

ЭПР центров трехвалентного железа в кристалле $BaF_2:Fe$

© Е.Р. Житейцев, В.А. Уланов, М.М. Зарипов, Е.П. Жеглов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

E-mail: ulanov@dionis.kfti.kcn.ru

(Поступила в Редакцию 13 декабря 2005 г.)

В облученных рентгеновскими лучами кристаллах $BaF_2:Fe$ методом ЭПР обнаружены парамагнитные центры ромбической симметрии, образованные ионами Fe^{3+} (концентрация ионов железа 0.1 at.%). В спектрах ЭПР, регистрируемых в Q -диапазоне при температуре $T = 77$ К, наблюдается тонкая структура, характерная для центра с эффективным спиновым моментом $S = 5/2$, и суперсверхтонкая структура (ССТС), указывающая на суперсверхтонкое взаимодействие электронного момента обнаруженного центра с ядерными магнитными моментами шести его лигандов (ионов F^-). Согласно результатам анализа ССТС, центр образовался путем замещения катиона Ba^{2+} ионом Fe^{2+} , который под воздействием рентгеновского облучения перешел в состояние Fe^{3+} (${}^6A_{1g}$) и сместился в нейтральное положение вдоль оси C_2 координационного куба замещенного им катиона решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-16616).

PACS: 76.30.Fc, 68.55.Ln

1. Введение

Кристалл BaF_2 относится к структурному ряду флюорита (CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 и BaF_2) и имеет кубическую кристаллическую решетку (группа симметрии O_h^5), в которой каждый из катионов находится в центре координационного куба, образованного восьмью анионами. В свою очередь, каждый из анионов находится в центре координационного тетраэдра из четырех катионов. Поскольку эти кристаллы прозрачны в широком диапазоне оптических частот, в достаточной степени прочны и химически стабильны, они могут быть использованы в качестве основы для создания активных (по отношению к электромагнитному излучению) сред. Хотя свойства большинства активных примесных центров в этих кристаллах были предметом большого количества исследований, интерес к этим кристаллам сохраняется благодаря особенностям их кристаллической структуры. Одной из наиболее важных особенностей флюоритов является то, что их кристаллическая решетка содержит весьма объемные междоузлия (так называемые „октаэдрические пустоты“ [1]), которые дают возможность для интенсивной анионной диффузии в объеме кристалла при повышенных температурах. Благодаря особенностям строения решетки в кристаллах группы флюорита реализуется эффект суперионной проводимости, связанный с коррелированной диффузией заряженных дефектов во внешнем электрическом поле. По-видимому, именно это свойство кристаллов группы флюорита явилось одной из главных причин образования в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 большого количества парамагнитных кластеров примесных ионов меди [2,3], титана [4] и железа [5]. Данные работ [2–5] свидетельствуют о том, что в объеме кристаллов структурной группы флюорита возможен управляемый синтез примесных кластерных структур. Такой синтез позволит получать кристаллы, физические свойства которых определяются в основном

не одиночными примесными центрами, а примесными кластерами (так как их концентрация в активированном кристалле оказывается значительно более высока). Для того чтобы вести целенаправленный синтез кластеров определенной структуры, необходимо иметь детальные сведения о физико-химических свойствах центров одиночных примесных ионов, из которых и осуществляется синтез кластерных структур.

