

Парамагнитный резонанс ионов Gd^{3+} в кристаллах нестехиометрического флюорита $R_xM_{1-x}F_{2+x}$ ($R = Y, Gd; M = Ca, Cd$)

© В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Д. Горлов, А.Е. Никифоров, С.А. Казанский*, А.И. Рыскин*

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
620083 Екатеринбург, Россия

*Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

В ЭПР монокристаллов $Y_{0.03}Ca_{0.97}F_{2.03}:Gd^{3+}$ и $Y_{0.03}Cd_{0.97}F_{2.03}:Gd^{3+}$ обнаружены спектры ионов Gd^{3+} , находящихся в иттриевых кластерах. Определена симметрия парамагнитных центров, проведена экспериментальная и теоретическая оценка параметров тонкой структуры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16427).

1. Многолетние исследования кристаллов структуры флюорита, содержащих примесь элементов третьей группы, в основном редкоземельных элементов и иттрия, показали существование в них больших кластеров из ионов активатора, обуславливающих новые свойства этих материалов [1–7]. В настоящее время известно три типа редкоземельных кластеров [3–5], являющихся ядрами суперкластеров [6]: $R_6M_8F_{68-69}$ (редкоземельный октаэдрический), $R_4M_{10}F_{67}$ (редкоземельный тетраэдрический), $R_8M_6F_{71}$ (щелочно-земельный октаэдрический), где R — редкоземельный атом или иттрий, M — Ca, Se, Ba, Cd, Pb. Благодаря своей форме и размерам, практически идентичным структурной единице флюорита $M_{14}F_{64}$, суперкластеры легко встраиваются в кристаллическую решетку. Когерентное сопряжение суперкластеров и их ассоциаций с матрицей является причиной того, что нестехиометрические фазы $R_xM_{1-x}F_{2+x}$ представляют собой новый вид наноструктурированных материалов, сохраняющих монокристалличность как по внешнему виду, так и согласно данным дифракции электронов, нейтронов и рентгеновских лучей [1]. При определенных значениях x кристаллы обнаруживают сверхструктурное упорядочение решетки.

Авторами [2,8,9] при исследовании оптически детектируемого ЭПР было показано, что в $Y_xCa_{1-x}F_{2+x}$ основным типом кластера является Y_6F_{37} (суперкластер $Y_6M_8F_{69}$); в частности, об этом свидетельствует существование тетрагональных центров Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} с аномально большими значениями $g_{||}$ и, следовательно, необычной для флюорита структурой окружения.

Целью настоящей работы является использование данных ЭПР высокоспиновых редкоземельных центров Gd^{3+} для исследования кластерообразования в нестехиометрических флюоритах в отсутствие упорядоченной структуры.

2. Для подавления спин-спиновых взаимодействий, как и в [2], проводилось разбавление магнитной примеси диамагнитными ионами Y^{3+} , т.е. исследовались монокристаллы CaF_2 и CdF_2 с примесью 3 mol.% YF_3 и 0.01 (образцы № 3 и 3') или 0.1 mol.% GdF_3 (образцы № 4

и 4'), а также кристаллы с теми же уровнями легирования GdF_3 , но без YF_3 (образцы CaF_2 — № 1 и 2, образцы CdF_2 — № 1' и 2'). Измерения проводились на ЭПР-спектрометре трехсантиметрового диапазона при температурах 150–450 К. ЭПР-спектры отожженных (20 h при 600°C) и закаленных (охлаждение от 900°C вместе с ростовой печью) кристаллов существенных различий не имели.

3. Во всех образцах $Y_xCa_{1-x}F_{2+x}:Gd^{3+}$ наблюдаются известные ЭПР-спектры кубических [10] (одиночный ион Gd^{3+} в позиции Ca^{2+}) и простых тетрагональных (ион Gd^{3+} в позиции Ca^{2+} и ион фтора в ближайшей междоузельной позиции на оси C_4) центров ($S = 7/2$). Разница состоит в том, что в образцах № 1 доминируют тетрагональные центры, а в кристаллах № 2 интенсивности кубических и тетрагональных центров одного порядка. В образцах № 3 и 4, легированных иттрием, с трудом удалось обнаружить следы тетрагональных центров, тогда как спектры кубических весьма интенсивны, хотя и значительно уширены по сравнению с образцами № 1 и 2.

Спектр кубических центров описывается спиновым гамильтонианом, параметры которого приведены в таблице. Интегральная интенсивность спектра кубических центров при переходе образцов от № 1 к образцам № 2 увеличивается почти на два порядка, концентрация кубических центров в образцах № 1 и 3 примерно одинакова, а в № 4 — в 2–3 раза больше.

