

# Электронный парамагнитный резонанс в смешанных кристаллах $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{LaF}_3)_x$ , активированных ионами $\text{Ce}^{3+}$

© Л.К. Аминов, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева,  
И.Н. Куркин, С.П. Курзин, А.Г. Зиганшин, И.А. Громов\*

Казанский государственный университет,  
420008 Казань, Россия

\* Laboratory of Physical Chemistry, ETH-Honggerberg,  
8093 Zurich, Switzerland

E-mail: linar.aminov@ksu.ru,  
igor.kurkin@ksu.ru

В поле  $H \parallel C_4$  на частоте 9.5 GHz исследованы спектры ЭПР смешанных кристаллов  $(\text{BaF}_2)_{1-x-y}(\text{LaF}_3)_x(\text{CeF}_3)_y$  с  $y = 0.001 = 0.1\%$  и концентрациями  $x$  в интервале 0–0.02. В образце с  $x = 0.02$  измерена угловая зависимость спектра. В сложном спектре ЭПР выделены линии, обусловленные центрами с тетрагональной симметрией и  $g$ -факторами ( $g_{\parallel} = 0.75$ ,  $g_{\perp} = 2.4$ ), близкими к измеренным в системе  $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$ . Это позволяет предположить, что указанные центры представляют собой кубооктаэдрические кластеры типа  $\text{La}_6\text{F}_{37}$ , в которых один из ионов  $\text{La}^{3+}$  замещается ионом  $\text{Ce}^{3+}$ .

Работа поддержана фондом CRDF (грант REC-007) и фондом НИОКР Республики Татарстан (грант № 0.6-6.1-192/2004(Ф)).

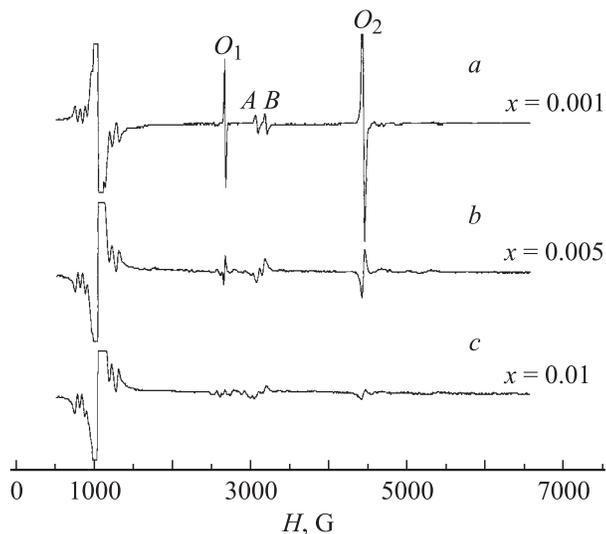
Прямое наблюдение методами ЭПР образования кластеров редкоземельных ионов (RE) в парамагнитных кристаллах  $(\text{MeF}_2)_{1-x}(\text{REF}_3)_x$  практически невозможно вследствие сильного уширения резонансных линий при концентрациях, превышающих  $x \approx 0.1\%$ . В этом отношении более удобными представляются двойные растворы  $(\text{MeF}_2)_{1-x-y}(\text{RF}_3)_x(\text{REF}_3)_y$  с диамагнитными ионами R (La, Lu, Y) и небольшой концентрацией  $y$  парамагнитной редкоземельной компоненты. Наблюдая оптические детектируемые спектры ЭПР в ряде таких соединений, Казанский [1] пришел к выводу о том, что процесс образования кластеров определяется суммарной концентрацией  $x + y$  трифлюоридов, а спектры ЭПР ионов  $\text{RE}^{3+}$  при концентрациях  $x + y \geq 0.001$  отражают тетрагональную симметрию позиций ионов R в кластерах типа  $\text{R}_6\text{F}_{37}$ . Для более полного выяснения возможностей метода представляется полезным проведение исследований обычных ЭПР-спектров в различных смешанных кристаллах  $(\text{MeF}_2)_{1-x-y}(\text{RF}_3)_x(\text{REF}_3)_y$  в максимально широком диапазоне концентраций  $x$ ,  $y$ .

