}(\theta_d, \varphi_d)$ — угловой структурный фактор, например $K_{20}(\theta) = (1/2)(3 \cos^2 \theta - 1)$, $K_{22}(\theta, \varphi) =$

$= (3/2) \sin^2 \theta \cos 2\varphi$; R_d, θ_d, φ_d — сферические координаты лигандов; $R_0 = 0.289 \text{ nm}$ — сумма ионных радиусов парамагнитного иона и лиганда; $Z_d = -1$ — заряд лиганда; $n \approx 10$; для хлорного окружения параметры модели имеют значения $\bar{b}_{2p} = 3428.3 \text{ MHz}$, $\bar{b}_{2s} = 3427.8 \text{ MHz}$ [9]. Следует отметить, что в работах [10,11] данная модель использовалась для сравнительно симметричных парамагнитных центров, при этом учитывались лиганды только первой сферы окружения.

Результаты расчетов в суперпозиционном приближении величины параметра b_{20} , наиболее устойчивого к релаксации окружения, обусловленной заменой матричного иона примесным, для ионов Gd^{3+} , находящихся в позициях свинца кристалла $RbPb_2Cl_5$, в трех системах координат приведены в табл. 2. Зависимость величины параметров b_{2m} и c_{2m} еще и от азимутального угла φ_d делает их менее устойчивыми к релаксации решетки. В связи с этим недиагональные параметры второго ранга не анализировались.

В случае замещения $Pb2$ расчет проведен с учетом девяти и восьми соседей (см. раздел 1). Расстояние от $Pb2$ до девятого соседа равно 0.42 nm , тогда как остальные лиганды расположены в диапазоне расстояний $0.30-0.32 \text{ nm}$. В случае $Pb1$ диапазон расстояний до семи лигандов $0.29-0.304 \text{ nm}$. Поэтому уменьшение координационных чисел $Pb1$ и $Pb2$ до 6 и 7 соответственно, как это делают авторы [4] в случае KPb_2Cl_5 , для $RbPb_2Cl_5$ не оправдано.

Значительный вклад столь удаленного (0.42 nm) соседа Gd^{3+} , локализованного в позиции $Pb2$, скорее всего, обусловлен тем, что выражение (1) плохо аппроксимирует радиальную зависимость вклада лиганда в величину b_{20} в столь большом диапазоне расстояний. Это соображение согласуется с утверждением автора [12], развивающего идеи [10-11], о необходимости введения своих параметров модели для каждой из учитываемых координационных сфер.

Как видно (табл. 2), порядок расчетных величин аксиального параметра b_{20} иона Gd^{3+} , локализованного в позициях свинца (как $Pb1$, так и $Pb2$), совпадает с экспериментальным. Наиболее близка к экспериментальному значению расчетная величина b_{20} для Gd^{3+} в позиции $Pb2$ при $z \parallel a$ и учете восьми соседей. Однако при $z \parallel b$ и $z \parallel c$ наблюдается заметное отличие расчетных и экспериментальных величин. Таким образом, полученные расчетные величины не позволяют сделать

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные значения b_{20} (в МГц) центров Gd^{3+} в двух позициях ионов свинца в $RbPb_2Cl_5$ при учете различного числа соседей

Кристалл	$z \parallel a$	$z \parallel b$	$z \parallel c$
$RbPb_2Cl_5$ (эксперимент)	276	575	-850
$RbPb_2Cl_5$ ($Pb1$), семь соседей (расчет)	705	-695	-10
$RbPb_2Cl_5$ ($Pb2$), девять соседей (расчет)	725	-511	-214
$RbPb_2Cl_5$ ($Pb2$), восемь соседей (расчет)	238	-481	243

Таблица 3. Параметры спинового гамильтониана второго ранга центров Gd^{3+} в $PbCl_2$ и $RbPb_2Cl_5$ в различных системах координат (данные эксперимента)

Параметр	$RbPb_2Cl_5$				$PbCl_2$
	$z \parallel c$ $x \parallel a, y \parallel b$	$z \parallel b$ $x \parallel c, y \parallel a$	$z \parallel a$ $x \parallel c, y \parallel b$	$z \parallel a$, поворот вокруг оси z на 13.7°	$z \parallel c \perp \sigma$ в $Pnam$
1	2	3	4	5	6
b_{20}	-850	575	276	276	297(6)
b_{21}	25	1480	-25	-96	
b_{22}	-300	-1127	-1426	-1606	-1310(6)
c_{21}	-1480	-312	312	298	
c_{22}	160	11	739	0	0

однозначный вывод о преимущественной локализации примесных ионов гадолиния.

