

УДК 538.113

©1995

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС, ПАРАМЕТРЫ И СТРУКТУРА ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ ИОДИСТОГО КАДМИЯ С ПРИМЕСЯМИ МЕДИ И ЕВРОПИЯ

В.Д.Бондар, А.С.Грудзинский, И.М.Зарицкий, С.П.Колесник

Львовский государственный университет им. И.Франко
Институт физики полупроводников АН Украины, Киев
Поступило в Редакцию 4 апреля 1994 г.

Проведены исследования ЭПР меди и европия при совместной активации ими слоистых кристаллов иодистого кадмия. Выбор примесей обусловлен их определяющим влиянием на светочувствительные свойства CdI_2 . Установлено, что примесь меди находится в парамагнитном состоянии в виде Cu_{Cd}^+ и Cu_i^+ , что обусловлено восстанавливающим влиянием иода на ионы меди. На основании исследования угловых зависимостей ЭПР европия показано, что он находится в двузарядном состоянии, обладает аксиальной симметрией D_{3d} , замещает кадмий в узле решетки и не проявляется в других позициях — в междуузлиях и между слоями. Были определены g -фактор и константы спинового гамильтониана в первом приближении теории возмущений. Установлено, что влияние европия на светочувствительные свойства меди в CdI_2 при совместной активации проявляется через возмущение примесью кристаллической решетки.

Кристаллы иодистого кадмия обладают слоистой структурой и принадлежит к структурному типу C_6 и пространственному типу симметрии $F\bar{3}m1$ [1]. Особенностью такой структуры является наличие пакетов сэндвичей состава I-Cd-I, характеризующихся внутри пакета ионно-ковалентными силами связи, а между пакетами — слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Такой характер связи обуславливает анизотропию кристаллической структуры, которая вызывает особенности ряда физических свойств. Среди них следует отметить характерную для слоистых кристаллов низкую электрическую активность примесей [2], возможность вхождения примесей в межслоевое пространство [3], а также эффективное образование комплексов-ассоциатов [4] и агрегатов [5]. В этой связи вопрос изучения структуры дефектов, их зарядового состояния и расположения в кристаллической решетке слоистых кристаллов остается важным и актуальным. Наиболее эффективным методом изучения этих свойств является ЭПР. С помощью этого метода в кристаллах иодистого кадмия исследованы одноактиваторные парамагнитные примеси Mn [6,7], V, Co [7], Eu [8]. В то же время угловые зависимости и симметрия центра для CdI_2 -Eu в [8] не исследованы.

В настоящей работе исследована ЭПР в кристаллах иодистого кадмия, содержащих одновременно две парамагнитные примеси: низшей валентности — медь в высшей валентности — европий. Необходимость изучения такого сочетания примесей вызвана тем, что примесь меди в галогенидах кадмия обуславливает образование светочувствительного состояния, связанного с фотостимулированным распадом Cu-содержащих комплексов [9]. В то же время нами установлено, что дополнительная активация кристаллов CdI_2 -Cu примесью европия существенно влияет на их светочувствительность. Это может быть вызвано взаимным влиянием европия и меди при совместной активации. Эффект взаимного влияния двойных примесей установлен в других широкозонных кристаллах $CdCl_2$: (Cu, Mn) [9,10], ZnS: (Cu, Eu) [11]. Далее исследованы парамагнетизм примесей, зарядовое состояние и параметры спин-гамильтониана, а также на основании угловых зависимостей их симметрия в кристаллической решетке иодистого кадмия с двумя примесями: меди и европия.

