

08,04

Димерная самоорганизация примесных ионов эрбия в синтетическом форстерите

© Р.Б. Зарипов¹, Л.В. Мингалиева¹, В.Ф. Тарасов^{1,¶}, Е.В. Жариков², К.А. Субботин^{2,3}, Д.А. Лис²

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского — обособленное структурное подразделение Федерального исследовательского центра „Казанский научный центр Российской академии наук“, Казань, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова, Москва, Россия

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

¶ E-mail: tarasov@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 6 августа 2018 г.)

Методом электронного парамагнитного резонанса в X- и Q-диапазонах частот исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса примесных ионов трехвалентного эрбия в монокристаллах синтетического форстерита (Mg_2SiO_4). Установлено что ионы эрбия замещают, преимущественно, ионы магния в кристаллографической позиции M1, характеризующейся инверсионной симметрией кристаллического поля. При этом имеет место выраженный эффект димерной самоорганизации ионов эрбия в процессе роста кристаллов, выражающийся в том, что концентрация димерных ассоциатов эрбия, состоящих из двух близко расположенных ионов, связанных спин-спиновым взаимодействием, на несколько порядков превышает концентрацию димерных ассоциатов, образующихся случайно при статистическом распределении примесных ионов в кристаллической решетке форстерита. Определены направления главных магнитных осей и параметры эффективного спинового гамильтониана, описывающего магнитные характеристики примесных центров эрбия.

Настоящая работа в части синтеза образца и выявления фактической концентрации эрбия в нем методами рентгеноспектрального микроанализа и оптической абсорбционной спектроскопии осуществлялась при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-12-00517).

DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47131.227

1. Введение

Известно, что в монокристаллах форстерита (Mg_2SiO_4) примесные редкоземельные ионы (Ln) замещают двухвалентные ионы магния [1–6]. При таком гетеровалентном замещении необходим специальный компенсатор избыточного катионного заряда, в роли которого выступают точечные дефекты с эффективным зарядом противоположного знака. Образование такого точечного дефекта неизбежно увеличивает внутреннюю энергию кристаллической решетки, поэтому, как правило, вхождение гетеровалентных редкоземельных примесей в кристаллы форстерита протекает с определенным трудом [7,8]. Если при этом специально не вводить в состав кристалла $Ln : Mg_2SiO_4$ какие-либо ионы зарядовых компенсаторов (например Li^+), то в роли таких компенсаторов могут служить магниевые вакансии V''_{Mg} [6], которые в небольших количествах всегда присутствуют в кристаллах форстерита. Здесь и далее все обозначения заряженных точечных дефектов даны по Креггеру–Винку [9]. Однако, в отличие от иона лантаноида, локализованного в магниевой позиции (Ln_{Mg}^\bullet) и имеющего в ней лишь одинарный избыточный положительный заряд, вакансии V''_{Mg} заря-

жены двукратно и, таким образом, каждая из них служит для зарядовой компенсации сразу двух ионов Ln_{Mg}^\bullet .

В работе [5] методом структурного компьютерного моделирования на примере кристаллов $Yb : Mg_2SiO_4$ было показано, что если два трехвалентных редкоземельных примесных иона с магниевой вакансией собираются в ассоциат типа $[Ln_{Mg}^\bullet - V''_{Mg} - Ln_{Mg}^\bullet]^\times$, то в этом случае зарядовая компенсация достигается при минимально возможном увеличении внутренней энергии кристаллической решетки. Следовательно, именно такой характер локализации примесных лантаноидов в кристаллах форстерита должен превалировать. Эффект подобной самоорганизации примесных трехвалентных ионов в форстерите экспериментально наблюдался для гольмия [1,2], тербия [4] и иттербия [5]. Он проявляется в наличии соответствующих димерных ассоциатов редкоземельных ионов, концентрация которых на несколько порядков превышает концентрацию этих ассоциатов, которую можно было бы ожидать при статистическом распределении примесных ионов по узлам кристаллической решетки.

В данной работе методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследован эффект димерной самоорганизации примесных ионов эрбия в синтетическом форстерите.

