

Локальная структура парных центров титана в кристаллах SrF_2 по данным ЭПР и ДЭЯР

© И.И. Фазлижанов, В.А. Уланов, М.М. Зарипов, Р.М. Еремина

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

E-mail: ulanov@dionis.kfti.kcn.ru

В кубическом кристалле $\text{SrF}_2:\text{Ti}$ при определенных условиях выращивания и в процессе отжига происходит образование парных центров титана со спиновым моментом $S = 2$ и тетрагональной симметрией магнитных свойств. Изучение этих центров методами ЭПР и двойного электронно-ядерного резонанса позволило определить параметры тензоров тонкой и лигандной сверхтонкой структуры спектров. Предложена модель парамагнитного димера $\text{Ti}^+-\text{Ti}^{3+}$, объясняющая ферромагнитный характер обменного взаимодействия и наблюдаемые смещения четырех лигандов первой координационной сферы окружения примесных ионов титана в направлениях, перпендикулярных связям „примесный ион–лиганд“.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-17718).

Наши исследования (см., например, [1,2]), посвященные изучению условий образования центров примесных ионов элементов переходной группы в кристаллах структурного ряда флюорита, показали, что при определенных условиях выращивания этих кристаллов из расплава в них могут возникнуть однотипные стабильные кластерные образования примесных ионов, в состав которых входят два или более примесных иона. Было установлено, что образование кластера в объеме растущего кристалла происходит не путем захвата кристаллической фазой готового молекулярного образования, оказавшегося в расплаве вблизи фронта кристаллизации, а благодаря диффузионным процессам в объеме уже образовавшейся кристаллической решетки. Этот вывод подтвержден исследованиями, выполненными методом ЭПР, которые показали, что при отжиге активированных парамагнитными примесями кристаллов концентрация кластеров (димеров, тримеров и т.д.) растет за счет уменьшения концентрации одиночных примесных центров. Полагаем, что возможность твердофазного синтеза стабильных примесных полимеров в кристаллах структурного ряда флюорита обусловлена их физико-химическими свойствами. Действительно, эти кристаллы относятся к большой группе ионных соединений, в которых обнаружена так называемая суперионная проводимость [3]. Как известно, эффект заключается в том, что при высоких температурах (близких к температуре плавления, T_{melt}) амплитуда колебаний узлов решетки возрастает настолько, что в кристалле возникает интенсивный процесс частично скоррелированной ионной диффузии. При этом особенно подвижными являются решеточные анионы, F^- . Очевидно, что для образования в условиях такой диффузии стабильных примесных полимеров необходимо, чтобы в результате слияния одиночных примесных центров происходило понижение энергии кристаллической решетки. От того, какова величина этого выигрыша в энергии, зависят условия образования примесных кластеров и их стабильность.

Естественно, что структура кристаллической решетки вблизи примесного полимера искажается так, что ближайшие к примесным ионам атомы решетки кристалла смещаются из положений, соответствующих беспримесному кристаллу. Во всех известных нам случаях направления таких смещений приблизительно коллинеарны направлениям соответствующих связей „примесный ион–ближайший анион“. Необычность результатов настоящего исследования в том, что в примесных димерах титана, синтезированных нами в кристаллах $\text{SrF}_2:\text{Ti}$ в условиях диффузии примесей в твердой фазе, четыре аниона F^- первой сферы окружения одного из ионов титана сместились в перпендикулярных направлениях. До смещения эта четверка ионов фтора принадлежала к одной из сеток анионной подрешетки кристалла, перпендикулярной оси примесного димера, и представляла один из квадратных фрагментов этой сетки. Поскольку смещения оказались синхронными, эти четыре иона F^- заняли позиции, также соответствующие вершинам квадрата, но повернутого относительно исходного квадрата на 45° . В настоящем сообщении представлены экспериментальные факты, побудившие нас выдвинуть такое предположение о необычном характере деформаций решетки кристалла $\text{SrF}_2:\text{Ti}$ вблизи примесной пары ионов титана.

