

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_4$, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Cu^{2+}

Сиразиева Г.В.

ФГБОУ ВО «КГЭУ», г. Казань, Россия

sirazieva.guzel@mail.ru

Науч. рук. проф. Уланов В.А.

Методом ЭПР выполнено исследование неравномерного распределения щелочноземельных ионов и деформаций кристалла-матрицы в ближайшем окружении зондовых парамагнитных ионов Cu^{2+} в смешанных кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_4$. Показано, что с понижением параметра состава x усиливается деформирующее влияние восьмикратно координированных ионов Cu^{2+} на кристаллическую решетку $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_4$, что наблюдается в виде изменения симметрии магнитных характеристик смешанного кристалла (от орторомбической симметрии для $x > 0,3$ до тетрагональной – для $x < 0,3$).

Ключевые слова: метод ЭПР, ян-теллеровский ион, смешанный кристалл, параметр состава, деформация решетки.

В настоящее время список кристаллических материалов, используемых в приборах электроники и наноэлектроники, расширяется не только вследствие поиска новых химических веществ, но и за счет получения смесей уже известных соединений. Ожидалось, что путем изменения параметра состава смешанного соединения $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_4$ можно получить материал с совершенно новыми свойствами.

В данной работе проведено исследование характера распределения примесей и прочих дефектов в смешанных кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_4$. Исследование выполнено методом парамагнитного зонда. В качестве зонда, наиболее чувствительного к искажениям структуры, использован парамагнитный примесный ион Cu^{2+} . Внедряясь в позиции катионов Ca^{2+} или Sr^{2+} , ион Cu^{2+} образует восьмикратно координированный парамагнитный комплекс. В несмешанных кристаллах CaF_2 и SrF_2 координационным многогранником иона Cu^{2+} оказывается правильный куб. В результате этот ион оказывается в триплетно вырожденном орбитальном состоянии (т.е., оказывается ян-теллеровским ионом). Исследования ян-теллеровских восьмикратно координированных комплексов двухвалентной меди в кристаллах структурного ряда флюорита методом ЭПР [1-3] показали, что их молекулярное строение и симметрия магнитных свойств в значительной степени зависят от размеров координационных кубов щелочноземельных

ионов, замещаемых в решетках этих кристаллов примесным ионом. Оказалось, что кардинальные изменения в молекулярной структуре и магнитных свойствах примесных комплексов меди в кристаллах структурного ряда флюорита происходят в сравнительно узкой области значений межионных расстояний — от значений, соответствующих кристаллу CaF_2 , до значений, характерных для SrF_2 . Именно этот факт оказывается причиной высокой чувствительности парамагнитных комплексов $[\text{CuF}_8]^{2-}(\text{O}_h)$ к структурным деформациям.

Кристаллы переменного состава $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ выращивались методом Чохральского в атмосфере гелия с небольшим добавлением фтора (2% от общего объема газа). Структура и магнитные свойства примесных комплексов меди в смешанных кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ изучались методом ЭПР на частотах 9.3 и 37 GHz при температурах 4.2–270K. Оказалось, что в зависимости от параметра состава x , спектры ЭПР сильно менялись. В частности, в кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x=0.5$) были обнаружены спектры ЭПР, в которых форма линий сильно отличалась от того, что наблюдалось в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Cu}^{2+}$. Но симметрия магнитных свойств оставалась орторомбической для всех $x > 0.3$. Отличия в спектрах ЭПР комплексов меди, обнаруженные в $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x = 0.5$) и $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ состояли в следующем:

1) ширины линий ЭПР при температуре 4.2K у первых оказались приблизительно в 3–4 раза шире;

2) спектры ЭПР в первом случае наблюдались вплоть до температур $T=150\text{K}$, в то время как в $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ линии спектров обнаруживались лишь при значительно более низкой температуре ($T \leq 35\text{K}$);

3) в смешанных кристаллах незначительно изменились параметры лигандного взаимодействия, что указывает на небольшие изменения межионных расстояний в парамагнитных комплексах из-за деформации координационного многогранника иона-комплексобразователя.

Анализ температурной зависимости интегральной интенсивности спектров ЭПР кристаллов $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x = 0.05$) свидетельствовал о том, что здесь имеются как минимум два типа парамагнитных комплексов: "низкотемпературные" (спектры ЭПР наблюдаются при $T \leq 35\text{K}$) и "высокотемпературные" ($T \leq 150\text{K}$). Выяснилось также, что с уменьшением параметра состава x количество высокотемпературных комплексов растет за счет уменьшения количества низкотемпературных. Следует подчеркнуть, что в спектрах ЭПР всех типов ромбических комплексов двухвалентной меди отчетливо наблюдалось ЛСТВ с четырьмя эквивалентными ядрами ^{19}F , лежащими в одной из плоскостей (110).

Поэтому был сделан вывод, что состав этих комплексов во всех изученных кристаллах с различным содержанием примесных ионов ЦЗМ примерно одинаков.

Факты, изложенные выше, свидетельствуют о сильных деформациях координационного куба ионов Cu^{2+} . Анализ температурной зависимости интегральной интенсивности спектров ЭПР кристаллов $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x = 0.5$) показал, что в ближайшей катионной сфере примесных ионов в среднем половина катионов соответствуют Ca^{2+} , другая половина – Sr^{2+} .

С понижением параметра x до величин меньших чем 0,3 ситуация резко меняется. Например, в при $x = 0,25$ в кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ наблюдались спектры парамагнитных центров тетрагональной симметрии. При этом искажения симметрии координационного куба ионов меди здесь оказались существенно более значительными.

Заключение

Результаты данного исследования показывают, что в кристаллах исследуемого типа метод ЭПР является высокоинформативным методом изучения структурных деформаций в сплавах изоморфных кристаллов, содержащих в своем объеме ян-теллеровские примесные ионы. Очевидно, что более детальное изучение суперсверхтонкой структуры в спектрах ЭПР рассмотренных выше парамагнитных зондов (которое нами планируется в будущем) может представить подробную информацию не только о параметрах магнитных взаимодействий, но и количественную информацию о межионных расстояниях.

Источники

1. Фазлижанов И.И., Уланов В.А., Зарипов М.М. Локальная структура центров двухвалентной меди в кристалле SrF_2 : исследование методом ДЭЯР. // ФТТ. 2001. Т.43, в.6. С. 1018-1024.

2. Hoffmann S.K., Ulanov V.A. Off-centre dynamic Jahn-Teller effect studied by electron spin relaxation of Cu^{2+} ions in SrF_2 crystal // J.Phys.: Condens.Matter. 2000. V.12. P. 1855-186.

3. Ulanov V.A., Krupski M, Hoffmann S.K., Zaripov M.M. Effects of hydrostatic pressure and temperature on EPR spectrum of the off-centre Jahn-Teller $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}$ complexes in SrF_2 crystal // J.Phys.: Condens.Matter. 2003. V.15. P.1-16