

ЭПР иона Gd^{3+} в смешанных нанокристаллах $CeO_2-Y_2O_3$

© Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, Р.М. Рахматуллин, R. Böttcher*, A. Pöppel*, S. Sen**

Казанский государственный университет,
Казань, Россия

* Faculty of Physics and Earth Sciences, University of Leipzig,
Leipzig, Germany

** Dept. of Chemical Engineering & Materials Science,
UC Davis, USA

E-mail: rara@ksu.ru

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2009 г.)

Приведены результаты исследования ЭПР в смешанных кристаллах $CeO_2-Y_2O_3$, в том числе и наноразмерных, активированных ионами гадолиния. Обнаружено уменьшение ширины линии, соответствующей разрешенному переходу $1/2 \leftrightarrow -1/2$ между крамеровско-сопряженными состояниями $|\pm 1/2\rangle$ иона Gd^{3+} , по мере уменьшения порошинок от макро- до наноразмеров. Причина такой зависимости может быть связана с увеличением размера кристаллической ячейки при дроблении образцов.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов DFG (проект PO 426/7-1) и МОН РФ (РНП 2.1.1/6183).

PACS: 73.22.-f, 76.30.-v, 76.30.Kg

1. Введение

В последние годы значительно возрос интерес к кристаллам CeO_2 со структурой флюорита CaF_2 и смешанным кристаллам $CeO_2-Ln_2O_3$ ($Ln = Y, Gd, Sm, \dots$) ввиду возможности использования их в технике и различных технологических процессах [1,2]. Эти возможности связаны с образованием кислородных вакансий в структуре CeO_2 и переходом части ионов Ce^{4+} в трехвалентное состояние. Квантово-химические расчеты [3] указывают на то, что наиболее вероятной структурой возникающего дефекта является вакансия и два ближайших к ней иона Ce^{3+} . Число дефектов растет по мере дробления кристаллического образца, оно также повышается с ростом концентрации „растворенных“ в CeO_2 оксидов лантаноидов [4,5]. Ионы Ln^{3+} занимают позиции ионов церия, и зарядовая компенсация, вероятнее всего, осуществляется путем образования кислородных вакансий. С ростом концентрации вакансий отмечается их упорядочение, согласующееся с моделью, в которой расположение вакансий подобно тому, что имеет место в оксидах Ln_2O_3 C-типа [6].

Электронная и пространственная структура локальных парамагнитных дефектов в кристаллах удобнее всего определяется методом ЭПР, поэтому исследованиям ЭПР в рассматриваемых системах посвящено довольно много работ. Винокуров с соавторами [7,8] исследовали спектры ЭПР иона Gd^{3+} в монокристалле CeO_2 , причем они наблюдали только центры с кубической симметрией. Спектр наблюдался не только в специально активированных кристаллах, но и в номинально чистом CeO_2 . Абрахам с соавторами [9] наблюдали появление аксиальных центров при концентрациях гадолиния начиная с 0.1% и выше. Де Биасси и Грилло [10] исследовали спектр ЭПР ионов Gd^{3+} при комнатной температу-

ре в порошках CeO_2 при концентрациях гадолиния 0.01–1.00 mol.%. С ростом концентрации интенсивность спектра и ширина его линий монотонно возрастали. Кроме того, авторы [10] наблюдали спектр ЭПР ионов Mn^{2+} , но при больших концентрациях марганца (0.4%) он исчезал, что было приписано образованию кластеров парамагнитных ионов.

Пока, однако, не было сообщений об измерении спектров ЭПР в смешанных кристаллах $CeO_2-Y_2O_3$, в том числе и в наноразмерных системах этого типа. В настоящей работе мы приводим некоторые результаты таких исследований с ионом гадолиния в качестве парамагнитного зонда. Последующие разделы включают экспериментальную часть с описанием исследуемых образцов, примерами экспериментально измеренных спектров и некоторых их симуляций и обсуждение результатов.

