

О кластерах редкоземельных ионов в примесных кристаллах со структурой флюорита

© Л.К. Аминов, И.Н. Куркин

Казанский государственный университет,
Казань, Россия

E-mail: Igor.Kurkin@ksu.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2008 г.)

В кристаллах BaF_2 , активированных парамагнитными ионами Yb^{3+} , при концентрациях свыше 0.01 at.% наблюдается линия, отнесенная к линейному кластеру $Yb-F-Yb-F$, ориентированному вдоль оси третьего порядка.

Работа поддержана Академией наук Республики Татарстан (грант № 0.6-6.1.3/2008(ФП)), проектом МОН РФ (РНП.2.1.1.7348) и ФЦКП ФХИ при Казанском университете.

PACS: 76.30.-v, 76.30.Kg

1. Введение

Смешанные кристаллы $MeF_2(1-x) + RF_3(x)$, или $Me_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($Me = Ca, Ba, Sr$; $R = Y, La, Ce, Nd, \dots$), относятся к твердым растворам замещения и в широком диапазоне концентраций x обладают структурой флюорита CaF_2 [1]. При малых концентрациях ($x \approx 0.001$) примесные редкоземельные (РЗ) ионы образуют одиночные центры, состоящие из РЗ-иона R^{3+} , замещающего ион Me^{2+} , иона-компенсатора F^- в междоузельном положении при локальной компенсации избыточного заряда и слегка смещенных из равновесных позиций в идеальной матрице ионов решетки, составляющих ближайшее окружение РЗ-иона. Одиночные центры широко исследовались методами оптической и ЭПР-спектроскопии, наблюдались центры с кубической (нелокальная компенсация заряда), тетрагональной, тригональной, ромбической симметрией [2].

При больших концентрациях трифторидов RF_3 структура флюорита сохраняется в основном благодаря образованию кубооктаэдрических кластеров R_6F_{37} , хорошо вписывающихся в флюоритовую решетку [3]. Исследования методом оптически детектируемого ЭПР показали, однако, что формирование кубооктаэдрических кластеров начинается уже при небольших концентрациях РЗ-примесей [4,5]. Для исследований использовались смешанные кристаллы типа $(MeF_2)_{1-x-y}(RF_3)_x(REF_3)_y$ с малой примесью парамагнитных РЗ-ионов RE ($y \approx 0.001$) и произвольным содержанием x диамагнитных ионов R (Y, La). Малая концентрация y позволяет избежать осложнений спектров, связанных со „спин-спиновым“ взаимодействием (обменным, диполь-дипольным и др.). Практически во всех изученных авторами работ [4,5] системах при концентрациях $x + y \geq 0.002$ наблюдались спектры, характерные для тетрагональных RE^{3+} -центров, возникающих при замещении одного из ионов R^{3+} в кластере R_6F_{37} на парамагнитный ион RE^{3+} .

По-видимому, эта схема кластеризации все же не универсальна. В литературе имеются указания на другие типы возникающих во флюоритах кластеров примесных ионов [6]. Проведенные нами исследования спектров ЭПР смешанных кристаллов $(BaF_2)_{1-x-y}(LaF_3)_x(YbF_3)_y$ с $y = 0.001$ и широким набором значений $0 \leq x \leq 0.05$ [7,8] выявили наличие в них разнообразных линейных кластеров, ориентированных вдоль оси C_3 , один из которых $(La-F-Yb-F)$ схематически изображен на рис. 1.

