

## СУЩЕСТВОВАНИЕ ОБЛАСТЕЙ СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $(\text{CaF}_2)_{1-x}(\text{ErF}_3)_x$ ПРИ $x \geq 0,001$

С.А.Казанский

Проблема кластерирования редкоземельных ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  решена с помощью метода оптически детектируемого ЭПР. Показано, что при концентрации  $\text{Er}$  более 0,1 мол.% наблюдается встраивание в решетку  $\text{CaF}_2$  новой кристаллической фазы с высоким содержанием  $\text{Er}$ , с тетрагональной симметрией и фактором  $g_{\parallel} \approx 15,5 \gg g_{\perp}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  в этой фазе.

Известно, что  $\text{CaF}_2$  образует непрерывные твердые растворы с трифторидами редких земель (РЗ) и изоморфными им соединениям  $\text{YF}_3$  в широкой области составов<sup>1</sup>. С другой стороны, при изучении оптических спектров  $\text{CaF}_2$ , активированных РЗ ионами, обнаружено<sup>2</sup>, что при увеличении концентрации РЗ ионов свыше 0,1 мол.% спектры существенно перестраиваются. Это явление приписано образованию кластеров, или  $D$ -центров, содержащих РЗ ионы. Однако, структура кластеров неизвестна несмотря на то, что к их изучению привлекались методы лазерной селективной спектроскопии<sup>2</sup>, рассеяния нейтронов<sup>3</sup> и ЯМР<sup>4</sup>. Спектры ЭПР кластеров до сих пор не наблюдались и об их магнитных свойствах ничего не было известно. Например, в спектрах ЭПР "классической" системы  $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$  наблюдаются<sup>2</sup> лишь статистически распределенные в решетке  $\text{CaF}_2$  простые кубические (Cub) с нелокальной компенсацией, а также тетрагональные  $A$ - и тригональные  $B$ -центры с локальной компенсацией заряда:  $\text{Er}^{3+} - \text{F}^-$ .

С целью изучения парамагнетизма кластеров нами был исследован магнитный циркулярный дихроизм (МЦД) — разность  $\Delta\chi$  коэффициента поглощения образца, помещенного в магнитное поле  $H_0$ , для света левой и правой циркулярной поляризации<sup>5</sup> — в полосах поглощения кристаллов  $(\text{CaF}_2)_{1-x}(\text{ErF}_3)_x$  и при изоморфном замещении большей части  $\text{Er}$  на диамагнитный  $\text{Y}$ , т. е. твердые растворы  $(\text{CaF}_2)_{1-x-y}(\text{ErF}_3)_x(\text{YF}_3)_y$ , при  $x \ll y$ , обозначаемые ниже как  $\text{CaF}_2 : \text{Er}_x \text{Y}_y$ . На рис. 1 представлены спектры МЦД этих твердых растворов в области перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$  в ионе  $\text{Er}^{3+}$  и дана их идентификация по<sup>2</sup>. Отметим, что спектральная зависимость МЦД близко соответствует спектру поглощения (на рисунке не представлен). Это позволяет по рис. 1 проследить относительное изменение концентраций разных центров<sup>1)</sup> при изменении  $x$  и  $y$ . Отсюда имеем новый нетривиальный результат: для преобладания кластерных  $D$ -центров важна суммарная концентрация  $x$  и  $y$ , т. е. величина  $x+y$ . Заметим, что ранее<sup>6</sup> изучалось влияние добавки  $\text{Y}$  на "перестройку" оптических спектров парных  $C$ -центров:  $(\text{Er} - \text{Er}) \rightarrow (\text{Er} - \text{Y})$ .

1) За исключением кубических центров, не проявляющихся в оптических спектрах. Эти центры образуют ~ 50% ионов  $\text{Er}^{3+}$ , внедренных в  $\text{CaF}_2$ , при  $x > 0,001$ <sup>2</sup>.

