

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548 : 537.611.43 : 539.124

НЕЦЕНТРАЛЬНЫЙ ИОН МЕДИ В КРИСТАЛЛЕ SrF_2

М. М. Зарипов, В. А. Уланов

Ян-теллеровские ионы двухвалентной меди более всего изучены в кристаллах в составе октаэдрических комплексов. Оказалось, что даже в этой, характерной для d -ионов, координации состояние Cu^{2+} очень сильно зависит от малейших изменений физических полей лигандов, что проявляется в большом разнообразии оптических и магнитных свойств таких кристаллов. Можно ожидать еще большего разнообразия свойств в случае замещения медью катионов кристалла-матрицы, имеющих восьмикратную кубическую координацию. Наиболее подходящими для изучения подобной ситуации методом ЭПР могут явиться кристаллы щелочноземельных фторидов структурного типа флюорита, где катион двухвалентного металла окружен восемью анионами F^- , имеющими значительный ядерный магнитный момент. Последнее обстоятельство предоставляет возможность извлекать из экспериментов по ЭПР достаточно подробную информацию о структуре комплекса.

Некоторые результаты исследования методом ЭПР ионов Cu^{2+} в кристаллах указанного структурного типа (CdF_2 и CaF_2) опубликованы в работе [1]. Настоящая статья представляет экспериментальные факты по очередному объекту — ионам Cu^{2+} в кристаллах SrF_2 . Используемые в экспериментах кристаллы выращены методом Бриджмена с добавлением в шихту в качестве примеси химически чистой металлической меди. Атмосфера выращивания — смесь гелия и фтора (~5 % по объему). В выращенных кристаллах при температурах ниже 190 К наблюдались анизотропные спектры ЭПР, демонстрирующие сверхтонкие взаимодействия электронного спинового момента ($S=1/2$) с двумя группами ядер (четыре ядра со спином $I=1/2$ и одно ядро со спином $I=3/2$). Эксперименты по внедрению меди с различным содержанием его изотопов (^{63}Cu и ^{65}Cu) позволяют уверенно говорить о том, что в кристаллах при указанных выше условиях образуются парамагнитные комплексы меди. На рис. 1 изображен спектр $^{63}\text{Cu}^{2+}$ в одной из главных ориентаций кристалла относительно внешнего магнитного поля $\langle 100 \rangle \parallel \mathbf{H}$. Левая группа линий возникает от комплексов с «параллельной» ориентацией ($\mathbf{H} \parallel Z$, направления координатных осей согласно рис. 2). Здесь хорошо видны лигандная сверхтонкая структура (ЛСТС) от четырех эквивалентных ядер фтора и сверхтонкая структура (СТС) меди ^{63}Cu . Более интенсивная правая группа — это два совпадающих (по положению и виду) спектра от комплексов, для которых $\mathbf{H} \parallel X$ и $\mathbf{H} \parallel Y$. В целом эти спектры описываются спиновым гамильтонианом (СГ) следующего вида:

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} g \mathbf{S} + S a \mathbf{I}^{\text{Cu}} + \mathbf{I}^{\text{Cu}} Q \mathbf{I}^{\text{Cu}} - g_{\text{Я}} \beta_{\text{Я}} \mathbf{H} \mathbf{I}^{\text{Cu}} + \sum_{i=1}^4 S A^{(i)} \mathbf{I}_{(i)}^{\text{F}}, \quad (1)$$

где g , a , Q — соответственно тензоры электронного зеемановского, сверхтонкого с ядром меди ($I=3/2$) и квадрупольного взаимодействий осевой симметрии; $A^{(i)}$ — тензор лигандного сверхтонкого взаимодействия

(ЛСТВ) с i -м ядром фтора ($I=1/2$) симметрии C_s . В гамилтониан (1) не включен член, соответствующий зеемановскому взаимодействию магнитных моментов ядер ^{19}F с внешним магнитным полем, поскольку величина этого взаимодействия значительно меньше параметров ЛСТВ и по этой

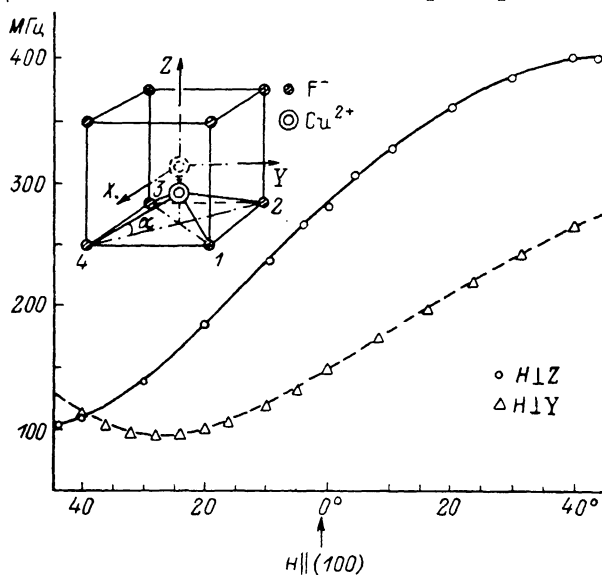


Рис. 1. Спектр ЭПР иона Cu^{2+} в кристалле SrF_2 . $H \parallel \langle 100 \rangle$, $T=150$ К, $f=9.37$ ГГц.