В то же время никаких признаков кластеров La_6F_{37} в спектрах ЭПР иона Yb^{3+} обнаружено не было. Это значит, что ионы Yb не входят в достаточном количестве в указанные кластеры либо входят в них группами, которые не проявляются в ЭПР. Явным свидетельством наличия кубооктаэдрических кластеров La_6F_{37} в кристаллах $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ служат спектры ЭПР ионов Ce^{3+} в этих кристаллах [9,10]. Однако и в этом случае наряду с линиями ЭПР, приписываемыми иону Ce^{3+} , замещающему один из ионов лантана в кластере La_6F_{37} , наблюдались линии, относящиеся к другим центрам с ионами Ce^{3+} . Таким образом, картина формирования кластеров в системах $(MeF_2)_{1-x}(RF_3)_x$ не менее пе-

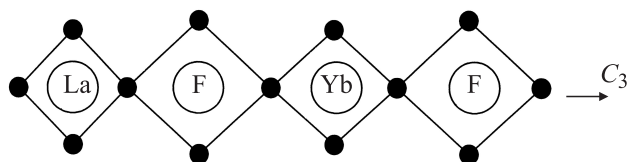


Рис. 1. Схема кластера $La-F-Yb-F$ в смешанном кристалле $(BaF_2)_{1-x-y}(LaF_3)_x(YbF_3)_y$. Ионы La^{3+} , Yb^{3+} замещают ионы Ba^{2+} в решетке BaF_2 ; отмеченные светлыми кружками ионы-компенсаторы F^- на оси C_3 занимают пустые центры кубов F_8 в этой решетке. Темными кружками отмечены матричные ионы F^- в решетке BaF_2 , квадраты из таких ионов на схеме являются символическим изображением кубов F_8 . Кубы LaF_8 и YbF_8 несколько сжаты и деформированы по сравнению с кубами BaF_8 в идеальном кристалле BaF_2 .

страя, чем картина образования одиночных центров. Она определяется матрицей MeF_2 , „примесными ионами“ R, RE и подлежит столь же кропотливой систематизации, что и картина одиночных центров.

В настоящей работе мы сообщаем результаты более детального исследования простейших кластеров типа изображенных на рис. 1 (A-центры). Здесь расстояние между ионами La–Yb довольно велико ($\approx 1 \text{ nm}$), и нет видимых причин, препятствующих существованию кластеров, в которых ион La^{3+} замещен любым другим трехвалентным ионом, образующим в BaF_2 тригональный центр, например, тем же ионом Yb^{3+} [7,8]. Тем более удивительным казалось отсутствие сообщений о наблюдении кластеров Yb–F–Yb–F в „несмешанных“ (без диамагнитного La) кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ даже при сравнительно большой концентрации ионов Yb^{3+} . Возможным объяснением этого факта является слишком малая интенсивность добавочных A-линий на фоне очень интенсивных линий, принадлежащих основным одиночным тригональным O-центрам Yb–F. Специальные поиски в области предполагаемого местоположения A-линий привели к положительному результату.

В разделе 2 описываются детали проведенных экспериментов, краткое обсуждение их приводится в разделе 3.

2. Эксперимент

Проведено исследование спектров ЭПР кристаллов $(\text{BaF}_2)_{1-x-y}(\text{LaF}_3)_x(\text{YbF}_3)_y$ с $x = 0, 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02$ и значениями $y = 0.01, 0.03, 0.1$ и 0.3% (здесь и далее — атомные проценты). Образцы были

Таблица 1. Концентрации O- и A-центров в изученных кристаллах $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ при $x = 0$

Образец	O-центр, %	A-центр, $10^{-3}\%$
$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + 0.01\% \text{ Yb}$	0.0067	—
$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + 0.03\% \text{ Yb}$	0.0124	0.087
$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + 0.1\% \text{ Yb}$	0.08	0.082
$\text{BaF}_2 + 0.1\% \text{ Yb}$	0.037	0.026
$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + 0.3\% \text{ Yb}$	0.32	3.7
$\text{BaF}_2 + 0.5\% \text{ Yb}$	0.21	2.4

Таблица 2. Концентрации O- и A-центров в кристаллах $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + 0.3\% \text{ Yb}$ с различными x

x	O-центр, %	A-центр, $10^{-3}\%$
0	0.32	3.7
0.001	0.15	38.7
0.002	0.08	48.8
0.005	0.03	73.1
0.01	0.02	55.7
0.02	0.0027	8