1. Экспериментальная методика

Экспериментальные исследования проведены на кристаллах, выращенных методом Стокбаргера в вакууме. Сырье для выращивания подвергалось глубокой очистке, включающей в себя перекристаллизацию водного раствора, фильтрацию расплава и 45-кратную зонную плавку [12]. Примесь вводилась в шихту перед выращиванием в количестве 0.5 mol.% CuI и 0.05 mol.% $EuCl_3$. Содержание примеси в образцах контролировалось методом спектрального эмиссионного анализа. Исследования проводились на радиоспектрометрах типа АЭ4700 и SE/X-2544 «Radioran» с частотой СВЧ поля $\nu \approx 9.4$ GHz при температурах 300 и 77 K. Образцы для исследований ЭПР изготовлялись в форме параллелепипедов и ориентировались в резонаторе по плоскостям скола. Для исследования зависимостей спектра ЭПР ионов европия в CdI_2 от ориентации образца относительно направления постоянного магнитного поля кристалл вращался в резонаторе вокруг оси, перпендикулярной направлению постоянного магнитного поля. Угловые зависимости исследовались в двух плоскостях (см. вставку на рис. 2). Для этого образец ориентировался по взаимно перпендикулярным осям x , y и z таким образом, что ось z совпадала с направлением кристаллографической оси c кристалла, являющейся одновременно осью симметрии третьего порядка, а оси x и y были направлены параллельно плоскостям скола. Кристалл сначала вращался вокруг оси x , затем — вокруг оси y . Изменялось положение резонансных линий в зависимости от угла поворота.

Все спектры, которые измерялись при помощи спектрометра Se/X-2544 «Radioran», записывались на дискету компьютера MP102, входящего в комплект спектрометра и работающего с операционной системой CP/M. Дальнейшая обработка спектров проводилась на компьютере IBM/PC при помощи программных пакетов «Spectra Cals» и «Mat lab».

2. Результаты экспериментов

В кристаллах CdI_2 (0.05 mol.% $EuCl_2$, 0.05 mol.% CuI) наблюдался спектр ЭПР, который при $H \parallel c$ состоял из семи линий, расположенных симметрично относительно центра спектра (рис. 1). Анализ спектра

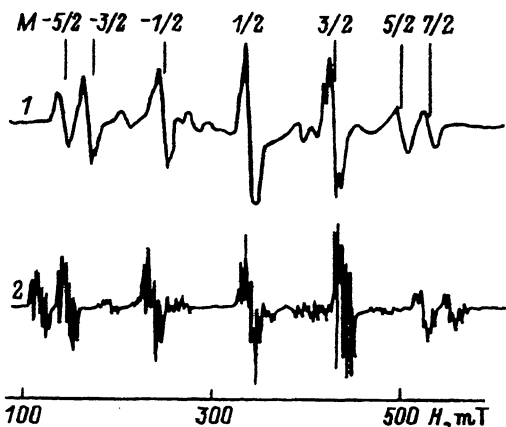


Рис. 1. Спектр ЭПР ионов Eu^{2+} в кристалле CdI_2 (EuCl_3 , CuI) при $\text{H} \parallel \text{c}$.

1 — при комнатной температуре, 2 — при температуре жидкого азота.

показал, что он соответствует ионам Eu^{2+} со спином $7/2$. При температуре жидкого азота, вследствие уменьшения ширины линий спектра Eu в решетке CdI_2 , наблюдается их расщепление на шесть компонент (кривая 2 на рис. 1). Спектр европия в кристаллах CdI_2 характеризуется сильной анизотропией. Угловая зависимость спектра европия при повороте кристалла вокруг оси x изображена на рис. 2. Изучение зависимости этого спектра от ориентации образца относительно направления постоянного магнитного поля показало, что при вращении кристалла вокруг кристаллографической оси c спектр являлся изотропным, что указывает на его аксиальную симметрию.

Характер угловой зависимости спектра (рис. 2) позволяет предположить, что центр Eu^{2+} имеет тригональную локальную симметрию. В кристаллах CdI_2 с пространственным типом симметрии $P\bar{3}m1$ воз-

