

08
Электронная структура примесных центров Sm^{3+} во флюорите

© В.А. Чернышев, А.Е. Никифоров, Г.С. Слепухин

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.chernyshev@usu.ru

(Поступила в Редакцию 8 ноября 2011 г.)

В оболочечной модели рассчитана релаксация кристаллической решетки в кубическом и тетрагональном центрах Sm^{3+} в CaF_2 . Координаты ионов, полученные с учетом релаксации, использованы для расчета кристаллического поля и электронной структуры центров.

1. Введение

Примесные центры самария во флюорите и изоструктурных фторидах исследуются в течение нескольких десятилетий [1–6]

Центры Sm^{3+} исследованы методом ЭПР [4,6], измерена штарковская структура уровней [3,5], рассчитаны параметры кристаллического поля (КП) [2,5], однако полная информация о кристаллической структуре примесных центров на сегодняшний день отсутствует. Информация об искажениях кристаллической решетки вблизи примеси необходима для интерпретации ЭПР данных, изучения электрон-фононного взаимодействия. В настоящей работе мы рассчитали кристаллическую структуру кубического и тетрагонального примесных центров самария в оболочечной модели, определили координаты ионов вблизи Sm^{3+} с учетом релаксации решетки, а затем, имея рассчитанную структуру, провели расчет параметров кристаллического поля в модели обменных зарядов.

2. Расчет кристаллической структуры

Равновесные положения ионов в кристалле могут быть найдены путем минимизации энергии кристаллической решетки. В оболочечной модели, в приближении парных взаимодействий выражение для энергии решетки имеет вид:

$$U_{lat} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{k(\neq i)} V_{ik} + \frac{1}{2} \sum_i k_i \delta_i^2, \tag{1}$$

где $k_i \delta_i^2$ — энергия взаимодействия остов-оболочка i -ого иона, δ_i — смещение оболочки относительно его остова, V_{ik} — энергия взаимодействия между i -ым и k -ым ионами, которая может быть выражена следующим образом:

$$V_{ik} = \frac{X_i X_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \frac{Y_i X_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k + \delta_i|} + \frac{X_i Y_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k - \delta_k|} + \frac{Y_i Y_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k + \delta_i - \delta_k|} + f_{ik}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|) + g_{ik}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k + \delta_i - \delta_k|), \tag{2}$$

где функция

$$f_{ik}(r) = -A_{ik} \exp(-B_{ik}r)/r \tag{3}$$

описывает близкодействующую экранировку электростатического взаимодействия остовов ионов, а функция

$$g_{ik}(r) = C_{ik} \exp(-D_{ik}r) - \lambda_{ik}/r^6 \tag{4}$$

сумму близкодействующего отталкивания между оболочками ионов, записанного в форме потенциала Борна–Майера, и взаимодействия Ван-дер-Ваальса; X_i , Y_i — заряды остова и оболочки i -го иона, \mathbf{r}_i — вектор, определяющий положение его остова. В настоящей работе использовались следующие значения для зарядов остовов: $X_F = +5$, $X_{Ca} = +8$, $X_{Sm} = +11$. Заряды оболочек были определены из условия $Z_i = X_i + Y_i$, где Z_i — заряд иона в данном соединении. Параметры близкодействующего взаимодействия для CaF_2 определены в работе [7], впоследствии параметры парного взаимодействия Ca–F были откорректированы для более точного воспроизведения постоянной решетки CaF_2 . Значения параметров приведены в табл. 1. Постоянная решетки CaF_2 , рассчитанная с этими параметрами, находится в хорошем согласии с экспериментом: 544.3 pm (расчет) и 544.7 pm (эксперимент [8]). При расчете близкодействующего взаимодействия Sm^{3+} –F электростатическое экранирование не учитывалось, параметры C и D и параметр k иона Sm^{3+} были получены из условия наилучшего воспроизведения кристаллической структуры SmF_3 . Параметры F–F при расчете структуры SmF_3 брались такие же, как в CaF_2 . Таким образом, три параметра взаимодействия Sm^{3+} –F были подогнаны по 12 экспериментальным величинам [9] (табл. 2, 3).

Таблица 1. Параметры парных взаимодействий ионов, а.е.

Ионы	A_{ij}	B_{ij}	C_{ij}	D_{ij}	λ_{ij}
F ⁻ –F ⁻	36.456	1.3778	157.083	1.8927	69.5469
Ca ²⁺ –F ⁻	31.720	1.5490	223.532	2.0865	0
Sm ³⁺ –F ⁻	0	0	0.27565	1.9198	0

Примечание: $K_F = 4.1797$, $K_{Ca} = 22.9800$, $K_{Sm} = 24.9652$.