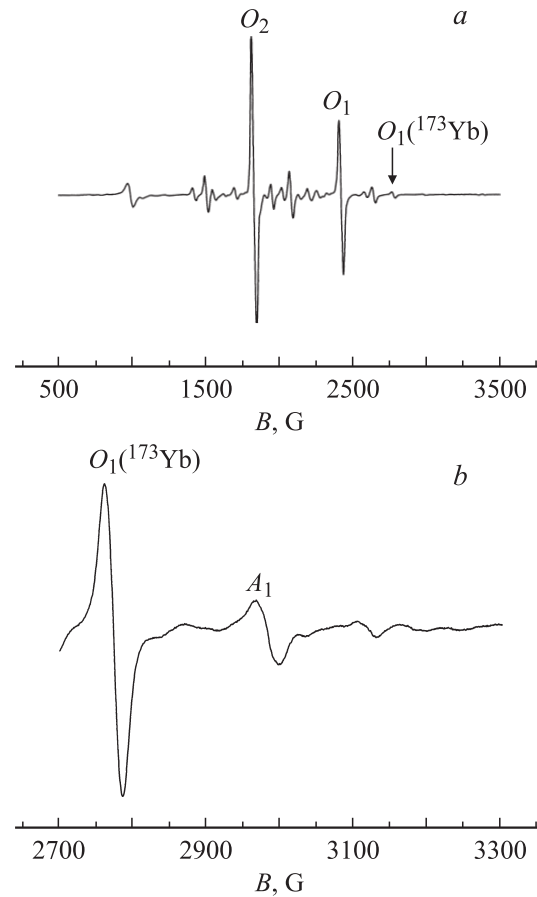


Рис. 2. а) Спектр ЭПР образца $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + 0.3\% \text{ Yb}$ с $x = 0$. $\mathbf{B} \parallel C_3$. $T = 15 \text{ K}$. Линия в магнитном поле $\sim 1000 \text{ G}$ относится к образцу $\text{CaF}_2:0.8\% \text{ Er}^{3+}$. Линия $O_1(^{173}\text{Yb})$ соответствует сверхтонкой компоненте изотопа ^{173}Yb . б) Спектр ЭПР образца $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + 0.3\% \text{ Yb}$ с $x = 0$ в диапазоне магнитных полей $2700\text{--}3300 \text{ G}$. $\mathbf{B} \parallel C_3$. $T = 15 \text{ K}$.

выращены методом Бриджмена–Стокбаргера во фторированной атмосфере.¹ Выращивание осуществлялось с использованием многоканального тигля с шестью кристаллами одновременно для обеспечения одинаковых условий роста для всех образцов. Спектры ЭПР измерялись стационарным методом на частоте $\sim 9.5 \text{ GHz}$ на спектрометре фирмы BRUKER марки ESP-300 при температурах $T \approx 10\text{--}15 \text{ K}$. Для выявления реальной концентрации центров, ответственных за разные линии ЭПР, одновременно регистрировался спектр ЭПР стандартного образца $\text{CaF}_2:0.8\% \text{ Er}^{3+}$ [9]. Так как основной целью настоящей работы был поиск спектра ЭПР от кластера вида Yb–F–Yb–F, нами были также изучены образцы $\text{BaF}_2 + 0.1\% \text{ Yb}$ и $\text{BaF}_2 + 0.5\% \text{ Yb}$ (без добавки LaF_3), ранее выращенные в лаборатории MPC КГУ. Все измерения выполнялись при направлении магнитного поля \mathbf{B} вдоль оси C_3 кристалла, так как в этой ориентации спектр ЭПР проще интерпретируется. Во всех исследованных образцах, включая $x = 0$, кроме

¹ Образцы выращены Р.Ю. Абдулсабировым и С.Л. Кораблёвой.