Ионы железа как примеси в активированном кристалле могут быть интересны тем, что их электронная структура очень чувствительна к кристаллическим полям, действующим на них в кристалле-матрице. В зависимости от величины и симметрии кристаллического поля эти ионы могут оказаться в кристалле-матрице как в высокоспиновом (6A_2), так и в низкоспиновом состоянии (2T_2). Такое изменение состояния возможно, например в процессе структурного фазового перехода в кристалле [6] или под воздействием деформации, создаваемой близлежащим дефектом структуры. Однако число публикаций по центрам трехвалентного железа в кристаллах структурной группы флюорита очень незначительно (см., например, [7]) и опубликованный в них материал далеко не является исчерпывающим. Недавно [5] нами были опубликованы первые результаты изучения методом ЭПР кристаллов $BaF_2:Fe$. В этой работе сообщалось об обнаружении пар примесных ионов железа с тетрагональной симметрией магнитных свойств. В необлученных образцах эти пары представляли собой связанные обменным взаимодействием ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . В этих же образцах наблюдались слабые линии ЭПР с угловыми зависимостями тетрагонального типа, которые могут быть приписаны переходам между парой спиновых состояний трех групп магнитно-неэквивалентных центров одиночных ионов Fe^{2+} . В этом случае тетрагональная симметрия магнитных свойств указанных центров может быть обусловлена эффектом Яна–Теллера на основном орбитальном дублете ку-

бического комплекса $[\text{FeF}_8]^{6-}$, образовавшемся вследствие замещения ионом Fe^{2+} основного катиона решетки кристалла-матрицы. После облучения исследуемого кристалла рентгеновскими лучами при комнатной температуре в нем наряду с парами $(\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+})$ были обнаружены пары $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$, чьи свойства и явились основным объектом исследования [5]. Кроме указанных пар в облученных кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ были обнаружены центры одиночных ионов трехвалентного железа, обладающие ромбической симметрией магнитных свойств и эффективным спиновым моментом $S = 5/2$. Изучению структуры и магнитных свойств этих центров и посвящена настоящая работа.

2. Эксперимент и его результаты

Способ выращивания исследуемых кристаллов кратко описан в работе [5]. Исследования выращенных образцов были выполнены методом ЭПР на спектрометре E-12 (Varian) в Q -диапазоне при температуре 77 К. В спектрах проявились как тонкая структура, характерная для парамагнитного центра со спиновым моментом $S = 5/2$, так и суперсверхтонкая структура (ССТС), обусловленная взаимодействием электронного магнитного момента центра с ядерными магнитными моментами ближайших лигандов примесного парамагнитного иона.

2.1. Тонкая структура спектров ЭПР. Угловые зависимости положений линий тонкой структуры спектра ЭПР исследуемых центров представлены на рис. 1. Точками обозначены экспериментальные значения резонансных магнитных полей, а сплошными линиями показаны теоретические значения этих полей, рассчитанные на основе спинового гамильтониана (СГ)

$$\mathbf{H}_S = \beta_e(g_x \mathbf{B}_{0x} \mathbf{S}_x + g_y \mathbf{B}_{0y} \mathbf{S}_y + g_z \mathbf{B}_{0z} \mathbf{S}_z) + \mathbf{B}_2^0 \mathbf{O}_2^0 + \mathbf{B}_2^2 \mathbf{O}_2^2 + \mathbf{B}_4^0 \mathbf{O}_4^0 + \mathbf{B}_4^2 \mathbf{O}_4^2 + \mathbf{B}_4^4 \mathbf{O}_4^4, \quad (1)$$

где $S = 5/2$; β_e — магнетон Бора; B_{0i} ($i \rightarrow x, y, z$) — проекции вектора индукции внешнего постоянного магнитного поля на оси системы координат, связанной с рассматриваемым парамагнитным центром (локальной системы координат); g_i ($i \rightarrow x, y, z$) — параметры электронного зеемановского взаимодействия (ненулевые компоненты g -тензора); \mathbf{O}_n^m — спиновые операторы Стивенса; B_n^m — параметры, определяющие расщепления основных электронных спиновых уровней энергии исследуемого центра в нулевом магнитном поле. Представленным на рис. 1 графикам соответствуют следующие значения указанных параметров:

$$g_x = 2.005 \pm 0.002, \quad g_y = 2.003 \pm 0.002,$$

$$g_z = 2.003 \pm 0.002,$$

$$B_2^0 = 1720 \pm 50, \quad B_2^2 = -530 \pm 50, \quad B_4^0 = -0.5 \pm 0.2,$$

$$B_4^2 = -1.1 \pm 0.5, \quad B_4^4 = 0 \pm 0.2$$

(параметры B_n^m приведены в МГц). При построении графиков в качестве осей лабораторной системы координат