1. Эксперимент

Кристаллы $\text{SrF}_2:\text{Ti}$ были выращены методом Чохральского в атмосфере гелия с небольшими добавками фтора. В качестве материала тигля использован химически чистый графит. Примесь титана вводилась в расплав в виде соединения TiF_4 . Добавление фтора в атмосферу выращивания кристалла диктовалось необходимостью создания нестехиометрического расплава с избыточным содержанием фтора. Это способствовало повышению равновесной концентрации растворенных в расплаве ионов титана. Как оказалось, именно присутствие в

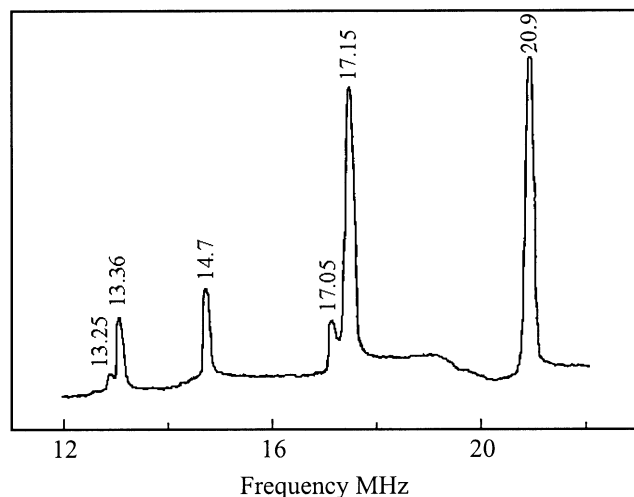


Рис. 1. Вид спектра ДЭЯР парамагнитного центра, образованного парой ионов титана в кристалле SrF_2 . Внешнее магнитное поле параллельно оси C_4 кристалла.

расплаве избыточных ионов фтора является необходимым условием внедрения титана в решетку растущего кристалла.

Изучение выращенных кристаллов методом ЭПР показало, что в зависимости от условий выращивания в кристалле образуются или преимущественно кубические центры двухвалентного титана (градиент температуры вблизи фронта кристаллизации $(dT/dz) \geq 50 \text{ deg/cm}$, скорость движения фронта $(dz/dt) \approx 20 \text{ mm/h}$) [4] или (при $(dT/dz) \leq 5 \text{ deg/cm}$ и $(dz/dt) \approx 20 \text{ mm/h}$) центры тетрагональной симметрии с $S = 2$ (первое сообщение о них см. в [5]).

Измерения были проведены на ЭПР-спектрометре „Varian E-12“ при температурах 4.2 и 77 К на частотах 9.3 и 37 GHz. Угловая зависимость спектров ЭПР пар титана характерна для тетрагонального парамагнитного центра со спином $S = 2$ и совпадает с полученной в работе [5]. При температуре 4.2 К ширина линий в спектре ЭПР порядка 15 Oe, а при 77 К линии в спектре ЭПР незначительно уширяются и примерно на 10% уменьшаются расстояния между компонентами тонкой структуры спектра.

Исследования методом двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) выполнены на частоте ЭПР 9.3 GHz при $T = 4.2 \text{ K}$ на этом же спектрометре, снабженном специальным генератором ядерной накачки, работающим в частотном диапазоне 1–100 MHz. Максимальная выходная мощность генератора 100 W.

Измерения угловой зависимости спектров ДЭЯР парных центров титана выполнены в двух кристаллографических плоскостях (110) и (001). Спектры ДЭЯР титанового димера были получены для электронных состояний, соответствующих значениям проекции электронного спина $M_S = -2; -1; 1; 2$. Вид спектра, зарегистрированного на электронном переходе ($|-2\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$) в одной

из ориентаций образца $\langle 001 \rangle \parallel \mathbf{B}_0$, приведен на рис. 1. Видно, что низкочастотная половина спектра подобна высокочастотной. Это говорит о том, что в спектре одновременно наблюдаются резонансные переходы между ядерными подуровнями обоих электронных состояний, $|-2\rangle$ (высокочастотная половина спектра) и $|-1\rangle$ (низкочастотная). Угловые зависимости резонансных частот ДЭЯР, полученные при вращениях вектора постоянного внешнего магнитного поля \mathbf{B}_0 в двух плоскостях кристалла, (001) и (110), приведены на рис. 2, *a* и *b* соответственно. Видно, что в ориентации образца $\langle 001 \rangle \parallel \mathbf{B}_0$ в точке $\nu = 20.9 \text{ MHz}$ и $\phi = 0^\circ$ четыре линии ДЭЯР пересекаются, а в точке $\nu = 17.15 \text{ MHz}$ и $\phi = 0^\circ$ пересекаются восемь линий ДЭЯР. Таким образом, в спектре ДЭЯР наблюдаются три группы ядер ^{19}F ($I = 1/2$). На рис. 1 одной из этих групп ядер, состоящей из четырех эквивалентных лигандов, соответствуют линии на частотах 20.9 и 14.7 MHz, другой группе из восьми лигандов — линии на 17.15 и 13.36 MHz, третьей — на 17.05 и 13.25 MHz. Из-за слабой интенсивности линий ДЭЯР, соответствующих третьей группе лигандов, число ионов

