

Спектры электронного парамагнитного резонанса ионов Ce^{3+} в поликристаллическом $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$

© А.В. Сидоренко, П.А. Родный, О. Guillot-Noel*, D. Gourier*, C.W.E. van Eijk**

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

* Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide CNRS-UMR 7574 ENSCP,
75231 Paris, Cedex 05, France

** Interfaculty Reactor Institute, Delft University of Technology,
2629 JB Delft, The Netherlands

E-mail: sidorenkoa@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 февраля 2003 г.
В окончательной редакции 3 марта 2003 г.)

Изучены спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ионов Ce^{3+} в поликристаллическом $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ и на основании проведенного исследования выделены два кристаллографических положения иона Ce^{3+} в этом соединении. Спектр ЭПР ионов Ce^{3+} с локальной зарядовой компенсацией содержит широкую линию, что указывает на наличие нескольких видов зарядовой компенсации. Спектры ЭПР ионов Ce^{3+} в образцах, дополнительно активированных ионами K^+ , сходны с таковыми для регулярных Ce^{3+} -центров, что свидетельствует о пренебрежимо малом влиянии одновалентного катиона на Ce^{3+} .

Недавно было показано, что галогенбораты, активированные ионами Ce^{3+} , являются перспективным материалом для детектирования тепловых нейтронов [1]. Спектроскопические свойства и данные о термолюминесцентных характеристиках $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{Ce}^{3+}$ приведены в [2]. В $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{Ce}^{3+}$ обнаружено два типа цериевых центров. Один из них формируется прямым замещением ионов стронция без локальной зарядовой компенсации. Второй центр представляет собой ассоциат иона церия $\text{Ce}(\text{III})$ и зарядово-компенсирующего дефекта. Только один тип центров излучения Ce^{3+} обнаружен в образцах галогенбората, дополнительно активированного ионами Na^+ или K^+ . Было установлено влияние центров зарядовой компенсации на интенсивность фотостимулированной люминесценции. В настоящей работе мы предложили исследования свойств $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{Ce}^{3+}$ на основании спектров ЭПР.

Данные о кристаллографической структуре $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ отсутствуют, однако имеются данные о структуре $\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ [3]. Для Eu существуют два кристаллографических положения иона в матрице, причем в обоих Eu^{2+} окружен семью атомами кислорода, входящими в состав боратных групп, и двумя атомами галогена. Поскольку Eu^{2+} и Sr^{2+} имеют близкие ионные радиусы [4], мы предположили, что кристаллографические параметры галогенборатов на основе европия и стронция аналогичны. Два атома стронция в $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ в разных кристаллографических положениях имеют очень схожее окружение с несколько отличным расположением ближайших ионов кислорода (рис. 1).

Основное состояние Ce^{3+} -ионов ${}^2F_{5/2}$, т.е. $L = 3$, $S = 1/2$ и $J = 5/2$. Возбужденное состояние ${}^2F_{7/2}$ расположено примерно на 2000 cm^{-1} выше, чем ${}^2F_{5/2}$. Кристаллическое поле низкой симметрии расщепляет основное состояние ${}^2F_{5/2}$ на три Крамерсовых дублета

со значениями M_J , равными $\pm 5/2$, $\pm 3/2$ и $\pm 1/2$. В зависимости от величины кристаллического поля расстояние между дублетами варьируется от 50 до 100 cm^{-1} .

1. Эксперимент

Твердые растворы галогенборатов были приготовлены с использованием метода твердых растворов, описанного в [5]. Концентрация Ce^{3+} в $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ варьировалась от 0.05 до 1.0 mol.%. Также были исследованы образцы, дополнительно активированные ионами K^+ и Na^+ в концентрации 0.1 mol.%. Исследования спектров ЭПР были проведены на ЭПР-спектрометре Bruker EPS300a в X-диапазоне ($\sim 9.5 \text{ GHz}$). Частоты в микроволновой области измерялись частотомером Systron Donner.