В образцах № 1' и 2' наблюдается интенсивный ЭПР-спектр кубического центра Gd^{3+} , который незначи-

Параметры спинового гамильтониана кубических центров Gd^{3+} (b_n и среднеквадратичное отклонение f — в МГц)

Кристалл	g	b_4	b_6	f
CaF_2 [10]	1.993	–140.08(40)	–0.04(4)	
CaF_2 (№ 1, 2)	1.992	–139.7	–0.24	2.8
$Y_xCa_{1-x}F_{2+x}$ (№ 3, 4)	1.991	–139.2	–0.3	3.7
CdF_2 [11]	1.992	–142(1)	0(1)	
CdF_2 (№ 1', 2')	1.992	–142.4	–0.4	1.7
$Y_xCd_{1-x}F_{2+x}$ (№ 3', 4')	1.992	–141.7	–0.3	34

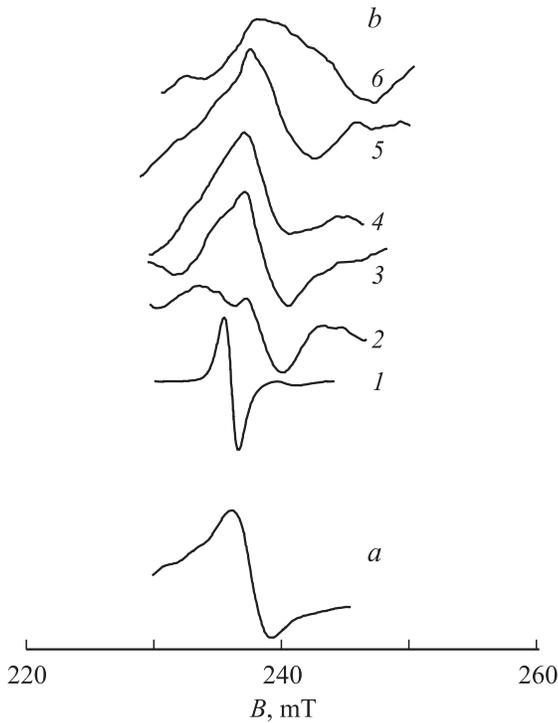


Рис. 1. Форма ЭПР-перехода $-5/2 \leftrightarrow -7/2$ кубического центра Gd^{3+} . *a* — CaF_2 , образец № 4 при $\theta = 0$ (θ — угол между вектором магнитной индукции B и осью C_4); *b* — спектры CdF_2 (1 — № 2' при $\theta = 0$, 2 — № 4' при $\theta = 0$, 3 — № 4' при $\theta = 2^\circ$, 4 — № 4' при $\theta = 4^\circ$, 5 — № 4' при $\theta = 6^\circ$, 6 — № 4' при $\theta = 8^\circ$).

тельно отличается от спектра $CdF_2:Gd^{3+}$, исследованного в работе [11].

При переходе от образцов № 1' к образцам № 2' (в отличие от $Y_xCa_{1-x}F_{2+x}:Gd^{3+}$) интегральная интенсивность ЭПР-сигналов кубического центра Gd^{3+} увеличивается не более чем на 20%. В образцах № 3' и 4', легированных иттрием, наблюдается слабый спектр, близкий к спектру кубического центра Gd^{3+} , характерному для образцов № 1' и 2'. Следует отметить, что ширина линий кубических центров в образце № 4' примерно в 3 раза больше, а интегральная интенсивность на порядок меньше, чем в образце № 2'. В кристаллах с иттрием переходы $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ (в отличие от остальных сигналов) обнаруживают структуру (рис. 1), которую можно было бы объяснить блочностью кристалла или слабыми искажениями кубического окружения. Указанная структура является причиной резкого увеличения среднеквадратичного отклонения (см. таблицу).

Анализ величин $\Delta B_{res}/\Delta\theta$ и dB_{res}/db_4 для разных переходов, а также постоянство структуры сигналов в разных образцах приводят к выводу, что причиной наблюдаемой структуры переходов $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ является существование семейства квазикубических центров. Разориентация главных осей g -тензора низкоспиновых тетрагональных центров, исследованных в [2], проявляющаяся в существовании структуры линий оптически

детектируемого ЭПР, также, скорее всего, вызвана более низкой, чем тетрагональная, симметрией окружения редкоземельных ионов, локализованных в кластерах Y_6F_{36-37} (например, вследствие ассоциации нескольких кластеров).

Следует отметить, что в исследованных кристаллах без иттрия наблюдается еще больше слабых сигналов, характер которых меняется при изменении концентрации гадолиния. Можно предположить, что эти сигналы обусловлены ассоциатами ионов гадолиния.

4. В кристаллах, содержащих иттрий, кроме спектров кубических центров Gd^{3+} наблюдаются новые неизвестные ЭПР-сигналы. Характер этих спектров во фторидах кальция и кадмия существенно различается (рис. 2, 3).

