

Исследование кластеров примесных ионов железа в кристалле BaF_2 методом ЭПР

© Е.Р. Житейцев, В.А. Уланов, М.М. Зарипов, Е.П. Жеглов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

E-mail: ulanov@dionis.kfti.kcn.ru

(Поступила в Редакцию 29 июля 2004 г.)

В облученных рентгеновскими лучами кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ ($c_{\text{Fe}} \approx 0.002 \text{ at.}\%$) методом ЭПР обнаружены парамагнитные центры тетрагональной симметрии со спиновым моментом $S = 7/2$. В X - и Q -диапазонах наблюдаются электронные переходы между состояниями крамерсовского дублета $|\pm 1/2\rangle$. В спектрах ЭПР обнаруженных центров видна лигандная сверхтонкая структура (ЛСТС), соответствующая взаимодействию электронного магнитного момента центра с восьмью эквивалентными лигандами. Большая величина спинового момента, значительная анизотропия магнитных свойств и характерная ЛСТС указывают на то, что обнаруженный центр представляет собой димер $\text{Fe}^{1.5+}-\text{Fe}^{1.5+}$, в котором два иона железа связаны суперобменом. Предполагается, что до облучения кристалла этот димер находился в состоянии $\text{Fe}^{3+}(3d^5)-\text{Fe}^{2+}(3d^6)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16616).

Примесные центры железа в кристаллах структурного типа флюорита изучались несколькими группами исследователей. Авторы работ [1,2] методом ЭПР изучали кристаллы $\text{CdF}_2:\text{Fe}$ и $\text{CaF}_2:\text{Fe}$. На частоте 9.3 GHz при $T = 4.2 \text{ K}$ они наблюдали спектры ЭПР парамагнитных центров тетрагональной симметрии. Эти спектры были приписаны электронным переходам $|M_S = +2\rangle \leftrightarrow |M_S = -2\rangle$ в комплексах примесных ионов $\text{Fe}^{2+}(3d^6, ^5D)$, обладающих эффективным электронным спиновым моментом $S = 2$. Авторы [1,2] предполагали, что другие ЭПР-переходы не реализуются из-за больших начальных расщеплений, возникающих в системе спиновых уровней энергии комплекса вследствие статического эффекта Яна–Теллера. Кристаллы $\text{CdF}_2:\text{Fe}$ изучались также методами оптической спектроскопии в [3,4] и методами мессбауэровской спектроскопии в [5,6]. В этих работах было показано, что эффект Яна–Теллера проявляется существенно сильнее на возбужденном орбитальном триплете $^5T_{2g}$ кубического комплекса $[\text{FeF}_8]^{-6}(O_h)$, образовавшегося в кристалле $\text{CdF}_2:\text{Fe}$ в процессе его легирования. Кроме комплексов одиночных примесных ионов Fe^{2+} в работе [6] сообщается также о комплексах одиночных ионов Fe^{3+} , ассоциированных с дефектами зарядовой компенсации, и о димерах ионов Fe^{2+} . Отмечено, что последние содержатся в большем количестве в образцах $\text{CdF}_2:\text{Fe}$ с высоким содержанием примесного железа. Как оказалось [6], концентрация примесных димеров железа значительно отклоняется от пуассоновского распределения. Этот факт, очевидно, свидетельствует об энергетической выгоды конденсации одиночных центров железа в димеры.

В настоящей работе представлены результаты изучения методом ЭПР кристаллов $\text{BaF}_2:\text{Fe}$. Как показано в наших предварительных исследованиях [7], коэффици-

енты диффузии примесных ионов железа в кристаллах BaF_2 при температурах, близких к температуре их плавления, являются столь высокими, что позволяют осуществлять синтез примесных кластеров с регулярной структурой. Так же как и в $\text{CdF}_2:\text{Fe}$ [6], в исследуемых здесь кристаллах обнаружена тенденция к конденсации комплексов одиночных ионов железа в многоядерные кластеры. Но случай, рассмотренный в настоящей работе, отличается от [6] тем, что синтез примесных кластеров оказывается возможным не только в порошковых, но и в монокристаллических образцах. Это открывает огромные возможности для изучения структуры и магнитных свойств синтезируемых кластеров наиболее информативным методом — методом ЭПР.