Недавно мы провели исследование спектров ЭПР смешанных кристаллов  $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{LaF}_3)_x$  с примесью 0.1% ионов  $\text{Yb}^{3+}$  [2]. Было установлено, что уже при малой концентрации  $x = 0.001$  появляются дополнительные резонансные линии, обусловленные образованием тригональных кластеров, включающих два трехвалентных иона в позициях бария и два компенсирующих иона фтора (типа  $\text{La}^{3+}-\text{F}^{-}-\text{Yb}^{3+}-\text{F}^{-}$ ). Анализ этих линий осложнялся сверхтонкой структурой исходного спектра ЭПР (существующего и при  $x = 0$ ), обусловленной изотопами  $^{171}\text{Yb}$  и  $^{173}\text{Yb}$ , однако никаких следов тетрагонального спектра, который можно было бы приписать ионам  $\text{Yb}^{3+}$  в кластерах  $\text{La}_6\text{F}_{37}$ , обнаружено не было.

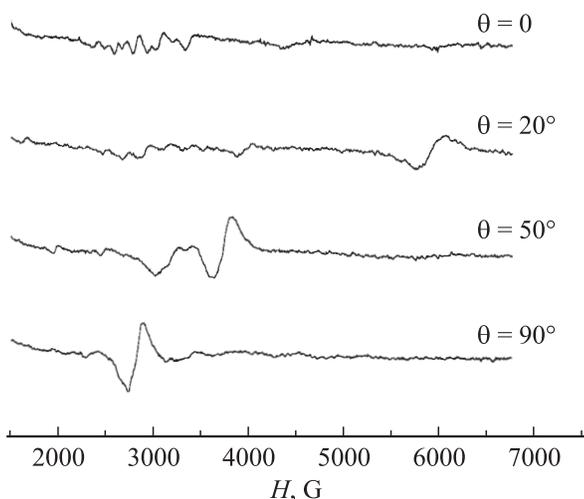
В настоящей работе мы вновь исследовали те же смешанные кристаллы  $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{LaF}_3)_x$ , используя теперь в

качестве парамагнитных зондов ионы  $\text{Ce}^{3+}$ . Этот ион не имеет магнитных изотопов, а следовательно, и сверхтонкой структуры спектров ЭПР. Исследовались образцы с  $x = 0, 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02$  с примесью 0.1%  $\text{Ce}^{3+}$ . Спектры измерялись стационарным методом на спектрометре ИРЭС-1003 на частоте  $\approx 9.5$  GHz при температуре  $\approx 15$  К. Образцы с  $x = 0$  и 0.02, кроме того, изучались импульсным методом (методом электронного спинового эха — ЭСЭ) на частоте  $\approx 9.8$  GHz при температуре  $\approx 7$  К.

В „чистом“ ( $x = 0$ ) наблюдался лишь один ЭПР-центр с тетрагональной симметрией ( $g_{\parallel} = 2.601$ ,  $g_{\perp} = 1.555$ ; ср. с [3]). При такой ориентации, когда магнитное поле направлено вдоль оси симметрии четвертого порядка ( $H \parallel C_4$ ), имеет место характерный спектр: одиночная линия в магнитном поле  $\sim 2.603$  kG и sdвоенная линия в магнитном поле 4.355 kG (соответственно линии  $O_1$  и  $O_2$  на рис. 1). Следует отметить, что интенсивность спектра ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в образце с  $x = 0$  была в несколько раз меньше, чем интенсивность спектра ЭПР ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в „чистом“  $\text{BaF}_2$ . При  $x = 0.001$  интенсивность линии исходного тетрагонального центра ионов  $\text{Ce}^{3+}$  уменьшается и, кроме того, возникают дополнительные линии, две из которых (наиболее интенсивные) наблюдаются при  $H = 3.070$  и 3.188 kG (соответственно линии A и B на рис. 1, a). Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{LaF}_3$  приводит к существенному ослаблению исходного тетрагонального спектра (примерно на порядок при  $x = 0.01$ ; см. рис. 1, c) и появлению новых дополнительных линий в магнитных полях 2.5–3.2 kG. Чтобы выяснить реальную концентрационную зависимость интенсивности различных линий ЭПР, мы измеряли спектры ЭПР в образцах  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  с различным  $x$  и одновременно регистрировали спектр ЭПР стандартного образца. В качестве стандарта был



**Рис. 1.** Спектр ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в смешанных кристаллах  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + 0.1\% \text{Ce}^{3+}$  для различных значений  $x$  при ориентации  $H \parallel C_4$ . Линии  $O_1$  и  $O_2$  соответствуют основному тетрагональному центру ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . А и В — наиболее интенсивные дополнительные линии, возникающие при малых концентрациях  $x$ . Интенсивная линия в магнитном поле  $\sim 1 \text{ kG}$  — спектр ЭПР стандартного образца  $\text{CaF}_2 + 0.8 \text{Er}^{3+}$ .