Ион трехвалентного эрбия имеет электронную конфигурацию $4f^{11}$, основной мультиплет $^4I_{15/2}$ и g -фактор Ланде $g_L = 6/5$. Эрбий имеет 6 стабильных изотопов, один из которых (^{167}Er) с естественной распространенностью 22.87% имеет ненулевой ядерный спин $I = 7/2$. Поэтому спектр ЭПР иона эрбия должен состоять из интенсивной центральной линии, принадлежащей четным изотопам, и восьми линий, принадлежащих изотопу ^{167}Er , с относительной интенсивностью каждой линии 0.037.

В кристаллическом поле ромбической или более низкой симметрии низколежащие электронные уровни основного мультиплета эрбия представлены крамерсовыми дублетами, между уровнями которых можно наблюдать резонансные переходы в подходящем магнитном поле. Результаты исследования примесных ионов эрбия в различных диэлектрических и полупроводниковых кристаллах методом ЭПР приведены в обзоре [10].

2. Эксперимент

Форстерит, легированный эрбием, выращивался методом Чохральского из расплава. Выращивание проводилось из иридиевого тигля в атмосфере азота на монокристаллическую Mg_2SiO_4 затравку, вырезанную вдоль оси a (здесь и далее обозначения кристаллографических осей соответствуют установке Pbnm). Скорость вытягивания на номинальной стадии роста составляла 1 mm/h, скорость вращения — 6 rot/min. В качестве шихты использовались реактивы MgO , SiO_2 и Er_2O_3 , все реактивы имели концентрацию „ОС–Ч“. Было выращено два образца, один — „рабочий“, на котором и проводились ЭПР-исследования, а также „контрольный“, предназначенный для более точного контроля фактической концентрации легирующей примеси в образцах. Концентрация ионов Er^{3+} , вводившихся в расплав, составляла 6 at.% для „рабочего“ образца и 13 at.% — для „контрольного“. При этом содержание MgO и SiO_2 в навесках рассчитывалось из мольного соотношения 2 : 1 (что соответствует стехиометрии форстерита), а Er_2O_3 добавлялся сверх этой стехиометрии. Навески тщательно перемешивались, прессовались в таблетки и прокальвались перед загрузкой в тигель.

Выращенные образцы были прозрачны и имели бледно-розовую окраску, характерную для ионов эрбия. Ориентация образцов относительно кристаллографических осей в первом приближении задавалась ориентацией затравки и зачатками естественной огранки, затем ориентация уточнялась методами рентгеновской дифракции. Для определения концентрации эрбия в кристаллах вначале методом рентгеноспектрального микроанализа была измерена его концентрация в „контрольном“ образце, оказавшаяся равной 0.084 ± 0.002 at.% по отношению к магнию. Затем на обоих образцах были измерены спектры оптического поглощения в видимой области спектра, где, как известно, эрбий имеет несколько полос поглощения весьма высокой удельной интенсивности.

Было выявлено в частности, что пиковое сечение поглощения полосы перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ ионов эрбия в форстерите на длине волны $\lambda = 376$ nm составляет $2.8 \cdot 10^{-20}$ cm², а для полосы перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ ($\lambda = 521$ nm) эта величина составляет $2.1 \cdot 10^{-20}$ cm². Это позволило по спектру поглощения „рабочего“ образца рассчитать фактическую концентрацию эрбия в нем, составившую 0.025 ± 0.001 at.% по отношению к магнию. Иными словами, формулу кристалла можно записать как $\text{Mg}_{1.9995}\text{Er}_{0.0005}\text{SiO}_4$.

Изучение структуры и магнитных характеристик парамагнитных центров, образованных примесными ионами Er^{3+} в синтетическом форстерите, проводилось в X- и Q-диапазонах при температурах 5–100 K стационарным методом ЭПР с модуляцией магнитного поля на частоте 100 kHz. В X-диапазоне использовался спектрометр EMX Plus с объемным металлическим резонатором ER 4122 SHQ. В Q-диапазоне использовался спектрометр ELEXSYS E580 с цилиндрическим диэлектрическим резонатором ER 5102 D2.