1. Эксперимент и его результаты

Кристаллы $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ выращены методом Бриджмена в графитовых тиглях в атмосфере гелия, содержащего примесь фтора. Примесь вводилась в виде мелкодисперсного порошка металла. Градиент температуры в области фронта кристаллизации составлял 10 deg/mm . Исследования выращенных образцов выполнены методом ЭПР в X - и Q -диапазонах при температурах 4.2 и 77–80 K. Было установлено, что в выращенных (но необлученных) образцах кристаллов $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ с концентрацией примесного железа 0.2 mol.% при температуре 4.2 K наблюдаются спектры ЭПР по крайней мере двух типов центров с целочисленным спиновым моментом и тетрагональной симметрией магнитных свойств. Линии этих спектров не имеют сверхтонкой структуры и при температурах 77 K и выше не регистрируются.

После облучения образцов рентгеновскими лучами (при комнатной температуре в течение 30 min) кроме

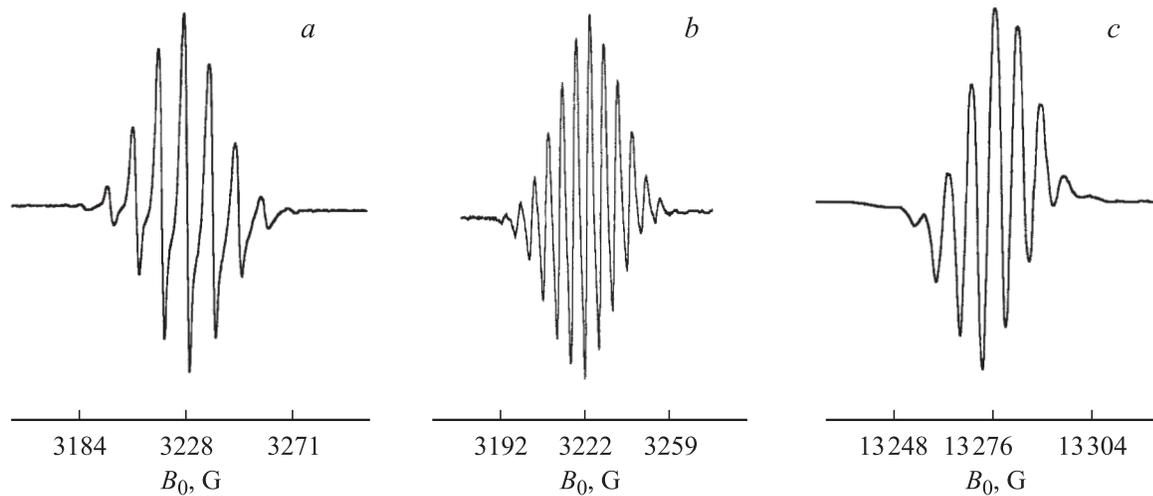


Рис. 1. Спектры ЭПР парамагнитных центров типа III в кристалле $\text{BaF}_2 : \text{Fe}$, ориентированных относительно вектора постоянного внешнего магнитного поля различным образом. *a* — $\langle 001 \rangle \parallel \mathbf{B}_0 \parallel Z$, *b* — $\langle 010 \rangle \parallel \mathbf{B}_0 \perp Z$, *c* — $\langle 100 \rangle \parallel \mathbf{B}_0 \perp Z$. $T = 4.2 \text{ K}$, $\nu_{\text{EPR}} = 37.1 \text{ GHz}$.

указанных выше спектров появляются спектры трех типов центров, обладающих спиновыми моментами с полуцелым значением. При облучении образцов интенсивности линий центров с целочисленными спиновыми моментами заметно убывают. Все новые (радиационные) центры имеют разрешенную лигандную сверхтонкую структуру (ЛСТС). Установлено [7], что два типа радиационных центров образованы одиночными примесными ионами $\text{Fe}^{3+}(3d^5, ^6S)$, ассоциированными с компенсатором избыточного положительного заряда (междоузельным ионом фтора). Различия их магнитных свойств обусловлены различием во взаимном расположении иона Fe^{3+} и компенсатора заряда.

