

Влияние локальных деформаций на статические и динамические свойства восьмикратно координированных ян-теллеровских комплексов меди и серебра в смешанных кристаллах структуры флюорита

© В.А. Уланов, М.М. Зарипов, Е.П. Жеглов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
420029 Казань, Россия
E-mail: ulanov@dionis.kfti.kcn.ru

Методом ЭПР в температурном диапазоне 4.2–250 К на частотах 9.3 и 37 GHz исследовано влияние локальных деформаций на структуру и свойства примесных ян-теллеровских комплексов меди и серебра в смешанных кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Me}^{2+}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Me}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 1$, $\text{Me}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ или Ag^{2+}). Локальные деформации типа „растяжение“ и „сжатие“ созданы примесными ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} или Ba^{2+} , внедренными в процессе выращивания кристаллов в первую или вторую катионную сферу окружения примесного иона Me^{2+} .

В свободном состоянии основной конфигурацией ионов Cu^{2+} и Ag^{2+} является конфигурация nd^9 ($n = 3, 4$), которой соответствует единственный терм 2D , характеризующийся полным орбитальным моментом $L = 2$ и полным спиновым моментом $S = 1/2$. В кристаллических полях кубической симметрии происходит расщепление пятикратно вырожденных орбитальных состояний 2D терма на триплет 2T и дублет 2E . Если координационным многогранником иона Me^{2+} (nd^9) является октаэдр, то основным оказывается орбитальный дублет 2E_g ; в случаях куба или тетраэдра — триплет ${}^2T_{2g}$. В любом случае следует ожидать проявлений эффекта Яна–Теллера, что обусловлено высокой эффективностью взаимодействия вырожденных электронных состояний примесного иона с колебаниями окружающих его узлов кристаллической решетки. В состояниях орбитального дублета эффективными оказываются взаимодействия типа $(E \times e)$. В случае орбитального триплета T_2 существует несколько возможностей. Если спин-орбитальное взаимодействие значительно превышает энергию электрон-вибронных взаимодействий, эффект Яна–Теллера может оказаться полностью подавленным и ядерная конфигурация комплекса останется неискаженной. В противном случае могут реализоваться взаимодействия типа $(T_2 \times e)$, $(T_2 \times t_2)$ или $T_2 \times (e + t_2)$, соответствующие тетрагональным, тригональным или орторомбическим искажениям высокосимметричной ядерной конфигурации комплекса [1].

Наши предыдущие исследования примесных восьмикратно координированных ионов Cu^{2+} и Ag^{2+} в кристаллах группы флюорита CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 [2–4] выявили три типа примесных комплексов. В кристаллах $\text{CdF}_2:\text{Ag}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{Ag}^{2+}$ и $\text{SrF}_2:\text{Ag}^{2+}$ были обнаружены тригональные комплексы $[\text{AgF}_2\text{F}_6]^{6-}$, в $\text{CdF}_2:\text{Cu}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{Cu}^{2+}$ и $\text{BaF}_2:\text{Ag}^{2+}$ — орторомбические комплексы $[\text{MeF}_4\text{F}_4]^{6-}$, в $\text{SrF}_2:\text{Cu}^{2+}$ и $\text{BaF}_2:\text{Cu}^{2+}$ — тетрагональные комплексы $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}$ со значительным смещением ($\sim 1 \text{ \AA}$) примесного иона из центра координационного куба в направлении оси $\langle 001 \rangle$. Хотя подробного изучения температурных зависимостей в спектрах ЭПР

этих комплексов не проводилось и явных проявлений эффекта Яна–Теллера найдено не было, наблюдавшиеся искажения координационных кубов примесных ионов были приписаны эффекту Яна–Теллера. Такой вывод был сделан на том основании, что образцы были выращены из очень чистых реактивов и посторонние примеси не могли быть причиной этих искажений. Учитывалось также и то, что изменения условий выращивания не приводили к появлению каких-либо дополнительных парамагнитных центров; в кристаллах всегда наблюдались центры только одного вида, отличавшиеся лишь ориентациями магнитных осей (главных осей тензоров спинового гамильтониана). Поэтому казалось маловероятным, что искажения молекулярных структур изучаемых комплексов обусловлены какими-либо дефектами междоузельного или вакансионного типа. Если вывод о ян-теллеровской природе искажений верен, то в первом случае, по-видимому, реализовалось электрон-вибронное взаимодействие типа $(T_{2g} \times t_{2g})$, во втором случае — типа $T_{2g} \times (e_g + t_{2g})$, а в третьем случае — $(T_{2g} + A_{2u}) \times (e_g + t_{1u})$ [5].

Здесь следует отметить также результаты исследований методом ЭПР структуры примесного центра серебра в кристалле SrCl_2 [6], решетка которого подобна флюоритной. Оказалось, что в этом кристалле примесный ион Ag^{2+} также внедрился в объем координационного куба решеточного катиона Sr^{2+} . Однако в отличие от кристаллов щелочно-земельных фторидов, он локализовался в нецентральной позиции, сместившись на $\sim 1 \text{ \AA}$ из центра координационного куба в направлении центра грани этого куба. Очевидно, что здесь, как и в случае примесной меди в BaF_2 , наиболее эффективными оказались колебания тетрагонального типа, т.е. реализовался $(T_{2g} \times e_g)$ — тип ян-теллеровского взаимодействия, сопровождаемый псевдо ян-теллеровским взаимодействием с нормальными колебаниями типа t_{1u} . Именно взаимодействия с этими нечетными колебаниями вызвали смещение иона Ag^{2+} в нецентральной положение, а эффективность этого типа взаимодействия в кристалле SrCl_2 резко возросла вследствие значительно большего

размера (по сравнению со фторидами) координационно-куба решеточного катиона, замещенного при легировании кристалла примесным Ag^{2+} .