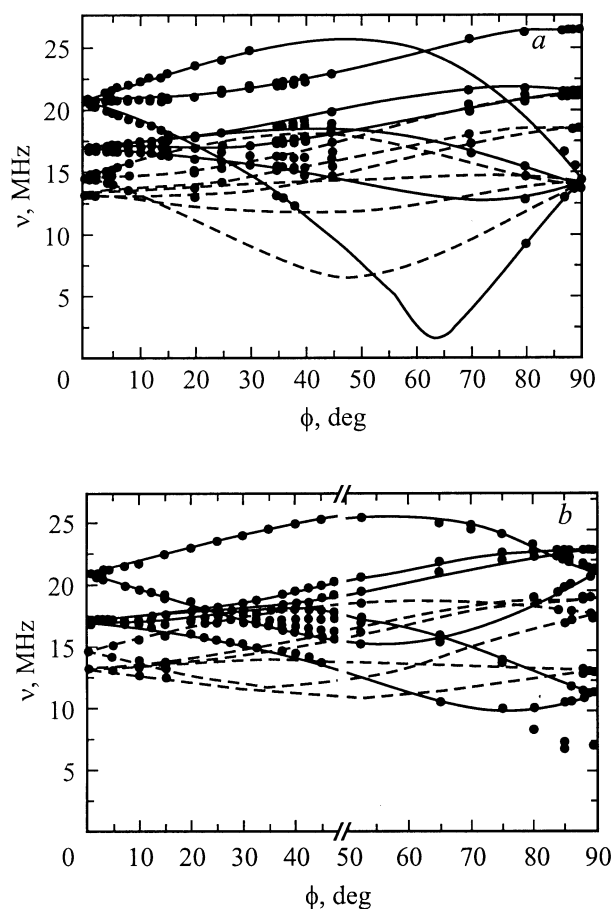


Рис. 2. Угловые зависимости частот ДЭЯР парного парамагнитного центра ионов титана в кристалле SrF_2 для состояний $M_S = -2$ (сплошные линии) и $M_S = -1$ (штриховые линии); ϕ — угол между направлением внешнего магнитного поля и осью C_4 кристалла в плоскостях (001) (*a*) и (110) (*b*).

F⁻ в этой группе и их расположение относительно примесных ионов титана определить не удалось. Что касается первой и второй групп (рис. 3, F(I) и F(II) соответственно), то для них получены параметры тензоров лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ). Значения этих параметров (см. далее) позволяют определить положение лигандов этих групп относительно ионов титана, а количество линий ДЭЯР — число лигандов в группе. Вторая группа лигандов, по-видимому, представляется ионами фтора, находящимися во второй анионной сфере окружения одного из ионов титана и принадлежащими к одной из анионных сеток решетки, плоскость которой перпендикулярна оси димера. Четыре лиганда первой группы относятся к первой сфере окружения этого иона. Плоскость их расположения также перпендикулярна к оси димера, но удивительным является то, что направления на эти четыре лиганда не совпадают с теми направлениями, которые должны были бы наблюдаться согласно структуре кристаллической решетки. Как видно из угловых зависимостей на рис. 2, *a* и *b*, эти направления развернуты вокруг оси димера на 45°.

У нас пока нет неоспоримых доводов в пользу того, что лиганды первой и второй группы представляют одну и ту же анионную сетку (как это показано на рис. 3), но предварительные расчеты параметров ЛСТВ и компонент *g*-тензора указывают именно на такое их взаимное расположение (подобные расчеты будут опубликованы позже).