образца $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}+0.01\% \text{Yb}$ с $x = 0$ наблюдается линия ЭПР на $g = 2.25$, что соответствует g -фактору линии A_1 для A -центра [7,8]. Следует отметить, что интенсивность линии A_1 была существенно слабее в образцах с $x = 0$ по сравнению с образцами с $x > 0$, и для более четкого выявления этой линии проводились дополнительные измерения в ее окрестности с лучшим отношением сигнала к шуму. Для иллюстрации на рис. 2, a и b представлен спектр ЭПР в образце $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}+0.3\% \text{Yb}$ с $x = 0$. В табл. 1 и 2 приведены измеренные концентрации O - и A -центров.

3. Заключение

Дополнительная A_1 -линия, появляющаяся при увеличении концентрации ионов Yb^{3+} в системе $\text{BaF}_2:\text{Yb}^{3+}$, располагается практически в том же месте спектра, что и A_1 -линия в смешанных кристаллах $(\text{BaF}_2)_{1-x-y}(\text{LaF}_3)_x(\text{YbF}_3)_y$ [7,8], и поэтому ее можно уверенно приписать кластеру $\text{Yb}_2\text{—F}_2\text{—Yb}_1\text{—F}_1$, точнее, иону Yb_1 между двумя компенсирующими заряд ионами F^- . Дополнительными по отношению к одиночному тригональному центру $\text{Yb}_1\text{—F}_1$ источниками кристаллического поля являются избыточный заряд иона $(\text{Yb}_2)^{3+}$ и заряд компенсатора $(\text{F}_2)^-$. Поскольку, как отмечалось выше, эти заряды расположены на сравнительно больших расстояниях от иона Yb_1 , уже простейшие расчеты с использованием модели точечных зарядов позволяют получить следующую поправку к g -фактору одиночного центра (ср. с [8]):

$$\Delta g(\text{Yb}_2, \text{F}_2) = -0.48.$$

весьма близко соответствующую A_1 -линии.

Таким образом, нам удалось зафиксировать образование в кристалле $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{YbF}_3)_x$ при повышении концентрации свыше $x \approx 0.001$ тригональных линейных кластеров вида Yb—F—Yb—F . Теперь вполне вероятными представляются и более протяженные кластеры такого типа, наблюдавшиеся ранее в смешанных кристаллах $(\text{BaF}_2)_{1-x-y}(\text{LaF}_3)_x(\text{YbF}_3)_y$ [7,8], что можно было бы проверить с помощью измерений ЭПР на более высоких частотах.

Авторы благодарят А.А. Родионова за помощь при проведении измерений.

Список литературы

- [1] Б.Г. Боккий. Кристаллохимия. Наука, М. (1971).
- [2] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972).
- [3] D.J.M. Bevan, J. Strahle, O. Greis, J. Solid State Chem. **44**, 75 (1982).
- [4] С.А. Казанский. ЖЭТФ **89**, 1258 (1985).
- [5] С.А. Казанский, А.И. Рыскин. ФТТ **44**, 1356 (2002).
- [6] J.M. Reau, P. Hagenmuller. Appl. Phys. A **49**, 3 (1989).

- [7] L.K. Aminov, R.Yu. Abdulsabirov, M.R. Gafurov, S.L. Korableva, I.N. Kurkin, S.P. Kurzin, R.M. Rakhmatullin, A.G. Ziganshin. Appl. Magn. Res. **28**, 41 (2005).
- [8] L.K. Aminov, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva, I.N. Kurkin, S.P. Kurzin, A.G. Ziganshin, S.B. Orlinskii. Appl. Magn. Res. **29**, 561 (2005).
- [9] Л.К. Аминов, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева, И.Н. Куркин, С.П. Курзин, А.Г. Зиганшин, И.А. Громов. ФТТ **47**, 1413 (2005).
- [10] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, С.П. Курзин, И.А. Громов, Г.В. Мамин, Р.М. Рахматуллин. ФТТ **49**, 1990 (2007).