В настоящей работе наибольший интерес вызывали центры третьего типа (III). В некоторых образцах концентрация центров типа III оказалась выше концентрации центров одиночных примесных ионов Fe^{3+} . Резонансное магнитное поле центральной линии группы, представляющей спектр ЭПР магнитно-эквивалентных центров типа III, изменяет свое значение в очень широких пределах при поворотах вектора \mathbf{B}_0 в плоскостях кристалла $\langle 110 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$. Минимальным значениям резонансного магнитного поля в *X*- и *Q*-диапазонах при $T = 77 \text{ K}$ соответствуют эффективные *g*-факторы, равные 8.243 (в *X*-диапазоне) и 8.224 (в *Q*-диапазоне). Максимальному значению резонансного магнитного поля соответствует эффективный *g*-фактор, равный 2.002 (в *X*- и *Q*-диапазонах). Наблюдаются одновременно три магнитно-неэквивалентных ансамбля центров типа III. В их спектрах ЭПР обнаруживается ЛСТС (рис. 1), явно указывающая на лигандное сверхтонкое взаимодействие (ЛСТВ) с магнитными ядрами восьми эквивалентных ионов фтора ($I_F = 1/2$). Графики угловых зависимостей величин резонансных магнитных полей центральных линий спектров ЭПР трех групп магнитно-

неэквивалентных центров типа III в кристалле $\text{BaF}_2 : \text{Fe}$ показаны на рис. 2. Кривые 1–4 представляют положения центра тяжести группы невырожденных линий ЭПР, а кривая 5 — группы двукратно вырожденных линий. Углы ϑ_1 определяют ориентацию вектора постоянного внешнего магнитного поля (\mathbf{B}_0) при его вращениях в одной из кристаллографических плоскостей образца $\langle 001 \rangle$, а углы ϑ_2 соответствуют одной из плоскостей $\langle 110 \rangle$. Вид этих кривых дает основание для утверждения, что симметрия рассматриваемых центров тетрагональная.

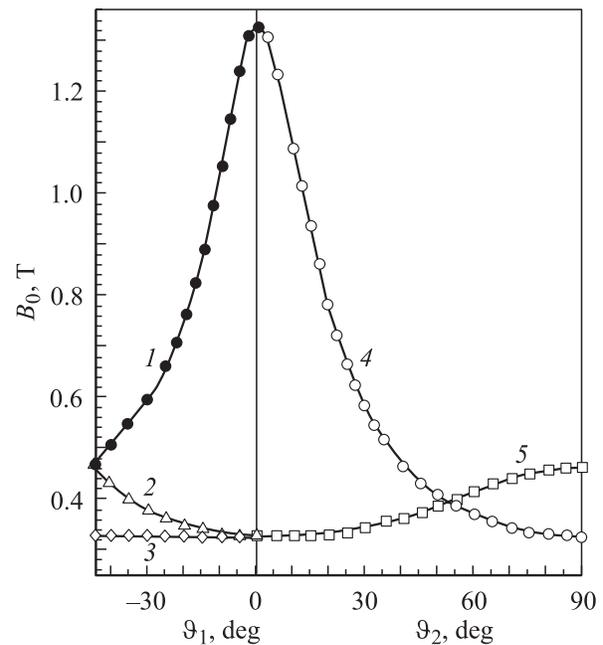


Рис. 2. Угловые зависимости величин резонансных магнитных полей центральных линий спектров ЭПР трех групп магнитно-неэквивалентных центров типа III в кристалле $\text{BaF}_2 : \text{Fe}$. $T = 4.2 \text{ K}$, $\nu_{\text{EPR}} = 37.1 \text{ GHz}$.

2. Обсуждение экспериментальных результатов

Учитывая значение компонент эффективного тензора g^{eff} ($g_{\parallel}^{\text{eff}} = 2.002$ и $g_{\perp}^{\text{eff}} = 8.243$) и форму кривых 1–5 на рис. 2, можно сделать вывод о значении спинового момента центра типа III. Прежде всего представляется очевидным, что спиновый момент центра имеет полуцелое значение и наблюдается спектр, отвечающий ЭПР-переходам между состояниями $|M_S = +1/2\rangle$ и $|M_S = -1/2\rangle$. Ясно также и то, что начальное расщепление спиновых уровней намного больше кванта, соответствующего Q -диапазону ЭПР-спектрометра. Можно показать, что значение спинового момента центра типа III не может быть меньше $S = 5/2$. Более того, есть основание утверждать, что наиболее вероятным значением является $7/2$. Действительно, влияние состояний $|M_S = \pm 3/2\rangle$, $|M_S = \pm 5/2\rangle$ и т.д. на магнитные свойства крамерсовского дублета $|\pm 1/2\rangle$ при большой величине начального расщепления обычно сводится к приближительному удвоению (при $S = 3/2$), утроению (при $S = 5/2$) или учетверению (при $S = 7/2$) истинного значения g_{\perp} . Очевидно, что значение $g_{\perp}^{\text{eff}} = 8.243$ практически нереально при $S = 3/2$ (пришлось бы предположить, что значение истинного g_{\perp} больше 4). Если предполагать $S = 5/2$, необходимо объяснять причину большой анизотропии электронного зеемановского взаимодействия (так как в этом случае истинное значение g_{\perp} должно быть приблизительно равно 2.7). Но это очень трудно объяснить, по крайней мере до тех пор, пока мы имеем в виду один примесный ион Fe^{n+} в окружении восьми эквивалентных ионов фтора (здесь n — нечетное целое число). Кроме того, необходимо учитывать и экспериментальную статистику, связанную с легированием ионных кристаллов. С точки зрения этой статистики кажется маловероятным, что эффективный заряд иона Fe^{n+} может существенно отличаться от заряда замещаемого им иона Ba^{2+} (величина заряда которого близка к 2+), поскольку в таком случае энергия решетки должна сильно возрасти.

