

08,16

Концентрационная зависимость спектров ЭПР в смешанных кристаллах $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{CeF}_3)_x$

© Л.К. Аминов, И.Н. Куркин

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия

E-mail: Igor.Kurkin@ksu.ru

(Поступила в Редакцию 21 мая 2012 г.)

В спектрах ЭПР системы $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{CeF}_3)_x$ с ростом концентрации x в шихте в пределах от 10^{-3} до 10^{-2} возникают дополнительные линии, часть из которых соответствует тетрагональным центрам с $g_{\parallel} = 0.725$ и $g_{\perp} = 2.52$. Эти линии аналогичны обнаруженным ранее в смешанных системах $(\text{BaF}_2)_{1-x-y}(\text{CeF}_3)_x(\text{LaF}_3)_y$ с малой концентрацией церия ($x \approx 10^{-3}$), а также в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, выращенном с добавлением ионов Na^+ . Обсуждаются возможные модели дополнительных тетрагональных центров.

1. Введение

Структуре смешанных кристаллов $(\text{MeF}_2)_{1-x}(\text{RF}_3)_x$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $R = \text{Y}, \text{La-Lu}$) посвящено значительное количество исследований (см., например, [1–4]). В широком диапазоне концентраций $x = 0-0.5$ катионная подрешетка этих кристаллов практически сохраняет кубическую гранецентрированную структуру, характерную для флюорита CaF_2 . При малых $x \approx 10^{-4}-10^{-3}$ „примесные“ ионы R^{3+} замещают ионы Me^{2+} , а ион-компенсатор F^- располагается либо вдали от этого центра (нелокальная компенсация заряда), либо в одном из ближайших к R^{3+} междоузлий подрешетки фтора кристалла MeF_2 . В первом случае возникают примесные центры R^{3+} с кубической симметрией окружения, во втором — центры с более низкой симметрией. Используя редкоземельные ионы с незаполненной $4f$ -оболочкой (будем обозначать их далее Re^{3+}), авторы работ [5–7] подробно изучили эти центры методами оптической и ЭПР-спектроскопии.

С ростом концентрации x возникают кластеры, включающие несколько ионов Re^{3+} , однако сильное взаимодействие редкоземельных ионов внутри кластера может препятствовать наблюдению ЭПР и установлению структуры центров. Чтобы преодолеть это затруднение, Казанский с соавторами в работах [8–11] исследовали двойные смешанные кристаллы $(\text{MeF}_2)_{1-x-y}(\text{ReF}_3)_x(\text{RF}_3)_y$ с малой концентрацией x редкоземельных ионов Re^{3+} ($\text{Re} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) и произвольной концентрацией y их диамагнитных аналогов $R = \text{Y}, \text{Lu}$. Авторы пришли к выводу, что в исследованных ими соединениях образуются лишь кубооктаэдрические кластеры вида $R_6\text{F}_{37}$, причем начиная с очень малых суммарных концентраций $x + y \approx 10^{-3}$. Ион Re^{3+} в таком кластере предположительно занимает позицию с тетрагональной симметрией и обладает g -фактором (g_{\parallel}), близким к максимально возможному.

Однако эта схема начала кластеризации все же не универсальна. Проведенные нами исследования спектров ЭПР смешанных кристаллов $(\text{BaF}_2)_{1-x-y}(\text{YbF}_3)_x(\text{LaF}_3)_y$

с $x = 10^{-3}$ и широким набором значений $0 < y < 0.05$ позволили обнаружить появление с ростом y ряда линейных кластеров вида $\text{La}^{3+}-\text{F}^--\text{Yb}^{3+}-\text{F}^-$, вытянутых вдоль тригональной оси [12,13]. Сходные кластеры $\text{Yb}^{3+}-\text{F}^--\text{Yb}^{3+}-\text{F}^-$ проявились в спектрах ЭПР „чистых“ кристаллов $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{YbF}_3)_x$ ($y = 0$) при возрастании концентрации x до 0.003 [14]. Никаких признаков кластеров La_6F_{37} в спектрах ЭПР ионов Yb^{3+} не было обнаружено.

