

УДК 548:537.611.43:539.124

©1994

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ $[\text{CoF}_4\text{F}]^{3-}$ В КРИСТАЛЛАХ BaF_2

М.М.Зарипов, В.А.Уланов, Е.П.Жеглов, Г.Н.Бучукуру

Методом ЭПР исследованы кубические и тетрагональные центры кобальта, образующиеся в кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Co}$ при их выращивании методом Бриджмена во фторосодержащей атмосфере гелия. Установлено, что кубические центры ($g = 2.371 \pm 0.002$, $f = -1.49 \cdot 10^{-2}$) образуются в результате изоморфного замещения ионом Co^{2+} катиона решетки Ba^{2+} . Тетрагональные центры $[\text{CoF}_4\text{F}]^{3-}$ возникают в процессе роста кристалла вблизи фронта кристаллизации в твердой фазе. Они представляют собой нецентральный ион Co^{2+} в объеме координационного куба замещенного им катиона решетки, а в соседней ячейке фторовского мотива решетки находится межузельный ион F^- . Направление смещения примесного иона — в сторону межузельного фтора. Найденны условия образования центра. Определены параметры электронного зеемановского ($g_{\parallel} = 2.057 \pm 0.001$, $g_{\perp} = 5.461 \pm 0.001$), сверхтонкого ($A_{\parallel}^{\text{Co}} = 248 \pm 2$, $A_{\perp}^{\text{Co}} = 790 \pm 10$) и лигандных ($A_x^{\text{F}(i)} = 267 \pm 10$, $A_y^{\text{F}(i)} = 43 \pm 5$, $A_z^{\text{F}(i)} = 41 \pm 5$, $i = 1-4$; $A_{\parallel}^{\text{F}(5)} = 152 \pm 10$, $A_{\perp}^{\text{F}(5)} = 48 \pm 5$) взаимодействий (в МГц). Обсуждаются возможные причины образования тетрагональных центров.

Известно [1], что активирование кристаллов фторидов щелочноземельных металлов со структурой флюорита ионами группы железа оказывается более успешным, если в атмосфере их выращивания присутствует фтор. Однако наличие избыточных атомов фтора в среде роста кристалла приводит к образованию в его объеме дефектов межузельного иона F^- . При высоких температурах эти дефекты становятся в значительной степени подвижными [2], и если между ионом-активатором и межузельным ионом фтора появляется существенное взаимодействие той или иной природы, то в выращенных кристаллах наряду с центрами примесных ионов замещения может образоваться также и большое количество комбинированных центров, включающих в себя оба этих дефекта. Ясно, что в таком случае свойства синтезируемого материала могут существенно измениться.

К числу комбинированных дефектов подобного типа, изученных в кристаллах структурного ряда флюорита радиоспектроскопическими методами, относятся парамагнитные комплексы трехвалентных редкоземельных ионов (РЗИ) (см., например, [3]). Как оказалось, их образование стимулировано в основном взаимодействием кулоновского типа, возникающим между эффективными зарядами примесного РЗИ и межузельного иона фтора. Поскольку в этом случае кристалл с заряженными дефектами напоминает раствор электролита, то оказалось воз-

возможным для описания параметров диффузии дефектов и условий термодинамического равновесия между ними применить теорию жидких электролитов [4].

По-видимому, совершенно иной подход требуется для описания условий образования комбинированных центров серебра, возникающих в кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Ag}$ при их выращивании во фторосодержащей атмосфере [5]. Несмотря на то что структуры центров с РЗИ и с ионом серебра оказались подобными, совершенно очевидно различие в характерах взаимодействий между примесным и межузельным ионами, стимулирующих образование этих центров. Так как в последнем случае комбинированные центры в выращенных кристаллах появлялись как результат объединения центра одновалентного серебра с дефектом межузельного фтора, то оказывается невозможным объяснить высокую концентрацию этих центров взаимодействием между эффективными зарядами составляющих их дефектов. Из-за того, что основные экспериментальные результаты работы [5] относятся к парамагнитному состоянию центра, получаемому рентгеновским облучением образцов, а его структура в диамагнитном состоянии осталась неизвестной, невозможно также предложить какой-либо другой механизм интересующего нас взаимодействия. Требуются дополнительные исследования комбинированных центров рассматриваемого здесь типа и в том числе таких, которые были бы образованы изовалентными (замещаемому катиону решетки кристалла-матрицы) переходными ионами.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты изучения центров двухвалентного кобальта в кристаллах BaF_2 , причем основное внимание уделено исследованию их структуры и магнитных свойств, а условия возникновения этих центров и влияние избыточного фтора на их относительные концентрации рассмотрены пока лишь качественно.