Рассмотрим высказанные выше соображения подробнее. Из числа возможных вариантов прежде всего упомянем ион Fe^{3+} , находящийся в основном состоянии с электронной конфигурацией $3d^5$. В свободном состоянии его основной терм — 6S , полный спиновый момент — $S = 5/2$. Поскольку орбитальный момент свободного иона Fe^{3+} практически равен нулю, нет оснований ожидать больших отклонений g_{\perp} от значения 2.0023. Таким образом, вариант с Fe^{3+} в состоянии $3d^5({}^6S)$ исключается. Теперь допустим, что в кристалле примесный ион Fe^{3+} оказался в состоянии с электронной конфигурацией $3d^4 4s$. Предположим, что правило Хунда выполняется. В таком случае в качестве основного, скорее всего, будет выступать терм 6D . Поскольку в кубическом кристаллическом поле основным окажется орбитальный дублет 6E_g , в образовавшемся примесном

комплексе возможен статический эффект Яна–Теллера, связанный с взаимодействием примесного иона с ядерными колебаниями тетрагональной симметрии. Однако величина спин-орбитального взаимодействия в ионе $\text{Fe}^{3+}(3d^4 4s)$ вряд ли окажется намного больше чем 100 cm^{-1} , это взаимодействие будет оказывать влияние на состояние основного дублета 6E_g лишь во втором порядке теории возмущений. По этой причине значение $g_{\perp} = 2.7$ кажется маловероятным. Кроме того, в таком случае необходимо иметь в виду статический эффект Яна–Теллера. Одно из его проявлений состоит в том, что восемь лигандов иона железа становятся неэквивалентными (что противоречит наблюдениям).

Рассмотрим возможность реализации спинового момента $S = 7/2$. Здесь следует подчеркнуть, что для ионов группы железа такая величина полного спинового момента кажется невозможной. Однако существует небольшая вероятность того, что под влиянием кристаллического поля в качестве основного состояния иона Fe^{2+} может выступать электронная конфигурация $3d^5 4s 4p$ с параллельной ориентацией спинов электронов. Само по себе одновалентное состояние примесного иона железа в кристаллах не является неожиданностью. Но вероятность того, что предполагаемая конфигурация в кристаллическом поле окажется основной, по видимому, низка. Хотя в работах [8,9] показано, что для иона Mn^{2+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 реализовалась основная конфигурация $3d^5 4s$ со спиновым моментом $S = 3$, более вероятным кажется предположение о том, что центр типа III является обменно-связанной парой $\text{Fe}^{2+}(3d^6) - \text{Fe}^{3+}(3d^7)$. Рассмотрим это предположение. Известно, что для свободного иона Fe^{2+} основным является терм 5D . В кубическом поле основным оказывается орбитальный дублет 5E_g , поэтому возможен статический эффект Яна–Теллера. Поскольку оператор спин-орбитального взаимодействия не имеет матричных элементов в пределах представления 5E_g , в результате статического эффекта Яна–Теллера может образоваться система из пяти основных уровней, отделенных большим энергетическим интервалом от остальных состояний иона Fe^{2+} . Как известно, магнитные свойства такой системы уровней могут быть описаны эффективным спиновым моментом $S_{\text{eff}} = 2$ и спиновым гамильтонианом тетрагональной симметрии.