3. Результаты и обсуждение

В структуре форстерита имеются 2 кристаллографически различных типа кислородных октаэдров, внутри которых находятся ионы магния. Обычно эти позиции ионов Mg^{2+} обозначаются M1 и M2. В единичную ячейку кристалла входят 4 структурно-эквивалентных иона Mg^{2+} в каждой из позиций. Кристаллическое поле в позиции M1 имеет триклинную симметрию с точечной группой C_i , и для произвольной ориентации магнитного поля все 4 иона в позициях M1 являются магнитно неэквивалентными. Если магнитное поле ориентировано в плоскостях, перпендикулярных кристаллографическим осям, ионы, занимающие позиции M1, попарно магнитно эквивалентны. Кислородное окружение Mg^{2+} в позиции M2 характеризуется моноклинной симметрией с точечной группой симметрии C_s и имеет зеркальную плоскость симметрии, перпендикулярную оси c . Зеркальная симметрия требует, чтобы главные магнитные оси парамагнитного иона в этой позиции лежали в плоскости (ab) или совпадали с кристаллографической осью c .

Для произвольной ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей имеются два магнитно-неэквивалентных иона в позиции, а в случае, когда магнитное поле лежит в плоскости ac или bc , все ионы в позиции M2 становятся магнитно-эквивалентными. Измерение ориентационных спектров ЭПР позволяет однозначно определить локализацию примесного иона в кристаллической решетке.

На рис. 1 приведены спектры ЭПР, записанные при различной ориентации внешнего магнитного поля в плоскости (ab) . Иону Er^{3+} принадлежат две группы резонансных переходов, обозначенные Er, состоящие из трех линий каждая. При ориентации магнитного поля вдоль кристаллографических осей a или b спектры двух

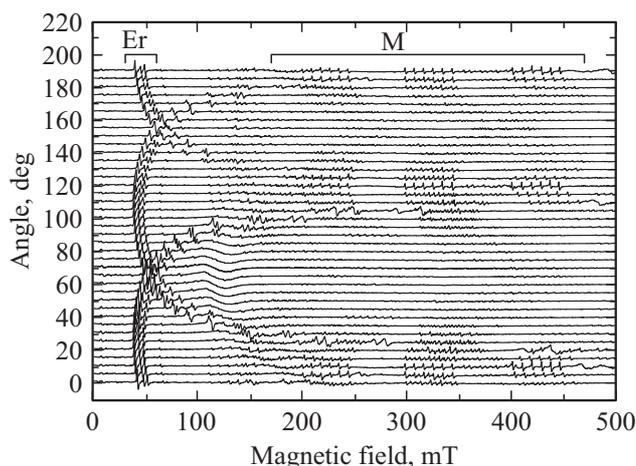


Рис. 1. Спектры ЭПР форстерита, легированного ионами Er^{3+} , записанные при различной ориентации внешнего магнитного поля (B_0) в кристаллографической плоскости (ab). Положение нулевой линии спектров по оси ординат соответствует относительной ориентации $B_0 \parallel a$ при 155° .

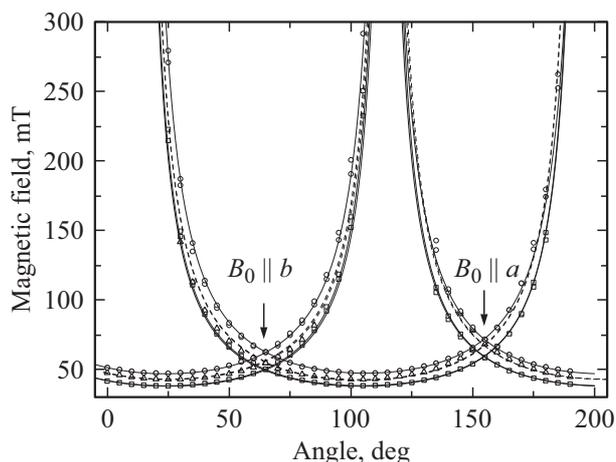


Рис. 2. Зависимости резонансных значений магнитного поля от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей в плоскости (ab). Кружки и квадраты — эксперимент для димерного ассоциата, треугольники — для одиночного иона, линии — расчет.