Для решения данной задачи воспользуемся информацией о структуре $PbCl_2$ (пространственная группа $Pnam$) и парамагнитном резонансе Gd^{3+} в этом кристалле. В хлориде свинца ион Pb^{2+} занимает единственную позицию (локальная симметрия C_5), ближайшее окружение которой представляет собой „трехшапочную“ призму (рис. 1, *b*) [13], качественно и количественно близкую к полиэдру, содержащему Pb_2 в $RbPb_2Cl_5$ (рис. 1, *a*).

В столбце 6 табл. 3 приведены экспериментальные параметры моноклинного спинового гамильтониана Gd^{3+} в $PbCl_2$ из работы [14] в системе координат с $z \parallel c \perp \sigma$ ($Pnam$). Оси x, y авторами [14] выбраны так, чтобы параметр c_{22} был равен нулю. Параметры b_{21} и c_{21} для моноклинного центра в выбранной системе координат тождественно равны нулю. Столбцы 2–4 табл. 3 содержат параметры второго ранга тонкой структуры Gd^{3+} в $RbPb_2Cl_5$ в различных системах координат. Для сравнения с результатами [14] в столбце 5 приведены параметры b_{2m} и c_{2m} после поворота системы координат вокруг $z \parallel a$ на 13.7° для обращения в нуль c_{22} .

Сравнивая параметры в двух последних столбцах (для обоих кристаллов ось z параллельна квазитригональной оси „трехшапочной“ тригональной призмы), замечаем поразительную близость величин b_{20}, b_{22} центров Gd^{3+} в $RbPb_2Cl_5$ и $PbCl_2$. Этот факт, на наш взгляд, позволяет утверждать, что Gd^{3+} и, скорее всего, другие редкоземельные ионы замещают в $RbPb_2Cl_5$ позицию свинца Pb_2 с нелокальной компенсацией избыточного положительного заряда.

Авторы искренне благодарны Н.В. Личковой, В.Н. Загородневу и Г.С. Шакурову за предоставление кристаллов, а также И.А. Жирнову за помощь в измерениях.

Список литературы

- [1] K. Nitsch, M. Dusek, M. Nikl, K. Polak, M. Rodova. *Progr. Cryst. Growth Charact.* **30**, 1 (1995).
- [2] H. Monzel, M. Schramm, K. Stöwe, H.P. Beck. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **626**, 408 (2000).

- [3] A.A. Merkulov, L.I. Isaenko, V.M. Pashkov, V.G. Mazur, A.V. Virovets, D.Y. Naumov. *J. Struct. Chem.* **46**, 103 (2005).
- [4] А.М. Ткачук, С.Э. Иванова, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, S. Payne, R. Solarz, R. Page, M. Nostrand. *Опт. и спектр.* **92**, 89 (2002).
- [5] G.S. Shakurov, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov, A.G. Okhrimchuk, L.N. Butvina, N.V. Lichkova, V.N. Zagorodnev. *Appl. Magn. Reson.* **26**, 579 (2004).
- [6] Г.С. Шакуров, И.И. Фазлижанов, В.А. Шустов, А.Г. Охримчук, Н.В. Личкова, В.Н. Загороднев. *Материалы XVI Всероссий. конф. „Оптика и спектроскопия конденсированных сред“*, Краснодар (2010). С. 22.
- [7] Н.В. Личкова, В.Н. Загороднев, Л.Н. Бутвина, А.Г. Охримчук, А.В. Шестаков. *Неорган. материалы* **42**, 83 (2006).
- [8] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс*. М. (1972). С. 121.
- [9] A.V. Virovec, D.U. Naumov, A.A. Merkulov, L.I. Isaenko, V.M. Pashkov. *Proc. of the 5th Int. Conf. „Crystals: growth, properties, real structure“ / Eds A.I. Medovoi, E.V. Poljanskii. VNIISIMS, Aleksandrov, Russia (2001). V. 1. P. 83.*
- [10] L.I. Levin. *Phys. Status Solidi B* **134**, 275 (1986).
- [11] D.J. Newman, W. Urban. *Adv. Phys.* **24**, 793 (1975).
- [12] C. Rudovicz. *Solid State Commun.* **65**, 631 (1988).
- [13] M. Lumberras, J. Protas, S. Jebbari, G.J. Dirksen, J. Schoonman. *Solid State Ionics* **20**, 295 (1986).
- [14] H.C.W. Beijerinck, B. Willemsen. *Physica* **47**, 515 (1970).