

с использованием модели узких доменных границ являются оправданными при температурах, достаточно удаленных от T_0

$$(T_0 - T) > \frac{1}{a_0} \left(\frac{\alpha}{L^2} \right)^{1/2},$$

где L — толщина пластины [5].

Список литературы

- [1] Жирнов В. А. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. № 4. С. 1175—1180.
- [2] Даринский Б. М., Федосов В. Н. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 1. С. 22—27.
- [3] Федосов В. Н., Сидоркин А. С. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 8. С. 1322—1326.
- [4] Строкач А. А. // Укр. физ. журн. 1981. Т. 26. № 4. С. 656—659.
- [5] Ченский Е. В., Тарасенко В. В. // ЖЭТФ. 1982. № 3 (9). С. 1089—1099.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола
Воронеж

Поступило в Редакцию
8 февраля 1989 г.
В окончательной редакции
26 мая 1989 г.

УДК 548 : 537.611.43 : 539.124

Физика твердого тела, том 31, в. 11, 1989
Solid State Physics, vol. 31, N 11, 1989

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО СЕРЕБРА В КРИСТАЛЛАХ BaF_2

М. М. Зарипов, В. А. Уланов, М. Л. Фалин

Исследование примесных ионов Ag^{2+} ($4d^9$, 2D) в кристаллах структурного типа флюорита CdF_2 , CaF_2 и SrF_2 [1] обнаружило, что координационным многогранником внедренного иона является сжатый по оси C_3 куб; причина искажения кубического окружения — эффект Яна—Теллера на основном орбитальном триплете иона Ag^{2+} ($^2T_{2g}$). Сопоставление полученных в [1] экспериментальных фактов с результатами исследования кристаллов этого же структурного типа $\text{SrCl}_2 : \text{Ag}^{2+}$ [2] показывает, что кажущаяся нечувствительность характера ян-теллеровского искажения комплексов серебра в CdF_2 , CaF_2 и SrF_2 к изменению свойств кристалл-матрицы не является универсальной для всего структурного ряда, поскольку в кристалле $\text{SrCl}_2 : \text{Ag}^{2+}$ ион серебра оказался смещенным из позиции замещенного им катиона Sr^{2+} вдоль оси [001]. Возникает вопрос о причинах столь резкого изменения состояния примесного иона при его внедрении в изоструктурные кристаллы: связано ли это с различием химических свойств лигандов F^- и Cl^- или является следствием значительного изменения отношения η суммы ионных радиусов [3] примесного иона и лиганда к расстоянию «катион—анион» соответствующего беспримесного кристалла? В связи с этим представляют интерес свойства комплексов серебра в кристаллах BaF_2 , постоянная решетки которых удовлетворяет неравенству $a(\text{SrF}_2) < a(\text{BaF}_2) < a(\text{SrCl}_2)$.

Кристаллы для исследований выращены методом Бриджмена в атмосфере гелия со фтором. В процессе роста кристалла серебро внедряется в его решетку в состоянии Ag^+ . Для перевода его в состояние Ag^{2+} необходимо рентгеновское облучение образцов ($T \sim 300$ К), после чего в них возникают два типа парамагнитных центров (ПЦ) — ромбической и тетрагональной симметрий (соответственно ПЦ (D_{2h}) и ПЦ (C_{4v})). Оказалось, что в кристаллах, выращенных в атмосфере с большим содержанием фтора присутствуют в основном ПЦ (C_{4v}). Уменьшение концентрации фтора приводит к заметному снижению общей концентрации центров серебра, главным образом за счет ПЦ (C_{4v}).

Центр	g _X	g _Y	g _Z	(в МГц)							γ, град
				a _X	a _Y	a _Z	i = 1-4			A _⊥ ⁽⁵⁾	
							A _x ⁽ⁱ⁾	A _y ⁽ⁱ⁾	A _z ⁽ⁱ⁾		
ПЦ (D _{2h})	2.085 ± 0.001	2.109 ± 0.001	2.687 ± 0.001	63 ± 2	64 ± 3	40 ± 3	64 ± 8	556 ± 8	38 ± 4	—	51 ± 3
ПЦ (C _{4vh})	2.079 ± 0.001	2.458 ± 0.001	2.458 ± 0.001	75 ± 3	102 ± 6	74 ± 3	644 ± 7	63 ± 3	63 ± 3	18 ± 2	7 ± 2

Примечание. Параметр A_⊥⁽⁵⁾ не определен.