Полученные в работе [2–6] экспериментальные факты указывают на очевидную зависимость вибронных параметров от отношения

$$\eta = \frac{2(r_{\text{imp}} + r_{\text{an}})}{\sqrt{3} \cdot a_0},$$

где a_0 — размер координационного куба, r_{imp} , r_{an} — ионные радиусы примесного парамагнитного иона и аниона решетки. Оказывается, что в сравнительно узких диапазонах изменений параметра η ($0.79 \leq \eta \leq 0.83$) происходит кардинальное изменение параметров электрон-вибронных взаимодействий. Кажется весьма вероятным, что, если размеры координационного куба примесного иона с электронной конфигурацией nd^9 будут соответствовать найденным критическим значениям, комплекс будет весьма чувствительным к различным внешним возмущениям; может появиться возможность менять величины параметров вибронных взаимодействий, например, с помощью внешнего давления на кристалл или внешнего электрического поля. В частности, в качестве такого воздействия могут быть использованы механические деформации решетки в месте локализации примесного nd^9 -иона, создаваемые примесными диамагнитными ионами, химически идентичными с решеточными ионами, но имеющими разные ионные радиусы. Если в качестве таких диамагнитных примесей использовать щелочно-земельные ионы, то при их относительной концентрации $\sim 5\%$ вероятность замещения этими ионами одного из двенадцати катионов решетки в первой катионной сфере окружения примесного nd^9 -иона будет наиболее высокой; поэтому большинство примесных nd^9 -ионов в кристалле окажутся в кристаллических полях ромбической симметрии (C_{2v}) с осью $C_2 \parallel \langle 110 \rangle$ и плоскостью симметрии (110). В таких условиях в примесном комплексе будет стимулировано взаимодействие с одной из мод нормальных колебаний тригональной симметрии t_{2g} и подавлено взаимодействие со всеми остальными модами. При внедрении диамагнитной щелочно-земельной примеси малого размера будут реализованы искажения типа „растяжение“, в случае примесей с большим ионным радиусом — типа „сжатие“.

Влияние такого типа локальных искажений структуры кристалла на свойства примесных комплексов иона с электронной $3d^9$ -конфигурацией (Cu^{2+}) изучалось нами в [7], где в качестве матриц были использованы кристаллы CaF_2 и SrF_2 , а локальные деформации создавались путем внедрения ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} соответственно. Было обнаружено, то наиболее эффективными являются локальные искажения типа „сжатие“, создаваемые соседними с ионом Cu^{2+} примесными диамагнитными щелочно-земельными ионами большого размера. Диамагнитные примеси, внедрившиеся во вторую катионную сферу окружения медного иона, создают в основном

низкосимметричные искажения комплекса меди. Из-за большого числа катионных позиций в этой сфере окружения примесные диамагнитные катионы внедряются в различных комбинациях, поэтому создаваемые ими искажения носят случайный характер.

Цель настоящего исследования — изучение влияния деформаций кристаллической решетки смешанных кристаллов $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) на параметры магнитных взаимодействий примесных ян-теллеровских комплексов $[\text{CuF}_8]^{6-}$ и $[\text{AgF}_8]^{6-}$ при низких температурах и на характер изменений этих параметров с температурой.

1. Эксперимент

Смешанные кристаллы $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Me}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Me}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Me}$ ($\text{Me} — \text{Cu}, \text{Ag}$) были выращены методом Чохральского в атмосфере гелия с небольшими добавками ($\sim 2\%$) фтора. Серебро и медь добавлялись в шихту в виде мелкодисперсного металлического порошка. Применение фторидов этих металлов не имело особого смысла, поскольку при температурах выращивания они быстро разлагаются на металл и фтор. Поскольку металлические серебро и медь практически не растворялись в расплаве фторидов, добавки газообразного фтора в атмосферу выращивания создавали условия некоторого равновесия между процессами синтеза фтористого серебра (или меди) и его разложения. Во всех выращенных таким образом кристаллах примесное серебро оказывалось в одновалентном состоянии. Для того чтобы перевести его в двухвалентное состояние, образцы кристаллов облучались при комнатной температуре в течение 20–30 минут рентгеновскими лучами от рентгеновской трубки с вольфрамовым катодом при напряжении на аноде 30 kV и токе 20 mA. В отличие от серебра, медь внедрялась в двухвалентном состоянии, поэтому необходимости в облучении не возникало.

Исследования методом ЭПР выполнены на спектрометре E-12 фирмы „Varian“ в X- и Q-диапазонах (9.3 и 37 GHz соответственно) и в температурном диапазоне 4.2–250 K.

1.1. Комплексы серебра. В большинстве исследованных кристаллов смешанного типа с примесью серебра (подвергнутых предварительному рентгеновскому облучению) обнаружены центры двухвалентного серебра с тригональной симметрией магнитных свойств. Резонансные линии спектров ЭПР этих центров оказались значительно более широкими (примерно в 4–5 раз), чем в кристаллах без диамагнитных примесей. На рис. 1 представлен спектр парамагнитного центра Ag^{2+} в кристалле $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Ag}$ ($x = 0.05$), ориентированного своей тригональной осью параллельно внешнему постоянному магнитному полю \mathbf{B}_0 . В спектре явно видна лигандная сверхтонкая структура, обусловленная взаимодействием электронного магнитного момента иона Ag^{2+} с ядерными магнитными моментами двух осевых

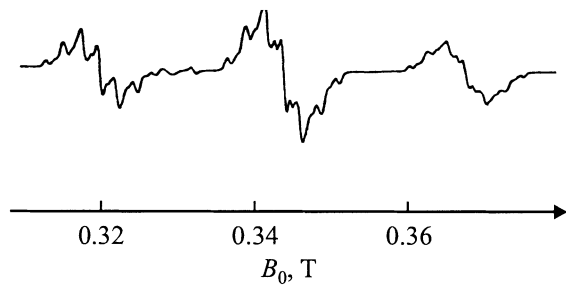


Рис. 1. Спектр ЭПР тригональных центров двухвалентного серебра в кристалле $\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_2:\text{Ag}^{2+}$ (9.3 GHz, 77 K, \mathbf{B}_0 параллелен тригональной оси комплекса).