Для свободного иона $\text{Fe}^{3+}(3d^7)$ основным должен быть терм 4F . В кубическом поле этот терм расщепляется так, что основным оказывается орбитальный синглет 4A_2 . В этом случае эффективность вибронных взаимодействий не может быть высокой. Поэтому четыре основных состояния, определяемые проекциями полного спинового момента $S = 3/2$, образуют спиновый кваттет. Под влиянием осевой компоненты кристаллического поля, индуцируемого соседним ионом Fe^{2+} , этот кваттет окажется расщепленным на два крамерсовских дублета: $|M_S = \pm 1/2\rangle$ и $|M_S = \pm 3/2\rangle$. Таким образом, в стационарных условиях низкотемпературные магнитные

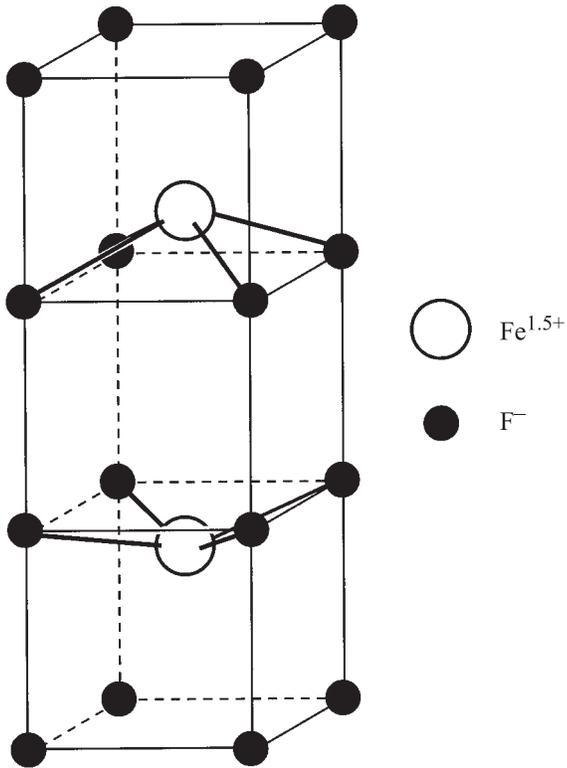


Рис. 3. Молекулярная структура димера $\text{Fe}^{1.5+}\text{-Fe}^{1.5+}$ в кристалле $\text{BaF}_2 : \text{Fe}$.

свойства пары $\text{Fe}^{2+}(3d^6)\text{-Fe}^+(3d^7)$ приближенно могут быть описаны спиновым гамильтонианом

$$\begin{aligned} H_S = & \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{J} \cdot \mathbf{S}_2 + \beta_e \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{B}_0 + B_2^0 \mathbf{O}_2^0(\mathbf{S}_1) \\ & + \beta_e \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{B}_0 + B_2^0 \mathbf{O}_2^0(\mathbf{S}_2), \end{aligned} \quad (1)$$

где \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 — операторы электронных спиновых моментов фрагментов примесного димера (образованного отдельными ионами $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ и $\text{Fe}^+(3d^7)$ с $S_1 = 2$ и $S_2 = 3/2$ соответственно), \mathbf{J} — тензор обменного взаимодействия между фрагментами пары, \mathbf{g}_1 и \mathbf{g}_2 — тензоры электронного зеемановского взаимодействия фрагментов пары с внешним магнитным полем, β_e — магнетон Бора, \mathbf{B}_0 — вектор внешнего магнитного поля, $\mathbf{O}_2^0(\mathbf{S}_1)$ и $\mathbf{O}_2^0(\mathbf{S}_2)$ — спиновые операторы Стивенса.

Полученные нами экспериментальные факты свидетельствуют о том, что обменное взаимодействие в димере имеет ферромагнитную природу и оно значительно больше взаимодействия с внешним магнитным полем. Основными в димере оказались восемь состояний, трансформационные свойства которых приближенно описываются полным спиновым моментом $S = 7/2$. Представленные на рис. 1 спектры ЭПР указывают также на то, что электронное состояние исследуемого димера $\text{Fe}^{2+}(3d^6)\text{-Fe}^+(3d^7)$ не является стационарным. Действительно, поскольку кристалл BaF_2 кубический, вследствие перескока электрона с иона Fe^+ на ион Fe^{2+}

