

Обнаружение кубооктаэдрических кластеров La_6F_{37} в смешанных кристаллах $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{LaF}_3)_x$ методом ЭПР

© Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, С.П. Курзин, И.А. Громов*, Г.В. Мамин, Р.М. Рахматуллин

Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия

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

E-mail: Igor.Kurkin@ksu.ru

(Поступила в Редакцию 28 февраля 2007 г.)

Исследованы спектры ЭПР смешанных кристаллов $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{LaF}_3)_x$ ($x = 0, 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02$), активированных ионами Ce^{3+} (0.1%), на частоте $\nu \approx 9.5 \text{ GHz}$ при температуре $T = 10$ и 15 K в магнитных полях до 1.45 T . В „чистом“ BaF_2 ($x = 0$) наблюдается известный спектр одиночного тетрагонального центра $\text{Ce}^{3+}-\text{F}^-$ (O -центр, $g_{\parallel} = 2.601$; $g_{\perp} = 1.555$). При $x \neq 0$ возникают новые спектральные линии, обусловленные кластерами, содержащими ионы Ce^{3+} и La^{3+} , а интенсивность спектра O -центров быстро уменьшается с ростом концентрации трифторидов x . По угловой зависимости возникающего при $x \geq 0.002$ сложного спектра ЭПР выделена группа линий, соответствующих тетрагональному парамагнитному центру с сильно анизотропным g -фактором, $g_{\parallel} = 0.725$; $g_{\perp} = 2.52$ (K -центр). Этот центр идентифицируется как кубооктаэдрический кластер La_6F_{37} , в котором один из ионов La^{3+} замещен ионом Ce^{3+} .

Работа поддержана Академией наук Республики Татарстан (грант № 0.6-6.1.3/2006(ФП)) и проектом МОН РФ (РНП.2.1.1.7348).

PACS: 76.30.-v, 76.30.Kg

1. Введение

Смешанные кристаллы фторидов $(\text{MeF}_2)_{1-x}(\text{RF}_3)_x \equiv \text{Me}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{La}$ и другие лантаноиды) являются однофазными в широком диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 0.4$ и обладают кубической решеткой флюорита CaF_2 (см., например, [1]). При малых концентрациях трифторидов RF_3 ($x \leq 0.001$) ионы R^{3+} замещают ионы Me^{2+} , а компенсирующие ионы F^- занимают центры „пустых“ кубов фтора либо около иона R^{3+} (локальная компенсация), либо вдали от него (нелокальная компенсация). При этом соседние матричные ионы слегка смещаются из своих равновесных положений в идеальной решетке MeF_2 . Примесные центры, появляющиеся при внедрении парамагнитных редкоземельных ионов (которые в дальнейшем будем обозначать посредством Re), были всесторонне исследованы методами ЭПР [2] и оптической спектроскопии [3] в различных матрицах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . Были обнаружены центры с кубической, тетрагональной, тригональной и ромбической симметрией, установлены параметры кристаллического поля для позиций Re и измерены соответствующие g -факторы. Пространственная структура примесных центров в некоторых кристаллах $\text{MeF}_2:\text{Re}^{3+}$ рассчитана в рамках модели обменных зарядов [4].

Увеличение концентрации x трифторидов приводит к формированию более протяженных структурных дефектов — кластеров. Кластеры включают в себя несколько катионов R^{3+} (Re^{3+}), замещающих Me^{2+} в узлах катионной подрешетки флюорита, вакансий в узлах фторовой подрешетки и анионы F^- в пустотных позициях. Предложено много моделей кластеров на основе рент-