В работах [15,16] были изучены спектры ЭПР кристаллов $(\text{BaF}_2)_{1-x-y}(\text{CeF}_3)_x(\text{LaF}_3)_y$ с $x = 10^{-3}$ и набором значений $y = 0-0.02$. Наряду с обычными для сильно разбавленных систем $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ тетрагональными центрами (O -центры) с $g_{\parallel} = 2.601$ и $g_{\perp} = 1.555$ [17] при $x \geq 0.002$ наблюдались тетрагональные центры с $g_{\parallel} = 0.725$ и $g_{\perp} = 2.52$ (K -центры), т.е. с g -факторами, практически совпадающими со значениями в системе $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$ [18]. Появление K -центров естественно объясняется предположением о наличии кластеров La_6F_{37} , в которых ион Ce^{3+} замещает один из ионов La^{3+} и оказывается в окружении восьми ионов F^- , сходном с ближайшим окружением иона Ce^{3+} в KY_3F_{10} .

Для дальнейшей проверки модели мы предприняли исследование ЭПР ионов Ce^{3+} в „чистых“ кристаллах $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{CeF}_3)_x$ с $y = 0$, но с разными концентрациями $0 < x \leq 0.01$. Предполагаемые условия возникновения кластеров Ce_6O_{37} ($x + y \geq 10^{-3}$) при этом соблюдаются, но сигнал ЭПР таких комплексов, если он и будет наблюдаться, должен существенно отличаться от сигнала разбавленного кластера $\text{CeLa}_5\text{F}_{37}$. Результаты исследования, излагаемые в разделе 2, этих ожиданий не подтвердили. В разделе 3 проводится обсуждение результатов работы и их связи с возможными моделями парамагнитных центров в смешанных кристаллах.

2. Экспериментальные результаты

Проведено исследование спектров ЭПР монокристаллов BaF_2 с низкой (0.1 at.%) и высокой (1.0 at.%) концентрацией примеси CeF_3 . Образцы были выращены мето-

дом вертикальной направленной кристаллизации в графитовом тигле во фторирующей атмосфере. Образец I с меньшей концентрацией был получен в Лаборатории магнитной радиоспектроскопии КФУ Р.Ю. Абдулсабировым и С.Л. Кораблёвой. Образец II с высокой концентрацией был выращен в Научном центре лазерных материалов и технологий ИОФ РАН В.А. Конюшкиным. Спектры ЭПР измерялись стационарным методом в X-диапазоне (на частотах $\sim 9.2\text{--}9.4\text{ GHz}$) на спектрометре фирмы Bruker ESP-300 при температурах $10\text{--}100\text{ K}$ в магнитных полях $0.2\text{--}12.0\text{ kG}$. Для определения реальной концентрации ионов Ce^{3+} одновременно регистрировался спектр ЭПР стандартного образца $\text{CaF}_2:0.8\text{ wt.}\% \text{Er}^{3+}$.

На рис. 1 и 2 приведены спектры ЭПР исследованных образцов. Линии 1, 2 на рисунках относятся к основному, ранее исследованному тетрагональному центру ионов Ce^{3+} , о чем свидетельствует близость измеренных g -факторов ($g(1) = 2.593$, $g(2) = 1.563$) к литературным данным [17]. Линия 1 соответствует центру в ориентации $\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_4$, линия 2 — двоякая линия от центров в ориентации $\mathbf{V} \perp \mathbf{C}_4$. Линии 3, 4 на рис. 2 относятся к „новому“ тетрагональному центру с g -факторами

$g_{\parallel} = g(3) = 0.725$, $g_{\perp} = g(4) = 2.528$. Линия 3 — центр в ориентации $\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_4$, линия 4 — два магнитно-неэквивалентных центра в ориентации $\mathbf{V} \perp \mathbf{C}_4$. Кроме указанных интенсивных центров тетрагональной симметрии в спектре ЭПР образца с высокой концентрацией церия наблюдаются менее интенсивные линии центров другой симметрии (тригональные и (или) ромбические), расшифровка которых нами не выполнялась. При $T \sim 30\text{ K}$ линии ЭПР всех центров ионов Ce^{3+} уширялись, а при $T \sim 50\text{ K}$ не наблюдались из-за коротких времен спин-решеточной релаксации. Измеренная реальная концентрация C тетрагональных центров оказалась следующей: в образце I с номинальной концентрацией $0.1\text{ at.}\% C = 0.015\text{ at.}\% \text{Ce}^{3+}$; в образце II концентрация „старого“ (основного) центра $C = 0.003\text{ at.}\% \text{Ce}^{3+}$, „нового“ — $C = 0.01\text{ at.}\% \text{Ce}^{3+}$. Измеренные значения g -факторов „нового“ тетрагонального центра ионов Ce^{3+} в BaF_2 очень близки к значениям g -факторов тетрагональных K -центров ионов Ce^{3+} в смешанных кристаллах $(\text{BaF}_2)_{1-x-y}(\text{CeF}_3)_x(\text{LaF}_3)_y$ с $x = 10^{-3}$ [16] и к g -факторам ионов Ce^{3+} в монокристаллах KY_3F_{10} [18].