1. Результаты эксперимента

Кристаллы $\text{BaF}_2:\text{Co}$ выращивались по методу Бриджмена в графитовом тигле конической формы в атмосфере гелия. Примесь вводилась в металлическом состоянии. Для этого в верхней части рабочего объема тигля подвешивался графитовый цилиндрический контейнер с большим количеством мелких отверстий. В нем помещался слиток металлического кобальта. Количество шихты выбиралось таким образом, чтобы после ее плавления контейнер со слитком кобальта оказался погруженным в расплав. Использование в качестве примеси фтористого кобальта оказалось неэффективным из-за быстрого его разложения при температуре выращивания кристалла. Градиент температуры вдоль оси тигля подбирался путем изменения конструкции нагревательного элемента и тепловых экранов (в наших экспериментах величина dT/dl в объеме твердой фазы вблизи фронта кристаллизации приблизительно равнялась 50–100 град/см). насыщение расплава фтором осуществлялось термическим разложением фторопласта в отдельной камере по методике, приведенной в работе [1]. Скорость разложения регулировалась путем дозированной подачи кусочков фторопласта в термическую зону. Продукты разложения смешивались с инертным газом и через специальный вентиль подавались в камеру выра-

щивания кристалла, откуда избыточное количество газа через невозвратный клапан сбрасывалось в вентиляционную систему. Предполагалось, что концентрация избыточных атомов фтора в расплаве и в растущем кристалле становится выше при большем содержании в атмосфере выращивания кристалла продуктов разложения фторопласта.

Кроме выращивания активированных кристаллов из расплава, были предприняты попытки внедрения примеси диффузией атомов металла с поверхности уже выращенного беспримесного кристалла. Для этой цели на чистую поверхность выколото из выращенной були кусочка кристалла путем напыления в вакууме наносился тонкий слой металлического кобальта. Затем этот кусочек кристалла отжигался в течение 5 ч при температуре 1300 К во фторированной атмосфере гелия. В результате отжига образцы оказывались окрашенными в фиолетовый цвет. Густота окраски быстро спадала от поверхности к центру образца, что указывает на сравнительно невысокую подвижность ионов кобальта при данной температуре.

В приготовленных описанными выше способами кристаллах при температуре 4.2 К методом ЭПР обнаружены два типа центров (обозначим их здесь как тип I и тип II), относительные концентрации которых сильно зависят от количества присутствующих в камере роста продуктов разложения фторопласта; увеличение концентрации избыточных атомов фтора приводило к росту интенсивности линий в спектрах ЭПР от центров типа II на фоне почти неизменной интенсивности линий от центров типа I. Подобный результат давали также и опыты по отжигу образцов. Кроме того, увеличение относительной концентрации центров типа II наблюдалось в кристаллах, выращенных в условиях с меньшим градиентом температуры в зоне кристаллизации.

Центры типа I при ориентации вектора внешнего магнитного поля \mathbf{H} параллельно одной из главных осей кристалла $\mathbf{H} \parallel (001)$ приводят к появлению двух линий ЭПР. Наблюдение высокополевой линии, ширина которой в ориентации $\mathbf{H} \parallel (001)$ заметно больше, чем низкополевой, при отклонении от этой ориентации становится очень затруднительным. В отличие от нее низкополевая линия, имеющая сложную сверхтонкую структуру, наблюдается во всем диапазоне углов относительно главных осей кристалла, а угловая зависимость значений резонансного магнитного поля для нее определяется выражением

$$h\nu = \left[g - (9/5)f \left\{ 1 - (5/4) \cdot \sin^2 \vartheta \cdot [1 + 3 \cos^2 \vartheta] \right\} \right] \beta_e H,$$

где $h\nu$ — микроволновый квант, ϑ — угол между осью (001) и вектором \mathbf{H} , g и f — параметры взаимодействия электронного магнитного момента центра с внешним магнитным полем.