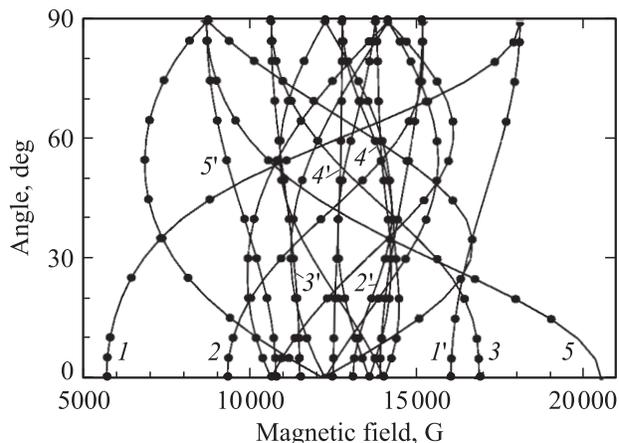


Рис. 1. Угловые зависимости величин резонансных магнитных полей линий тонкой структуры спектров ЭПР шести групп магнитно-неэквивалентных центров трехвалентного железа в облученном рентгеновскими лучами кристалле $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ ($T = 4.2 \text{ K}$, $\nu_{\text{EPR}} = 37.2 \text{ GHz}$).

выбраны $X \parallel \langle 001 \rangle$, $Y \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ и $Z \parallel \langle 110 \rangle$. Вращение вектора \mathbf{B}_0 осуществлялось в плоскости XOZ от оси Z к X . Угол $\theta = 0^\circ$ соответствует ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel Z \parallel \langle 110 \rangle$. В объеме исследуемого кристалла находятся шесть групп магнитно-неэквивалентных центров рассматриваемого типа, каждый из которых ставится в соответствие своя локальная система координат. Оси одной из локальных систем координат переводятся в соответствующие оси других пяти локальных систем координат преобразованиями кубической группы симметрии O_h . В указанных локальных системах координат спиновый гамильтониан соответствующего центра представляется в форме, определенной выражением (1). Собственные значения этого спинового гамильтониана определяют спектр спиновых уровней энергии центра и положения резонансных линий спектра ЭПР.

Кривые 1–5 на рис. 1 соответствуют соответственно переходам $|+5/2\rangle \leftrightarrow |+3/2\rangle$, $|+3/2\rangle \leftrightarrow |+1/2\rangle$, $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$, $|-1/2\rangle \leftrightarrow |-3/2\rangle$ и $|-3/2\rangle \leftrightarrow |-5/2\rangle$ между электронными спиновыми состояниями той группы магнитно-неэквивалентных центров (допустим, группы № 1), локальные оси координат которой соответственно параллельны осям лабораторной системы координат ($x_1 \parallel X$, $y_1 \parallel Y$, $z_1 \parallel Z$). В этом случае при $\theta = 0^\circ$ вектор индукции внешнего магнитного поля параллелен оси z_1 ($B_0 \parallel z_0$). Точки 1'–5' относятся к соответствующим переходам между состояниями другой группы магнитно-неэквивалентных центров (например, группы № 2). Ось y_2 локальной системы координат этой группы при $\theta = 0^\circ$ оказывается параллельной вектору \mathbf{B}_0 . В ориентации $\theta = 90^\circ$ вектор \mathbf{B}_0 является параллельным как оси x_1 , так и оси x_2 . В данной ориентации кривые, которым принадлежит точки 1–5, совпадают с кривыми содержащими соответствующие точки 1'–5'. Как видно из рис. 1, указанные выше параметры СГ (1) хорошо описывают положение точек

на экспериментальных угловых зависимостях. Тот факт, что наблюдаемая тонкая структура спектра ЭПР характерна для спинового момента $S = 5/2$, указывает на то, что исследуемый примесный центр образован ионом Fe^{3+} . Форма полученных угловых зависимостей свидетельствует о ромбической симметрии кристаллического поля в позиции этого иона.