групп совпадают. Такая ориентационная зависимость характерна для примесного иона, замещающего магний в позиции М1. Спектральные линии (М) принадлежат неидентифицированному нами иону группы железа с величиной ядерного спина $I = 5/2$.

На рис. 2 приведены ориентационные зависимости положения резонансных линий на этих спектрах. Видно, что при вращении магнитного поля в плоскости (ab) наблюдаются три различных резонансных перехода, для которых резонансные значения магнитного поля равны 59, 65.5 и 71.3 мТл при ориентации магнитного поля вдоль оси b , и 62.7, 55.0 и 50.4 мТл при ориентации магнитного поля вдоль оси a . Причем, для всех трех

переходов наблюдаются по 4 магнитно неэквивалентных центра, а ориентационные зависимости спектров ЭПР очень близки. Это означает, что все эти резонансные переходы принадлежат ионам эрбия в кристаллографической позиции М1. Ион эрбия в основном состоянии имеет полный электронный магнитный момент $J = 15/2$ и является крамерсовым ионом, для которого в нулевом магнитном поле электронные штарковские подуровни должны быть, по крайней мере, двукратно вырожденными. Для таких ионов три различных резонансных перехода, соответствующие трем различным резонансным значениям магнитного поля B_0^i , могут соответствовать трем кристаллографически различным центрам эрбия с различными значениями эффективного g -фактора

$$B_0^i = \frac{\nu}{\beta g_{\text{eff}}^i}, \quad (1)$$

$i = 1, 2, 3$. Здесь ν — рабочая частота спектрометра, g_{eff}^i — эффективный g -фактор i -того резонансного перехода, β — магнетон Бора.

В этом случае изменение частотного диапазона записи спектра должно приводить к пропорциональному изменению резонансных магнитных полей, и изменению расщепления между резонансными линиями на спектре ЭПР. Второй возможный вариант — образование димерных ассоциатов, в которые входят два иона эрбия, связанные спин-спиновым взаимодействием. Такой димерный ассоциат имеет один синглетный электронный уровень, для которого суммарный магнитный момент равен нулю, и три триплетных электронных уровня, характеризующихся суммарным магнитным моментом равным 15. Для димерного ассоциата, который является некрамерсовым парамагнитным центром, спин-спиновые взаимодействия приводят к ненулевым расщеплениям Δ между электронными штарковскими подуровнями в нулевом магнитном поле. В этом случае расщепление между резонансными линиями на спектре ЭПР определяется величиной Δ и не связано с различиями в величине g -фактора.

$$B_0^i = \frac{\nu - \Delta^i}{\beta g_{\text{eff}}^i}. \quad (2)$$

Для ответа на вопрос о природе появления трех резонансных переходов на спектрах ЭПР иона эрбия в форстерите были проведены измерения спектров ЭПР в Q-диапазоне. На рис. 3, где представлены спектры, записанные в X- и Q-диапазонах, хорошо видно, что при увеличении рабочей частоты спектрометра в три раза расстояние между резонансными линиями на спектрах почти не изменилось. Поэтому можно сделать однозначный вывод о том, что на показанных спектрах одна линия (средняя) принадлежит одиночному иону эрбия, а две крайние — димерному ассоциату. Величины Δ^i , полученные аппроксимацией прямыми линиями экспериментальных данных X- и Q-диапазонов равны -1.323 , -0.068 и 0.704 GHz.