2. Экспериментальные результаты

Процедура приготовления образцов описана в работе [11]. Исследовались образцы в виде порошка с размерами частиц 5 ± 2 , 10 ± 2 и ~ 700 nm. Образцы с размером ~ 700 nm мы условно называем макроскопиче-

Состав и размеры образцов

Номер образца	Состав	Размер порошинок, nm
1	$Ce_{0.7475}Gd_{0.0025}Y_{0.25}O_{2-x}$	~ 700
2	$Ce_{0.8975}Gd_{0.0025}Y_{0.1}O_{2-x}$	~ 700
3	$Ce_{0.7475}Gd_{0.0025}Y_{0.25}O_{2-x}$	10 ± 2
4	$Ce_{0.8975}Gd_{0.0025}Y_{0.1}O_{2-x}$	10 ± 2
5	$Ce_{0.7475}Gd_{0.0025}Y_{0.25}O_{2-x}$	5 ± 2
6	$Ce_{0.8975}Gd_{0.0025}Y_{0.1}O_{2-x}$	5 ± 2

скими. Состав образцов приведен в таблице. Измерения были выполнены на спектрометре ЭПР Bruker ESP 380 в X -диапазоне (~ 9.5 GHz) и спектрометре Bruker EMX в Q -диапазоне (~ 34 GHz) при комнатной и гелиевых температурах. Низкие температуры достигались с помощью системы гелиевой продувки Oxford Instrument.

Экспериментальные спектры, полученные в X -диапазоне при комнатной температуре, приведены на рис. 1. Спектры ЭПР при гелиевых температурах имеют тот же вид, но несколько бóльшую ширину основной линии, соответствующей разрешенному переходу $-1/2 \leftrightarrow +1/2$. Измерения были проведены при различных уровнях

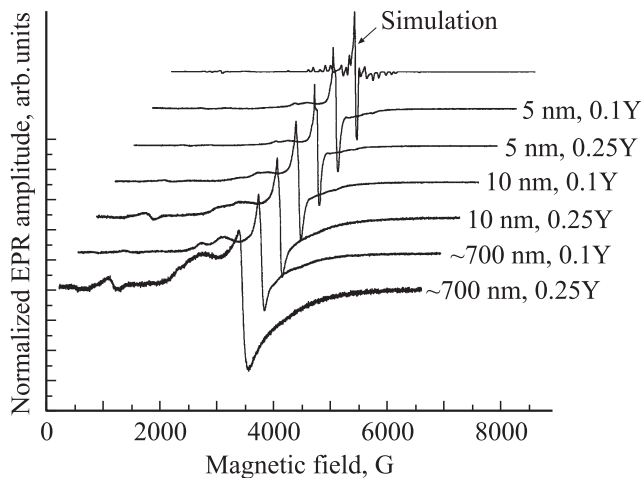


Рис. 1. ЭПР-спектры макроскопических и наноразмерных кристаллов $\text{Ce}_{0.7475}\text{Gd}_{0.0025}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{2-x}$ и $\text{Ce}_{0.8975}\text{Gd}_{0.0025}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-x}$, полученные в X -диапазоне при комнатной температуре. Вверху приведен расчетный порошковый спектр с параметрами спин-гамльтониана для $\text{CeO}_2 : \text{Gd}^{3+}$ из работы [9]. Шкала делений магнитного поля относится к нижнему спектру, остальные спектры смещены относительно нижнего для удобства просмотра.

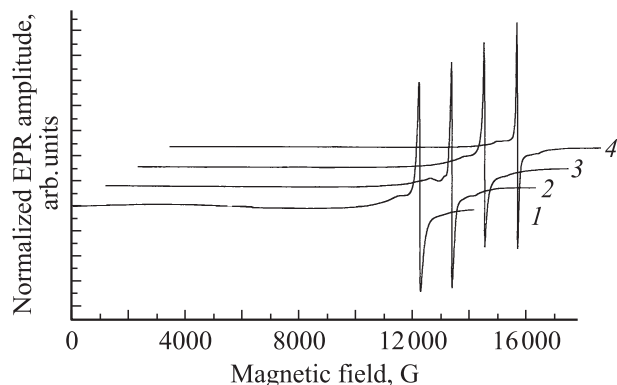


Рис. 2. ЭПР-спектры макроскопических и наноразмерных кристаллов, полученные в Q -диапазоне при гелиевой (~ 6 К) температуре. 1, 3 — $\text{Ce}_{0.7475}\text{Gd}_{0.0025}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{2-x}$, 2, 4 — $\text{Ce}_{0.8975}\text{Gd}_{0.0025}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-x}$. Размер частиц, nm: 1, 2 — ~ 700 , 3, 4 — 10. Шкала делений магнитного поля относится к нижнему спектру, остальные спектры смещены относительно нижнего для удобства просмотра.