2.2. Суперсверхтонкая структура спектров ЭПР. ССТС спектра ЭПР исследуемого центра достаточно хорошо разрешалась лишь на тех участках угловых зависимостей, где вектор \mathbf{B}_0 оказывался под небольшим углом к главным осям кристалла. В верхней части рис. 2 и 3 представлены группы резонансных линий ССТС спектра ЭПР на резонансном переходе $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$. Фрагмент спектра ЭПР на рис. 2 представляет резонансные переходы между указанными состояниями центров группы № 1 в ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel z_1$. В нижней части рис. 2 приведена диаграмма положений и относительных интенсивностей линий ССТС на переходе $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$, полученная из анализа формы линий показанного выше фрагмента спектра. Она представлена в виде группы сплошных вертикальных линий. Штриховая вертикальная линия на диаграмме обозначает дополнительную линию ЭПР, обязанную своим появлением парамагнитным центрам с изотропными магнитными свойствами. Из диаграммы видно, что все линии ССТС оказываются разбитыми на три группы, интегральные интенсивности которых приблизительно относятся друг к другу как 1:2:1. В каждой из указанных групп можно обнаружить пять линий с относительными интенсивностями 1:4:6:4:1. Очевидно, что в исследуемом кристалле лигандами примесного катиона могут быть в основном ионы фтора с ядерным спиновым моментом $I = 1/2$. Поэтому вид ССТС, представленной на рис. 2, свидетельствует о наличии в ближайшем окружении иона Fe^{3+} шести ионов F^- ,

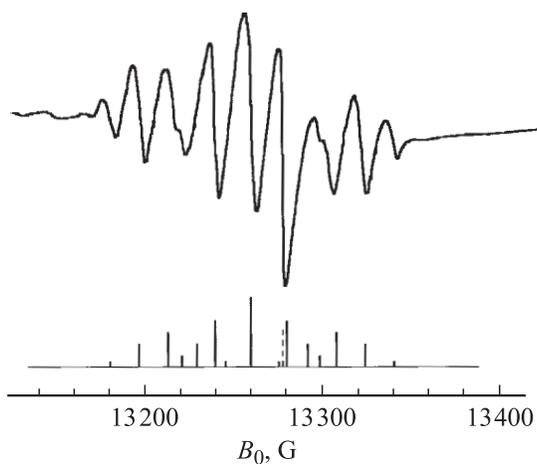


Рис. 2. Фрагмент спектра ЭПР облученного образца кристалла $BaF_2:Fe$, зарегистрированный в ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel Z$ и соответствующий резонансным переходам $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ между электронными состояниями центров группы № 1 ($T = 4.2$ К).

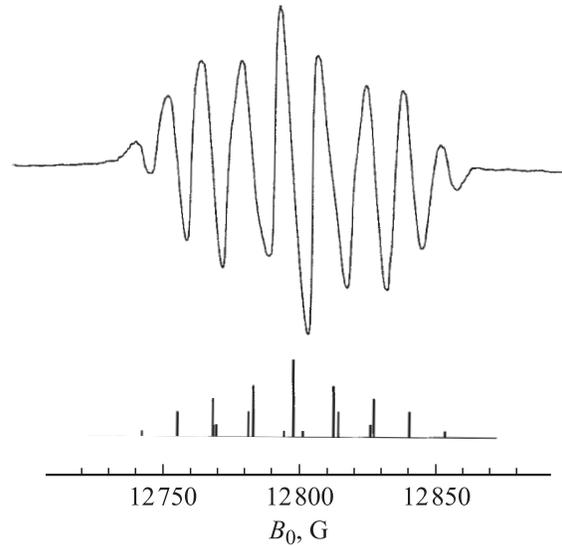


Рис. 3. Фрагмент спектра ЭПР облученного образца кристалла $BaF_2:Fe$, зарегистрированный в ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel X$ и соответствующий резонансным переходам $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ между электронными состояниями центров групп № 1 и 2 ($T = 4.2$ К).