ионов фтора с расщеплением ~ 25 мТ и шестью ионами фтора, координатные векторы которых отклонены от тригональной оси центра на углы ~ 71 и 109° . Суперсверхтонкие расщепления линий спектра, обусловленные взаимодействием с этой последней группой лигандов, в представленной ориентации центра равны 2.1 мТ. Очевидно, что уширение линий спектра ЭПР комплексов серебра в смешанном кристалле $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Ag}$ обусловлено случайными деформациями типа „сжатие“, вызванными в месте расположения парамагнитного иона Ag^{2+} диамагнитными примесями стронция. С увеличением концентрации этих примесей уширение линий спектра возрастает и одновременно с этим становится шире температурный диапазон, в пределах которого наблюдаются спектры ЭПР тригональных центров. Так, в кристаллах без диамагнитных примесей спектр ЭПР исчезает при температуре ~ 35 К, в то время как при концентрации диамагнитных примесей $x = 0.05$ спектры обнаруживаются до температуры $T \approx 85$ К. При этом параметры электронного зеемановского, сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействий остаются (в пределах точности их определения) неизменными. Аналогично ведут себя тригональные центры серебра в кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ ($x \leq 0.05$).

Неожиданный результат был получен с кристаллами $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2:\text{Ag}$, где даже после рентгеновского облучения мы не обнаружили каких-либо парамагнитных центров, которые могли бы связать с центрами Ag^{2+} . Выращенные кристаллы (еще до облучения) были окрашены в желтый цвет, характерный для ионов серебра Ag^+ во флюоритах, поэтому отсутствие спектров нельзя объяснить отсутствием примесного серебра в кристаллах.

В кристаллах $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Ag}$ ($x \leq 0.05$) кроме тригональных центров обнаружены также центры с ромбической симметрией магнитных свойств. Их концентрация в несколько раз превышает концентрацию тригональных центров, а их спектры наблюдаются до 200 К. Во всем температурном диапазоне наблюдения спектров параметры магнитных взаимодействий в обнаруженных комплексах оставались практически неизменными.

На рис. 2 и 3 представлены спектры ЭПР, зарегистрированные в двух наиболее важных ориентациях

кристалла относительно внешнего магнитного поля — $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ и $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ соответственно. Наиболее информативным является спектр, представленный на рис. 2. Здесь видны три группы линий, соответствующие резонансным переходам между электронно-ядерными уровнями шести множеств центров, одинаковых по структуре, но различно ориентированных относительно вектора \mathbf{B}_0 . Линия I, не имеющая сверхтонкой и суперсверхтонкой структуры (СТС и ССТС соответственно), обязана центрам, у которых главная магнитная ось Z_i параллельна вектору \mathbf{B}_0 . Группа линий III возникает благодаря центрам с $X_i \parallel \mathbf{B}_0$. В магнитной системе координат четырех множеств магнитно-эквивалентных центров, ответственных за группу II, вектор магнитного поля не совпадает ни с одной главной осью центра. Для одного из этих множеств парамагнитных центров вектор магнитного поля представляется в собственной системе координат в виде матрицы-строки $(1/2B_0, 1/\sqrt{2}B_0, 1/2B_0)$; для остальных трех множеств центров представление вектора \mathbf{B}_0 может быть получено с помощью операций симметрии куба. Широкая линия, расположенная между линиями группы I и II, обязана своим появлением тригональным центрам серебра. Та-

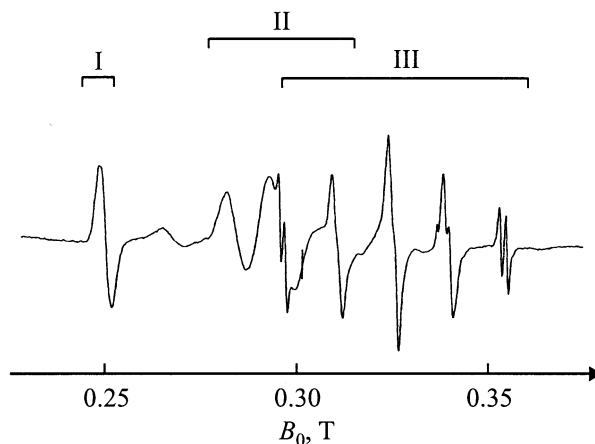


Рис. 2. Спектр ЭПР образца $\text{Sr}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_2:\text{Ag}^{2+}$ (9.3 GHz, 77 K, $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 110 \rangle$).

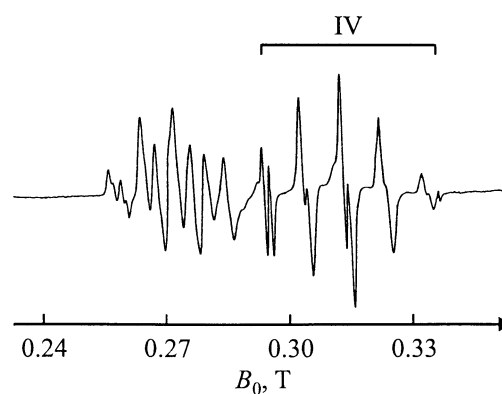


Рис. 3. Спектр ЭПР образца $\text{Sr}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_2:\text{Ag}^{2+}$ (9.3 GHz, 77 K, $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 001 \rangle$).