3. Обсуждение результатов

Наблюдение в смешанных кристаллах $(\text{BaF}_2)_{1-x-y}(\text{CeF}_3)_x(\text{LaF}_3)_y$ при малых $x \approx 0.1\text{ at.}\%$ спектра ЭПР иона Ce^{3+} с $g_{\parallel} = 0.725$, $g_{\perp} = 2.52$ [15,16], сходного со спектром системы $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$ ($g_{\parallel} = 0.807$, $g_{\perp} = 2.46$ [18]), было истолковано как результат образования кубооктаэдрического кластера $\text{La}_6\text{F}_{36(37)}$, в котором один из ионов La^{3+} замещается ионом Ce^{3+} . При этом ион Ce^{3+} оказывается в позиции с тетрагональной симметрией и ближайшим окружением из восьми ионов F^- , аналогичным окружению иона Ce^{3+} в KY_3F_{10} . Однако приведенные выше экспериментальные результаты заставляют вновь вернуться к обсуждению указанной модели кластера. Для объяснения их в рамках этой модели пришлось бы пренебречь магнитными взаимодействиями ионов Ce^{3+} в сравнительно компактном кластере Ce_6F_{37} ($r_{\text{Ce-Ce}} \approx 0.45\text{ nm}$).

Отметим в связи с этим некоторые результаты давней работы Мак-Лохлана [19] по исследованию спектров ЭПР ионов Ce^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} во флюорите CaF_2 , выращенном с добавкой NaF . В этой работе в основном рассматривались ромбические парамагнитные центры, возникающие вследствие замещения пары ближайших ионов $\text{Ca}^{2+}\text{--Ca}^{2+}$ в решетке флюорита парой $\text{Re}^{3+}\text{--Na}^+$. В $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ при малых концентрациях натрия наблюдался обычный тетрагональный центр с $g_{\parallel} = 3.038$ и $g_{\perp} = 1.396$ (ср. с [20]); с ростом концентрации натрия возрастала интенсивность ромбического спектра, а также возникал „новый“ тетрагональный центр с $g_{\parallel} = 0.725$ и $g_{\perp} = 2.402$. При соотношении концентраций $\text{Ce}:\text{Na} = 1:10$ в расплаве, из которого выращивался кристалл, исходный тетрагональный спектр исчезал, и оставались лишь „новый“ тетрагональный и ромбический спектры. Сходная картина возникновения „нового“

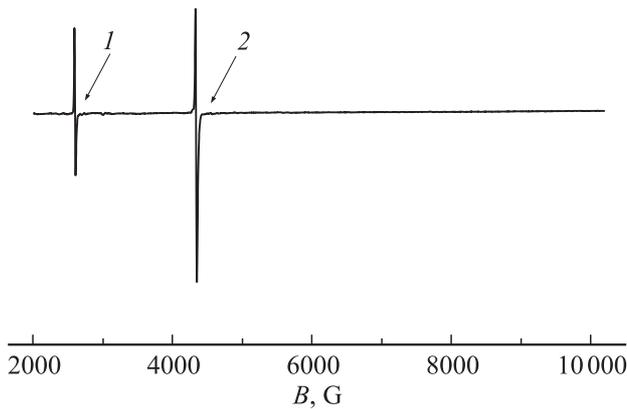


Рис. 1. Спектр ЭПР ионов Ce^{3+} в монокристаллах BaF_2 — $0.1\text{ at.}\% \text{CeF}_3$. $T = 15\text{ K}$. $\nu = 9.42\text{ GHz}$. Обозначения 1, 2 пояснены в тексте.