2. Результаты и обсуждение

Спектры ЭПР $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{Ce}^{3+}, \text{K}^+$, зарегистрированные при температурах 9 и 20 К, показаны на рис. 2. В обоих спектрах наблюдается резонанс при величине магнитного поля $B = 1578 \text{ G}$, который может быть связан с присутствием ионов Fe^{3+} [6]. Узкие линии при $B = 2035$ и 2180 G , а также широкая полоса при $B \approx 4380 \text{ G}$ уверенно регистрируются при 9 К, но отсутствуют при 20 К. Как известно, ионы Ce^{3+} обычно сложно зарегистрировать при температурах выше 30 К ввиду сильного спин-орбитального взаимодействия и малого времени релаксации нижнего состояния $4f^1$ [7]. На этом основании мы предположили, что данные линии в спектре ЭПР связаны с Ce^{3+} -центрами.

Спад в спектре ЭПР при 20 К в области $B > 2200 \text{ G}$ (рис. 2) вызван уширением Ce^{3+} -резонанса за счет спин-решеточной релаксации. Ядерный спин

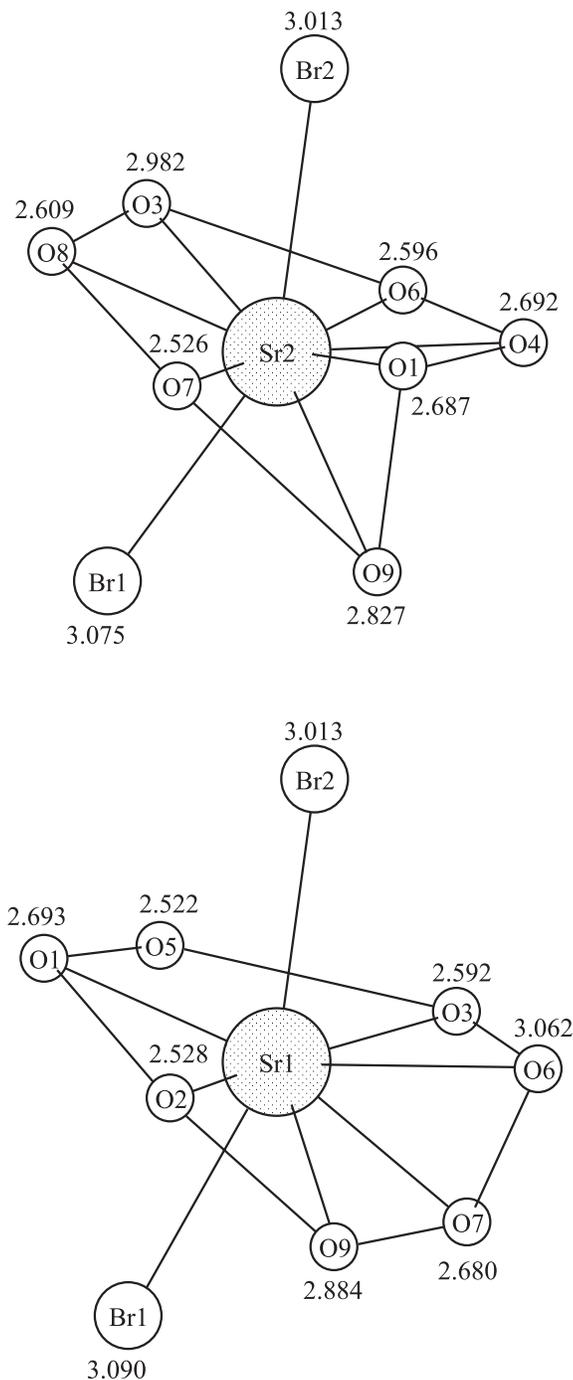


Рис. 1. Полиэдры замещаемых ионов стронция в двух кристаллографических позициях. Число окружающих ионов кислорода и галогена одинаково в обоих случаях.