которые в ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel z_1$ оказываются разбитыми на две группы магнитно-эквивалентных лигандов; одна из групп состоит из двух, другая — из четырех ионов фтора. Возможно, что на относительно большем расстоянии расположены остальные два иона фтора, которые ранее принадлежали координационному кубу замещенного примесью иона Ba^{2+} . Однако ССТС от этих лигандов оказалась неразрешенной.

О наличии указанных выше двух групп лигандов свидетельствует также вид ССТС, проявившейся на резонансном переходе $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ между электронными состояниями групп центров № 1 и 2 в ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel x_1 \parallel x_2$. Этот участок спектра показан в верхней части рис. 3. В нижней части этого рисунка построена диаграмма положений и относительных интенсивностей линий ССТС на переходе $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$.

Таким образом, проявившееся в спектрах ЭПР суперсверхтонкое взаимодействие (ССТВ) с магнитными моментами шести ближайших к примеси ионов фтора должно быть описано гамильтонианом

$$H_{shfi} = \sum_{i=1}^6 (\mathbf{S} \cdot \mathbf{A}^{(i)} \cdot \mathbf{I}^{(i)} - g_n^F \beta_n \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I}^{(i)}), \quad (2)$$

где $\mathbf{A}^{(i)}$ — тензор ССТВ с ядром i -го лиганда, $\mathbf{I}^{(i)}$ — оператор ядерного спинового момента i -го лиганда ($I = 1/2$), g_n^F — ядерный g -фактор фтора, β_n — ядерный магнетон. ССТВ с конкретным лигандом обычно представляют в лигандной локальной системе координат, у которой ось $z_{loc}^{(i)}$ совпадает с направлением на рассматриваемый i -й лиганд. В случае если данный лиганд лежит в плоскости симметрии примесного центра, ось $y_{loc}^{(i)}$ удобнее выбрать перпендикулярной этой плос-

кости, в противном случае выбор направлений осей $x_{loc}^{(i)}$ и $y_{loc}^{(i)}$ может быть произвольным. Тензор ССТВ $A^{(i)}$ в локальной системе координат представляется в наиболее простом виде в том случае, если ось $z_{loc}^{(i)}$ является осью симметрии для ССТВ с i -м лигандом. В таком случае тензор ССТВ будет представляться лишь диагональными компонентами $A_{xx}^{(i)} = A_{yy}^{(i)} = A_{\perp}^{(i)}$ и $A_{zz}^{(i)} = A_{\parallel}^{(i)}$. В достаточно хорошем приближении это обычно реализуется в случае примесного иона Fe^{3+} , у которого орбитальное синглетное состояние ${}^6A_{1g}(t_2^3 e^2)$ является основным, в то время как его остальные орбитальные термы располагаются на энергетической диаграмме значительно выше основного. В нашем примесном центре этот случай, очевидно, имеет место, поскольку величины компонент его g -тензора очень мало отличаются от величины g -фактора для свободного электрона. Учитывая, что в спектрах ЭПР наблюдается ССТВ с двумя группами эквивалентных ядер, мы должны рассматривать два тензора ССТВ: A^I и A^{II} . Верхний индекс I относится к группе лигандов, состоящей из двух ионов фтора, индекс II — к группе из четырех ионов. В лабораторной системе координат ($X \parallel \langle 001 \rangle$, $Y \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ и $Z \parallel \langle 110 \rangle$) вид тензоров ССТВ становится более сложным. Его компоненты могут быть определены с помощью преобразования подобия как функции двух параметров — $A_{\parallel}^{(i)}$ и $A_{\perp}^{(i)}$. В общем случае наблюдаемое ССТВ можно приближенно представить посредством симметричной матрицы, у которой $A_{jk}^{(i)} = A_{kj}^{(i)}$ ($j, k \rightarrow x, y, z$).