Спектры ЭПР ПЦ (D_{2h}) наблюдаются только при низких температурах (~4.2 К). Угловые зависимости электронного зеемановского (ЭЗВ), сверхтонкого (СТВ) и суперсверхтонкого (ССТВ) взаимодействий описываются спин-гамильтонианом (СГ)

$$\mathcal{H} = \beta H g S + S a I_{Ag} + \sum_{i=1}^4 (S A^{(i)} I_F^{(i)} - g_x \beta_x H I_F^{(i)}), \quad (1)$$

где S = I_{Ag} = I_F = 1/2; g, a, A⁽ⁱ⁾ — соответственно тензоры ЭЗВ, СТВ и ССТВ (с i-м лигандом). В системе координат (X || [110], Y || [001],

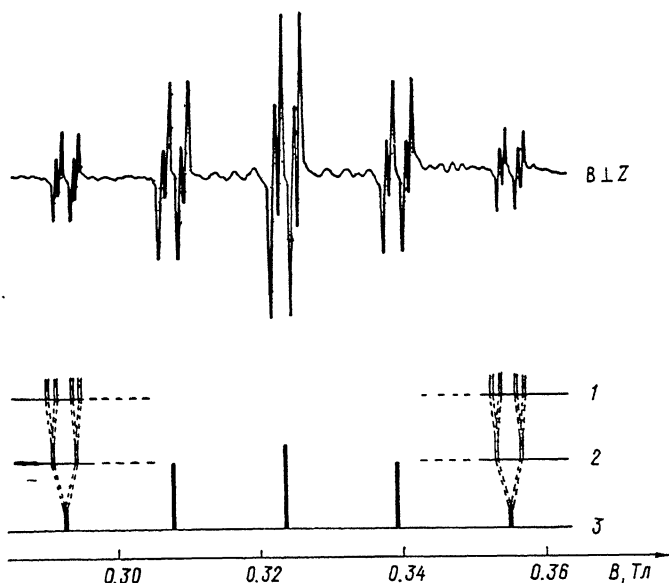


Рис. 1. Спектр ЭПР ПЦ (C_{4v}) в кристалле ВаF₂ : Ag²⁺. Н || [001], T=77 К, f=9.36 ГГц.
1 — ССТВ с ¹⁰⁷F (5), 2 — СТВ с ¹⁰⁷Ag и ¹⁰⁹Ag, 3 — ССТВ с ¹⁹F (1-4).

Z || [110]) тензоры g и a диагональные. Тензор A⁽ⁱ⁾ (i-й лиганд лежит в плоскости XOY) диагонализуется в системе координат XYZ, получаемой поворотом системы XYZ вокруг оси Z на угол γ. Суперсверхтонкая структура (ССТС) от остальных четырех лигандов не разрешается.

Анализ полученных данных (см. таблицу) приводит к модели ПЦ (D_{2h}), в которой ион Ag²⁺ занимает позицию замещенного им Ва²⁺, при этом координационный куб последнего оказывается сжатым по оси C₂. Несоответствие между наблюдаемой симметрией ССТВ и симметрией позиций четырех эквивалентных лигандов (по предполагаемой модели — C_s) объясняется тем, что в данном случае возможности метода ЭПР не позволяют выявить тонкие эффекты низкой симметрии.