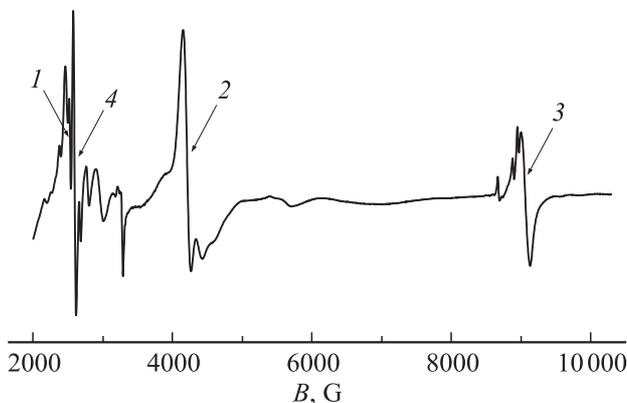


Рис. 2. Спектр ЭПР ионов Ce^{3+} в монокристаллах BaF_2 — $1\text{ at.}\% \text{CeF}_3$. $T = 13\text{ K}$. $\nu = 9.18\text{ GHz}$. Обозначения 1–4 пояснены в тексте.

тетрагонального центра с инверсией g -факторов имела место и в системе $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$.

Как видно, обсуждаемый в работе [19] „новый“ тетрагональный центр в $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ по спектроскопическим характеристикам практически совпадает с добавочным тетрагональным центром, наблюдаемым нами ранее в смешанных кристаллах $(\text{BaF}_2)_{1-x-y}(\text{CeF}_3)_x(\text{LaF}_3)_y$ [15,16] и в настоящей работе в „чистом“ $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ с большой концентрацией церия. Очевидно, однако, что в системах, исследованных Мак-Лохланом, не идет речи о кластерах Re_6F_{37} ввиду очень малой концентрации трехвалентных ионов.

В качестве возможной модели второго тетрагонального центра автор работы [19] рассматривает пару $\text{Re}^{3+}-\text{Na}^+$, замещающую пару соседних ионов Ca^{2+} , расположенных вдоль оси четвертого порядка. Аналогом этой модели в отсутствие одновалентных ионов Na^+ , но при значительной концентрации редкоземельных ионов могла бы служить вытянутая вдоль оси четвертого порядка цепочка $\text{Re}^{3+}-\square-\text{Re}^{3+}$ (\square — вакансия в позиции Ca^{2+}), замещающая соответствующую цепочку $\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}$ в идеальном кристалле CaF_2 . Эти варианты зарядовой компенсации отмечались еще Блини и др. [21]. Недостатком модели считалось то, что чужеродный ион Na^+ (или вакансия в позиции Ca^{2+}) располагался довольно далеко от парамагнитного центра Re^{3+} (~ 0.6 nm), вследствие чего кубическое кристаллическое поле на ионе Re^{3+} должно было подвергаться лишь слабому возмущению со стороны иона Na^+ (или вакансии). Поэтому указанную модель второго тетрагонального центра также нельзя было считать твердо установленной.

Заметим, что в кубическом поле основным состоянием иона Ce^{3+} ($4f^1$, $^2F_{5/2}$) является кваттет Γ_8 , составленный из двух тетрагональных крамерсовых дублетов [22],

$$\alpha_{1,2} = \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, \quad \beta_{1,2} = \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle.$$

Для дублета $\alpha_{1,2}$ имеем (фактор Ланде $g_J = 6/7$)

$$g_{\parallel} = 2g_J \langle \alpha_1 | J_z | \alpha_1 \rangle = 3.143,$$

$$g_{\perp} = 2g_J \langle \alpha_1 | J_x | \alpha_2 \rangle = 1.428,$$

т.е. значения, близкие к тем, которые наблюдаются для основного тетрагонального центра $\text{Re}^{3+}-\text{F}^-$ (междоузельный фтор). Для дублета $\beta_{1,2}$

$$g_{\parallel} = 0.857, \quad g_{\perp} = 2.571,$$

что близко к значениям g -факторов для второго тетрагонального центра, наблюдаемого в [15,16,19] и в настоящей работе. Кваттет Γ_8 в соответствии с теоремой Яна-Теллера неустойчив относительно деформации кубического комплекса CeF_8 . Вполне возможно, что в вариантах зарядовой компенсации посредством тетрагональных пар $\text{Ce}^{3+}-\text{Na}^+$ или $\text{Ce}^{3+}-\square-\text{Ce}^{3+}$ реализуется

тетрагональная деформация куба, при которой основным уровнем оказывается крамерсов дублет $\beta_{1,2}$. Слабое возмущение со стороны компенсаторов заряда лишь стабилизирует эту деформацию.