Таблица 1. Компоненты тензоров спинового гамильтониана (1) комплексов $[\text{AgF}_8]^{6-}$ (параметры сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействий в МГц)

Параметр	CaF ₂	Ca _{0.95} Sr _{0.05} F ₂	Ca _{0.05} Sr _{0.95} F ₂	SrF ₂	Sr _{0.95} Ba _{0.05} F ₂	BaF ₂	Параметр
	1	2	3	4	5	6	
g_{\perp}	2.5840 ± 0.0005	2.581 ± 0.002	2.579 ± 0.002	2.5780 ± 0.0005	2.064 ± 0.003	2.085 ± 0.001	g_x
					2.097 ± 0.003	2.109 ± 0.001	g_y
g_{\parallel}	1.9071 ± 0.0002	1.911 ± 0.001	1.920 ± 0.001	1.9235 ± 0.0002	2.756 ± 0.003	2.687 ± 0.001	g_z
a_{\perp}	28 ± 3	~ 30	31 ± 5	33 ± 3	51 ± 5	63 ± 2	a_x
					38 ± 5	64 ± 3	a_y
a_{\parallel}	0 ± 2	~ 0	17 ± 3	21 ± 1	~ 15	40 ± 3	a_z
A_{\perp} (I)	55 ± 3	50 ± 5	35 ± 5	32 ± 3	350 ± 10	420 ± 10	A_{xx} (I)
					43 ± 10	56 ± 10	A_{yy} (I)
A_{\parallel} (I)	702 ± 3	700 ± 5	695 ± 5	692 ± 3	440 ± 10	480 ± 10	A_{zz} (I)
					270 ± 10	195 ± 10	A_{xy} (I)
A_{xx} (II)	8.1 ± 2	8 ± 4	8 ± 5	7.6 ± 2	360 ± 10	–	A_{xx} (II)
A_{yy} (II)	31.3 ± 2	31.4 ± 4	34 ± 5	35.6 ± 2	45 ± 10	–	A_{yy} (II)
A_{zz} (II)	45.6 ± 2	4.4 ± 4	41 ± 5	39.8 ± 2	430 ± 10	–	A_{zz} (II)
A_{xz} (II)	44.8 ± 2	45 ± 4	45 ± 5	45.7 ± 2	260 ± 10	–	A_{xy} (II)

Примечание. Колонки 1–4 соответствуют тригональным комплексам серебра, 5–6 — ромбическим комплексам.

ким образом, из спектра, изображенного на рис. 2, могут быть получены два главных значения g -тензора — g_z и g_x . Третье главное значение (g_y) находится из спектра на рис. 3; этой компоненте g -тензора соответствует группа линий IV. Анализ ССТС спектра ЭПР центров с $X_i \parallel \mathbf{B}_0$ (группа линий III на рис. 2) позволяет считать, что наблюдается электронно-ядерное магнитное взаимодействие с двумя группами лигандов F^- (в каждой группе по два иона F^-) со слегка различающимися параметрами взаимодействия. Вся эта четверка лигандов расположена в плоскости XOY собственной магнитной системы координат центра, причем лиганды обеих пар расположены симметрично относительно оси X .

Кроме ССТС в спектрах ЭПР видна СТС, обусловленная взаимодействием электронного-магнитного момента центра с магнитным моментом ядра серебра. У обоих изотопов серебра ^{107}Ag и ^{109}Ag ядерный спин равен $1/2$, но из-за сравнительно большого неоднородного уширения линий спектра изотопического расщепления этих линий не наблюдается. По этой причине сверхтонкую структуру спектра ЭПР представляют только усредненные компоненты тензора СТС.

Спиновый гамильтониан рассматриваемых здесь центров серебра, представленный в собственной магнитной системе координат центра, имеет вид

$$\mathbf{H}_s = \beta_e (\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{S} \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{I}_{\text{Ag}}) + \sum_i [(\mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_{F(i)} \cdot \mathbf{I}_{F(i)}) - g_n^F \beta_n (\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I}_{F(i)})], \quad (1)$$

где g — тензор электронного зеемановского взаимодействия внешнего магнитного поля B_0 с электронным моментом центра, \mathbf{S} — оператор электронного спинового момента ($S = 1/2$), \mathbf{I}_{Ag} и $\mathbf{I}_{F(i)}$ — операторы спинового момента ядра примесного иона Ag^{2+} и ядра его

i -го лиганда, \mathbf{a} — тензор сверхтонкого взаимодействия электронного момента центра с ядерным моментом иона Ag^{2+} , $\mathbf{A}_{F(i)}$ — тензор суперсверхтонкого взаимодействия с ядром i -го лиганда; β_e и β_n — значения электронного и ядерного магнетонов; g_n^F — ядерный g -фактор фтора. Зеемановское взаимодействие с ядерным моментом иона Ag^{2+} здесь не включено по причине его малости.

Значения компонент тензоров этого спинового гамильтониана, полученные из анализа угловой зависимости положения резонансных линий спектра ЭПР, помещены в табл. 1.

На основе полученных данных предлагается модель центра, в общих чертах похожая на модель центров

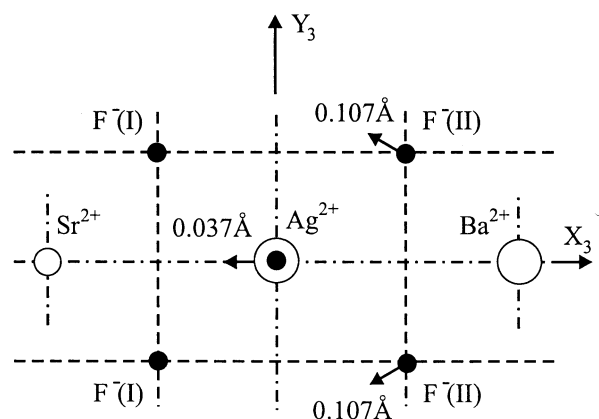


Рис. 4. Фрагмент сечения решетки кристалла $\text{Sr}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_2:\text{Ag}^{2+}$ в плоскости, параллельной кристаллографической плоскости (110) и проходящей через примесные катионы Ag^{2+} и Ba^{2+} (стрелки указывают направления смещений, а цифры рядом со стрелками — величины этих смещений, рассчитанные по модели Борна–Мейера–Хиггинса).