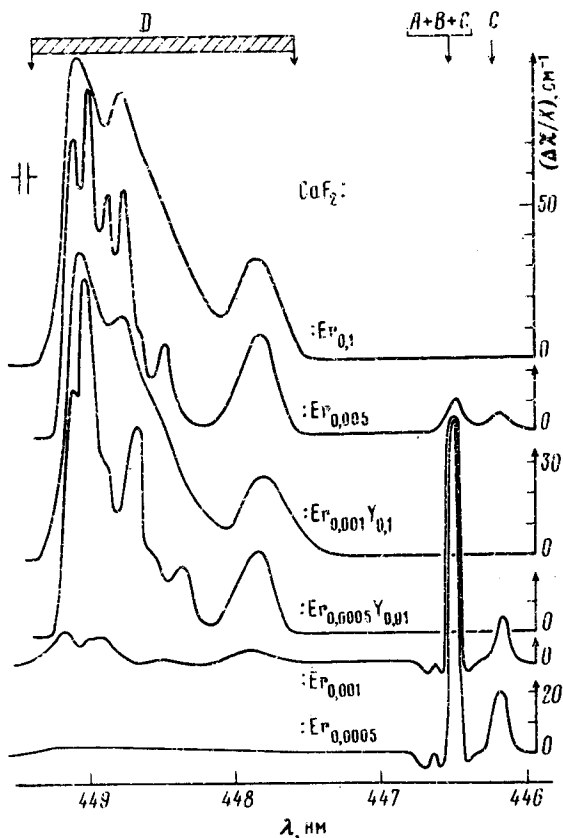


Рис. 1. Спектры МЦД  $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+} \text{Y}^{3+}$ .  
 $H_0 \approx 3$  кГс,  $T = 1,8$  К

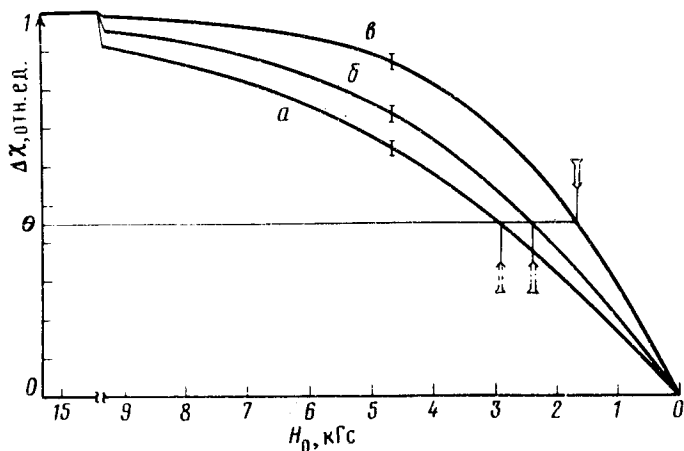


Рис. 2. Зависимость МЦД ( $\lambda = 449 \pm 0,3$  нм) от  $H_0$  для  $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+} \text{Y}^{3+}$  при  $0,002 < x+y < 0,02$  в ориентации  $H_0 \parallel$  а)  $C_3$ ; б)  $C_2$ ; в)  $C_4$ .  $\theta = \text{th}(h\nu/2kT) = 0,45$ ,  $T = 1,8$  К

Полевая зависимость МЦД в полосах поглощения  $D$ -центров (рис. 2) имеет вид зависимости с насыщением:  $\Delta\chi(H_0) = \Delta\chi_{\text{макс}} \text{th}(g\beta H_0 / 2kT)$  с четкой ориентационной зависимостью, что однозначно указывает на 1) парамагнитную природу МЦД<sup>5</sup> и 2) на тетрагональную симметрию ионов  $\text{Er}^{3+}$ , содержащихся в кластерах, с фактором  $g_{\parallel} = 15,5 \pm 1 \gg g_{\perp}$ . Для дальнейшего очень важен тот факт, что зависимость  $\Delta\chi(H_0)$  не зависит от соотношения  $x$  и  $y$ , т. е. от разбавления  $\text{Er} \rightarrow \text{Y}$  при  $0,002 \leq x+y \leq 0,02$ , см. рис. 2.

При регистрации изменений МЦД  $\Delta(\Delta\chi)$  при включении высокочастотного ( $\nu = 37$  ГГц) поля, т. е. по обычной методике оптического детектирования (ОД), имеющей ряд преимуществ<sup>5</sup> по сравнению с традиционными методами, были изучены и идентифицированы спектры ЭПР кристаллов  $\text{CaF}_2 : \text{Er}_x \text{Y}_y$ , см. рис. 3. Отметим основной результат:  $D$ -центрам  $\rho$