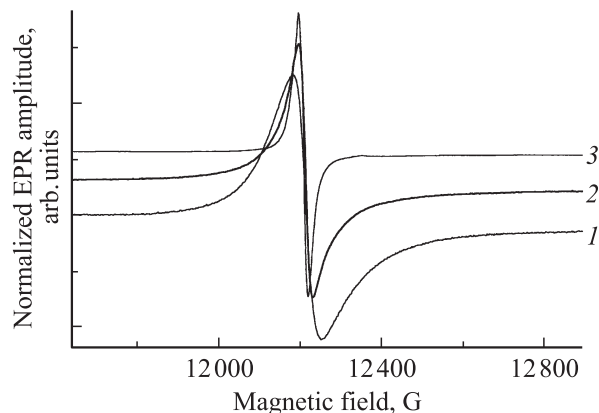


Рис. 3. Линии ЭПР разрешенного перехода ($-1/2 \leftrightarrow +1/2$) иона Gd^{3+} в трех образцах с размерами порошков от макро- до нанокристаллов с содержанием иттрия 25 at.% в Q -диапазоне при комнатной температуре. Размер частиц, nm: 1 — ~ 700 , 2 — 10, 3 — 5.

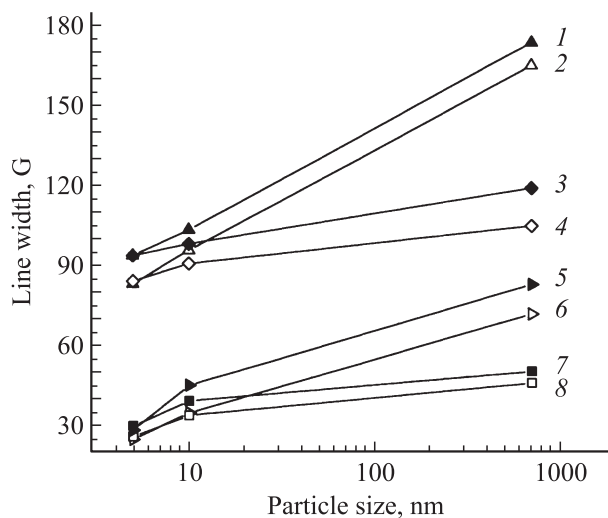


Рис. 4. Зависимость ширины линии ЭПР перехода $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ иона Gd^{3+} в исследованных образцах от размера частиц, частоты, содержания иттрия и температуры. 1–4 — X -диапазон, 5–8 — Q -диапазон. 1, 2, 5, 6 — образцы $\text{Ce}_{0.7475}\text{Gd}_{0.0025}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{2-x}$, 3, 4, 7, 8 — образцы $\text{Ce}_{0.8975}\text{Gd}_{0.0025}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-x}$. 1, 3, 5, 7 — при гелиевых температурах, 2, 4, 6, 8 — при комнатной температуре.

микроволновой мощности для исключения искажения из-за возможного эффекта насыщения. Частота модуляции магнитного поля в X -диапазоне составляла 100 kHz. В Q -диапазоне использовалась частота модуляции магнитного поля 70 kHz; кроме того, для исключения эффекта насыщения при низких температурах иногда применялась низкочастотная модуляция 6 kHz.

Спектры ЭПР в наших образцах существенно отличаются от спектров ЭПР порошка диоксида церия с примесью гадолиния. Для демонстрации этого утверждения мы добавили к нашим экспериментальным спектрам на рис. 1 расчетный порошковый спектр с параметрами,

полученными для $CeO_2 : Gd^{3+}$ [9]. Для расчетов использовалась программа EasySpin [12]. Модельный спектр очень хорошо описывает экспериментальные спектры ЭПР порошков $CeO_2 : Gd^{3+}$ [10,13].