Температурный диапазон наблюдения спектров ЭПР ПЦ (C_{4v}) более широкий ($T < 190$ К), что указывает на сильное тетрагональное искажение решетки кристалла вблизи примеси. СГ этого центра по виду почти полностью совпадает с СГ (1), отличие состоит лишь в том, что здесь верхний предел индекса суммирования i равен пяти. Это связано с наблюдаемыми в спектрах ЭПР (рис. 1) дополнительными расщеплениями, которые объясняются присутствием в соседней с примесью ячейке фторовского мотива (по направлению [001]) избыточного междуузельного иона F^- . ССТВ с ядром этого иона описывается тензором осевой симметрии $A^{(5)}$. В системе координат ($X \parallel [1\bar{1}0]$, $Y \parallel [110]$, $Z \parallel [001]$) тензоры ЭЗВ, СТВ и ССТВ с междуузельным F^- (g , a , $A^{(5)}$ соответственно) диагональные. Тензор $A^{(i)}$ (i -й лиганд лежит в плоскости YOZ) диагонализуется в системе координат, получаемой поворотом системы XYZ вокруг оси X на угол γ . Здесь, как и в случае с ПЦ (D_{2h}), низкосимметричная часть ССТВ не выделена, однако направление осей системы координат, диагонализирующей соответствующий тензор $A^{(i)}$ ($i=1-4$), и значительное ССТВ с лигандами 1-4 (рис. 2) говорят о большом смещении иона Ag^{2+} из позиции замещенного им Ba^{2+} по направлению к междуузельному F^- .

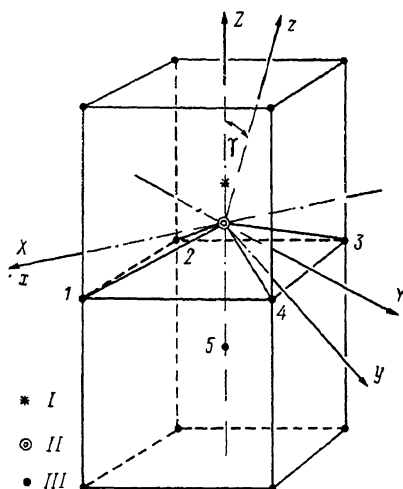


Рис. 2. Модель ПЦ (C_{4v}) в кристалле $BaF_2 : Ag^{2+}$. I — позиция замещенного катиона Ba^{2+} , II — примесный ион Ag^{2+} , III — анион F^- .

Из наших экспериментов по выращиванию примесных кристаллов $BaF_2 : Ag$ следует, что число междуузельных ионов F^- в образцах зависит от концентрации фтора в атмосфере выращивания. Очевидно, что они далеко не все связаны с ионами Ag^{2+} , однако внедрение ионов серебра по соседству с ними, по-видимому, энергетически более выгодно, чем их внедрение в бездефектную решетку. Поэтому можно считать, что центры ПЦ (D_{2h}) являются характерными для кристалла BaF_2 .

Совместный анализ результатов исследований, выполненных нами в [1, 4-6] и в настоящей работе, а также другими авторами [2, 7, 8], выявляет эмпирическую зависимость, согласно которой тип ян-теллеровского искажения восьмикратного кубического окружения nd^2 -ионов ($n=3, 4$) в ионных кристаллах может быть определен по отношению η : при $\eta > 0.87$ наблюдается тригональный тип искажения, если $\eta \sim 0.84-0.86$ ромбический, а при $\eta < 0.84$ тетрагональный тип с нецентральной позицией примесного иона.

Список литературы

- [1] Зарипов М. М., Уланов В. А., Фалин М. Л. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 248-250.
- [2] Bill H., Millert C., Lacroix R. // Proc. XVII Cong. AMPERE. 1972. P. 233-235.
- [3] Shannon R. D., Prewitt C. T. // Acta Cryst. B. 1969. V. 25. N 2. P. 925-946.
- [4] Зарипов М. М., Уланов В. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1547-1549.
- [5] Zaripov M. M., Ulanov V. A., Falin M. L. // Proc. XXIV Cong. AMPERE, 1988. P. B73.
- [6] Zaripov M. M., Ulanov V. A. // Proc. XXIV Cong. AMPERE, 1988. P. B79.
- [7] Cassas-Gonzales J., den Hartog H. W., Alcalá R. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 9. P. 3826-3832.
- [8] Bill H. // Phys. Lett. A. 1973. V. 44. N 2. P. 101-103.