**Рис. 2.** Угловая зависимость спектра ЭПР в образце  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + 0.1\% \text{Ce}^{3+}$  для  $x = 0.02$  в плоскости  $C_4-C_3-C_2$ .  $\theta = 0$  соответствует ориентации  $H \parallel C_4$ .

выбран монокристалл  $\text{CaF}_2 + 0.8 \text{Er}$ . эта система удобна, так как в ее спектре ЭПР наблюдается только кубический  $\text{Er}^{3+}$ -центр (изотропная ЭПР линия с  $g = 6.78$ ,  $H \sim 1.0 \text{ kG}$  и шириной линии  $\sim 40 \text{ G}$ , близкой к ширине линии изучаемых ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ).

Образец с  $x = 0.02$  мы изучали более детально. Исследование методом ЭСЭ показало, что в спектре этого образца отсутствует изотропная широкая линия, аналогичная наблюдавшейся ранее в образцах  $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{LaF}_3)_x + 0.1\% \text{Yb}^{3+}$  [2] при  $x \geq 0.01$ .

Таким образом, мы имеем основание считать, что в исследованных в настоящей работе образцах  $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{LaF}_3)_x + 0.1 \text{Ce}^{3+}$  при  $x \approx 0.02$  не образуются парамагнитные центры с разупорядоченной структурой окружения.

Анализ угловой зависимости спектра ЭПР в образце с  $x = 0.02$  (рис. 2) указывает, кроме того, на наличие дополнительных резонансных линий, принадлежащих парамагнитному центру тетрагональной симметрии с  $g_{\parallel} \approx 0.75$ ,  $g_{\perp} = 2.4$ . Ширина линий этого центра ( $\sim 200 \text{ G}$ ) на порядок больше, чем ширина линий  $O$ -центра, а интенсивность сравнима с интенсивностью  $O$ -центра в образце с  $x = 0$ . Этот центр может быть связан с формированием кластеров типа  $\text{La}_6\text{F}_{37}$ , что подтверждается близостью найденных здесь значений  $g$ -факторов к наблюдавшимся ранее в системе  $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$ , решетка которой включает кубооктаэдрические кластеры  $\text{Y}_6\text{F}_{36}$ , а ионы  $\text{Ce}^{3+}$  занимают позиции  $\text{Y}^{3+}$  в них ( $g_{\parallel} = 0.77$ ,  $g_{\perp} = 2.46$  [4]).

Таким образом, можно сделать вывод, что спектры ЭПР в смешанных кристаллах  $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{LaF}_3)_x$  свидетельствуют о возможном образовании в этих системах кубооктаэдрических кластеров  $\text{La}_6\text{F}_{37}$ , однако дополнительные линии ЭПР не всегда связаны именно с такими кластерами. Более полная расшифровка спектров ЭПР требует дальнейших исследований.

## Список литературы

- [1] С.А. Казанский. ЖЭТФ **89**, 4(10), 1258 (1985); С.А. Казанский, А.И. Рыскин. ФТТ **44**, 8, 1356 (2002).
- [2] Л.К. Аминов, Р.Ю. Абдулсабиров, М.Р. Gafurov, С.Л. Koraleva, И.Н. Kurkin, С.П. Kurzin, Р.М. Rakhmatullin, А.Г. Ziganshin. In: Specialized Colloque „NMR and EPR of Broad Line Solids“. Abstracts. Portoroz, Slovenia. (2003). P. 114.
- [3] А.А. Антипин, И.Н. Куркин, Г.К. Чиркин, Л.Я. Шекун. ФТТ **6**, 7, 2014 (1964).
- [4] В.А. Иваньшин, И.Н. Куркин, И.Х. Салихов, Ш.И. Ягудин. ФТТ **28**, 8, 2580 (1986).