Таблица 2. Параметры тензоров спинового гамильтониана (3) комплексов $[\text{CuF}_8]^{6-}$ (параметры сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействий в МГц)

Параметры	CaF ₂	Ca _{0,95} Sr _{0,05} F ₂		Ca _{0,5} Sr _{0,5} F ₂		Ca _{0,05} Sr _{0,95} F ₂		SrF ₂	Sr _{0,95} Ba _{0,05} F ₂
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
g_x	2.099 ± 0.001	2.098 ± 0.001	2.101 ± 0.001	2.098 ± 0.001	2.20 ± 0.01		2.493 ± 0.001	2.493 ± 0.001	2.49 ± 0.01
g_y	2.147 ± 0.001	2.145 ± 0.001	2.141 ± 0.001	2.139 ± 0.001	2.20 ± 0.01		2.493 ± 0.001	2.493 ± 0.001	2.49 ± 0.01
g_z	2.802 ± 0.001	2.795 ± 0.001	2.792 ± 0.001	2.756 ± 0.001	2.36 ± 0.01	2.751 ± 0.001	2.084 ± 0.001	2.084 ± 0.001	2.08 ± 0.01
a_{xx}	97 ± 3	98 ± 10	100 ± 20	70 ± 10			26 ± 5	26 ± 5	~ 25
a_{yy}	96 ± 3	96 ± 10	100 ± 20	70 ± 10			26 ± 5	26 ± 5	~ 25
a_{zz}	76 ± 3	71 ± 10	70 ± 20	≈ 0		≈ 0	362 ± 5	362 ± 5	360 ± 15
Q	-11 ± 3	-10 ± 5	-10	-7 ± 5			-8 ± 5	-8 ± 3	~ 7
A_{xx}	221 ± 5	230 ± 15	230 ± 20	235 ± 15			95 ± 10	99 ± 3	100 ± 20
A_{yy}	136 ± 5	130 ± 15	130 ± 20	115 ± 15			380 ± 15	380 ± 8	380 ± 20
A_{zz}	58 ± 3	60 ± 10	60 ± 20	70 ± 10		60 ± 20	125 ± 15	127 ± 5	120 ± 20
A_{ij}	89 ± 5	80 ± 15	80 ± 20	80 ± 15			85 ± 15	87 ± 5	85 ± 20

Примечание. Колонки 1–4 и 6 относятся к ромбическим центрам ($ij-xy$), а 5, 7–9 соответствуют тетрагональным центрам ($ij-xz$).

Ag^{2+} в кристалле BaF_2 [4]. Отличие состоит в том, что симметрия образовавшегося в кристалле $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ центра не орторомбическая, а моноклинная. Это дополнительное понижение симметрии обусловлено тем, что в ближайшей катионной сфере окружения примесного иона Ag^{2+} в направлении оси X вместо катиона Sr^{2+} внедрился ион Ba^{2+} , имеющий больший ионный радиус по сравнению с радиусом Sr^{2+} . Сечение координационного полиэдра иона Ag^{2+} в плоскости XOY магнитной системы координат центра представлено на рис. 4. Здесь же показаны два ближайших к серебру диамагнитных катиона, один из которых является примесным ионом Ba^{2+} . Под влиянием отталкивательного потенциала этого примесного иона окружающие его атомы смещаются в новые равновесные положения; направления смещений — радиальны по отношению к ядру иона Ba^{2+} (показаны стрелками). Величины смещений, указанные на рис. 4, были рассчитаны в приближении модели Борна–Мэйера–Хиггинса (см., например, [8,9]) с использованием потенциала парных взаимодействий

$$V_{\alpha\beta} = Z_\alpha Z_\beta \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{\alpha\beta} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{\alpha\beta}}\right) - C_{\alpha\beta} \frac{1}{r^6}, \quad (2)$$

где Z_α и Z_β — заряды взаимодействующих ионов α и β (в единицах заряда электрона), r — расстояние между этими ионами, $A_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$ и $C_{\alpha\beta}$ — параметры взаимодействия [8]

$$\begin{aligned} \text{Ca}^{2+}\text{F}^-: & A = 794.4 \text{ eV}, \quad \rho = 0.3179 \text{ \AA}, \quad C = 0; \\ \text{Sr}^{2+}\text{F}^-: & A = 715.3 \text{ eV}, \quad \rho = 0.3422 \text{ \AA}, \quad C = 0; \\ \text{Ba}^{2+}\text{F}^-: & A = 681.1 \text{ eV}, \quad \rho = 0.3574 \text{ \AA}, \quad C = 0; \\ \text{F}^-\text{F}^-: & A = 1127.7 \text{ eV}, \quad \rho = 0.2753 \text{ \AA}, \quad C = 15.83 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6. \end{aligned}$$

Поскольку параметры $A_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$ и $C_{\alpha\beta}$ для потенциалов взаимодействия иона серебра с окружающими его ионами неизвестны, вычисление смещений узлов решетки выполнялось для случая, когда в решетке присутствует только один примесный щелочно-земельный ион, а

в остальных катионных узлах находятся собственные катионы. Иными словами, вычислялось внешнее по отношению к иону Ag^{2+} возмущение. Очевидно, что результаты этого оценочного расчета применимы и для иона меди. Что касается реакции примесного янтеллеровского иона на это возмущение, то она будет рассмотрена качественно в следующем разделе статьи.

1.2. Комплексы меди. Поскольку по результатам изучения комплексов двухвалентной меди в смешанных кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) была опубликована статья [7], приводим лишь некоторые дополнительные экспериментальные факты, полученные нами при изучении кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Cu}^{2+}$ ($x = 0.05$ и 0.5).