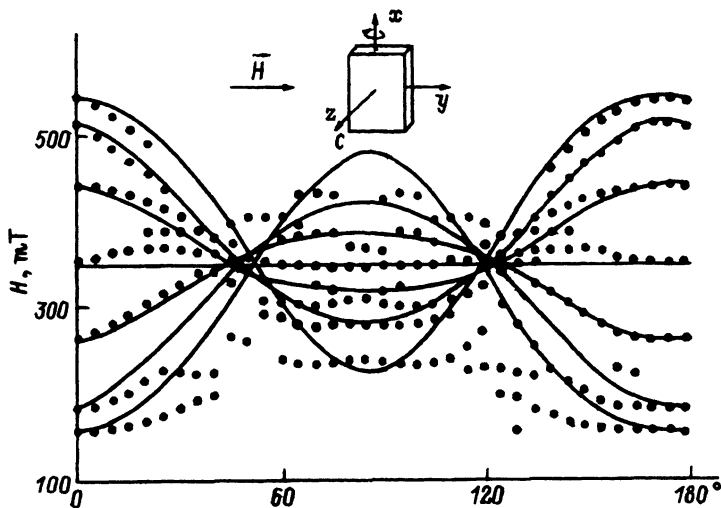


Рис. 2. Зависимость положения линий спектра ЭПР европия в кристалле CdI_2 (EuCl_3 , CuI) от ориентации кристалла относительно направления постоянного магнитного поля.

Кристалл вращался вокруг оси x (вставка). Точки — экспериментальные значения, сплошные линии — кривые, рассчитанные на основе спин-гамильтониана (1).

можно лишь два типа центров с тригональной локальной симметрией: a, b (локальная симметрия D_{3d}) и c, d (локальная симметрия C_{3v}) [13]. Положения a, b соответствуют положению ионов Cd^{2+} в решетке CdI_2 , а c, d — положению ионов I^- . Спиновый гамильтониан ионов со спином $7/2$ для этих групп симметрии имеет следующий вид [13]

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H}S + \frac{1}{3}b_2^0O_2^0 + \frac{1}{60}(b_4^0O_4^0 + b_4^3O_4^3) + \frac{1}{1260}(b_6^0O_6^0 + b_6^3O_6^3 + b_6^6O_6^6), \quad (1)$$

где g — g -фактор, β — магнетон Бора, \mathbf{H} — индукция постоянного магнитного поля, S — спин, параметры b_m^n — искомые эмпирические константы, характеризующие кристаллическое поле, O_m^n — спиновые операторы.

Константы b_m^n определялись из спектра ЭПР ионов европия для $\mathbf{H} \parallel c$. В этом случае положение линий спектра, соответствующих переходам, которые удовлетворяют правилу отбора $\Delta M = \pm 1$, определяется из выражений [14]

$$\begin{array}{ll} M_1 & M_2 : \\ \pm 7/2 & \rightarrow \pm 5/2 \quad g\beta\mathbf{H} = h\nu \mp (6b_2^0 + 20b_4^0 + 6b_6^0) - P \left[\frac{7}{1 \pm 2R} - \frac{4}{1 \pm 2R} \right], \\ \pm 5/2 & \rightarrow \pm 3/2 \quad g\beta\mathbf{H} = h\nu \mp (4b_2^0 - 10b_4^0 - 14b_6^0) - 4P \left[\frac{1}{1 \pm 2R} \right], \\ \pm 3/2 & \rightarrow \pm 1/2 \quad g\beta\mathbf{H} = h\nu \mp (2b_2^0 - 12b_4^0 + 14b_6^0) - 4P \left[\frac{7}{1 \pm 4R} - \frac{4}{1 \mp 2R} \right], \\ 1/2 & \rightarrow +1/2 \quad g\beta\mathbf{H} = h\nu - 2P \left[\frac{7}{1 - 16R^2} + \frac{4}{1 - 4R^2} \right], \end{array} \quad (2)$$

где

$$P = \frac{20(b_4^3)^2}{3g\beta\mathbf{H}}; \quad R = \frac{b_2^0}{g\beta\mathbf{H}}.$$

Константа b_2^0 определяется из расстояния между линиями спектра. Все остальные константы определяются из равенств (2) при помощи комбинации теоретических выражений для разных линий спектра.

В первом приближении теории возмущений были определены значения $g = 1.908$, $b_2^0 = 336 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $b_4^0 = -13.4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $b_6^0 = -0.891 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $b_4^3 = 36.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $b_6^3 = 0.356 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $b_6^6 = -9.80 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Эти величины хорошо согласуются с данными, полученными в работе [8] для одноактиваторного CdI_2 -Eu.