причине его влияния на спектры ЭПР не наблюдалось. Это обстоятельство не позволило определить кососимметричную часть тензора $A^{(i)}$. Наиболее простой вид СГ (1) имеет в системе координат с осями $Z' \parallel Z \parallel [100]$, $X' \parallel [011]$ и $Y' \parallel [0\bar{1}1]$; именно в этой системе координат представлены

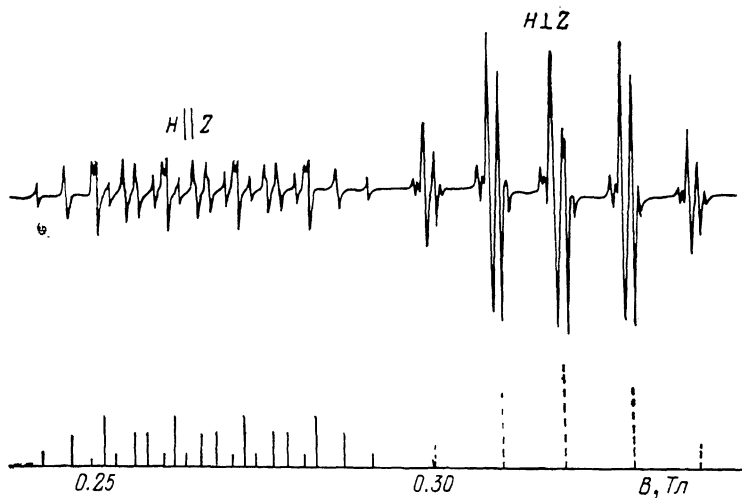


Рис. 2. Угловые зависимости ЛСТВ в спектрах ЭПР. $T=150$ К, $f=9.37$ ГГц.

в таблице тензоры СГ (1). Однако, как оказалось, измерения удобнее было выполнять в главных плоскостях кристалла, где спектры имеют менее сложный вид, в связи с чем и угловые зависимости на рис. 2 представлены также в этих плоскостях. Температурные измерения показали, что в диапазоне 4.2–150 К в параметрах СГ изменений не наблюдается (в пределах экспериментальной точности).

Анализ изложенных экспериментальных фактов позволяет однозначно определить структуру исследуемого комплекса (рис. 2). Результат ока-

Параметры CI (1) комплекса $[\text{CuF}_4]^{2-}$ в кристалле SrF_2 ($T = 150$ К, знаки параметров не определены)

g_{\parallel}	g_{\perp}	МГц							α , град
		a_{\parallel}	a_{\perp}	Q	$A_{X'X'}$	$A_{Y'Y'}$	$A_{Z'Z'}$	$A_{Y'Z'}$	
2.4926 ± 0.0005	2.084 ± 0.001	362 ± 5	26 ± 5	8 ± 3	99 ± 3	380 ± 8	127 ± 5	87 ± 5	17 ± 3

Примечание. α — угол, на который необходимо повернуть систему координат $X'Y'Z'$ вокруг оси Y' , чтобы диагонализировать симметричную часть тензора $A^{(4)}$.

зался в какой-то мере неожиданным, поскольку в кристаллах CdF_2 и CaF_2 [1] (той же структуры, что и SrF_2) комплексы меди имели центральное положение комплексообразователя с искажением координационного куба до ромбической симметрии, как предполагается, благодаря эффекту Яна—Теллера. В данном случае реализуется ситуация, сходная с ионом Ni^+ ($3d^9$) в кристаллах CaF_2 и SrF_2 [2, 3] и ионами Cu^{2+} ($3d^9$) и Ag^{2+} ($4d^9$) в SrCl_2 [4, 5], где эти ионы также оказываются сильно смещенными от центра координационного куба по направлению одной из его осей C_4 . Авторы работ [2–5] отвергают возможность участия эффекта Яна—Теллера или какого-либо междоузельного дефекта на процесс смещения из центрального положения исследованных ими ионов замещения. Их доводы вполне справедливы также и для $\text{SrF}_2 : \text{Cu}^{2+}$. Что касается причины смещения ионов в нецентральной положение, то, по-видимому, здесь реализуется случай электростатической неустойчивости ионного комплекса [6]. При этом основными механизмами, влияющими на величину и направление смещения, являются кулоновское взаимодействие, поляризация и короткодействующее отталкивательное взаимодействие примеси и ионов решетки. Подтверждается это предположение следующими фактами: 1) расчет угла α (рис. 2) по модели комплекса $[\text{CuF}_4]^{2-}$ в виде соприкасающихся шаров с радиусами, соответствующими эффективным ионным радиусам входящих в комплекс ионов, дает значение, близкое к наблюдаемому; 2) экспериментально определенное направление смещения иона примеси совпадает с направлением [6] абсолютного минимума энергии для кубической системы из восьми анионов и одного катиона.

Список литературы

- [1] Зарипов М. М., Уланов В. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1547—1549.
- [2] Gasas-Gonzalez J., den Hartog H. W., Alcalá R. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 9. P. 3826—3832.
- [3] Alonso P. J., Gasas-Gonzalez J., den Hartog H. W., Alcalá R. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 5. P. 2722—2727.
- [4] Bill H. // Phys. Lett. A. 1973. V. 44. N 2. P. 101—103.
- [5] Bill H., Millert C., Lacroix R. // Proc. 17th Cong. AMPERE. North—Holland Publ. Co., 1973. P. 233—235; Moreno M. // Ann. Fis. 1974. V. 70. P. 261—264.
- [6] Глинчук М. Д., Грачев В. Г., Дейген М. Ф., Ройцин А. Б., Суслин Л. А. Электрические эффекты в радиоспектроскопии. М.: Наука, 1981. 336 с.

Казанский физико-технический институт КФАН СССР
Казань

Поступило в Редакцию
16 августа 1988 г.