геноструктурных исследований и исследований дифракции нейтронов. Эти модели классифицируются в работе [5], посвященной корреляциям между кластеризацией и электропроводностью, как модели типов $n_V:n_{F'}:n_{F''}$ согласно числу анионных вакансий V , междуузельных анионов F' , смещенных от центра куба к середине ребра куба $[(1/2\ 1/2\ 1/2) \rightarrow (1/2uu)]$ и анионов F'' , смещенных вдоль тригональной оси $[(1/2\ 1/2\ 1/2) \rightarrow (vvv)]$. Чаще других обсуждаются кубооктаэдрические кластеры $8:12:0$ и $8:12:1$ (R_6F_{36} и R_6F_{37} в другом обозначении) [1,5,6–9]. Эти кластеры (рис. 1) могут быть представлены как гранецентрированный катионный куб, в котором катионы Me в центрах граней заменены на R , когда как внутренний куб из восьми ионов F перестроен в кубооктаэдр из двенадцати ионов F ; еще один ион F может быть помещен в центр кубооктаэдра. Остающиеся 24 иона фтора в формуле R_6F_{37} принадлежат соседним кубическим ячейкам. Такие кластеры — неотъемлемые части некоторых упорядоченных фаз. Например, кристалл KY_3F_{10} состоит из чередующихся кубов $(\text{KY}_3\text{F}_8)^{2+}$ и $(\text{KY}_3\text{F}_{12})^{2-}$; последний куб имеет структуру, показанную на рис. 1, за исключением центрального иона F^- .

Прямое наблюдение кластеризации Re -ионов методами ЭПР в парамагнитных смешанных кристаллах $(\text{MeF}_2)_{1-x}(\text{RF}_3)_x$ затруднено из-за сильного уширения резонансных линий при концентрациях $x \sim 1\%$. С повышением концентрации редкоземельных ионов также резко возрастает сложность оптических спектров. В этом отношении двойные растворы $(\text{MeF}_2)_{1-x-y}(\text{RF}_3)_x(\text{ReF}_3)_y$ с диамагнитными R ($\text{La}, \text{Lu}, \text{Y}$) и малыми концентрациями у парамагнитного

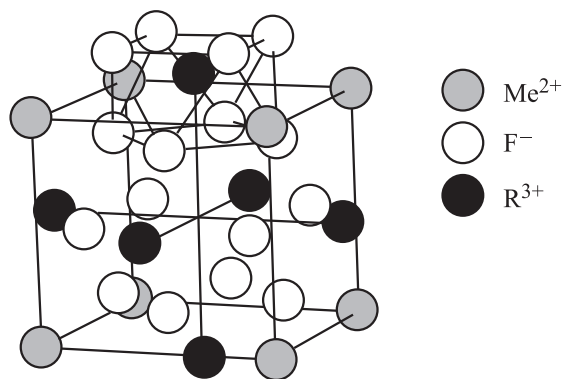


Рис. 1. Кубооктаэдрический кластер типа 8:12:1 (R_6F_{37}) в смешанных кристаллах $\text{MeF}_2(1-x) + \text{RF}_3(x)$. Ионы R^{3+} немного смещены за пределы куба. Показаны также четыре иона F^- ячейки MeF_2 , смежной с кластером сверху. Эти ионы вместе с четырьмя ионами F^- в пределах куба формируют ближайшее окружение верхнего иона R^{3+} .

компонента Re кажутся более удобными. Наблюдая оптически детектируемые спектры ЭПР в ряде таких составов, Казанский [6], заключил, что формирование кластеров определяется суммарной концентрацией $x + y$ трифторидов и спектры ЭПР ионов Re^{3+} при концентрациях $x + y \geq 0.001$ отражают тетрагональную симметрию позиций Re ионов в кластерах $(\text{R},\text{Re})_6\text{F}_{37}$. Эта же точка зрения проводится и в более поздних публикациях [7–9].