Увеличение концентрации гадолиния (№ 3 \rightarrow № 4, № 3' \rightarrow 4') не приводит к изменению соотношения интенсивностей кубического и дополнительного спектров.

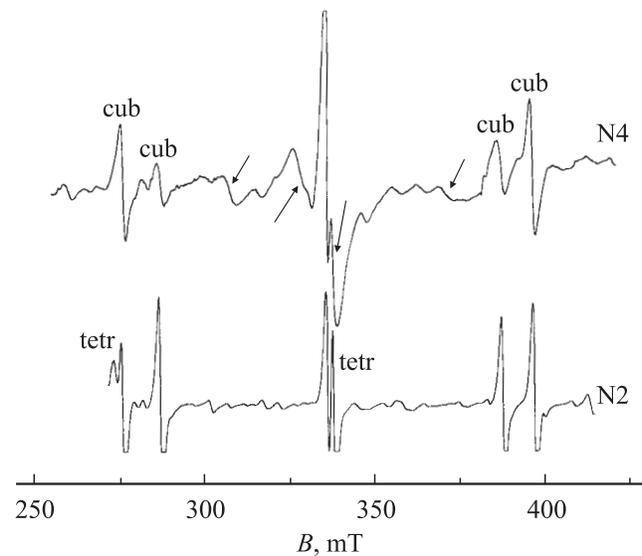


Рис. 2. Фрагмент ЭПР-спектра Gd^{3+} (0.1%) в легированном иттрием (№ 4) и нелегированном (№ 2) CaF_2 при $B \parallel C_4$. Стрелками показаны сигналы, возникающие в результате легирования иттрием.

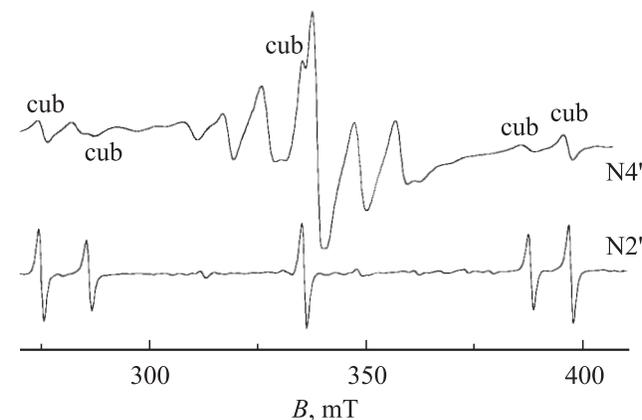


Рис. 3. Центральная часть ЭПР-спектра Gd^{3+} (0.1%) в легированном иттрием (№ 4') и нелегированном (№ 2') CdF_2 при $B \parallel C_4$

Этот факт свидетельствует в пользу того, что новые спектры обусловлены одиночными ионами Gd^{3+} , находящимися в необычном для стехиометрического флюорита окружении. Отождествление переходов в обоих кристаллах затруднено большим количеством сигналов, их наложением и вследствие этого невозможностью проследить сигналы в достаточно большом диапазоне ориентаций магнитного поля.

Исследование угловых зависимостей спектра в $Y_xCa_{1-x}F_{2+x}:Gd^{3+}$ показало, что резонансные положения семейства новых ЭПР-сигналов с близкими параметрами имеют при $B \parallel C_4$ экстремум, тогда как при уходе от $B \parallel C_3$ практически все новые сигналы расщепляются. Такое поведение ЭПР-спектра указывает на тетрагональную симметрию наблюдаемых центров. Для усредненного аксиального параметра b_{20} группы тетрагональных центров получено значение порядка 600 МГц.

В спектре $Y_xCd_{1-x}F_{2+x}:Gd^{3+}$ нами выделено несколько сигналов, имеющих экстремум резонансных положений при $B \parallel C_3$. Обработка этих сигналов как переходов тригонального центра с $b_{20} \approx 300$ МГц позволила качественно объяснить наблюдаемый спектр, в частности интенсивную центральную группу сигналов, выделяющуюся на рис. 3, компоненты которой расщепляются при разориентации относительно $B \parallel C_4$.

5. Суммируя результаты сравнения интенсивностей простых кубических и тетрагональных центров (см. раздел 3) можно сделать вывод, что легирование кристаллов CaF_2 и CdF_2 иттрием ведет к существенному уменьшению концентрации простых центров Gd^{3+} , а в случае CaF_2 — и концентрации междоузельных ионов фтора. С учетом этого появление в образцах фторидов кальция и кадмия, легированных иттрием, спектров Gd^{3+} , нехарактерных для слаболегированных материалов, позволяет предполагать наличие в обоих кристаллах иттриевых кластеров, включающих междоузельные ионы фтора. При выбранных концентрациях примеси наиболее вероятна ситуация, когда лишь одна из позиций Y^{3+} в этих кластерах замещается ионом Gd^{3+} , спектры ЭПР которого и наблюдаются. Многообразие парамагнитных центров может быть обусловлено различными механизмами компенсации заряженного кластера и ассоциацией нескольких кластеров.

