

ДИМЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРИМЕСНЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ. ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

Коновалов А.А., Тарасов В.Ф., Уланов В.А.
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН,
Сибирский тракт, д.10/7, Казань, 420029, Россия

Оптические свойства диэлектрических кристаллов во многом определяются примесными парамагнитными центрами. При статистическом распределении примесных ионов по узлам кристаллической решетки может случайно реализоваться ситуация, когда несколько примесных ионов занимают соседние катионные позиции в кристалле, образуя димеры, тримеры и другие ассоциаты. В этом случае отношение концентраций димеров C_2 и одиночных ионов C_1 , определяется выражением [1]:

$$C_2/C_1 = 2c(1-c^2), \quad (1)$$

где c – общая концентрация примесных ионов в кристалле по отношению к замещаемому ими основному компоненту матрицы. При малых концентрациях примесных ионов, характерных для лазерных материалов, вероятность образования димеров мала. В то же время, димеры парамагнитных ионов в кристаллах часто проявляют интересные магнитные и оптические свойства. В частности, для редкоземельных (РЗ) димеров часто наблюдается кооперативная ап-конверсионная люминесценция [2,3]. Поэтому большой интерес вызывают материалы, в которых по каким-либо причинам наблюдается самоорганизация примесных ионов в димеры, приводящая к существенному превышению концентрации димерных центров над уровнем, определяемым соотношением (1).

В данной работе обсуждаются результаты исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) парамагнитных центров, образованных ионами Ho^{3+} в синтетическом форстерите: Mg_2SiO_4 и ионами Cu^{2+} в кристалле BaF_2 . В обоих случаях концентрация димеров существенно превышает статистическую, что позволяет говорить о существовании механизма димерной самоорганизации примесных ионов в данных материалах.

Идентификация димеров производилась по особенностям сверхтонкой структуры спектров ЭПР и температурной зависимости интенсивности наблюдаемых переходов. Для димера $\text{Ho}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ измерения проводилось в диапазоне частот 70 – 170 ГГц с помощью перестраиваемого высокочастотного ЭПР спектрометра [4]. При исследовании димера $\text{Cu}^{2+}:\text{BaF}_2$ спектры ЭПР снимались на частотах 9,4 и 37,3 ГГц с использованием спектрометра Varian E-12. Все измерения проведены при температуре 4,2 К. На основе анализ экспериментальных данных, полученных для димеров и одиночных ионов, предложены механизмы, способствующие самоорганизации примесных ионов в димеры.

Для $\text{Ho}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ значительное превышение концентрации димеров по отношению к статистической связано с необходимостью сохранения полного катионного заряда при замещении примесным трехвалентным ионом гольмия двухвалентного иона магния. Этот механизм наблюдался ранее при гетеровалентном замещении двухвалентных ионов Cd трехвалентными РЗ-ионами в CsCdBr_3 [5-7]. В рассматриваемом случае полный катионный заряд сохраняется при замещении трех соседних двухвалентных катионов в квазиодномерной катионной цепочке двумя трехвалентными РЗ ионами. В случае димера $\text{Ho}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ наиболее вероятная структура димера состоит из ионов Ho^{3+} , замещающих Mg^{2+} в позициях М2, лежащих в одном слое (bc) и вакансии в магниевой позиции М1 между

ними. В случае димера, образованного ионами Cu^{2+} в BaF_2 механизм, благоприятствующий образованию димеров, связан с понижением энергии решетки примесного кристалла за счет согласования полей статических упругих деформаций двух комплексов CuF_8 , возникающих вследствие статического эффекта Яна-Теллера в каждом из комплексов [8-9]. Вероятные структуры обсуждаемых димеров, приведены на рисунке