Поскольку такая зависимость характерна для спинового квадруплета Γ_8 [6], то можно утверждать, что наблюдаемые экспериментальные спектры принадлежат центрам Co^{2+} с кубической симметрией магнитных свойств. Подобные центры были обнаружены в кристаллах CdF_2 и CaF_2 и изучены в работе [7]. Их магнитные свойства должны описываться спиновым гамильтонианом

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_s = & g\beta_e \mathbf{H} \mathbf{S} + f\beta_e \left\{ S_x^3 H_x + S_y^3 H_y + S_z^3 H_z - (1/5)(\mathbf{SH})[3S(S+1)] \right\} + A\mathbf{S}\mathbf{I} + \\ & + F \left\{ S_x^3 I_x + S_y^3 I_y + S_z^3 I_z - (1/5)(\mathbf{SI})[3S(S+1)] \right\} - g_N \beta_N \mathbf{H} \mathbf{I}, \quad (1) \end{aligned}$$

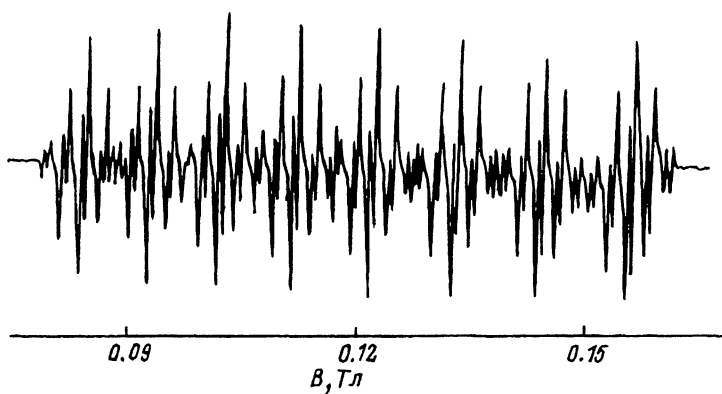


Рис. 1. Спектры ЭПР комплекса $[\text{CoF}_4\text{F}]^{3-}$ в кристалле BaF_2 . $T = 4.2 \text{ К}$, $\nu = 9.3 \text{ ГГц}$, $\mathbf{H} \parallel (001)$, тетрагональная ось комплекса перпендикулярна вектору внешнего магнитного поля \mathbf{H} .

где $S = 3/2$, I — ядерный спин иона кобальта ($I = 7/2$), A и F — параметры сверхтонкого взаимодействия.

Действительно, угловая зависимость электронного зеемановского взаимодействия полностью описывается первыми двумя членами выражения (1) при $g = 2.371 \pm 0.002$ и $f = -1.49 \cdot 10^{-2}$. Из-за значительного уширения линий спектра в промежуточных ориентациях кристалла оказалось невозможным полностью определить его параметры сверхтонкого взаимодействия. После расшифровки спектра ЭПР, снятого в ориентации $\mathbf{H} \parallel (111)$, можно было лишь оценить величину

$$A + (6/5)F \approx 25 \text{ МГц.}$$

На спектре ЭПР в ориентации $\mathbf{H} \parallel (001)$ наблюдались также две группы линий, отнесенные к центру типа II. Слабополевая группа представляла собой суперпозицию двух одинаковых спектров (сдвоенная). Анализ угловой зависимости положений этих групп линий приводит к выводу о том, что симметрия магнитных свойств этих центров тетрагональная. Сильнополевая группа линий была приписана центру, для которого вектор \mathbf{H} параллелен его тетрагональной оси, а низкополевая группа — центру, для которого \mathbf{H} перпендикулярен этой оси.

Как видно из рис. 1, низкополевая группа четко разбивается на восемь подгрупп с приблизительно равными интегральными интенсивностями, каждая из которых состоит из десяти линий с попарно равными интенсивностями. Очевидно, что мы наблюдаем сверхтонкую структуру спектра ЭПР Co^{2+} и суперсверхтонкую структуру от взаимодействия электронного магнитного момента Co^{2+} с магнитными моментами ядер пяти ионов фтора ($I_F = 1/2$). При этом четыре иона фтора оказались в данной ориентации в энергетически эквивалентных позициях.

Угловые зависимости положений сверхтонких и суперсверхтонких компонент спектра описываются спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \beta_e (\mathbf{SgH}) + (\mathbf{SA}_{\text{Co}} \mathbf{I}_{\text{Co}}) - g_{\text{Co}} \beta_{\text{Co}} (\mathbf{I}_{\text{Co}} \mathbf{H}) + \sum_i \left\{ (\mathbf{SA}_{\text{F}}^{(i)} \mathbf{I}_{\text{F}}^{(i)}) - g_{\text{N}} \beta_{\text{N}} (\mathbf{I}_{\text{F}}^{(i)} \mathbf{H}) \right\}. \quad (2)$$