Спектры ЭПР на высокой частоте (Q -диапазон) отличаются от спектров X -диапазона большим доминированием одной линии перехода $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ и меньшей шириной этой линии. Это хорошо видно из рис. 2, где приведены спектры ЭПР, зарегистрированные в Q -диапазоне при гелиевых температурах.

Изменение ширины линии ЭПР перехода $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ в образцах с размерами частиц от макро- до нанокристаллов показано на примере образца с наибольшим содержанием иттрия на рис. 3. Хорошо видно уменьшение ширины линий при переходе к наноразмерам частиц, что представляется несколько необычным, поскольку можно было ожидать уширения линии за счет большего разупорядочения кристаллического поля при дроблении образца. Результаты измерений ширины линии ЭПР перехода $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ в исследованных нами образцах при комнатной и гелиевых температурах для обеих частот приведены на рис. 4.

3. Обсуждение результатов

Образование кубических парамагнитных центров при внедрении в монокристалл CeO_2 ионов гадолиния в небольших количествах ($< 0.1\%$) свидетельствует о нелокальной компенсации заряда примесями, и в этом отношении примесные центры отличаются от обсуждаемых матричных дефектов Ce^{3+} -вакансия- Ce^{3+} [3]. С ростом концентрации парамагнитной примеси возникают и аксиальные центры, что, очевидно, связано с появлением кислородной вакансии в ближайшем кубическом окружении иона гадолиния (GdO_8). Парамагнитный центр при этом обладает тригональной симметрией. Ситуация, по-видимому, сходна с той, которая имеет место в кристаллах со структурой флюорита MeF_2 ($Me = Ca, Ba, Sr$), активированных небольшим количеством редкоземельных ионов RE^{3+} ($Ce^{3+}, Nd^{3+}, Yb^{3+}$ и др.), когда в разных системах образуются одиночные центры замещения $RE^{3+}-Me^{2+}$ с самыми разнообразными типами зарядовой компенсации (и соответственно с локальной симметрией) (см., например, [14]).

Исследование смешанных кристаллов типа $MeF_2 : RF_3$ с диамагнитными ионами R (Y, La) и малой примесью парамагнитных ионов RE^{3+} позволило методом ЭПР подтвердить возникновение в этих системах более протяженных „дефектов“, включающих кластеры ионов R и RE . Довольно распространенными являются кубооктаэдрические комплексы вида R_6F_{37} [15,16], хотя фиксируются и линейные кластеры вида $RE-F-RE-F$, включающие промежуточные ионы-компенсаторы F^- [17,18]. С ростом концентрации трифторидов (≥ 1 at%) спектры ЭПР уширяются и практически перестают наблюдаться,

что приписывается сильному локальному разупорядочению кристаллического поля на парамагнитном центре [17].

В исследованных в настоящей работе системах $CeO_2 : Y_2O_3$ концентрация иттрия очень высока (10 и 25%); в двенадцатикратном катионном окружении ионов Gd^{3+} (вторая координационная сфера) содержится в среднем один-три иона Y^{3+} , а значит, в ближайшем кислородном окружении с большой вероятностью имеются одна-две кислородные вакансии. Высокая степень разупорядочения кристаллического поля, накладывающаяся на разброс ориентаций в порошковых образцах, не приводит, однако, к полному исчезновению спектра ЭПР, поскольку линия спектра, соответствующая разрешенному переходу $1/2 \leftrightarrow -1/2$ между крамеровсопряженными состояниями $|\pm 1/2\rangle$ S -иона Gd^{3+} , практически не затрагивается изменениями кристаллического потенциала. Именно эта линия доминирует в спектрах, приведенных в предыдущем разделе. Уменьшение ширины линии по мере уменьшения размеров порошинок в образце (переходе к наноразмерам) может быть связано с соответствующим увеличением размера кристаллической ячейки. Это предположение хорошо согласуется с тем фактом, что ширина линий спектра ЭПР иона Gd^{3+} в монокристалле ThO_2 заметно меньше ширины линий в кристалле $CeO_2 : Gd^{3+}$, а размеры ячейки ThO_2 превышают размеры ячейки CeO_2 [9].