$\text{CaF}_2 : \text{Er}_x$  в спектре ЭПР соответствует широкое фоновое поглощение (заштриховано на рис. 3), которое, однако, "сжимается" в линию в образцах  $\text{CaF}_2 : \text{Er}_x \text{Y}_y (x \ll y)$ , причем положение этой линии, зависящее от ориентации  $H_0$  относительно осей кристалла  $C_i$ , в точности соответствует ожидаемому из анализа зависимости МЦД от  $H_0$  (на рис. 2 указаны стрелками)<sup>2)</sup>. Отсюда следует вывод:  $D$ -центры в образцах  $\text{CaF}_2 : \text{Er}_x$  соответствуют встраиванию в решетку  $\text{CaF}_2$  новой кристаллической фазы с высоким (10 – 100 мол.%) содержанием РЗ ионов, причем разбавление  $\text{Er} \rightarrow \text{Y}$  в этой магнитно-концентрированной фазе приводит к сужению спектра ЭПР без изменения его экстремума, как это следует из рис. 2. При  $x \ll y$  ионы  $\text{Er}^{3+}$  являются как бы зондом в  $Y$ -фазе, имеют высокую тетрагональную симметрию и, по-видимому, рекордный для  $\text{Er}^{3+}$  фактор  $g_{\parallel} \approx 15,5 \gg g_{\perp}$ .

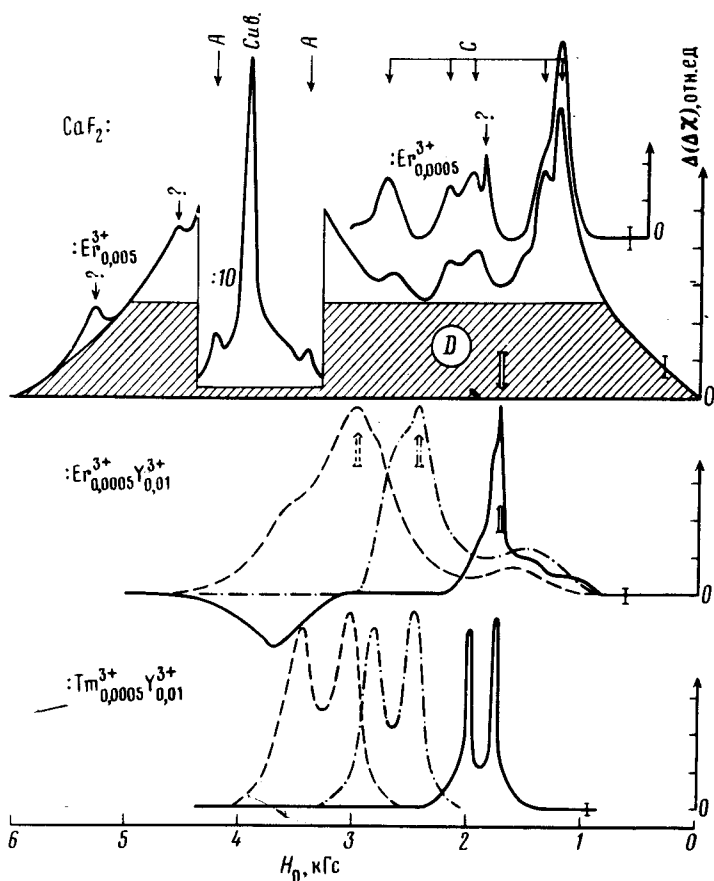


Рис. 3. Спектры ОД ЭПР  $\text{CaF}_2 : (\text{PZ})_x^{3+} \text{Y}_y^{3+}$  в ориентации  $H_0 \parallel C_4$  (сплошная линия),  $C_3$  (пунктир) и  $C_2$  (штрихпунктир)

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в  $Y$ -, РЗ-, или смешанной фазе при  $x + y \leq 0,02$  проявляются только изоморфные тетрагональные центры  $\text{Er}^{3+}$ . Эти же центры, как оказалось, доминируют в  $\text{CaF}_2$  и при  $x + y = 0,1$ . Для аналогичных концентрированных твердых растворов в<sup>1</sup> с помощью рентгенографического анализа было установлено существование сверхструктурных флюоритовых фаз, представляющих собой<sup>2</sup>, периодически расположенные в решетке  $\text{CaF}_2$  октаэдры из 6 РЗ ионов, окруженных 12 меж-

2) Заметим, что линии ЭПР  $C$ -центров ( $\text{Er} - \text{Er}$ ) в образцах с  $Y$  при  $x \ll y$ , очевидно, должны отсутствовать. Как видно из рис. 1 при  $y = 0,01$  не наблюдаются даже более вероятные  $C$ -центры ( $\text{Er} - \text{Y}$ ).