При определении величин параметров A_{\parallel}^I , A_{\parallel}^{II} , A_{\perp}^I и A_{\perp}^{II} можно воспользоваться приближением, которое становится возможным в условиях, когда электронное зеемановское взаимодействие и взаимодействие с кристаллическим полем по величине намного больше, чем ССТВ. В этом случае наиболее удобными базисными функциями, на которых будет представлен гамильтониан ССТВ, оказываются произведения электронных волновых функций (ϕ_k) на ядерные функции $\chi(m_l)$. Первые из них являются собственными функциями СГ (1) для резонансной величины и конкретного направления вектора \mathbf{B}_0 , вторые — собственными функциями оператора $I_z^{(i)}$. Тогда в первом порядке теории возмущений расщепления ядерных подуровней k -го электронного уровня могут быть определены с помощью гамильтониана

$$\begin{aligned} \mathbf{H}'_{shfi}(i) = & \langle S_x \rangle (A_{xx}^{(i)} \mathbf{I}_x + A_{xy}^{(i)} \mathbf{I}_y + A_{xz}^{(i)} \mathbf{I}_z) \\ & + \langle S_y \rangle (A_{yx}^{(i)} \mathbf{I}_x + A_{yy}^{(i)} \mathbf{I}_y + A_{yz}^{(i)} \mathbf{I}_z) + \langle S_z \rangle (A_{zx}^{(i)} \mathbf{I}_x + A_{zy}^{(i)} \mathbf{I}_y + A_{zz}^{(i)} \mathbf{I}_z) \\ & - g_n^F \beta_n (\mathbf{B}_{0x} \mathbf{I}_x^{(i)} + \mathbf{B}_{0y} \mathbf{I}_y^{(i)} + \mathbf{B}_{0z} \mathbf{I}_z^{(i)}), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\langle S_l \rangle = \langle \phi_k | S_l | \phi_k \rangle$ — усредненное по электронным переменным значение l -й компоненты оператора электронного спинового момента ($l \rightarrow x, y, z$) в состоянии $|\phi_k\rangle$. Таким же образом, путем отдельного усреднения по электронным и ядерным переменным, можно найти и поправки к ядерным уровням энергии во втором порядке теории возмущений. Однако, поскольку ССТВ оказалась недостаточно хорошо разрешена, при определении параметров ССТВ мы ограничились приближением, опреде-

ляемым выражением (3). В таком приближении вероятности „разрешенных“ и „запрещенных“ переходов ЭПР мы могли вычислять по методике, описанной в работе [8]. В результате расчета было найдено (в МГц), что $A_{\parallel}^I = 67 \pm 5$, $A_{\parallel}^{II} = 45 \pm 5$, $A_{\perp}^I = 52 \pm 5$ и $A_{\perp}^{II} = 38 \pm 5$.

3. Обсуждение экспериментальных результатов и выводы

Опираясь на указанные выше экспериментальные факты, можно построить качественную модель молекулярной структуры исследуемого центра, в которой примесный ион (Fe^{3+}), заместивший основной катион решетки (Ba^{2+}), оказывается смещенным из позиции последнего вдоль оси C_2 его координационного куба. Из анализа угловых зависимостей расщеплений в ССТВ спектров ЭПР вблизи ориентаций $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 111 \rangle$ следует, что величина внецентрового смещения примесного иона оказалась относительно небольшой ($\sim 0.1-0.15 \text{ \AA}$).