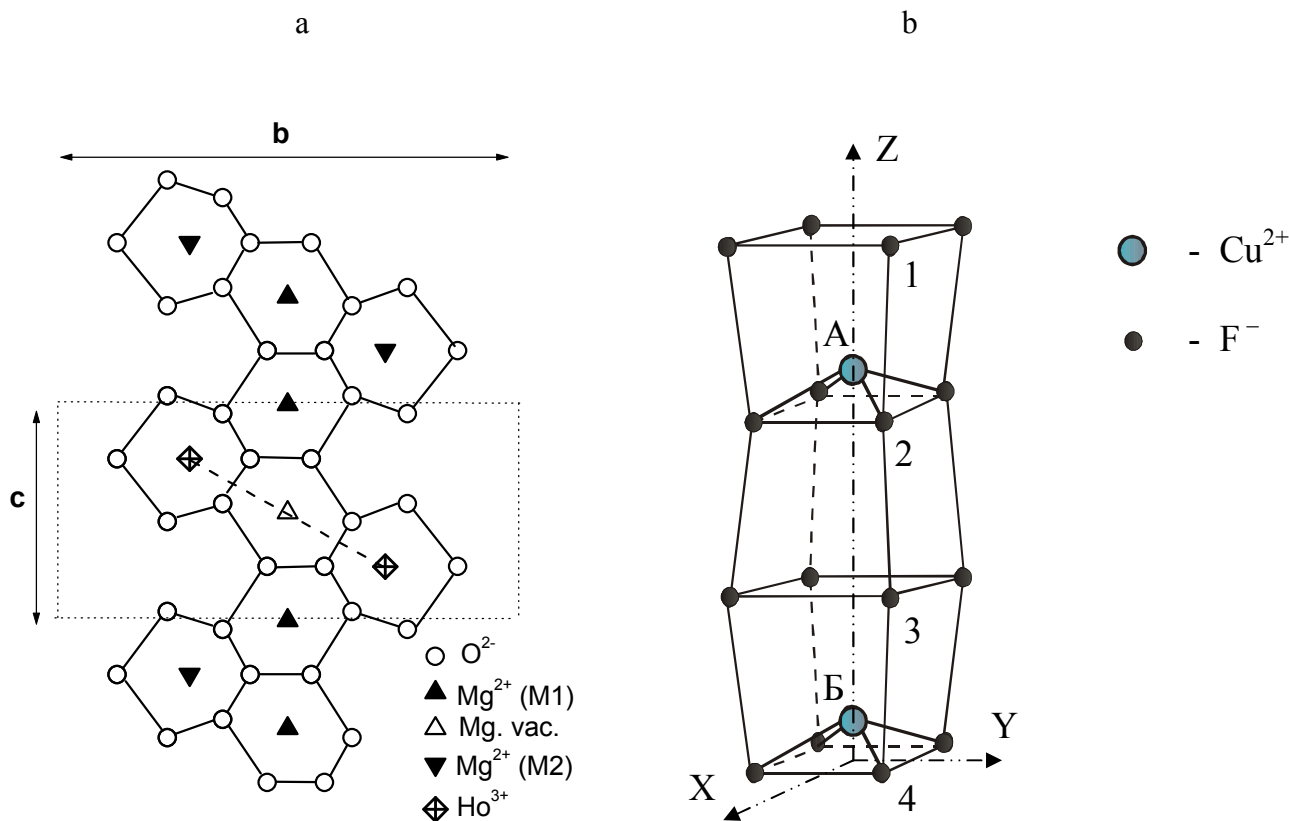


Рис. Вероятные структуры димеров примесных ионов. а - $\text{Ho}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$. б - $\text{Cu}^{2+}:\text{BaF}_2$

Авторы благодарят В. А. Шустова за проведение рентгенографических работ, Е.В. Жарикова и К.А. Субботина за предоставление монокристаллов форстерита, легированного гольмием. Работа поддержана РФФИ, проекты 03-02-16374 и 04-02-16616, Фондом НИОКР РТ, проекты 06-6.1-143 и 06-6.1-219, и частично Грантом Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ России» НШ-1905.2003.2.

1. M. Motokawa, H. Ohta, N. Makita, H. Ikeda. Journ. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1, 322 (1992).
2. В.В. Овсянкин, П.П. Феofilов. Письма в ЖЭТФ, **4**, 11, 471 (1966).
3. F. Auzel. Proc. SPIE **4766**, 179 (2002).
4. V.F. Tarasov, G.S. Shakurov: Appl. Magn. Reson. **2**, 3, 571 (1991).
5. G. L. McPherson, L. M. Henling, Phys. Rev. B, **16**, 5 1889 (1977).
6. G. L. McPherson, K. O. Devaney, J. Phys. C: Solid St. Phys., **13**, 9, 1735 (1980).
7. G. L. McPherson, L.M. Henling. Solid St. Commun., **19**, 1 53 (1976).
8. P.Novak. J.Phys. Chem. Solids. **30**, 2357 (1969).
9. P.Novak, K.W.H.Stevens. J.Phys.C: Solid State Phys. **3**, 1703 (1970).