может быть реализовано энергетически эквивалентное состояние димера (т.е. состояние $\text{Fe}^+(3d^7)\text{-Fe}^{2+}(3d^6)$). По-видимому, барьер, препятствующий переносу электрона с одного фрагмента димера на другой, оказался недостаточно высоким, поэтому частота перескоков электрона оказалась выше частоты ЭПР. Это привело к тому, что в спектрах ЭПР наблюдается усредненная картина, в которой оба примесных иона (фрагменты димера) находятся в валентных состояниях 1.5+ (в состояниях со смешанной валентностью), а молекулярная структура димера обладает симметрией D_{4h} . В этом случае шестнадцать ионов фтора, относящихся к первым координационным сферам двух ионов железа, разделяются на две группы (в каждой по восемь эквивалентных ионов F^-). Очевидно, что связь между ионами железа в димере привела к тому, что они сместились навстречу друг другу. ЛСТВ с одной группой лигандов оказалось сильнее взаимодействия с другой группой. В результате ЛСТС, соответствующая ЛСТВ с группой более удаленных лигандов, не разрешается и наблюдается разрешенная ЛСТС, обусловленная взаимодействием лишь с одной восьмеркой лигандов.

Таким образом, эквивалентность восьми ионов фтора в ориентациях $\langle 001 \rangle \parallel \mathbf{B}_0 \parallel Z$ и $\langle 010 \rangle \parallel \mathbf{B}_0 \perp Z$ при целом спиновом моменте явно указывает на то, что ионы примесной пары быстро обмениваются электронами и каждый акт такого обмена (суперобмена) соответствует туннельному переходу этой пары из одной ямы адиабатического потенциала (отвечающей состоянию $\text{Fe}^{2+}(3d^6)\text{-Fe}^+(3d^7)$) в противоположную (соответствующую состоянию $\text{Fe}^+(3d^7)\text{-Fe}^{2+}(3d^6)$). Следовательно, усредненная молекулярная структура радиационного димера $\text{Fe}^{1.5+}\text{-Fe}^{1.5+}$ может быть представлена в виде, показанном на рис. 3 (на этом рисунке утолщенными линиями изображены связи ионов железа с теми лигандами, ЛСТВ с которыми обнаруживается в спектрах ЭПР).

Выше отмечалось, что в кристалле существуют центры тетрагональной симметрии с целочисленным спиновым моментом, облучение которых вызывает образование исследуемых центров типа III. Если наша интерпретация центров типа III верна, то один из ансамблей центров с целочисленным моментом соответствует примесной паре $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^+$. Высокая концентрация таких пар в кристалле объяснима, кулоновское взаимодействие нескомпенсированных зарядов двух отдельных центров (Fe^{3+} и Fe^+) должно явиться хорошим стимулом для образования такой примесной пары. В качестве примера энергетической выгоды образования пар из примесных центров с нескомпенсированными зарядами противоположного знака мы можем привести димеры ионов титана в кристаллах $\text{SrF}_2 : \text{Ti}$ [10]. В некоторых образцах кристаллов $\text{SrF}_2 : \text{Ti}$ концентрация димеров титана оказывалась в десятки раз выше концентрации центров одиночных ионов титана.

Список литературы

- [1] М.М. Зарипов, В.С. Кропотов, Л.Д. Ливанова, В.Г. Степанов. ФТТ **9**, 10, 2983 (1967).
- [2] М.М. Зарипов, В.С. Кропотов, Л.Д. Ливанова, В.Г. Степанов. Парамагнитный резонанс (1944–1969). Наука, М. (1971). С. 95–103.
- [3] W. Ulrici. Phys. Stat. Sol. (b) **44**, K29 (1971).
- [4] W. Ulrici. Phys. Stat. Sol. (b) **62**, 431 (1974).
- [5] Y. Sato. Phys. Stat. Sol. (b) **82**, 611 (1977).
- [6] J. Steger, E. Kostiner. J. Chem. Phys. **58**, 8, 3389 (1973).
- [7] Е.П. Жеглов, В.А. Уланов, М.М. Зарипов, Е.Р. Житейцев, Г.С. Шакуров, В.Ф. Тарасов. Тез. XXXIII Совещ. по физике низких температур. Екатеринбург (2003). С. 252.
- [8] П.Г. Баранов. ФТТ **22**, 229 (1980).
- [9] P.J. Alonso, R. Alcalá. Phys. Stat. Sol. (b) **127**, K77 (1985).
- [10] И.И. Фазлижанов, В.А. Уланов, М.М. Зарипов, Р.М. Еремينا. ФТТ **44**, 8, 1483 (2002).