В отличие от центров серебра, стабильными состояниями которых в выращенных кристаллах оказались одновалентные состояния, ионы меди локализируются в решетках кристаллов флюорита в двухвалентном состоянии. В изученных образцах смешанных кристаллов это свойство примесных ионов не изменилось — спектры ЭПР комплексов меди наблюдались без какого-либо дополнительного облучения образцов. Было установлено, что небольшая примесь ионов Ba^{2+} ($x = 0.05$) очень мало влияет на свойства нецентральных комплексов двухвалентной меди, которые обычно образуются в кристаллах $\text{SrF}_2:\text{Cu}$ и обладают симметрией C_{4v} .

Компоненты тензоров спинового гамильтониана

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_s = & \beta_e(\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + \left[(\mathbf{S} \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{I}_{\text{Cu}}) - g_n^{\text{Cu}} \beta_n(\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I}_{\text{Cu}}) \right] \\ & + \sum_i \left[(\mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_{\text{F}(i)} \cdot \mathbf{I}_{\text{F}(i)}) - g_n^{\text{F}} \beta_n(\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I}_{\text{F}(i)}) \right], \quad (3) \end{aligned}$$

описывающего магнитные свойства примесных комплексов двухвалентной меди в кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ ($x = 0.05$), в образцах $\text{Sr}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{F}_2:\text{Cu}^{2+}$ в среднем остались такими же, что и в $\text{SrF}_2:\text{Cu}^{2+}$, но ширина линий спектра в 4–5 раз увеличилась, а их форма стала асимметричной. По-

следнее явно указывает на некоторый разброс в направлениях главных осей тензоров электронного зеемановского и сверхтонких взаимодействий, причиной которого является случайное распределение примесных ионов Va^{2+} во второй катионной сфере окружения иона Cu^{2+} . Кроме „тетрагональных“ комплексов меди в кристаллах $Sr_{0.95}Ba_{0.05}F_2:Cu^{2+}$ обнаружены также ромбические центры (C_{2v}), подобные обнаруженным в образцах $Ca_{0.05}Sr_{0.95}F_2:Cu^{2+}$ [7]. Концентрация этих центров оказалась в 20–25 раз меньше концентрации „тетрагональных“ комплексов меди, поэтому наблюдался лишь спектр „параллельных“ центров ($C_2 \parallel \mathbf{B}_0$). Спектры центров, ориентированных иначе, оказались замаскированными интенсивными спектрами „тетрагональных“ комплексов.

Что касается кристаллов $Sr_{0.5}Ba_{0.5}F_2:Cu^{2+}$, то здесь обнаружены спектры ЭПР центров с почти тетрагональной симметрией магнитных свойств. Они напоминают спектры нецентральных комплексов меди в кристалле BaF_2 , но имеют сильно уширенные линии. Рентгеновское изучение этих образцов показало, что они состоят из большого количества различно ориентированных зерен с размытыми границами между ними.

В табл. 2 приведены магнитные параметры примесных комплексов меди, обнаруженных нами в кристаллах $Ca_xSr_{1-x}F_2$ ($0 \leq x \leq 1$) [7] и $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ ($x = 0.05$). Они представляют статические свойства этих комплексов и их изменения в зависимости от состава смешанного кристалла.

2. Эффект Яна–Теллера в комплексах с основным орбитальным состоянием T_{2g} в условиях воздействия деформаций

Для качественного исследования влияния локальных деформаций на форму поверхности нижнего листа адиабатического потенциала (АП) примесных комплексов $[MeF_8]^{6-}$ ($Me = Cu^{2+}, Ag^{2+}$) в кристаллах $Ca_xSr_{1-x}F_2$ и $Ba_xSr_{1-x}F_2$ нами использован метод Опики и Прайса [10]. Гамильтониан комплекса, рассматриваемого в кластерном приближении, представлен в виде двух частей

$$H = H_0 + H_1, \quad (4)$$

где первая часть — кубическое кристаллическое поле, действующее на примесный ион,

$$H_0 = B_4(O_4^0 + 5O_4^4), \quad (5)$$

а вторая часть — возмущение состояний этого иона

$$H_1 = \frac{1}{2\mu_E}(P_\varepsilon^2 + P_\vartheta^2) + \frac{1}{2\mu_T}(P_{xy}^2 + P_{yz}^2 + P_{zx}^2) + V_T(Q^T) + V_E(Q^E) + U_T(Q^T) + U_E(Q^E) + H_{\text{strain}} + H_{LS}. \quad (6)$$

В этот оператор возмущения включены [11] кинетическая энергия ядер комплекса (первые два члена), потенциальные энергии ян-теллеровского взаимодействия с тригональными

$$V_T(Q^T) = V_T(Q_{xy}T_{xy} + Q_{yz}T_{yz} + Q_{zx}T_{zx}) \quad (7)$$

и тетрагональными

$$V_E(Q^E) = V_E(Q_\varepsilon E_\varepsilon + Q_\vartheta E_\vartheta) \quad (8)$$

модами колебаний, а также упругая энергия решетки, обусловленная ян-теллеровскими деформациями тригонального

$$U_T(Q^T) = \frac{\mu_T \omega_T^2}{2}(Q_{xy}^2 + Q_{yz}^2 + Q_{zx}^2) \quad (9)$$

и тетрагонального

$$U_E(Q^E) = \frac{\mu_E \omega_E^2}{2}(Q_\varepsilon^2 + Q_\vartheta^2) \quad (10)$$

типов. Деформация решетки, создаваемые примесными щелочно-земельными ионами, представлены в операторе возмущения оператором

$$H_{\text{strain}} = V_{TS}(e_{xy}T_{xy} + e_{yz}T_{yz} + e_{zx}T_{zx}) + V_{ES}(e_\varepsilon E_\varepsilon + e_\vartheta E_\vartheta), \quad (11)$$

а спин-орбитальное взаимодействие — оператором

$$H_{LS} = \lambda(L_X S_X + L_Y S_Y + L_Z S_Z). \quad (12)$$

Константы ян-теллеровского взаимодействия вычислялись в приближении точечной модели кристаллического поля [12]

$$V_E = \frac{\sqrt{2}|e|q\langle r^4 \rangle}{21\pi\varepsilon_0 a_0^6} \left[\frac{20}{9} + 3 \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^4 \rangle} a_0^2 \right], \quad (13)$$

$$V_T = \frac{\sqrt{3}|e|q\langle r^4 \rangle}{21\pi\varepsilon_0 a_0^6} \left[\frac{100}{27} + 3 \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^4 \rangle} a_0^2 \right]. \quad (14)$$

Из компонент векторов смещений лигандов примесного иона, вычисленных с потенциалами парных взаимодействий (2), был составлен $3N$ -мерный вектор коллективных смещений R . С помощью линейного преобразования этот вектор был разложен на компоненты тензора деформации $e_{xy}, e_{yz}, e_{zx}, e_\varepsilon$ и e_ϑ .