Экспериментальные значения компонент тензоров спинового гамильтониана (в МГц)

g_{\parallel}	g_{\perp}	$A_{\parallel}^{\text{Co}}$	A_{\perp}^{Co}	$A_x^{\text{F}(1)}$	$A_y^{\text{F}(1)}$	$A_z^{\text{F}(1)}$	$A_{\parallel}^{\text{F}(5)}$	$A_{\perp}^{\text{F}(5)}$
2.057	5.461	248	790	267	43	41	152	48
± 0.001	± 0.001	± 2	± 10	± 10	± 5	± 5	± 10	± 5

где $S = 1/2$, $I_{\text{Co}} = 7/2$, $I_{\text{F}} = 1/2$, g — тензор электронного зеемановского взаимодействия (ЭЗВ), A_{Co} и $A_{\text{F}}^{(i)}$ — тензоры сверхтонкого (СТВ) и лигандного (ЛСТВ) с ядром i -го иона фтора ($i = 1, \dots, 5$) взаимодействий.

В системе координат ($X \parallel [110]$, $Y \parallel [1\bar{1}0]$, $Z \parallel [001]$) тензоры g , A_{Co} , $A_{\text{F}}^{(5)}$ диагональные и имеют осевую симметрию. В отличие от них тензоры $A_{\text{F}}^{(i)}$ ($i = 1 \div 4$) имеют ромбическую симметрию и приводятся к диагональному виду в так называемой «локальной системе координат», у которой две оси лежат в плоскости симметрии ЛСТВ с i -м лигандом, а третья ось, следовательно, перпендикулярна этой плоскости. В частности, один из этих тензоров (обозначим его как $A_{\text{F}}^{(1)}$) диагонализирован в системе координат $x y z$, получаемой из системы $X Y Z$ его вращением вокруг оси Y в направлении от Z к X на угол $\alpha \approx 5^\circ$.

Найденные из эксперимента значения компонент тензоров спинового гамильтониана (2) приведены в таблице.

2. Обсуждение экспериментальных результатов

Анализ данных ЭПР по второму типу центров позволяет построить модель этих центров (рис. 2), в которой ион Co^{2+} , замесивший катион решетки кристалла Ba^{2+} , оказался в значительной степени смещенным из геометрического центра его координационного куба вдоль одной из главных осей кристалла (001). В соседней ячейке фторовского мотива в направлении смещения примесного иона должен находиться межузельный ион F^- . Таким образом, результатом внедрения в решетку кристалла BaF_2 ионов кобальта в условиях присутствия в среде выращивания избыточных атомов фтора оказалось образование комплекса $[\text{CoF}_4\text{F}]^{3-}$ той же структуры, что и комплексы $[\text{AgF}_4\text{F}]^{3-}$ [5]. Имеем, следовательно, экспериментальный факт, указывающий на то, что, несмотря на различие электронных структур комплексообразующих ионов серебра и кобальта в свободном состоянии, молекулярные структуры возникших на их основе комбинированных центров в кристалле BaF_2 оказались идентичными. По неизвестной пока причине вероятность слияния дефектов примесного иона и межузельного F^- оказалась выше, чем вероятность их разъединения. Совершенно очевидно, что между этими дефектами существует взаимодействие, являющееся причиной корреляции между диффузией ионов фтора и примесного металла.

Результаты настоящего исследования убеждают нас в том, что процесс образования комбинированных центров $[\text{CoF}_4\text{F}]^{3-}$ протекает в основном не на поверхности раздела твердой и жидкой фаз, а в объеме

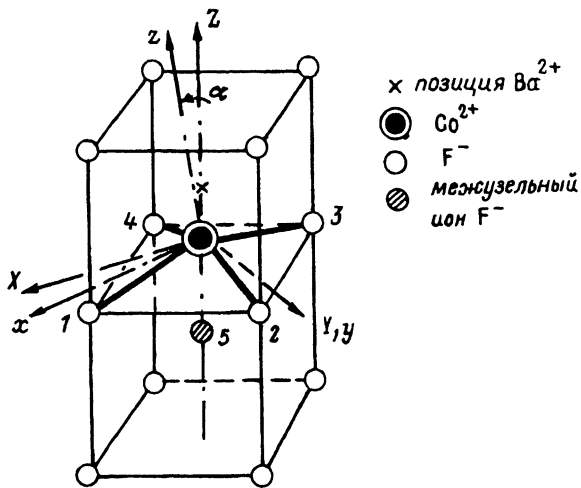


Рис. 2. Модель комплекса $[\text{CoF}_4\text{F}]^{3-}$ в кристалле BaF_2 .