На спектрах, приведенных на рис. 3 видно, что резонансные линии одиночного иона и димерного ассоциата

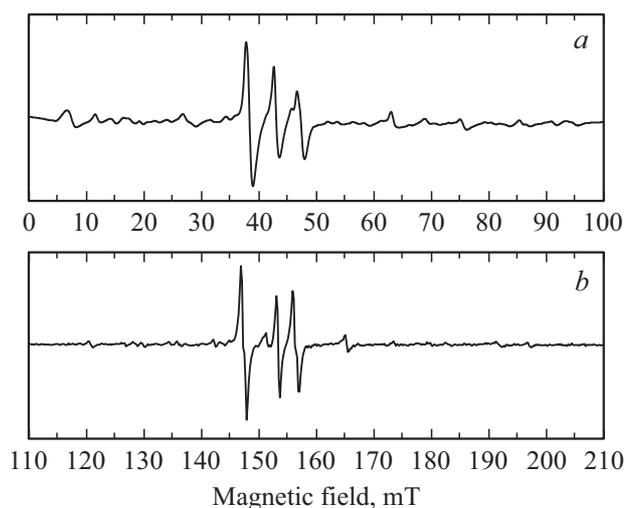


Рис. 3. Спектры ЭПР эрбия в синтетическом форстерите, записанные в различных диапазонах при ориентации магнитного поля, соответствующей минимальным значениям резонансного магнитного поля на рис. 2 (110 deg). *a* — X-диапазон, частота спектрометра 9.378 GHz, *b* — Q-диапазон, частота спектрометра 33.93 GHz.

имеют примерно одинаковую интенсивность. Это означает, что концентрации данных парамагнитных центров сопоставимы. При строго статистическом распределении одинаковых примесных ионов по узлам кристаллической решетки отношение концентраций димерных центров C_{dimer} и одиночных ионов C_{single} определяется соотношением [11]

$$C_{dimer}/C_{single} = 2c(1 - c)^2, \quad (3)$$

где c — общая мольная доля примесных ионов в кристалле по отношению к замещаемому ими основному компоненту матрицы. Как уже говорилось, фактическая концентрация эрбия в исследуемом „рабочем“ образце составляет 0.025 ± 0.001 at.% по отношению к магнию. Ясно, что при столь небольших концентрациях ионов эрбия в структуре форстерита вероятность образования димеров, согласно (3) должна быть на несколько порядков ниже, чем вероятность образования одиночных ионов.

Сравнимая интенсивность линий димерного ассоциата и одиночного иона эрбия говорит о том, что соотношение (3) для ионов эрбия в форстерите не выполняется. Иными словами, аналогично случаю с кристаллами форстерита, легированного ионами гольмия [1,2], тербия [4] и иттербия [5] в данном случае налицо сильно выраженная тенденция к димерной самоорганизации примесных ионов эрбия.

Для определения магнитных характеристик эрбия в форстерите были измерены ориентационные зависимости спектров ЭПР при вращении магнитного поля в кристаллографических плоскостях (*ac*) и (*bc*). Результаты представлены на рис. 4 и 5. Отметим, что в пер-

вом случае регистрировались только линии, обязанные одиночному иону, а во втором — только димерному ассоциату.

Для теоретического описания ориентационных зависимостей спектров ЭПР использовался специализированный пакет программ EasySpin [12,13]. При этом для описания электронной спиновой системы использовался эффективный спин $S = 1/2$.

Наилучшее совпадение расчетных данных с экспериментом было получено при параметрах парамагнитных центров, приведенных в таблице.

В этой таблице значения углов Эйлера приведены для одного из 4 магнитно-неэквивалентных центров.

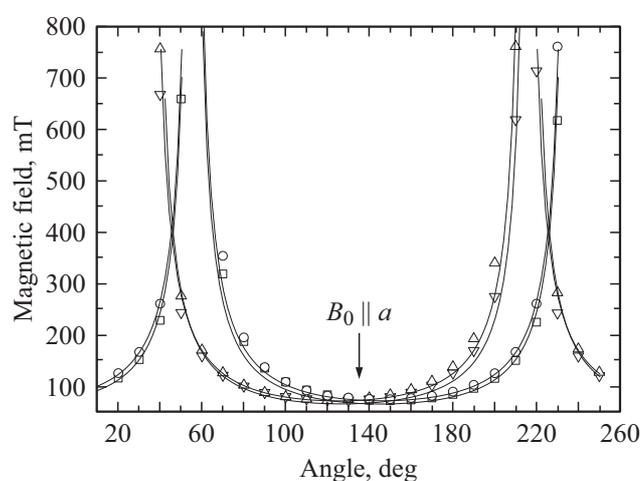


Рис. 4. Ориентационные зависимости положения резонансных линий одиночного иона Er^{3+} в форстерите на спектрах ЭПР при вращении магнитного поля в плоскости (*ac*) в X-диапазоне. Значки — эксперимент, линии — расчет.