Спиновый гамильтониан примесного димера имеет вид

$$H = B_2^0 O_2^0 + g_{\perp} \beta (B_x S_x + B_y S_y) + g_{\parallel} \beta_e B_z S_z + \sum_i (SA_i I_i^F - g_N \beta_N B I_i^F),$$

где суммирование по *i* охватывает все лиганды ближайшего окружения пары ионов титана, *A_i* — тензор ЛСТВ, для остальных величин использованы общепринятые обозначения. Единственная ненулевая компонента тензора тонкой структуры спектра ЭПР, *B₂⁰*, и значения компонент *g*-тензора получены из анализа угловой зависимости спектров ЭПР пары титана и равны: *B₂⁰* = 356 ± 16 МГц, *g_∥* = 1.883 ± 0.005, *g_⊥* = 1.975 ± 0.005.

Тензор ЛСТВ для лигандов первой группы может быть представлен в системе координат, у которой ось *Z* направлена вдоль оси примесного димера, а ось *X* направлена так, чтобы рассматриваемый лиганд оказался в координатной плоскости *XOZ*. Исходя из симметрии димера, тензор лигандной сверхтонкой структуры для первой группы лигандов в такой системе осей должен иметь вид

$$A_1 = \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & A_{xz} \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ A_{zx} & 0 & A_{zz} \end{pmatrix},$$

где экспериментальные значения компонент, полученные из анализа угловых зависимостей резонансных ча-

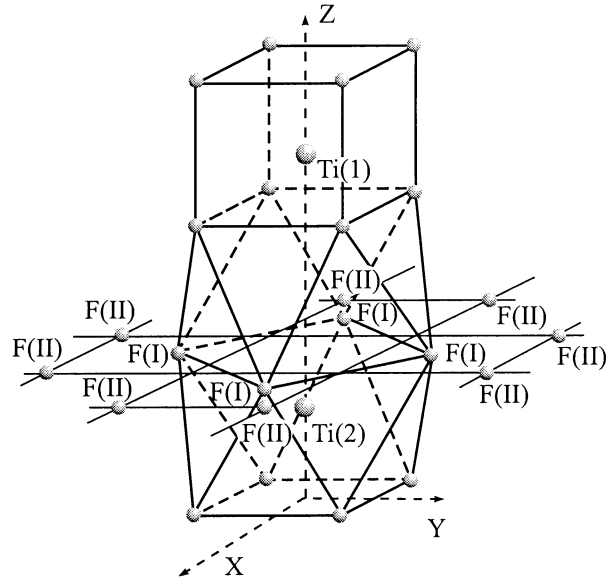


Рис. 3. Структура примесного димера титана (обозначения: F(I) — лиганды первой группы, F(II) — лиганды второй группы).

стот ДЭЯР, равны

$$A_1 = \begin{pmatrix} 3.2 & 0 & -5.6 \\ 0 & -5.4 & 0 \\ -5.2 & 0 & -4.4 \end{pmatrix} \quad (\text{в МГц}).$$

Угловые зависимости линий ДЭЯР для восьми ионов фтора второй анионной сферы окружения примесного титана описываются осевым тензором с параметрами *A_∥* = 3.84 МГц, *A_⊥* = -4.08 МГц, *θ* = 78.7°, *φ* = 28.1° (где *θ* — угол между осью примесного димера и осью тензора ЛСТВ, а *φ* — угол между одной из осей кристалла <100>, лежащей в перпендикулярной оси димера плоскости, и проекцией оси тензора ЛСТВ на эту перпендикулярную плоскость). Величины углов *φ* и *θ* указывают на то, что восемь лигандов второй группы относятся ко второй анионной сфере окружения пары ионов титана.

Рассчитанные с данными значениями компонент тензоров ЛСТВ кривые угловых зависимостей резонансных частот ДЭЯР приведены на рис. 2, *a* и *b*. Здесь сплошными линиями представлены кривые, соответствующие электронному состоянию |−2>, а штриховыми — состоянию |−1>. Разрывы в графиках расчетных угловых зависимостей на рис. 2, *b* возникли из-за того, что частоты ЭПР на двух участках угловых зависимостей немного отличаются.

2. Обсуждение результатов эксперимента

Основные экспериментальные факты, установленные в настоящей работе, следующие: 1) полный спиновый момент центра *S* равен 2; 2) интенсивность спектров

ЭПР исследуемого центра в образцах, подвергнутых специальному отжигу, возрастает за счет интенсивности спектров ЭПР кубических центров одиночного титана; 3) одна из четверок фторов ближайшего окружения примесных ионов титана оказалась повернутой вокруг оси пары на 45° .