Исследование формы поверхности нижнего листа АП было выполнено для случая, когда в ближайшем катионное окружение nd^9 иона внедряется только один примесный щелочно-земельный ион. Оказалось, что в случаях деформаций типа „растяжение“ величина соответствующих компонент тензора деформаций приблизительно в 1.7 раза меньше, чем в случаях деформаций типа „сжатие“. Таким образом, было найдено, что энергия взаимодействия с деформациями первого типа примерно равна 2400 cm^{-1} , а с деформациями второго типа — 4100 cm^{-1} .

Изучение формы поверхности АП показало, что, если энергия ян-теллеровского взаимодействия, E_{JT} , значительно больше энергии деформации, $E_{\text{strain}}(e_{xy})$, нижний лист АП тригональных комплексов серебра будет оставаться четырехъямным (как и в несмешанных кристаллах CdF_2 , CaF_2 и SrF_2), однако глубина ям будет различной. Уровень дна двух ям оказывается ниже, чем в двух остальных. Одновременно с этим уменьшается высота барьера между ямами. С увеличением E_{JT} исчезают барьеры между ямами и возникает единственная яма, соответствующая статическому ромбическому искажению комплекса.

Искажения шестиямного АП орторомбических комплексов меди в кристаллах CdF_2 и CaF_2 оказались более сложными. При этом было установлено, что заметные изменения параметров низкотемпературных спектров ЭПР этих комплексов могут быть получены при условии, что энергия деформации превышает энергию ян-теллеровского взаимодействия в 1.5–2 раза.

Таким образом, были оценены верхние границы для энергии ян-теллеровского взаимодействия в тригональных комплексах серебра в кристаллах CdF_2 , CaF_2 и SrF_2 и орторомбических комплексах меди в CdF_2 и CaF_2 . Нижние границы определяются величинами энергий спин-орбитальной связи для Ag^{2+} и Cu^{2+} . Последнее утверждение основывается на том факте, что экспериментально наблюдаются основные черты сильного ян-теллеровского взаимодействия; признаков подавления эффекта Яна–Теллера спин-орбитальным взаимодействием в спектрах ЭПР не обнаружено.

Деформации, создаваемые примесными щелочно-земельными ионами, изменяют не только относительные глубины ям АП, но и их относительное расположение в пространстве нормальных координат. Это приводит к изменению величин интегралов перекрывания колебательных функций комплекса, соответствующих вибронным состояниям в соседних ямах АП, и, следовательно, к изменениям вероятностей туннельных переходов. Однако на температурные зависимости этих вероятностей большое влияние оказывают относительные сдвиги вибронных уровней энергии в соседних ямах АП [13,14]. Отметим, что туннельные переходы между ямами АП могут происходить как без переворачивания спина, так и с переворачиванием. В первом случае с повышением температуры в спектрах ЭПР будет наблюдаться плавное изменение компонент тензора электронного зеемановского взаимодействия в сторону среднего значения $(g_x + g_y + g_z)/3$. В итоге при достаточно высоких температурах должна появиться изотропная линия ЭПР. Во втором случае температурные зависимости этих параметров возникнут в основном за счет теплового расширения решетки, а увеличение темпов туннелирования приведет к уменьшению интенсивности спектров из-за уменьшения числа центров, участвующих в резонансном поглощении СВЧ-энергии. Это обусловлено тем, что быстро туннелирующие центры в течение одного периода колебания СВЧ-генератора спектрометра

многократно выходят из фазовых условий резонансного поглощения энергии. Как это следует из результатов работы [14], для ян-теллеровских комплексов с триплетно-вырожденными основными орбитальными состояниями и большими энергиями спин-орбитальной связи туннельные переходы последнего типа могут происходить с большей вероятностью, чем переходы первого типа.

3. Обсуждение и выводы

Результаты настоящего и предыдущих исследований [2–4,7] показывают, что параметры электронно-вибронных взаимодействий в восьмикоординированных комплексах ионов с электронной конфигурацией nd^9 ($n = 3, 4$) могут кардинально меняться как при изменениях размера координационного куба примесного иона, так и при деформациях этого куба. В проведенной серии экспериментов изменения объема координационного куба были реализованы путем внедрения nd^9 -иона в ионные кристаллы одной и той же структурной группы (группы флюорита). Если пренебрегать перекрыванием электронной оболочки nd^9 -иона с оболочками щелочно-земельных ионов его первой катионной сферы, можно считать, что наиболее существенные отличия в свойствах парамагнитных комплексов nd^9 -ионов в этом ряду кристаллов обусловлены главным образом изменениями расстояний „примесный ион–лиганд“.

Как показали рентгеновские исследования смешанных кристаллов $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) [7], средние значения этих расстояний могут быть изменены также путем изменения относительного содержания катионов в этих кристаллах. Но одновременно с этим в окрестностях парамагнитного иона создаются значительные искажения решетки.