Обнаружение в $Y_xCa_{1-x}F_{2+x}:Gd^{3+}$ тетрагональных центров гадолиния согласуется с результатами [2], свидетельствующими о существовании в этом кристалле кластеров Y_6F_{37} . Тригональный характер ЭПР-спектра $Y_xCd_{1-x}F_{2+x}:Gd^{3+}$ указывает на реализацию во фториде кадмия другого типа кластеров. Отметим, что в двух других известных типах кластеров симметрия редкоземельного иона именно тригональная [4,5].

Структура ближайшего окружения редкоземельного иона в кластере Gd_6F_{36} для фторида кальция получена в работе [8] из условия минимума энергии кристаллической решетки с внедренным кластером. Считая различия в структуре кластеров GdY_5F_{36} и Gd_6F_{36}

незначительными, воспользуемся результатами полуэмпирической суперпозиционной модели [9,12], хорошо работающей для параметров тонкой структуры второго ранга редкоземельных ионов в S -состоянии. Для иона Gd^{3+} в таком окружении получается $b_{20} \approx 2400$ МГц; учет междоузельного иона фтора, помещенного в центр кластера (т.е. переход к кластеру GdY_5F_{37}), на порядок уменьшает b_{20} , делая его близким к экспериментальной величине.

Для кристаллов CaF_2 с содержанием 3 mol.% YF_3 при условии, что весь иттрий находится в изолированных кластерах типа Y_6F_{37} , среднее расстояние между центрами кластеров составляет ~ 2.4 nm (размеры кластера ≈ 0.5 nm). Согласно суперпозиционной модели, ион фтора, локализованный во втором от иона Gd^{3+} междоузлии на тетрагональной оси ($R \approx 0.8$ nm), приводит к начальному расщеплению $b_{20} \approx -150$ МГц, в следующем междоузлии ($R \approx 1.4$ nm) $b_{20} \approx -35$ МГц (сдвиг переходов $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ при этом $6b_{20}/g\beta \approx 7.5$ мТ). Пренебрегая деформационным полем кластера, будем считать, что однократно заряженный кластер Y_6F_{37} вызывает примерно такое же возмущение Gd^{3+} , как междоузельный ион фтора. Чтобы получить структурированные, как в экспериментальном спектре CdF_2 с иттрием (расщепление перехода $-7/2 \leftrightarrow -5/2$ на рис. 1 составляет ~ 4 мТ), кубические центры, среднее расстояние между кластерами должно быть больше 3 nm, что возможно лишь при образовании групп кластеров. Меньшее искажение кубических центров в кристаллах CaF_2 , легированных иттрием (рис. 1), свидетельствует о еще большей степени ассоциации кластеров. Последний вывод подтверждается тем фактом, что интегральная интенсивность спектра кубических центров в легированных иттрием кристаллах CaF_2 в 5–10 раз больше, чем в CdF_2 .

Список литературы

- [1] Б.П. Соболев, А.М. Голубев, П. Эрреро. Кристаллография **48**, 1, 148 (2003).
- [2] С.А. Казанский, А.И. Рыскин. ФТТ **44**, 8, 1356 (2002).
- [3] D.J. Bevan, O. Greis, J. Strahle. Acta Cryst. A **36**, 6, 889 (1980).
- [4] Л.А. Мурадян, Б.А. Максимов, Б.Ф. Мамин, Н.Н. Быданов, В.А. Сарин, Б.П. Соболев, В.И. Симонов. Кристаллография **31**, 2, 248 (1986).
- [5] V.P. Sobolev, A.M. Golubev, L.P. Otroshchenko, V.N. Molchanov, R.M. Zakalyukin, E.A. Ryzhova, P. Herrero. Cryst. Rep. **48**, 6, 944 (2003).
- [6] А.М. Голубев, В.И. Симонов. Кристаллография **31**, 3, 478 (1986).
- [7] С.А. Казанский. Письма в ЖЭТФ **38**, 9, 430 (1983).
- [8] А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, М.Ю. Оугрумов, В.А. Чернышев. 5th European Conf. on Luminescent Detectors. Abstracts, Prague (2003). P. 51.
- [9] D.J. Newman, W. Urban. Adv. Phys. **24**, 793 (1975).
- [10] K. Horai. J. Phys. Soc. Jap. **19**, 2241 (1964).
- [11] J.M. Baker, F.I.B. Williams. Proc. Phys. Soc. (London) **78**, 1340 (1961).
- [12] L.I. Levin. Phys. Stat. Sol. (b) **134**, 275 (1986).