уже выросшего кристалла, в достаточно узкой и одновременно наиболее нагретой его части, непосредственно примыкающей к фронту кристаллизации. При этом одним из определяющих параметров процесса следует считать подвижность междузельного фтора, так как подвижность ионов кобальта оказалась значительно меньшей. Сравнительно низка подвижность и у катионов Ba^{2+} [2]. Следовательно, первым событием процесса образования центра типа II должно стать появление междузельного фтора в непосредственной близости от иона-активатора Co^{2+} . Все последующее будет зависеть от того, в какой позиции в решетке кристалла-матрицы был локализован к этому моменту ион-активатор. Из множества возможных вариантов наиболее предпочтительным кажется замещающая позиция этого иона: Co^{2+} локализован в объеме координационного куба замещенного им Ba^{2+} не обязательно в центре. Все остальные варианты представляются маловероятными, так как предполагают существенное повышение локальной энергии решетки кристалла-матрицы в окрестности образующегося дефекта.

При первом же взгляде на таблицу бросается в глаза то, что величина $2g_{\perp} + g_{\parallel}$ близка к 13. Известно [6], что это соотношение между компонентами тензора ЭЗВ реализуется тогда, когда координационным многогранником Co^{2+} является слегка искаженный октаэдр. Хотя конфигурация изображенного на рис. 2 центра $[\text{CoF}_4\text{F}]^{3-}$ ничего общего с октаэдром не имеет, структура нижних орбитальных уровней энергии, очевидно, в обоих этих случаях может оказаться одинаковой (в то время как структура возбужденных орбитальных состояний, несомненно, будет сильно отличаться). Действительно, теоретическое описание компонент тензоров ЭЗВ и СТВ оказалось возможным, если предположить, что систему самых нижних орбитальных состояний центра представляют три достаточно близко расположенных уровня энергии (орбитальные дублет и триплет, разделенные энергетическим интервалом $\sim 150 \text{ см}^{-1}$). Кроме этого, пришлось учесть также возбужденное орбитальное состояние $(1/\sqrt{2})(|+2\rangle + |-2\rangle)$, энергия которого

должна быть выше примерно на 2000 см^{-1} . Поэтому можно ожидать понижения локальной энергии решетки в области образовавшегося комбинированного центра из-за его взаимодействия с колебаниями ядер окружающих ионов. Однако нет пока оснований не рассматривать также вклад в энергию решетки энергии ковалентной связи между Co^{2+} и межузельным F^- или возможное взаимодействие эффективного заряда дефекта «межузельный фтор» с полем эффективного электрического диполя примесного центра (в случае локализации иона-активатора во внецентровой позиции). На процесс спаривания дефектов может оказать влияние и их взаимодействие через поле деформаций. Это произойдет, очевидно, в том случае, когда энергия деформации решетки вблизи парного дефекта окажется меньше, чем сумма энергий отдельных взятых (не взаимодействующих) дефектов.

В заключение приходится констатировать, что вопрос о механизме взаимодействия между дефектами примесного металла и межузельного фтора, который ответствен за образование комбинированных дефектов типа $[\text{MeF}_4\text{F}]^{3-}$ в кристаллах BaF_2 , настоящее исследование оставило открытым. Поэтому необходимы дальнейшие исследования, которые полезно будет вести в двух направлениях: 1) изучение методом ЭПР структуры комбинированных центров, где вместо ионов серебра и кобальта будут использованы другие переходные ионы; 2) более детальное исследование влияния на параметры диффузии различных примесных ионов внешних контролируемых воздействий.

Список литературы

- [1] Зарипов М.М., Кропотов В.С., Ливанова Л.Д., Степанов В.Г. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 10. С. 2983–2985.
- [2] Crystals with the fluorite structure / Ed. W.Hayes. Clarendon pres., Oxford, 1974. 548 p.
- [3] Baker J.M., Davies E.R., Hurrell J.P. // Proc. Roy. Soc. 1968. V. 308. N 1494. P. 403–431.
- [4] Lidiard A.B. // Phys. Rev. 1954. V. 94. N 1. P. 29–37.
- [5] Зарипов М.М., Уланов В.А., Фалин М.Л. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 11. С. 289–291.
- [6] Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. 651 с.
- [7] Gehlhoff W., Ulrici W. // Phys. Stat. Sol.(b). 1980. V. 102. N 1. P. 11–59.

Казанский физико-технический
институт КНЦ РАН

Поступило в Редакцию
9 августа 1993 г.