всех стабильных изотопов Се равен нулю, и поэтому сверхтонкой структуры не наблюдается. Значения компонент g -тензора, соответствующие ионам Ce^{3+} , расположенным в кристаллическом положении с низкой симметрией, были получены ранее для YAlO_3 (3.162, 0.402, 0.395) [8], кристалла ниобата бария-стронция (3.55, 0.89, 0.54) [9] и для LaCl_3 (4.037, 0.23, 0.23) [10], где ионы Ce^{3+} занимают узлы с C_{3h} -симметрией. Для

всех этих систем значения первой компоненты g -тензора существенно больше остальных. Поскольку некоторые компоненты g -тензора могут иметь чрезвычайно низкое значение, соответствующие линии ЭПР могут лежать вне шкалы по оси X на рис. 2. На основании вышеизложенного можно предположить, что двум узким линиям ЭПР на рис. 2 отвечают первые компоненты g -тензоров (со значениями $g_1 = 3.32$ и 3.16) центров Ce^{3+} в двух различных кристаллографических положениях, показанных на рис. 1. Линии ЭПР, соответствующие второй компоненте g -тензора, для разных положений Ce^{3+} неразличимы, и это приводит к широкой полосе с $g_2 \approx 1.54$.

Эффект влияния концентрации ионов церия на спектры ЭПР $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{Ce}^{3+}$ иллюстрирует рис. 3. Как видно из этого рисунка, сигналы от ионов Ce^{3+} имеют

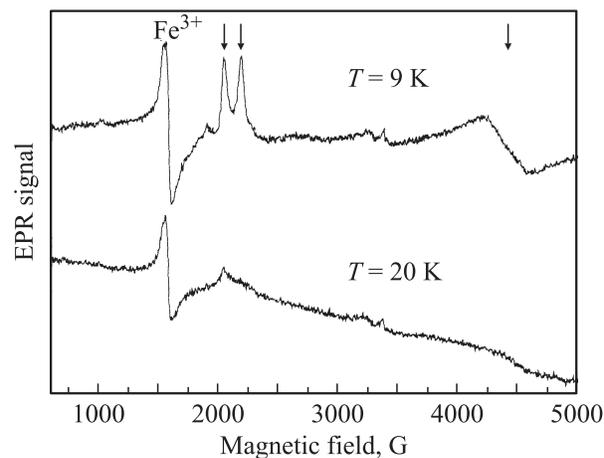


Рис. 2. Спектры ЭПР образца $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{0.1 mol.\%Ce}^{3+}, \text{0.1 mol.\%K}^{+}$, измеренные при 9 и 20 К. Линии, соответствующие Ce^{3+} -центрам, отмечены стрелками.

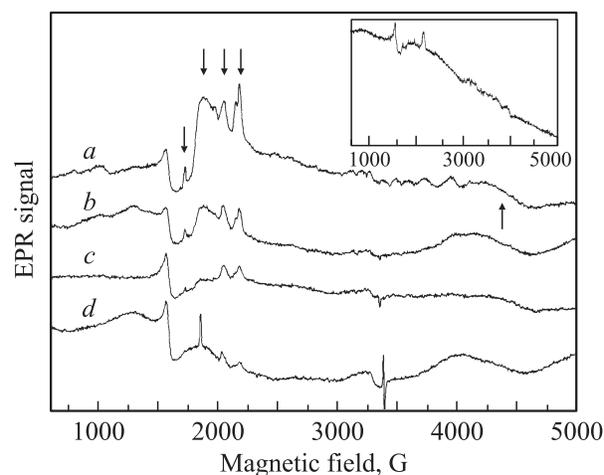


Рис. 3. Спектр ЭПР образцов $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ с концентрацией примесных Ce^{3+} -ионов, равной 1 (a), 0.5 (b), 0.2 (c) и 0.05 mol.% (d). Спектры измерены при 9 К. Линии, соответствующие Ce^{3+} -центрам, отмечены стрелками. На вставке показан спектр ЭПР образца $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{1 mol.\%Ce}^{3+}$ при 30 К.