Таблица 2. Постоянные решетки SmF_3 ($Pnma$), Å

Постоянные решетки	Эксп. [9]	Расчет
a	6.669	6.842
b	7.059	7.129
c	4.405	4.663

Таблица 3. Координаты ионов в элементарной ячейке SmF_3

Ион	X		Y		Z	
	Эксп. [9]	Расчет	Эксп. [9]	Расчет	Эксп. [9]	Расчет
Sm	0.3673	0.3856	0.2500	0.2500	0.0591	0.0001
F	0.5227	0.5307	0.2500	0.2500	0.5910	0.5000
F	0.1652	0.1915	0.0643	0.0744	0.3755	0.5000

Близкодействующее взаимодействие самария с катионами решетки не учитывалось. Расчет кристаллической структуры проводился с помощью программы GULP [10]. Структура кристаллической решетки вблизи примеси в этой программе рассчитывается методом Мотта–Литтлтона, в рамках которого в кристалле выделяется сферическая область, содержащая дефект и примыкающий к ней сферический слой. Ионам в обла-

сти, содержащей дефект, позволены смещения в рамках его симметрии, ионам в примыкающем слое позволена поляризация. Размеры указанных области и слоя выбирались так, чтобы адекватно описать искажение решетки, т.е. увеличивались до тех пор, пока координаты ионов вблизи дефекта, определяемые из минимума энергии, не переставали меняться. Например, при расчете кристаллической структуры тетрагонального центра размеры области и слоя составляли 10 и 17 Å соответственно. При этом дефектная область содержала 296 ионов (включая межузельный F-компенсатор), а примыкающий слой — 1300 ионов.

3. Искажения кристаллической решетки в примесных центрах

В кубическом примесном центре Sm^{3+} замещает катион Ca^{2+} и находится в центре куба из восьми ионов фтора. Координаты ионов 1–4 координационных сфер вокруг самария приведены в табл. 4. Расчеты предсказывают, что Sm^{3+} „расталкивает“ на величину 6 pm лиганды F^- , расстояние до вторых соседей — катионной сферы из 12 ионов Ca — также увеличивается, на 9 pm. Такие искажения не могут быть получены простой корректировкой, основанной на различии ионных радиусов Sm^{3+} и Ca^{2+} , для их описания необходим учет кулоновского и

Таблица 4. Координаты ионов в кубическом центре, Å

Ион (кол-во ионов в коорд. сфере)	X		Y		Z	
	До релаксации	После релаксации	До релаксации	После релаксации	До релаксации	После релаксации
Sm	0	0	0	0	0	0
F(8)	1.3576	1.3911	1.3576	1.3911	1.3576	1.3911
Ca(12)	0	0	2.7153	2.7761	2.7153	2.7761
F(24)	1.3576	1.3618	1.3576	1.3618	4.0729	4.0599
Ca(6)	0	0	0	0	5.4305	5.4333

Таблица 5. Координаты ионов в тетрагональном центре, Å

Ион (кол-во ионов данно типа)	X		Y		Z	
	До релаксации	После релаксации	До релаксации	После релаксации	До релаксации	После релаксации
Sm	0	0.0000	0	0.0000	0	0.1864
F(4)	–1.3576	–1.3735	–1.3576	–1.3735	–1.3576	–1.3848
F(4)	–1.3576	–1.5241	–1.3576	–1.5241	1.3576	1.3064
F_k	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	2.7153	2.6360
Ca(4)	0.0000	0.0000	–2.7153	–2.7367	–2.7153	–2.7461
Ca(4)	–2.7153	–2.8036	–2.7153	–2.8036	0.0000	–0.0446
Ca(4)	–2.7153	–2.6636	0.0000	0.0000	2.7153	2.7741
F(8)	–1.3576	–1.3609	–4.0729	–4.0743	–1.3576	–1.3741
F(4)	–1.3576	–1.3604	–1.3576	–1.3604	–4.0729	–4.0779
F(4)	–1.3576	–1.4210	–1.3576	–1.4210	4.0729	4.1624
F(8)	–4.0729	–4.0976	–1.3576	–1.3583	1.3576	1.3578

Таблица 6. Координаты лигандов и фтора-компенсатора в тетрагональном центре (начало координат на примесном ионе, ось OZ направлена на фтор-компенсатор)

Ион (кол-во ионов данного типа)	$R, \text{Å}$	θ, deg	φ, deg
F(4)	2.429	62.54	45
F(4)	2.498	128.97	45
F_k	2.822	0	0

близкодействующего взаимодействий. Начиная с третьей сферы F(24), радиальные смещения затухают и составляют 1-2 pm. Угловые координаты ионов в третьей сфере F(24) увеличиваются на 0.15° .