На рис. 4 показан фрагмент кристаллической решетки, представленный координационными многогранниками трех соседних катионов, одним из которых является примесный ион Fe^{3+} , а остальные два — собственные катионы решетки кристалла-матрицы (Ba^{2+}). Все три катиона расположены на оси Z , параллельной одной из кристаллографических осей $\langle 110 \rangle$. Согласно данным ЭПР, ион Fe^{3+} смещен параллельно оси Z из позиции замещенного им катиона решетки (обозначенной крестиком). При этом ближайшие к Fe^{3+} ионы сместились в новые равновесные положения. Два иона фтора, ранее располагавшихся на концах ребра координационного куба, перпендикулярного вектору смещения примеси Fe^{3+} , оказываются в эквивалентных позициях по отношению к иону Fe^{3+} . При этом расстояния от этих ионов (лигандов первой группы, $F^-(I)$) до Fe^{3+} оказываются наименьшими. Четыре иона F^- , располагавшихся в плоскости, перпендикулярной вектору смещения примеси, остаются в эквивалентных позициях. Расстояния от них (лигандов второй группы, $F^-(II)$) до иона Fe^{3+} немного больше, чем расстояния до лигандов первой группы. Оставшиеся два иона фтора, ранее принадлежавшие координационному кубу замещенного Ba^{2+} и обозначенные на рис. 4 как $F^-(III)$, в спектрах ЭПР не проявились.

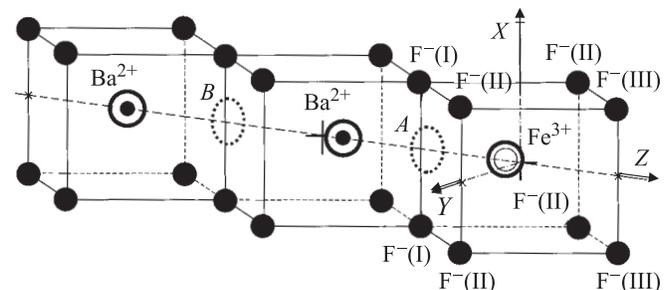


Рис. 4. Фрагмент решетки кристалла $BaF_2:Fe$, включающий координационные многогранники примесного иона Fe^{3+} и двух ионов Ba^{2+} .

Однако кажется маловероятным, что на их месте образовались анионные вакансии, поскольку такой процесс приводит к значительному увеличению энергии решетки кристалла-матрицы. Более предпочтительным кажется предположение о том, что эти два аниона оказались на достаточно больших расстояниях, и суперсверхтонкое взаимодействие с ними не могло вызвать в спектрах ЭПР каких-либо заметных расщеплений.

Причиной смещения иона Fe^{3+} в указанное на рис. 4 нецентральное положение могут быть неконтролируемые катионные (одновалентные ионы металла) или анионные примеси (ионы O^{2-} или $[OH]^-$), расположенные на оси Z и обеспечивающие компенсацию избыточного положительного заряда примесного иона Fe^{3+} . Возможно также внедрение избыточного иона F^- в места, обозначенные штриховыми овалами. Поскольку при приготовлении образцов были использованы очень чистые реактивы и предприняты все меры для предотвращения попадания посторонних примесей в среду выращивания кристалла, неконтролируемые примеси могут быть исключены из числа возможных причин. Но избыточные ионы фтора должны присутствовать в образцах, поскольку кристаллы выращивались в атмосфере гелия с примесью фтора. Занимаемые ими позиции в решетке кристалла структурного типа флюорита могут быть различными — все зависит от содержания и вида различных дефектов в кристалле. Расчеты авторов работы [9] показали, что в беспримесном кристалле внедрение междуузельного иона фтора в позиции, отмеченные на рис. 4 штриховыми овалами, приводит к значительному повышению энергии решетки флюоритов. Более предпочтительным (с точки зрения авторов [9]) является внедрение дополнительного фтора в центр „октаэдрической пустоты“. Однако в рассматриваемом случае это оказалось не так, иначе присутствие избыточного фтора в таких позициях привело бы к тетрагональной или моноклинной симметрии исследуемого центра.