Для проверки указанных положений представлялось полезным исследовать обычные спектры ЭПР различных смешанных кристаллов $(\text{MeF}_2)_{1-x}(\text{RF}_3)_x(\text{ReF}_3)_y$ в возможно более широком диапазоне концентраций x, y , что и было осуществлено. Первоначально были изучены кристаллы $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{LaF}_3)_x$, активированные ионами Yb^{3+} ($y = 0.1\%$) с $x = 0-0.05$ [10,11]. Было установлено, что уже начиная с малой концентрации $x = 0.001$ в спектре ЭПР возникают линии, дополнительные к спектру основного одиночного тригонального центра $\text{Yb}^{3+}-\text{F}^-$, наблюдаемого в „чистом“ BaF_2 ($x = 0$). Угловая зависимость спектров указывает на то, что практически все дополнительные линии обусловлены тригональными кластерами, а простые вычисления свидетельствуют, что это могут быть линейные кластеры типа $\text{La}^{3+}-\text{F}^- - \text{Yb}^{3+}-\text{F}^-$, вытянутые вдоль тригональной оси. Никаких следов тетрагонального спектра, который можно было бы приписать ионам Yb^{3+} в кластерах La_6F_{37} , обнаружено не было. Это еще не означало, что подобные кластеры в кристалле $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{LaF}_3)_x$ отсутствуют. Возможно просто, что затруднено включение в такие кластеры ионов Yb^{3+} .

Для получения более определенных заключений были измерены спектры ЭПР тех же смешанных кристаллов $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{LaF}_3)_x$, с использованием в качестве парамагнитных зондов ионов Ce^{3+} , ионный радиус которых близок к ионному радиусу La^{3+} [12]. В сложных спектрах ЭПР при $x = 0.02$ и некоторых ориентациях внешнего магнитного поля удалось выделить линии, обусловлен-

ные центрами с тетрагональной симметрией, с сильно анизотропными 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 позволило предположить, что указанные центры представляют собой кубооктаэдрические кластеры $\text{CeLa}_5\text{F}_{37}$.

С целью уточнить приведенный вывод мы провели более детальное исследование спектров ЭПР систем $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{LaF}_3)_x:0.1\% \text{Ce}^{3+}$ в условиях, позволяющих снять полную угловую зависимость спектров ЭПР. В настоящей работе приводятся результаты этих исследований и их обсуждение.

2. Эксперимент

Проведено исследование спектров ЭПР кристаллов $(\text{BaF}_2)_{1-x-y}(\text{LaF}_3)_x(\text{CeF}_3)_y$ с $x = 0; 0.001; 0.002; 0.005; 0.01; 0.02$, $y = 0.1\%$. Образцы были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера во фторирующей 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 спектрометрах BRUKER: E-580 при температуре $T \approx 15 \text{ K}$ в магнитных полях B до 0.9 T и ESP-300 при температуре $\approx 10 \text{ K}$ в магнитных полях до 1.45 T . Переменное поле \mathbf{V}_1 было ориентировано вдоль оси C_2 , а постоянное поле могло быть направлено произвольным образом в плоскости, перпендикулярной \mathbf{V}_1 и содержащей оси $C_4-C_3-C_2$ кристалла. Нами были выполнены измерения угловой зависимости спектров ЭПР в плоскости, близкой $C_4-C_3-C_2$, для всех шести образцов с различным x . Для выявления реальной концентрационной зависимости интенсивности разных линий ЭПР одновременно регистрировался спектр ЭПР стандартного образца $\text{CaF}_2:0.8\% \text{Er}^{3+}$ [12].

В „чистом“ BaF_2 ($x = 0$) наблюдался лишь один ЭПР-центр с тетрагональной симметрией (O -центр; $g_{\parallel} = 2.601$, $g_{\perp} = 1.555$; ср. [12,13]). В ориентации $\mathbf{B} \parallel C_4$ наблюдается характерный спектр: одиночная линия с магнитном поле $B \approx 260 \text{ mT}$ и sdвоенная линия в поле 435.5 mT . На рис. 2 приведена типичная для тетрагональных центров угловая зависимость этого спектра. Следует отметить, что интенсивность спектра ЭПР ионов Ce^{3+} в образце с $x = 0$ была в несколько раз меньше, чем интенсивность спектра ЭПР ионов Yb^{3+} в „чистом“ BaF_2 при внедрении такого же количества (0.1%) примесного иона.