примерно одинаковую интенсивность для всех изучаемых образцов. При этом увеличение содержания Ce^{3+} в исследуемых образцах сопровождается соответствующим увеличением интенсивности линий ЭПР с g_1 , равными 3.32 и 3.16. Указанная зависимость подтверждает, что за эти резонансы отвечают ионы Ce^{3+} . В то же время широкая резонансная линия с $g \approx 3.6$ появляется в спектрах ЭПР образцов с высокой концентрацией ионов Ce^{3+} при 9 К. Этот резонанс не наблюдается при 20 К. Как было показано в [2], с ростом концентрации Ce^{3+} увеличивается вклад в суммарную интенсивность люминесценции от Ce^{3+} -центров с локальной зарядовой компенсацией. При малой концентрации Ce^{3+} -центров (0.05 mol.%) полоса с $g \approx 3.6$ отсутствует, что может свидетельствовать о наличии только изолированных Ce^{3+} -центров. Последнее согласуется с результатами, полученными в [2]. На основании того, что интенсивность линии ЭПР с $g \approx 3.6$ возрастает с концентрацией Ce^{3+} -центров, можем ее приписать первой компоненте g -тензора Ce^{3+} с локальной зарядовой компенсацией. Что касается узкой линии ЭПР в $Sr_2B_5O_9Br: 1 \text{ mol.}\% Ce^{3+}$ с $g \approx 3.94$, то она также может быть связана с Ce^{3+} -центрами.

Формирование ($Ce_{Sr}-K_{Sr}$)-комплекс в процессе дополнительного активирования $Sr_2B_5O_9Br$ ионами K^+ рассматривалось в [5]. Добавление одновалентного катиона приводит к более высокой способности растворения ионов Ce^{3+} в матрице и не требует дополнительной компенсации заряда. Именно поэтому спектр ЭПР $Sr_2B_5O_9Br: Ce^{3+}, K^+$ состоит только из линий, соответствующих двум кристаллографическим положениям ионов Ce^{3+} . Спектры люминесценции этих Ce^{3+} -центров фактически идентичны спектрам изолированных ионов Ce^{3+} в образцах без дополнительного активирования [2]. Значения первых компонент g -тензоров Ce^{3+} -центров в этих двух случаях также близки. Малое влияние соактиватора (иона K^+) вызвано или разделением двух соседних ионов Sr^{2+} мостиками B_2O_9 , или тем, что ионы K^+ занимают следующий соседний с Sr^{2+} узел.

В образце без дополнительного активирования ЭПР-полоса с $g_1 \approx 3.6$ связана с Ce^{3+} -центрами, в которых заряд компенсирован соседними дефектами. Этот резонанс шире, чем в случае изолированных Ce^{3+} -центров. В наших оптических измерениях не удалось разрешить структуру $5d$ -уровней возбуждения Ce^{3+} -центров с компенсированным зарядом на отдельные компоненты при 12 К. Это свидетельствует о том, что может существовать несколько механизмов компенсации заряда. Таким образом, ЭПР-полоса с $g_1 \approx 3.6$ и длинноволновая полоса оптического излучения, приведенная в [2], представляют собой суперпозицию нескольких типов центров Ce^{3+} с различными вариантами локальной компенсации.

Список литературы

- [1] A.V. Sidorenko, A.J.J. Bos, P. Dorenbos, P.A. Rodnyi, C.W.E. van Eijk, I.V. Berezovskaya, V.P. Dotsenko. Nucl. Instr. Meth. A **486**, 160 (2002).
- [2] A.V. Sidorenko, A.J.J. Bos, P. Dorenbos, P.A. Rodnyi, C.W.E. van Eijk, I.V. Berezovskaya, V.P. Dotsenko. Submitted to J. Phys.: Cond. Matter.
- [3] K. Machida, T. Ishino, G. Adachi, J. Shiokawa, J. Mater. Res. Bull. **14**, 12, 1529 (1979).
- [4] R.D. Shanon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [5] V.P. Dotsenko, I.V. Berezovskaya, N.P. Efrushina, A.S. Voloshinovskii, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk. J. Lumin. **93**, 2, 137 (2001).
- [6] A. Bishay, C. Quadros, A. Piccini. Phys. Chem. Sol. **15**, 4 (1974).
- [7] A. Abragam, B. Bleaney. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Clarendon Press, Oxford (1970).
- [8] H.R. Asatryan, J. Rosa, J.A. Mares. Solid State Commun. **104**, 1, 5 (1997).
- [9] J. Wingbermhle, M. Meuer, O.F. Schirmer, R. Pankrath, R.K. Kremer. J. Phys.: Cond. Matter **12**, 4277 (2000).
- [10] R.J. Birgeneau, M.T. Hutchings. Phys. Rev. **175**, 3, 1116 (1968).