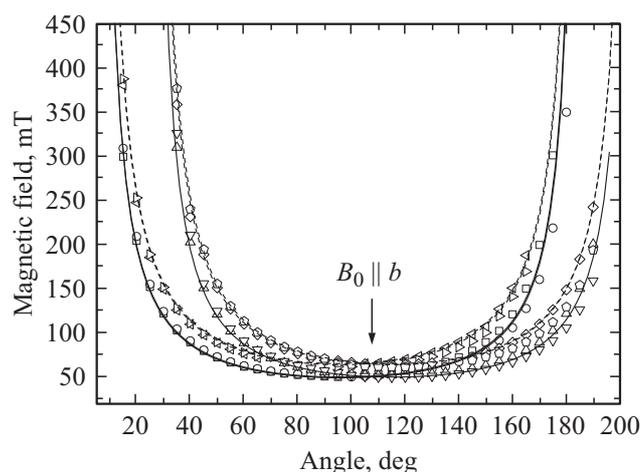


Рис. 5. Ориентационные зависимости положения резонансных линий димерного ассоциата Er^{3+} в форстерите на спектрах ЭПР при вращении магнитного поля в плоскости (*bc*) в X-диапазоне. Значки — эксперимент для четырех магнитно неэквивалентных позиций ионов эрбия, линии — расчет. Сплошные и штриховые линии соответствуют резонансным переходам, расщепленным вследствие спин-спинового взаимодействия.

Параметры парамагнитных центров, образованных примесными ионами эрбия в форстерите

Параметр		Одиночный ион	Димерный ассоциат
Главные значения g -тензора	g_x	0	0
	g_y	1.2	0
	g_z	15.6	15.6
Углы Эйлера (deg) для ориентации главных осей g -тензора (x, y, z) относительно кристаллографических осей (a, b, c). Вращения zyz	α	-0.3	-0.93
	β	83.8	82.5
	γ	52.0	49.6
Главные значения тензора спин-спинового (GHz) взаимодействия	J_x		0
	J_y		0
	J_z		-2.78
Углы Эйлера (deg) для ориентации главных осей тензора спин-спинового взаимодействия (x, y, z) относительно кристаллографических осей (a, b, c). Вращения zyz .	α		2.8
	β		100.8
	γ		67.7

Для других центров значения углов Эйлера могут быть получены с использованием свойств симметрии кристаллической решетки форстерита. При этом для одиночного иона и димерного ассоциата главные магнитные оси z четырех магнитно неэквивалентных центров отклонены от плоскости (ab) на углы ± 6.2 и ± 7.5 deg соответственно, а их проекции на плоскость (ab) отклонены от оси a на углы ± 54 и ± 51 deg соответственно. Магнитные свойства всех центров характеризуются сильной анизотропией, близкой к одномерному магнетизму изинговского типа. Небольшие значения поперечных компонент g -тензора приводят к тому, что вероятность резонансных переходов при некоторых ориентациях магнитного поля становится очень малой, и не все резонансные переходы регистрируются при ориентации магнитного поля в плоскостях (ac) и (bc).