Результаты настоящего исследования подтверждают, что введенный нами параметр η позволяет предсказывать некоторые свойства восьмикратно координированных кубических комплексов nd^9 -ионов. Значения $\eta = 0.79$ и 0.83 действительно могут рассматриваться как критические. Об этом говорят заметные отличия в величинах параметров спинового гамильтониана ромбических центров меди в кристаллах $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$ и CaF_2 и резкое изменение магнитных свойств центров двухвалентного серебра в кристаллах $\text{Sr}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_2$ (где под воздействием деформации типа „сжатие“ вместо тригональных образовались ромбические центры двухвалентного серебра, в то время как в кристаллах $\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_2$ такие центры не обнаружены).

Теоретический анализ, краткий план которого представлен в предыдущем разделе, позволил оценить величины ян-теллеровской энергии для орторомбических комплексов меди и тригональных комплексов серебра. Они оказались равными соответственно $E_{JT}(\text{Cu}^{2+}) \approx 1200–1600$ и $E_{JT}(\text{Ag}^{2+}) \approx 2000–2500 \text{ cm}^{-1}$. Ясно, что при такой сильной ян-теллеровской связи надбарьерные переходы между ямами не могут происходить при температурах

~ 35 К. Следовательно, исчезновение спектров ЭПР в несмешанных кристаллах [2–4] при этих температурах объясняется туннельными переходами. Поскольку положения линий спектра почти не зависят от температуры, переходы между ямами, по-видимому, происходят в основном с переворотом спина.

Угловые зависимости спектров ЭПР тригональных центров серебра и орторомбических центров меди в несмешанных кристаллах соответствуют статическим искажениям этих центров, а относительные интенсивности указывают на малую величину туннельного расщепления основных вибронных уровней ($\delta < 0.5 \text{ cm}^{-1}$). Кроме того, как следует из данных рентгеновского изучения, энергия случайных деформаций в наших образцах несмешанных кристаллов (CaF_2 и SrF_2) не может быть больше $2\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$. Поэтому исчезновение спектров ЭПР в несмешанных кристаллах может быть объяснено туннельными переходами с переворотом спина через возбужденные вибронные уровни энергии, расположенные выше основных примерно на $25\text{--}35 \text{ cm}^{-1}$ ($35\text{--}50 \text{ K}$ по температурной шкале энергий).

Увеличение верхней температуры наблюдения спектров ЭПР до 85 K для тригональных центров Ag^{2+} и 120 K для орторомбических центров Cu^{2+} [7] обусловлено, по-видимому, относительным сдвигом вибронных уровней энергии примерно на 35 и 60 cm^{-1} . Однако неожиданным здесь является то, что деформации, созданные примесными щелочно-земельными катионами второй катионной сферы окружения, в большей степени влияют на состояния иона меди, хотя константа взаимодействия с деформациями у иона серебра больше. Пытаясь объяснить это несоответствие эксперимента с результатами теоретического анализа, мы можем указать на то, что оценки констант взаимодействий выполнены по точечной модели кристаллического поля лигандов, не учитывающей эффектов ковалентности. Поскольку основные электронные функции ионов серебра и меди в рассмотренных комплексах различаются, то и эффекты ковалентности связей этих ионов с окружающими лигандами могут проявиться различно. Другая причина указанного несоответствия может быть в том, что наш анализ выполнен в линейном приближении без учета более высоких членов разложения оператора ян-теллеровского взаимодействия и ангармоничности колебаний ядер кластера. Следует учесть также возможность того, что в процессе роста кристалла вокруг ионов серебра и меди во второй катионной сфере окружения реализовались различные распределения примесных щелочно-земельных катионов. Это могло произойти вследствие того, что при кристаллизации ионы серебра и меди вошли в решетку кристалла в различных валентных состояниях. Но очевидным является то, что влияние деформаций, создаваемых примесными диамагнитными ионами второй координационной сферы, сводится к сравнительно небольшим искажениям формы ям АП и смещениям вибронных уровней в этих ямах на $25\text{--}60 \text{ cm}^{-1}$. Как видно из описываемых экспериментов с тригональными комплексами иона Ag^{2+} , эти

смещения уровней изменяют темпы туннелирования ян-теллеровского комплекса сквозь барьеры между ямами, но не могут активизировать вибронного взаимодействия с тетрагональными модами колебаний.

Авторы выражают благодарность Б.З. Малкину и А.Е. Никифорову за ценные рекомендации и полезное обсуждение экспериментальных результатов настоящего исследования.

Список литературы

- [1] И.Б. Берсукер. Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. Наука, М. (1987). С. 344.
- [2] М.М. Зарипов, В.А. Уланов. ФТТ **30**, 5, 1547 (1989).
- [3] М.М. Зарипов, В.А. Уланов. ФТТ **31**, 10 251 (1989); *10*, 254 (1989).
- [4] М.М. Зарипов, В.А. Уланов, М.Л. Фалин. ФТТ **31**, 2, 248 (1989); *11*, 289 (1989).
- [5] S.K. Hoffmann, V.A. Ulanov. J. Phys.: Cond. Matter **12**, 1855 (2000).
- [6] H. Bill, C.M. Millert, R. Lacroix. Proc. XVIIth Cong. AMPERE (1973). P. 233.
- [7] В.А. Уланов, М.М. Зарипов, В.А. Шустов, И.И. Фазлижанов. ФТТ **39**, 475 (1997).
- [8] D. Bingham, A.N. Cormack, C.R.A. Catlow. J. Phys.: Cond. Matter **1**, 1205 (1989).
- [9] R.C. Baetzold. Phys.Rev. **B36**, 9182 (1987).
- [10] U. Opik, M.H.L. Pryce. Proc. Roy. Soc. **A238**, 425 (1957).
- [11] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 2. Мир, М. (1973).
- [12] С.А. Bates. Phys. Reports **35**, 3, 187 (1978).
- [13] В.С. Вихнин. ФТТ **20**, 5, 1340 (1978).
- [14] И.М. Зарицкий, В.Я. Братусь, В.С. Вихнин, А.С. Вишнеvский, А.А. Кончиц, В.М. Устинцев. ФТТ **18**, 11, 3226 (1976).