С учетом этих констант при помощи спинowego гамильтониана (1) в первом приближении были описаны полученные угловые зависимости положения линий спектра европия (рис. 2). Спектр ЭПР меди в кристаллах CdI_2 в интервале температур 77–300 К не наблюдался ни в темноте, ни при облучении ультрафиолетовым светом.

3. Обсуждение результатов

Известно, что европий может присутствовать в кристаллах как в двух-, так и в трехвалентном состоянии. У Eu^{3+} основное состояние немагнитно, и поэтому ЭПР обнаруживает только двухвалентные ионы европия. Спектр ЭПР Eu^{2+} имеет довольно сложную структуру. Это связано с тем, что восьмикратное вырождение спинового уровня основного состояния $^8S_{7/2}$ снимается даже в отсутствие магнитного поля. Причина этого состоит в примешивании к основному s -состоянию возбужденного p -состояния с отличным от нуля орбитальным моментом. Это приводит к заметному взаимодействию иона Eu^{2+} с лигандами и расщеплению спинового уровня кристаллическим полем. При понижении температуры спектр Eu^{2+} в CdI_2 содержит не только линии тонкой структуры, но и сверхтонкие компоненты вследствие приводящего к расщеплению каждой линии в общем случае на 12 компонент 15 взаимодействия электронного спина $S = 7/2$ с ядерными спинами $I = 5/2$ двух изотопов европия: Eu^{151} и Eu^{153} (естественная распространенность 47.8 и 52.2% соответственно).

Наличие спектра, состоящего из семи линий тонкой структуры, показывает, что ион европия находится в двузарядном состоянии. Соответствие симметрии спектра локальной симметрии ионов Cd^{2+} говорит о том, что ион европия замещает кадмий в катионной подрешетке кристалла CdI_2 . Таким образом, при коактивации $\text{CdI}_2\text{-Cu}$ европием реализуется принцип индуцированной валентности, навязанной матрицей основного вещества. Поэтому его влияние на Cu -содержащие светочувствительные комплексы проявляется через электростатическую деформацию кристаллического поля CdI_2 в окрестности ионов меди.

Отсутствие ЭПР иона Cu^{2+} можно попытаться объяснить быстрой спиновой релаксацией, в результате которой энергетические уровни Cu^{2+} размываются настолько, что спектр ЭПР не удается обнаружить из-за большой ширины линии. Тогда спектр ЭПР Cu^{2+} можно было бы наблюдать 16 при очень низких температурах, когда спиновая релаксация замедлена. Можно предположить, что механизм ускорения спиновой релаксации связан с магнитным взаимодействием ионов Cu^{2+} с другими быстрорелаксирующими центрами (БРЦ), присутствующими в иодиде кадмия в значительных количествах. Такими центрами может быть примесь кислорода, которая, как установлено нами, может присутствовать в иодистом кадмии. Это предположение согласуется с тем, что такие же трудности наблюдения ЭПР Cu^{2+} встречаются с CuO 17 , в $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 18 и в $\text{ZnO}:\text{Cu}$ 19 . Однако эта возможность маловероятна, так как наличие БРЦ должно сопровождаться также и отсутствием сигнала ЭПР ионов Eu^{2+} , что экспериментально не наблюдается.

Другую возможность отсутствия ЭПР Cu^{2+} можно связать с тем, что ион меди находится в непарамагнитном состоянии. Донорные центры Cu_i в состояниях $\text{Cu}_i^0(3d^{10}4s^1)$ и $\text{Cu}_i^{2+}(3d^9)$ парамагнитны и должны проявляться в измерениях ЭПР. Поэтому, наиболее вероятно, что ион меди находится в непарамагнитных состояниях Cu_{Cd}^+ и Cu_i^+ . Это согласуется с полученными нами результатами оптических и электрических исследований, из которых следует, что светочувствительность $\text{CdI}_2\text{-Cu}$ связана с распадом сложных комплексов $\{[\text{Cu}_{\text{Cd}}^+]^-\text{-}[\text{Cu}_i^+]\}$

и $\{[Cu_i]^+ - [V_{Cd}]^-\}$, сопровождающимся переходом $[Cu_{Cd}]^-$ на $[Cu_i]^+$. Факт вхождения меди в CdI_2 в однозарядовом состоянии вполне объясним, если исходить из соотношения структурных параметров ионов Cu^+ и Cu^{2+} в ряду кристаллов CdX_2 (где $X = Cl, Br, I$) в сочетании с влиянием лиганда галогена, которое приводит к тому, что иод эффективно восстанавливает медь из двузарядной в однозарядную.