Как отмечалось в литературе, в системе CeO_2 в заметном количестве должны присутствовать парамагнитные ионы Ce^{3+} . Сообщение о наблюдении ЭПР на этих ионах при комнатных температурах [19], возможность которого объяснялась значительным понижением скорости спин-решеточной релаксации за счет эффекта узкого фононного горла, было подвергнуто критике в работе [13]. Действительно, явление узкого горла затрагивает релаксационные процессы с участием небольших интервалов фононного спектра с определенными частотами (прямые процессы, ступенчатые процессы типа резонансной флуоресценции), тогда как при высоких температурах наиболее эффективны процессы комбинационного рассеяния фононов, охватывающие весь спектр колебаний решетки [14]. Однако спектры ЭПР Ce^{3+} не были зарегистрированы и при гелиевых температурах. Возможным объяснением этого факта служит отмеченная выше гипотеза о том, что ионы Ce^{3+} в качестве дефектов кристалла CeO_2 встречаются близко расположенными парами. Вследствие сильного спин-спинового взаимодействия основным состоянием оказывается немагнитный синглет, а при температурах, при которых становится заметным заселение магнитного триплета, наблюдению резонанса препятствует высокая скорость спин-решеточной релаксации. Высокой скоростью релаксации ионов церия (и их пар) можно объяснить и слабое влияние их на спектры ЭПР ионов Gd^{3+} , несмотря на то что поле, создаваемое одиночным ионом Ce^{3+} в месте нахождения ближайшего катиона, достигает нескольких сотен гауссов.

Для прояснения некоторых из затронутых здесь вопросов целесообразно исследовать спектры ЭПР в смешанных системах $\text{CeO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$ с небольшим содержанием иттрия как в порошках, так и в монокристаллах.

Авторы благодарны Я. Хёншу (J. Hoensch) за техническую помощь.

Список литературы

- [1] S. Park, J.M. Vohs, R.J. Gorte. *Nature* **404**, 265 (2000).
- [2] B.C.H. Steele, A. Heinzl. *Nature* **414**, 345 (2001).
- [3] N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B.I. Lundqvist, I.A. Abrikosov, B. Johansson. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 166 601 (2002).
- [4] B.C.H. Steele. *Solid State Ionics* **134**, 1–2, 3 (2000).
- [5] S. Deshpande, S. Patil, S. Kuchibhatla, S. Seal. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 133 113 (2005).
- [6] D.R. Ou, T. Mori, Fei Ye, Jin Zou, G. Auchterlonie, J. Drennan. *Phys. Rev. B* **77**, 024 108 (2008).
- [7] И.В. Винокуров, З.Н. Зонн, В.А. Иоффе. *ФТТ* **7**, 1012 (1965).
- [8] Г.Л. Бир, И.В. Винокуров. *ФТТ* **7**, 3392 (1965).
- [9] M.M. Abraham, L.A. Boatner, C.B. Finch, E.J. Lee, R.A. Weeks. *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 81 (1967).
- [10] R.S. de Biasi, M.L.N. Grillo. *J. Solid State Chem.* **178**, 1973 (2005).
- [11] S. Sen, H.J. Avila-Paredes, S. Kim. *J. Mater. Chem.* **18**, 3915 (2008).
- [12] S. Stoll, A. Schweiger. *J. Magn. Res.* **178**, 42 (2006).
- [13] M. Figaj, K.D. Becker. *Solid State Ionics* **141–142**, 507 (2001).
- [14] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. Наука, М. (1972). 672 с.
- [15] С.А. Казанский. *ЖЭТФ* **89**, 1258 (1985); С.А. Казанский, А.И. Рыскин. *ФТТ* **44**, 1356 (2002).
- [16] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, С.П. Курзин, И.А. Громов, Г.В. Мамин, Р.М. Рахматуллин. *ФТТ* **49**, 1990 (2007).
- [17] 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).
- [18] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин. *ФТТ* **51**, 700 (2009).
- [19] C. Oliva, G. Termignone, F.P. Vatti, L. Forni, A.V. Vishniakov. *J. Mater. Sci.* **31**, 6333 (1996).