На рис. 3 приводятся спектры ЭПР рассматриваемых систем в ориентации $\mathbf{B} \parallel C_4$ для $x = 0.001; 0.002; 0.005; 0.02$. С ростом x интенсивность линий исходного O -центра быстро уменьшается и, кроме того, возникают дополнительные линии, обусловленные, очевидно, кластерами, содержащими ионы лантана и церия. Наиболее интенсивные дополнительные линии на рис. 3

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

обозначены как K_1 и T . Зависимость интенсивности O - T - и K -центров от концентрации x лантана изображена на рис. 4. Какой-либо закономерности в функциональной зависимости интенсивности T - и K -центров от x не наблюдается. Из дополнительных линий отметим возникающую начиная с $x \approx 0.002$ линию K_1 (рис. 3) с эффективным g -фактором $g = 0.725$. Ширина этой линии в несколько раз превышает ширину линий O -центра, а интенсивность при $x = 0.02$ сравнима с интенсивностью O -линий в „чистом“ BaF_2 . Приведенная на рис. 5 угловая зависимость спектра ЭПР для $x = 0.02$ свидетельствует

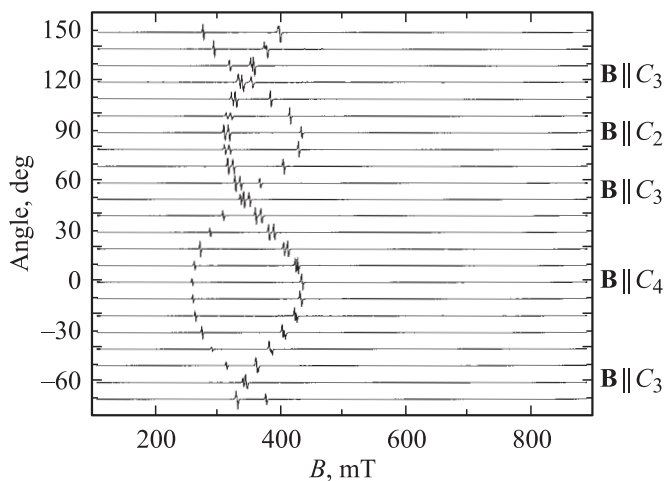


Рис. 2. Угловая зависимость спектра ЭПР в образце $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + 0.1\% \text{Ce}^{3+}$ для $x = 0$ в плоскости $C_4-C_3-C_2$.

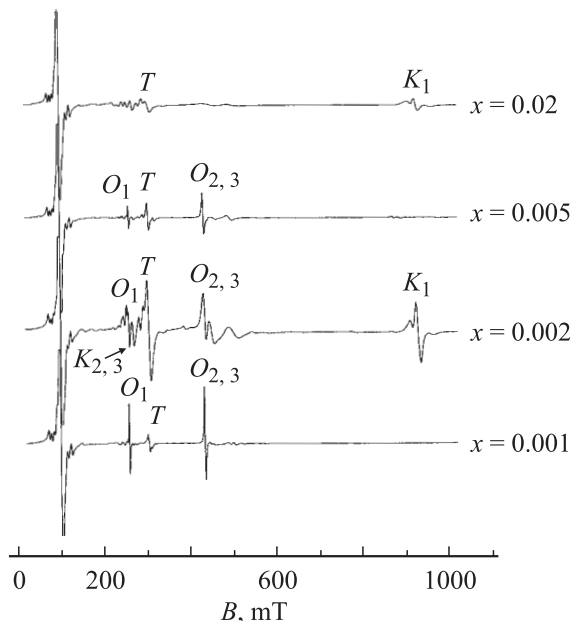


Рис. 3. Спектр ЭПР ионов Ce^{3+} в смешанных кристаллах $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + 0.1\% \text{Ce}^{3+}$ для некоторых значений x при ориентации $\mathbf{B} \parallel C_4$. Линии O_1 и $O_{2,3}$ соответствуют основному тетрагональному центру ионов Ce^{3+} ; L_1 и $K_{2,3}$ — линии кубооктаэдрического кластера; T — счетверенная линия тригонального центра. Интенсивная линия в магнитном поле ~ 100 мТ — спектр ЭПР стандартного образца $\text{CaF}_2 + 0.8\% \text{Er}^{3+}$.