Мы полагаем, что ионы эрбия в форстерите образуют ассоциаты вида $[\text{Er}_{\text{Mg}}^\bullet - \text{V}_{\text{Mg}}'' - \text{Er}_{\text{Mg}}^\bullet]$, в которых два иона Er^{3+} располагаются в позициях M1 одной и той же линейной цепочки октаэдров, вытянутой вдоль оси c , а вакансия Mg^{2+} находится в позиции M1 между этими двумя ионами Er^{3+} . При этом ионы Mg^{2+} , замещаемые ионами Er^{3+} , образующими димерный ассоциат, находятся друг от друга на расстоянии 0.6 nm. Это достаточно большое расстояние, что позволяет нам рассматривать характер взаимодействия между ионами Er^{3+} в димерном ассоциате как чисто магнитно-дипольный. Поскольку величина и ориентация магнитного момента ионов Er^{3+} в димерном ассоциате нам известны из эксперимента, энергия диполь-дипольного взаимодействия может быть рассчитана по формуле

$$J = \frac{1}{2} \frac{g_z^2 \mu_B^2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (4)$$

где r — расстояние между ионами, θ — угол между z -осью магнитного момента и радиусом-вектором, соединяющим ионы. Энергия диполь-дипольного взаимодействия J , рассчитанная по формуле (4), равна -3.4 GHz,

что находится в удовлетворительном согласии с полученными экспериментальными данными.

4. Заключение

Методом стационарной ЭПР-спектроскопии в X- и Q-диапазонах исследованы монокристаллы синтетического форстерита, легированный ионами эрбия. Установлено, что ионы эрбия замещают ионы магния преимущественно в кристаллографической позиции M1 в виде одиночных ионов и димерных ассоциатов. Определены магнитные характеристики парамагнитных центров, образованных ионами эрбия. Обнаружен эффект димерной самоорганизации примесных ионов эрбия в форстерите, заключающийся в том, что концентрация димерных ассоциатов на несколько порядков превышает концентрацию ассоциатов, образующихся случайно при статистическом распределении примесных ионов в кристаллической решетке.

Авторы выражают признательность В.А. Шустову (КФТИ им. Е.К Завойского) за рентгенографические исследования образцов, Д.А. Николаеву (ИОФ им. Прохорова РАН) за измерение спектров оптического поглощения кристаллов и В.Г. Сенину (ГЕОХИ им. Вернадского РАН) за измерение фактических концентраций эрбия в кристаллах методом рентгеноспектрального микроанализа.

Список литературы

- [1] А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, А.А. Коновалов, К.А. Субботин, В.Ф. Тарасов. Письма в ЖЭТФ **77**, 753 (2003).
- [2] A.A. Kononov, D.A. Lis, B.Z. Malkin, S.I. Nikitin, K.A. Subbotin, V.F. Tarasov, E.N. Vorobieva, E.V. Zharikov, D.G. Zverev. Appl. Magn. Res. **28**, 267 (2005).
- [3] A.A. Kononov, D.A. Lis, K.A. Subbotin, V.F. Tarasov, E.V. Zharikov. Appl. Magn. Res. **30**, 673 (2006).

- [4] A.A. Konovalov, D.A. Lis, K.A. Subbotin, V.F. Tarasov, E.V. Zharikov. *Appl. Magn. Res.* **45**, 193 (2014).
- [5] В.Ф. Тарасов, А.А. Суханов, В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков, Д.А. Лис, К.А. Субботин. *Письма в ЖЭТФ* **106**, 78 (2017).
- [6] В.С. Урусов, В.Б. Дудникова, Е.П. Смирнова, И.Н. Аникин, Е.И. Казинская. *Геохимия* **8**, 1199 (1989).
- [7] T. Kobayashi, H. Takei. *Earth Planet. Sci.* **36**, 231 (1977).
- [8] В.Б. Дудникова, В.С. Урусов, Е.В. Жариков. *Неорган. материалы* **41**, 6, 1 (2005).
- [9] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М. (1969). 654 с.
- [10] S.A.J. Ammerlaan, I. de Maat-Gersdorf. *Appl. Magn. Res.* **21**, 13 (2001).
- [11] M. Motokawa, H. Ohta, N. Makita, H. Ikeda. *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 322 (1992).
- [12] S. Stoll, A. Schweiger. *J. Magn. Res.* **78**, 42 (2006).
- [13] S. Stoll, A. Schweiger. *Biol. Magn. Res.* **27**, 299 (2007).

Редактор Т.Н. Василевская