Тетрагональный примесный центр кроме Sm^{3+} содержит межузельный ион F^- , расположенный на оси C_4 , компенсирующий избыточный положительный заряд. Координаты ионов в тетрагональном ПЦ приведены в табл. 5. В тетрагональном центре Sm^{3+} смещается навстречу фтор-компенсатору на 19 pm, компенсатор при этом смещается к примесному иону на 8 pm и расталкивает четверку лигандов, находящихся между ним и самарием (рис. 1). Угол между осью C_4 и направлением на ион этой четверки увеличивается (табл. 6).

4. Модель обменных зарядов

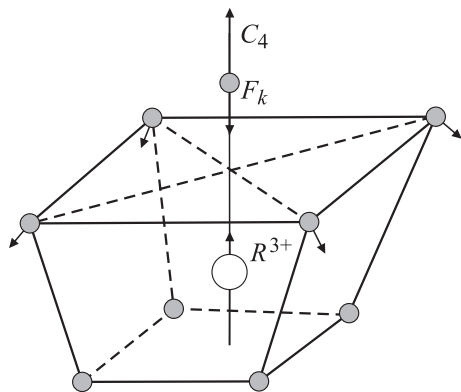
Параметры кристаллического поля в модели обменных зарядов [11,12] записываются в виде суммы электростатического и обменного вкладов

$$B_p^q = B_{pe1}^q + B_{ps}^q. \quad (5)$$

Электростатический вклад имеет вид

$$B_{pe1}^q = K_p^q \cdot (1 - \sigma_p) \cdot e^2 \cdot \langle r^p \rangle \times \sum_{i=1}^N (-Z_i) P_p^q(x_i, y_i, z_i, r_i) \cdot r_i^{-(2p+1)}. \quad (6)$$

где $P_p^q(x_i, y_i, z_i, r_i)$ — полиномы [13], K_p^q — численные множители [14], $\langle r^p \rangle$ — среднее значение r^p



Смещения анионов в тетрагональном примесном центре.

Таблица 7. Уровни энергии (cm^{-1}) кубического центра Sm^{3+} в CaF_2

Терм	Представление	Расчет	Эксперимент [5]	
${}^6H_{5/2}$	Γ_8	0	0	
	Γ_7	130	96	
${}^6H_{7/2}$	Γ_6	958	930	
	Γ_7	1168	1130	
	Γ_8	1285	1314	
${}^6H_{9/2}$	Γ_6	2194	2163	
	Γ_8	2360	2331	
	Γ_8	2489	2523	
${}^6H_{11/2}$	Γ_8	3536	3512	
	Γ_8	3753	3731	
	Γ_6	3780	—	
${}^6H_{13/2}$	Γ_7	3842	—	
	Γ_8	4853	4849	
	Γ_7	4976	4967	
${}^6H_{15/2}$,	Γ_7	5224	5213 (Γ_8 в работе [5])	
	${}^6F_{1/2}$,	Γ_8	5239	5237 (Γ_7 в работе [5])
	${}^6F_{3/2}$	Γ_6	5294	—
	Γ_8	6143	6154	
${}^6F_{5/2}$	Γ_6	6230	6258	
	Γ_6	6573	—	
	Γ_8	6758	6714	
	Γ_8	6790	6736	
${}^6F_{7/2}$	Γ_7	6862	6894	
	Γ_8	6924	6914	
	Γ_7	7251	7260	
	Γ_8	7394	7362	
${}^4G_{5/2}$	Γ_7	8120	8117	
	Γ_8	8163	8144	
	Γ_6	8303	—	
${}^4F_{3/2}$	Γ_7	17691	17653	
	Γ_8	18105	18053	
	Γ_8	18926	18842	

$4f$ -электрона [15], σ_p — параметр экранирования $4f$ -оболочки внешними $5s$ и $5p$ — оболочками [16], x_i, y_i, z_i — координаты ионов, r_i — расстояние от начала координат до иона. Выражение записано в системе единиц Хартри. При суммировании i пробегает по всем ионам решетки, а поскольку в оболочечной модели ион представлен в виде суммы двух точечных зарядов — „остова“ и „оболочки“, суммирование проводится и по остовам, и по оболочкам, таким образом, учитывается вклад от поляризации решетки. Обменный вклад имеет вид

$$B_{ps}^q = K_p^q \cdot \frac{2 \cdot (2p + 1)}{(2l + 1)} \cdot e^2 \times \sum_{i=1}^M S_p(r_i) \cdot r_i^{-(p+1)} P_p^q(x_i, y_i, z_i, r_i). \quad (7)$$