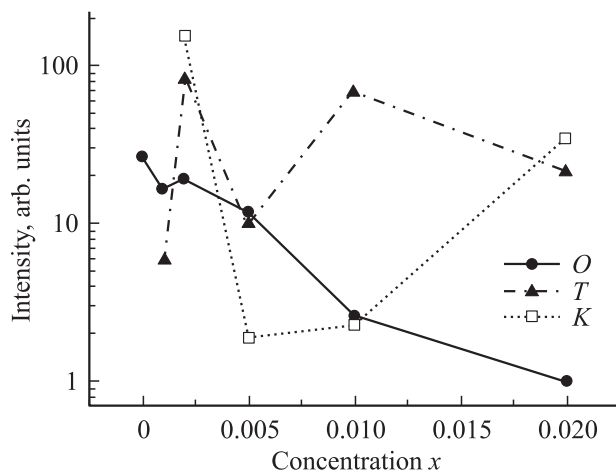


Рис. 4. Интенсивность O -, T - и K -центров ионов Ce^{3+} в монокристаллах $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + 0.1\% \text{Ce}^{3+}$ в зависимости от концентрации LaF_3 .

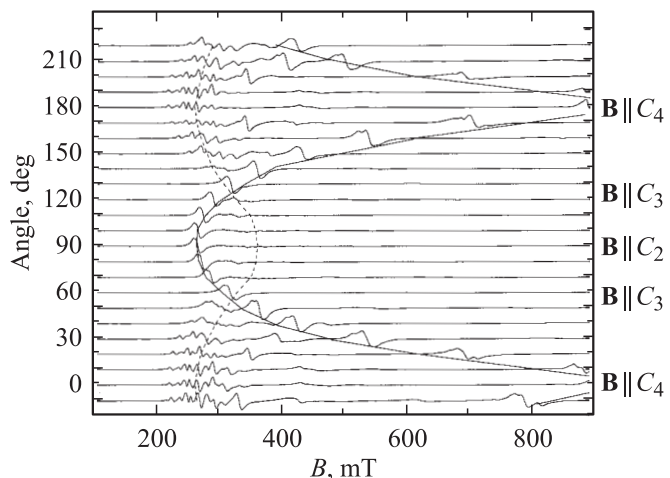


Рис. 5. Угловая зависимость спектра ЭПР в образце $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + 0.1\% \text{Ce}^{3+}$ для $x = 0.02$ в плоскости $C_4-C_3-C_2$.

о том, что линия K_1 принадлежит тетрагональному центру (K -центр; $g_{\parallel} = 0.725$, $g_{\perp} = 2.52$). Указанные значения g -факторов близки к значениям, полученным для системы $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$ ($g_{\parallel} \sim 0.725$, $g_{\perp} = 2.46$, см. [14]). Отметим, что в работе [14] значение g_{\parallel} для ионов Ce^{3+} было оценено из угловой зависимости спектра ЭПР ввиду отсутствия достаточно сильного магнитного поля. Мы провели прямое измерение величины g_{\parallel} и получили $g_{\perp} = 0.807$. Перейдем к обсуждению полученных результатов.