Используя модель, описанную в работе [9], мы нашли, что внедрение избыточного иона фтора в центры штриховых овалов (рис. 4) может оказаться возможным. Необходимым для этого условием является дипольная неустойчивость кубического комплекса $[FeF_8]^{5-}$, образующегося при замещении катиона решетки Ba^{2+} примесным ионом Fe^{3+} (см., например, [10]). Этот эффект в данном случае возможен из-за того, что замещение катиона решетки примесным ионом железа произошло с серьезным нарушением правила Гольдшмидта [11]. В результате этого центральное положение иона-заместителя оказалось неустойчивым и смещение иона Fe^{3+} из центра его координационного куба оказалась энергетически выгодным. К настоящему моменту известно очень большое число центров такого типа, образовавшихся в результате активации ионных кристаллов кубической симметрии примесными ионами с заполненной внешней электронной оболочкой. Наиболее известными являются нецентральные ионы Li^+ в кристаллах KCl (см., например, [12]). Для этих центров характерны большие смещения примесного иона ($\sim 1 \text{ \AA}$), которые возникают

не под влиянием внешних дефектов, а лишь благодаря внутренним причинам.

Если эффект дипольной неустойчивости реализовался в исследуемом случае, получаемый при смещении примеси выигрыш энергии может привести к стабильности междуузельного иона фтора в положении, отмеченном на рис. 4 штриховыми овалом А. В таком случае положительный избыточный заряд иона железа может быть скомпенсирован отрицательным зарядом междуузельного иона фтора. Но если дипольная неустойчивость как причина смещения иона железа в нецентральное положение кажется весьма вероятной, предположение о внедрении междуузельного фтора в рассматриваемую позицию противоречит экспериментальным фактам. При этом наиболее убедительными можно считать следующие два экспериментальных факта. Во-первых, в исследуемых образцах методом ЭПР были обнаружены центры иона Fe^{3+} лишь одного типа. Но при относительно низкой концентрации избыточных ионов фтора в кристалле должны были образоваться как центры с указанным типом зарядовой компенсации, так и центры с нелокальной компенсацией заряда. Во-вторых, из рис. 4 видно, что расстояние между ионом Fe^{3+} и центром штрихового овала А (где по предположению должен был локализоваться междуузельный ион фтора) меньше, чем до иона F(I). Однако в спектрах ЭПР исследуемых образцов не обнаружено дополнительных линий ССТС, которые должны были наблюдаться в случае присутствия иона F^- в области, отмеченной штриховым овалом А (рис. 4).

Таким образом, совокупность полученных в данном исследовании фактов позволяет сделать вывод о том, что исследуемый центр представляет собой примесный ион Fe^{3+} , заместивший катион решетки и сместившийся в нецентральное положение ромбического типа вследствие эффекта дипольной неустойчивости. При этом компенсация избыточного положительного заряда иона Fe^{3+} , вероятнее всего, реализуется благодаря электрону, захваченному удаленным дефектом решетки.

Список литературы

- [1] Crystals with the fluorite structure. Ed. W. Hayes. Clarendon Press, Oxford (1974).
- [2] В.А. Уланов, М.М. Зарипов, Е.П. Жеглов, Р.М. Еремина. ФТТ **45**, 1, 71 (2003).
- [3] В.А. Уланов, М.М. Зарипов, И.И. Фазлижанов. ФТТ **47**, 9, 1596 (2005).
- [4] И.И. Фазлижанов, В.А. Уланов, М.М. Зарипов, Р.М. Еремина. ФТТ **44**, 8, 1483 (2002).
- [5] Е.Р. Житейцев, В.А. Уланов, М.М. Зарипов, Е.П. Жеглов. ФТТ **47**, 7, 1212 (2005).
- [6] T. Kambara, N. Sasaki. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 5, 1694 (1982).
- [7] W. Gehlhoff, W. Ulrici. Phys. Stat. Sol. (b) **102**, 11 (1980).
- [8] L.C. Kravitz, W.W. Piper. Phys. Rev. **146**, 322 (1966).
- [9] D. Bingham, A.N. Cormack, C.R.A. Catlow. J. Phys.: Condens. Matter **1**, 1205 (1989).
- [10] I.B. Bersuker. Phys. Lett. **20**, 6, 589 (1966).
- [11] Г.Б. Бокий. Кристаллохимия. Наука, М. (1971). 400 с.
- [12] U. Holland, F. Lüty. Phys. Rev. B **19**, 8, 4298 (1979).