4. Заключение

Таким образом, наиболее подходящей моделью дополнительных тетрагональных центров в системах $(\text{Ca}, \text{Ba})\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}$ представляются вытянутые вдоль оси четвертого порядка пары $\text{Ce}^{3+}-\text{Na}^+$ (в системах с добавкой Na^+), цепочки $\text{Ce}^{3+}-\square-\text{Ce}^{3+}$ (в системах с повышенной концентрацией Ce^{3+}), цепочки $\text{Ce}^{3+}-\square-\text{La}^{3+}$ (в смешанных кристаллах с добавлением диамагнитного La^{3+}). Это единообразная модель для сходных церий-содержащих кристаллов. Очевидно, она может быть применена и к системам $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ [19], $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$ [23], в которых также наблюдались „новые“ тетрагональные центры. В рамках этой модели структурирование линий 3, 4 „нового“ центра на рис. 2 могло бы быть приписано наличию более длинных цепочек из примесных ионов и компенсаторов заряда, подобно тому как это было сделано при анализе дополнительных тригональных центров в системе $(\text{BaF}_2)_{1-x-y}(\text{YbF}_3)_x(\text{LaF}_3)_y$ [13,14]. Возможно, что в рассматриваемых системах образуются и кубооктаэдрические кластеры R_6F_{37} , предложенные в работах [8–11], но при более высоких суммарных концентрациях трехвалентных ионов R^{3+} , когда уже возникает существенное разупорядочение внутрискристаллических полей и наблюдение обычного ЭПР становится невозможным. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Авторы благодарят А.А. Родионова и М.Р. Гафурова за помощь в работе и Б.З. Малкина за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Б.Г. Боккий. Кристаллохимия. Наука, М. (1971).
- [2] P.P. Fedorov, O.E. Izotova, V.B. Alexandrov, B.P. Sobolev. J. Solid State Chem. **9**, 368 (1974).
- [3] D.J.M. Bevan, J. Strahle, O. Greis. J. Solid Chem. **44**, 75 (1982).
- [4] J.M. Reau, P. Hagenmuller. Appl. Phys. A **49**, 3 (1989).
- [5] А.А. Каминский. Лазерные кристаллы. Наука, М. (1975).
- [6] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972).
- [7] М.П. Давыдова, Б.З. Малкин, А.Л. Столов. Спектроскопия кристаллов. Наука, Л. (1972). С. 27.
- [8] С.А. Казанский. ЖЭТФ **89**, 1258 (1985).
- [9] С.А. Казанский, А.И. Рыскин. ФТТ **44**, 1356 (2002).
- [10] А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, М.Ю. Угрюмов, С.А. Казанский, А.И. Рыскин, Г.С. Шакуров. ФТТ **47**, 1381 (2005).
- [11] 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).

- [12] 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).
- [13] 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).
- [14] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин. *ФТТ* **51**, 700 (2009).
- [15] 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).
- [16] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, С.П. Курзин, И.А. Громов, Г.В. Мамин, Р.М.Рахматуллин. *ФТТ* **49**, 1990 (2007).
- [17] А.А. Антипин, И.Н. Куркин, Г.К. Чиркин, Л.Я. Шекун. *ФТТ* **6**, 2014 (1964).
- [18] В.А. Иваньшин, И.Н. Куркин, И.Х. Салихов, Ш.И. Ягудин. *ФТТ* **28**, 2580 (1986).
- [19] S.D. McLaughlan. *Phys. Rev.* **160**, 287 (1967).
- [20] J.M. Baker, W. Hayes, D.A. Jones. *Proc. Phys. Soc. (London)* **73**, 942 (1959).
- [21] V. Bleaney, P.M. Llewellyn, D.A. Jones. *Proc. Phys. Soc. (London)* **B69**, 858 (1956).
- [22] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Мир, М. (1973).
- [23] V. Lupci, C. Stoicescu, I. Ursu. *J. Phys. C* **9**, L317 (1976).