3. Обсуждение

Близость g -факторов K -центра рассматриваемой системы и ионов Ce^{3+} в кристалле KY_3F_{10} свидетельствует о том, что кристаллическое поле на парамагнитном ионе в K -центре а значит, и ближайшее окружение этого иона

должны быть близки к полю и окружению иона Ce^{3+} в KY_3F_{10} . Основным состоянием иона Ce^{3+} в KY_3F_{10} является дублет $|J = 5/2; M = \pm 1/2\rangle$ с небольшой примесью состояний $|\pm 1/2\rangle, |\mp 7/2\rangle$ возбужденного мультиплета с $J = 7/2$. Добавление в центр кубооктаэдра CeY_5F_{36} дополнительного иона F^- не меняет симметрию поля на ионе Ce^{3+} , а значит, и основное состояние. Возможна лишь модификация указанной примеси состояний возбужденного мультиплета, а потому g -факторы иона Ce^{3+} в кластерах R_6F_{36} и R_6F_{37} не должны сильно различаться. Таким образом, с большей достоверностью K -центр представляет собой кубооктаэдрический кластер La_6F_{37} , в котором один из ионов лантана замещен ионом церия.

Если ионы церия легко включаются в кластеры La_6F_{37} , то они, по-видимому, и сами образуют кластеры Ce_6F_{37} . Возможно, этим объясняется отмеченный выше факт меньшей интенсивности спектров ЭПР одиночных центров Ce^{3+} (по сравнению с Yb^{3+}) в „чистом“ BaF_2 .

При используемых в экспериментах ориентациях магнитных полей \mathbf{B}_0 и \mathbf{B}_1 относительно образца ($\mathbf{B}_1 \parallel C_2$, \mathbf{B}_0 вращается в плоскости, перпендикулярной \mathbf{B}_1) в кристалле выделяется одна ось четвертого порядка (обозначим ее z), перпендикулярная \mathbf{B}_1 , и две оси (x и y), расположенные под углом 45° к \mathbf{B}_1 . В спектре ЭПР тетрагональных центров одиночная линия (O_1 и K_1 соответственно для O - и K -центров) обусловлена центрами, оси которых ориентированы вдоль z , а двоянные линии ($O_{2,3}$ и $K_{2,3}$) — центрами с осями, параллельными x и y . При вращении \mathbf{B}_0 в плоскости $C_4-C_3-C_2$ угол между \mathbf{B}_0 и z проходит весь интервал значений от 0 до 180° , тогда как угол между полем и осями x и y меняется лишь от 45 до 135° . На рис. 5 изменение позиций линии K_1 в зависимости от ориентации \mathbf{B}_0 в плоскости $C_4-C_3-C_2$ отмечено сплошной линией, а двоянной линией $K_{2,3}$ — пунктиром. Небольшое расщепление линий O_2, O_3 и K_2, K_3 на рис. 2 и 5 связано с неточностью установки плоскости.

Обращает на себя внимание сильная ориентационная зависимость интенсивности линий K_2, K_3 . Ее можно пояснить следующим образом. Расчет интенсивности перехода между стационарными состояниями α и β аксиального центра с эффективным спином $S = 1/2$ в поле B_0 , $I \sim |\langle \alpha | \mathbf{B}_1 \mathbf{g} S | \beta \rangle|^2$, приводит при взаимно перпендикулярных \mathbf{B}_1 и \mathbf{B}_0 к следующей угловой зависимости:

$$I \propto g_{\perp}^2 \left[1 + \frac{(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos^2 \vartheta_1}{g_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta + g_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta} \right],$$