Здесь при суммировании i пробегает только по остовам лигандов, l — орбитальный момент, S_p — комбинация

Таблица 8. Уровни энергии (cm^{-1}) тетрагонального центра Sm^{3+} в CaF_2

Терм	Представление	Расчет	Эксперимент [5]
${}^6H_{5/2}$	Γ_6	0	0
	Γ_7	34	47
	Γ_7	310	—
${}^6H_{7/2}$	Γ_6	991	985
	Γ_7	1149	1160
	Γ_7	1298	1313
${}^6H_{9/2}$	Γ_6	1355	1418
	Γ_6	2217	2215
	Γ_6	2362	2377
${}^6H_{11/2}$	Γ_7	2367	—
	Γ_7	2501	2537
	Γ_6	2578	2568
${}^6H_{13/2}$	Γ_6	3512	3504
	Γ_7	3640	3649
	Γ_6	3734	—
${}^6H_{15/2}$	Γ_6	3776	—
	Γ_7	3782	3815
	Γ_7	3919	—
${}^6F_{1/2}$	Γ_6	4866	4867
	Γ_7	4972	4982
	Γ_7	5121	5126
${}^6F_{3/2}$	Γ_7	5207	—
	Γ_6	5208	5217
	Γ_6	5237	5239
${}^6F_{5/2}$	Γ_7	5255	5301
	Γ_7	6220	6232
	Γ_6	6263	6286
${}^6F_{7/2}$	Γ_6	6513	6525
	Γ_6	6561	6557
	Γ_6	6644	6585
${}^4G_{5/2}$	Γ_7	6681	6649
	Γ_6	6698	6667
	Γ_7	6744	6692
${}^4F_{3/2}$	Γ_7	6838	6766
	Γ_6	6843	6852
	Γ_7	6870	6885
${}^4F_{5/2}$	Γ_7	7256	7291
	Γ_6	7322	7343
	Γ_7	7357	7372
${}^4F_{7/2}$	Γ_7	8124	8125
	Γ_6	8135	8155
	Γ_7	8140	8175
${}^4G_{7/2}$	Γ_6	8238	8247
	Γ_7	17855	17837
	Γ_6	17992	17908
${}^4F_{9/2}$	Γ_7	18240	18240
	Γ_6	18981	18950
	Γ_7	19012	18976

квадратов интегралов перекрытия $4f$ -функций итербия с $2s$ - и $2p$ -функциями фтора

$$S_p = G_s \cdot S_s^2 + G_\sigma \cdot S_\sigma^2 + G_\pi \cdot k_p \cdot S_\pi^2, \quad (8)$$

где

$$k_2 = -k_6 = \frac{3}{2}; \quad k_4 = \frac{1}{3}.$$

Интегралы перекрытия S_s , S_σ и S_π рассчитаны по формулам, приведенным в работе М.В. Еремина [17] на волновых функциях [17,18]. Зависимость интегралов перекрытия от расстояния „РЗМ ион - лиганд“ была аппроксимирована экспоненциальной функцией:

$$S_s(r) = 0.3036 \cdot \exp(-0.8002 \cdot r^{1.6450}),$$

$$S_\sigma(r) = 0.14170 \cdot \exp(-0.5007 \cdot r^{1.6980}),$$

$$S_\pi(r) = 1.3830 \cdot \exp(-2.0720 \cdot r^{1.0050}).$$

Здесь r выражено в ангстремах.

В выражении (8) G_s , G_σ , G_π — безразмерные параметры модели — „обменные заряды“. В данном случае они были взяты равными $G_s = G_\sigma = G_\pi = 9.6$, таким образом, параметр был один. С этим же значением $G = 9.6$ хорошо описывается спектр Eu^{3+} во флюорите [19]. Электронная структура Sm^{3+} при известных параметрах КП была рассчитана с помощью программы доктора Майкла Рида (Dr Michael F. Reid, University of Canterbury), полученной нами от автора. В данной программе учитывается J - J смешивание, используется эффективный гамильтониан для $4f$ -электронов редких земель [20]. Параметры гамильтониана, характеризующие взаимодействия в свободном ионе, т.е. все, кроме КП, были взяты из работы [21]. Рассчитанные уровни энергии хорошо согласуются с экспериментом как для кубического, так и для тетрагонального центров (табл. 7, 8). Подчеркнем, что учет релаксации решетки в примесных центрах крайне важен. Для иллюстрации мы провели расчет параметров КП в кубическом центре без учета релаксации. Величины параметров, рассчитанные без релаксации, не только отличаются в несколько раз по абсолютной величине, но и имеют другой знак (табл. 9). Заметим, что значения параметров, полученные в работе [5] подгонкой к измеренному спектру, хорошо согласуются с расчетом, учитывающим релаксацию.