Величина спинового момента исследуемого центра ($S = 2$) говорит о том, что он образован двумя (не меньше) ионами титана так, что обменное взаимодействие между этими ионами носит ферромагнитный характер. Не исключено, что могла образоваться пара $Ti^{2+}-Ti^{2+}$, но более вероятным мы считаем образование пары Ti^+-Ti^{3+} , поскольку последний вариант объясняет значительно более высокую концентрацию парных центров по сравнению с кубическими центрами одиночного титана. Действительно, в случае неизовалентного замещения основного катиона решетки в объеме кристалла вблизи примесного иона образуется нескомпенсированный электрический заряд. В данном случае в объеме координационного куба одного иона титана должен появиться эффективный отрицательный заряд, а в объеме другого — положительный. Кулоновское взаимодействие между этими зарядами вполне может явиться причиной понижения энергии решетки при кластеризации двух одиночных центров титана.

Образование пары $Ti^{2+}-Ti^{2+}$ со спиновым моментом $S = 2$ кажется сомнительным также и потому, что в этом случае орбитальные функции валентных электронов двух ионов титана не будут ортогональными (интеграл перекрывания этих функций не равен нулю), и, следовательно, ферромагнитный обмен между ионами титана является маловероятным. Кроме того, поскольку одиночные центры Ti^{2+} имеют кубическую симметрию и синглетный основной орбитальный уровень [4], нет причин для кардинальной перестройки решетки кристалла вблизи примесной пары ионов Ti^{2+} , заместивших изовалентно два соседних катиона решетки, Sr^{2+} . И наконец, модель пары $Ti^{2+}-Ti^{2+}$ не может объяснить, почему в спектрах ДЭЯР наблюдаются резонансные переходы только между ядерными подуровнями лигандов одного из ионов титана (на рис. 3 иона $Ti(2)$), в то время как переходы между подуровнями лигандов другого иона ($Ti(1)$) или не наблюдаются вообще или (если им соответствует малоинтенсивная линия на рис. 1) характеризуются совершенно другими параметрами взаимодействий.

Очевидно, что наблюдаемый разворот квадратного фрагмента одной из анионных сеток решетки (рис. 3) должен был привести к общему понижению энергии центра. Чтобы понять, почему это могло произойти, представим полную энергию парного центра в виде составляющих

$$W = W_1 + W_2 + W_{12} + W_{lat},$$

где W_1 и W_2 — энергия электрон-электронных и электрон-ядерных взаимодействий в отдельно взятых

центрах одиночного титана, составляющих исследуемую пару; W_{12} — энергия взаимодействий между этими центрами; W_{lat} — энергия взаимодействия всего кластера с остальной решеткой.

Ясно, что разворот одной из четверок фторов приведет к повышению энергии W_{lat} . Следовательно, общее понижение энергии решетки возможно только за счет значительных изменений в энергиях W_1 , W_2 и W_{12} . Наиболее вероятным является предположение о том, что этот разворот связан с таким взаимным подстраиванием орбитального движения электронов внешних оболочек двух примесных ионов титана и ядерной конфигурации исследуемого кластера, в результате которого энергия W_{12} снижается настолько, что полностью компенсирует повышение энергии W_{lat} . Поскольку примесная пара, по нашему предположению, может быть образована ионами Ti^+ и Ti^{3+} , основные орбитальные состояния которых вырождены в кубическом кристаллическом поле, наблюдаемое локальное статическое искажение решетки, по видимому, может быть объяснено статическим эффектом Яна-Теллера.

Список литературы

- [1] М.М. Зарипов, М.В. Еремин, В.А. Уланов. Abstracts of XXIVth Congress of AMPERE. Kazan (1994). P. 424.
- [2] М.М. Зарипов, В.А. Уланов, Е.П. Жеглов, Г.Н. Бучукури. ФТТ **36**, 2, 411 (1994).
- [3] J.B. Boyce, B.A. Huberman. Phys. Reports **51**, 4, 189 (1979).
- [4] N.V. Yunusov, V.P. Zentsov. Phys. Stat. Sol. (b) **88**, 87 (1978).
- [5] М.М. Зарипов, В.С. Кропотов, Л.Д. Ливанова, В.Г. Степанов. ФТТ **10**, 3438 (1968).