где ϑ_1 — угол между \mathbf{B}_1 и осью симметрии центра, ϑ — угол между \mathbf{B}_0 и той же осью. Для линии K_1 $\vartheta_1 = 90^\circ$, и ее интенсивность $I_1 \sim g_{\perp}^2$ не зависит от ориентации постоянного поля \mathbf{B}_0 . Для линий K_2, K_3 угол $\vartheta_1 = 45^\circ$, и поскольку $g_{\parallel}^2 < g_{\perp}^2$, $I_{2,3} < I_1$ при любых углах ϑ . Отношение I_2/I_1 максимально при $\mathbf{B}_0 \parallel z (C_4)$ ($\vartheta = 90^\circ$) и достигает значения 0.54. При $\mathbf{B}_0 \parallel C_3$ ($\cos^2 \vartheta = 1/3$) это отношение равно примерно 0.36, а при $\mathbf{B} \parallel C_2$ ($\vartheta = 45^\circ$) достигает минимального значения 0.16. Для O -центра $g_{\parallel}^2 > g_{\perp}^2$ и соответственно $I_2 > I_1$, но вследствие от-

носительно меньшей (чем для K -центра) анизотропии g -фактора невелика и анизотропия интенсивности I_2 , что качественно прослеживается на рис. 2.

Замещение элемента BaF_32 решетки флюорита кубооктаэдрическим комплексом La_6F_{37} приводит к необходимости компенсации возникающего избытка положительного заряда. Одним из вариантов компенсации является включение в октаэдр La_6 одного иона бария: $La_6 \rightarrow BaLa_5$. Подобный вариант обсуждался в работе [1] при установлении структуры системы $(CaF_2)_{14/19}(YF_3)_{5/19}$ ($x = 0.26$) с упорядоченным расположением кубооктаэдрических кластеров. Возможно, что именно эта вариативность структуры кластера K -центра является причиной уширения соответствующих линий спектра ЭПР ионов Ce^{3+} .

Помимо описанных линий O - и K -центров в спектре ЭПР системы $(BaF_2)_{1-x}(LaF_3)_x: Ce^{3+}$ фиксируются и другие дополнительные линии. Предварительный анализ показал, что T -линия является центром тригональной симметрии с g -факторами: $g_{\parallel} \sim 1.2$, $g_{\perp} \sim 2.5$. Другие линии, возможно, связаны с линейными тетрагональными кластерами вида $La^{3+}-F^- - Ce^{3+}-F^-$ (по аналогии с тригональными кластерами в кристаллах $(BaF_2)_{1-x}(LaF_3)_x: Yb^{3+}$, см. [10,11]), однако полная расшифровка спектров ЭПР требует дальнейших исследований.

Авторы благодарят А.А. Родионову за помощь в работе.

Список литературы

- [1] D.J.M. Bevan, J. Strahle, O. Greis. J. Solid State Chem. **44**, 75 (1982).
- [2] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, Наука, М. (1972).
- [3] А.А. Каминский. Лазерные кристаллы. Наука, М. (1975).
- [4] М.П. Давыдова, Б.З. Малкин, А.Л. Столов. Спектроскопия кристаллов. Наука, Л. (1972). С. 27.
- [5] J.M. Reau, P. Hagenmuller. Appl. Phys. A **49**, 3 (1989).
- [6] С.А. Казанский. ЖЭТФ **89**, 1258 (1985).
- [7] С.А. Казанский, А.И. Рыскин. ФТТ **44**, 1356 (2002).
- [8] А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, М.Ю. Угрюмов, С.А. Казанский, А.И. Рыскин, Г.С. Шакуров. ФТТ **47**, 1381 (2005).
- [9] S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, A.E. Nikiforov, A.Yu. Zaharov, M. Yu. Ougrumov, G.S. Shakurov. Phys. Rev. B **72**, 014 127 (2005).
- [10] 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).
- [11] 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).
- [12] Л.К. Аминов, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кorableva, И.Н. Куркин, С.П. Курзин, А.Г. Зиганшин, И.А. Громов. ФТТ **47**, 1413 (2005).
- [13] А.А. Антипин, И.Н. Куркин, Г.К. Чиркин, Л.Я. Шекун. ФТТ **6**, 2014 (1964).
- [14] В.А. Иваньшин, И.Н. Куркин, И.Х. Салихов, Ш.И. Ягудин. ФТТ **28**, 2580 (1986).