Полученные результаты показывают, что при совместной активации иодистого кадмия медью и европием ион европия характеризуется аксиальной симметрией в решетке CdI_2 , располагается внутри слоя $I-Cd-I$ в двухвалентном состоянии, замещая ионы кадмия, и не проявляется в других позициях — в междоузлии и между слоями. Ион меди в CdI_2 находится в непарамагнитном состоянии, и влияние на него иона европия проявляется через возмущение примесью кристаллической решетки.

Авторы выражают глубокую признательность М.К. Шейнкману за полезные замечания, высказанные при обсуждении данной работы.

Список литературы

- [1] Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, 1969. 504 с.
- [2] Кошкин В.М., Галльчинецкий Л.П., Корин А.И. // ФТП. 1971. Т. 5. № 10. С. 1983-1985.
- [3] Григорчук И.И., Нетяга В.В., Козьмик И.Д., Товстюк К.Д., Ковалюк З.Д., Бахматюк Б.П., Голубь С.Я. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 24. С. 87-90.
- [4] Лыскович А.Б., Шейнкман М.К., Бондар В.Д., Кушнир О.В., Маркевич И.В. // Тез. докл. XXVII совещ. по люминесценции. Рига, 1980. С. 94.
- [5] Артамонов В.В., Валах М.Я., Корнейчук В.А., Литвинчук А.П., Бондар В.Д., Лыскович А.Б. // УФЖ. 1982. Т. 27. № 7. С. 1046-1049.
- [6] Глинчук М.Д., Гончарук В.Е., Лыфарь К.С., Рябченко С.М. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 1. С. 15-29.
- [7] Van der Valk H.J.L., Meertens H.C. // Phys. Stat. Sol. (b). 1978. V. 87. P. 135-144.
- [8] Архангельский Г.Е., Болеста И.М., Мартинес Х.У., Фок М.В. // Кратк. сообщ. по физ. 1981. № 11. С. 8-13.
- [9] Лыскович А.Б., Бондар В.Д., Пастырский Я.А., Рудка Н.Н. // Неорг. матер. 1990. Т. 26. С. 662-663.
- [10] Voda M., Ghiordanesou V., Pedrini C. // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. N 34. P. 7145-7152.
- [11] Архангельский Г.Е., Букке Е.Е., Вознесенская Т.И., Григорьев Н.Н., Фок М.В. // Тр. ФИАН. 1986. Т. 175. С. 124-138.
- [12] Лыскович А.Б., Бондар В.Д., Гаевский В.Г., Савчак Е.А. // Матер. I Всес. конф. «Состояние и перспективы развития методов получения искусственных монокристаллов». Харьков, 1979. С. 76.
- [13] Мейльман М.Л., Самойлович М.И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М., 1977. 277 с.
- [14] Low W., Zusman A. // Phys. Rev. 1963. V. 130. N 1. P. 144-150.
- [15] Архангельский Г.Е., Григорьев Н.Н., Фок М.В., Якунина Н.А. // Тр. ФИАН. 1985. Т. 164. С. 43-102.
- [16] Halton W.C., De Wit M., Watts R.K. // Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. N 4. P. 963-977.
- [17] Зарицкий И.М., Концид А.А., Бугай А.А., Буш А.А., Колесник С.П., Каширина Н.И., Неймарк Е.И. // Препринт ИФП АН Украины № 11-89. Киев, 1989.
- [18] Архангельский Г.Е., Григорьев Н.Н., Лавров А.В., Фок М.В. // Тр. ФИАН. 1985. Т. 164. С. 103-113.
- [19] Dietz R.E., Kamimura H., Sturge H.D., Yariv A. // Phys. Rev. 1963. V. 132. N 4. P. 1559-1569.