доузельными ионами  $F^-$ . Локальная симметрия РЗ ионов в сверхструктуре, по-видимому, тетрагональная, что позволяет отождествить ее с наблюдаемой в настоящей работе РЗ- (и Y)-фазой. Важно, что в наших опытах существование сверхструктуры проявляется уже при концентрации  $x+y \geq 0,001$ . При столь малой концентрации активатора сверхструктура, очевидно, должна занимать ограниченные области, т. е. образовывать "зерна" в кристаллической решетке  $CaF_2$  <sup>3)</sup>.

Очень похожими оказались результаты исследования кристаллов  $CaF_2: Tm_x^{3+} Y_y^{3+}$ . В кристаллах  $CaF_2: Tm_x^{3+}$  в спектре ЭПР кластерных D-центров наблюдалась широкая полоса поглощения, которая сужалась при разбавлении  $Tm \rightarrow Y$ . При таком разбавлении поляризованная зависимость МЦД, измеряемого в полосах поглощения кластеров  $Tm^{3+}$ , оставалась неизменной. Оказалось, что ионы  $Tm^{3+}$  также образуют тетрагональные центры как в РЗ-, так и в Y-фазе с предельно возможным для основного состояния  $Tm^{3+}$  фактором  $g_{\parallel} \approx 14$  ( $g_{\perp} = 0$ ) <sup>7</sup>. Спектр ОД ЭПР иона  $Tm^{3+}$  в Y-фазе приведен на рис. 3. Обращает на себя внимание характерная дублетная структура, обязанная сверхтонкому взаимодействию электронного спина  $Tm^{3+}$  с ядерным спином  $I(Tm^{169}) = 1/2$ . Отметим, что ЭПР ионов  $Tm^{3+}$  конфигурации  $4f^{12}$  с четным числом электронов ранее не наблюдался и в настоящем случае обязан, по-видимому, аномальному знаку константы кристаллического потенциала  $A_2^0 < 0$  <sup>7</sup> для РЗ иона в сверхструктуре.

В заключение отметим, что сделанные выводы о существовании "зерен" сверхструктуры в кристаллах  $CaF_2$ , активированных РЗ ионами, позволяют объяснить некоторые наблюдавшиеся ранее аномалии, а именно: 1) "высокотемпературный" пик  $T = 0,8K$  в исследованиях магнитной восприимчивости дипольного спинового стекла в системе  $CaF_2: Er^{3+}$  <sup>8</sup>; 2) деполяризацию ядер  $F^{19}$  в кристаллах  $CaF_2: Tm$  в условиях низкочастотной модуляции постоянного магнитного поля при отсутствии прямого теплового контакта между ядерной подсистемой и электронным спин-спиновым резервуаром <sup>9</sup>.

Автор благодарит В.А.Ацаркина за интерес к работе.

#### Литература

1. *Lechtenböhmer C., Greis O. J.* Less-Common Metals, 1978, **61**, 177.
2. *Moore D.S., Wright J.C. J.* Chem. Phys., 1981, **74**, 1626.
3. *Cheetman H.J. J.* Phys. C, 1971, **4**, 3107.
4. *Booth R.J., Mc Garvey B.R.* Phys. Rev. B, 1980, **21**, 1627.
5. *Geshwind S.* In Electron Paramagnetic Resonance, ed. by S. Geshwind, Plenum Press, N. Y., L., 1972; p. 353.
6. *Батыгов С.Х., Воронько Ю.К., Гайгерова Л.С., Федоров В.С.* Оптика и спектроскопия, 1973, **35**, 868.
7. *Абрагам А., Блيني Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, т. 1, М.: Мир, 1972; гл. 5.
8. *Ацаркин В.А., Демидов В.В., Хлебников С.Я.* Письма в ЖЭТФ, 1980, **32**, 461.
9. *Казанский С.А., Ацаркин В.А.* ЖЭТФ, 1983, **84**, 2306.

Государственный оптический институт  
им. С.И.Вавилова

Поступила в редакцию  
26 августа 1983 г.

<sup>3)</sup> По предварительным данным, оказались успешными попытки обнаружения "зерен" РЗ-фазы прямыми методами: локальным рентгено-спектральным анализом и электронным зондом. В  $CaF_2: Er_{0,005}$  обнаружены "зерна" размером  $\sim 1$  мкм и содержанием Er 10 – 100 мол. %.