Таблица 9. Параметры КП в кубическом центре, cm^{-1} (нормировка Стивенса)

Параметр	Подогнанные под измеренный спектр [5]	Расчет с учетом релаксации	Расчет без учета релаксации
B_4^0	-264	-295	24
B_6^0	59	50	34

Таблица 10. g -факторы тетрагонального центра Sm^{3+} в CaF_2

g -фактор	g_{\parallel}	g_{\perp}
Расчет	0.275	0.787
Эксп. [4]	0 ± 0.06	0.823 ± 0.003
Эксп. [22,23]	0.907 ± 0.010	0.544 ± 0.010

Аналогичные расчеты для тетрагонального центра дают, например, B_2^0 без учета релаксации — 610, тогда как с учетом — $+309\text{ cm}^{-1}$.

Значения g -факторов для тетрагонального центра, измеренные в ряде работ [4,22,23], сильно различаются (табл. 10). Вычисленные нами значения попадают в диапазон измеренных и могут быть интересны для новых экспериментальных исследований.

Таким образом, согласие спектра Sm^{3+} , рассчитанного с учетом релаксации решетки, с измеренным, позволяет считать полученную кристаллическую структуру примесных центров адекватной.

Список литературы

- [1] И.В. Степанов, П.П. Феофилов. Докл. АН СССР **1**, 350 (1957).
- [2] N. Rabbiner. J. Opt. Soc. Am. **57**, 11, 1376 (1967).
- [3] N. Nara, M. Schlesinger. Phys. Rev. B **3**, 1, 58 (1971).
- [4] R.C. Newman, R.J. Woodward. J. Phys. C **7**, L432 (1974).
- [5] J.R. Wells, R.J. Reeves. Phys. Rev. B **61**, 20, 13 593 (2000).
- [6] W.-C. Zheng, H.-N. Dong, S.-Y. Wu, S. Tang. J. Phys. Sci. **58a**, 373 (2003).
- [7] V.A. Chernyshev, A.D. Gorlov, A.A. Mekhonoshin, A.E. Nikiforov, A.I. Rokeakh, S.Yu. Shashkin, A.Yu. Zaharov. Appl. Magn. Res. **14**, 37 (1998).
- [8] J.D. Axe. Phys. Rev. **139**, 4A, 1215 (1965).
- [9] K. Rotureau, Ph. Daniel, A. Desert, J.Y. Gesland. J. Phys.: Cond. Matter **10**, 6, 1431 (1998).
- [10] J.D. Gale. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93**, 629 (1997).
- [11] B.Z. Malkin. Spectroscopy of solids containing rare-earth ions / Eds A.A. Kaplyanskii, R.M. Macfarlane. North-Holland, Amsterdam (1987). P. 13.
- [12] А.Л. Ларионов, Б.З. Малкин. Опт. и спектр. **39**, 6, 1109 (1975).
- [13] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [14] Л.А. Бумагина, Б.Н. Казаков, Б.З. Малкин, А.Л. Столов. ФТТ **19**, 1073 (1977).
- [15] M.F. Reid, L. van Pieterse, A. Meijerink. J. Alloys Comp. **34**, 240 (2002).
- [16] R.M. Sternheimer, M. Blume, R.F. Peierls. Phys. Rev. **173**, 2, 376 (1968).
- [17] М.В. Еремин. В сб.: Спектроскопия кристаллов / Под ред. А.А. Каплянскогo. Наука, Л. (1989). С. 30.
- [18] Н.В. Старостин. В сб.: Спектроскопия кристаллов / Под ред. А.А. Каплянскогo. Наука, М. (1975). С. 12.
- [19] V.A. Chernyshev, A.V. Abrosimov, S.V. Gastev, A.V. Krupin, A.E. Nikiforov, J.K. Choi, R.J. Reeves, S.M. Suturen, N.S. Sokolov. J. Phys.: Cond. Matter, **19**, 395 023 (2007).
- [20] D.J. Newman, B. Ng. Crystal field handbook. Cambridge University Press, Cambridge (2000). 290 p.
- [21] L. van Pieterse, M.F. Reid, R.T. Wegh, S. Soverna, A. Meijerink. Phys. Rev. B **65**, 045 114 (2002).
- [22] M.J. Weber, R.W. Bierig. Phys. Rev. **134A**, 1492 (1964).
- [23] W. Low. Phys. Rev. **134A**, 1479 (1964).