

УДК 539.283

©1995

ЭПР ИОНОВ ХРОМА В СИНТЕТИЧЕСКОМ ФОРСТЕРИТЕ
В СУБМИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ*В.Ф.Тарасов, Г.С.Шакуров, А.Н.Гавриленко*

Казанский физико-технический институт РАН,
Кубанский государственный университет, Краснодар
Поступила в Редакцию 15 июля 1994 г.

Исследован ЭПР ионов хрома в синтетическом форстерите в диапазоне частот $65 < \nu < 350$ GHz. Измерения проведены при температуре $T = 4.2$ К в магнитных полях до 0.8 Т. Установлено, что ионы Cr^{2+} ($S = 2$) занимают октаэдрические позиции M1 и M2, причем энергетические интервалы между спиновым синглетом ($m_s = 0$) и дублетами ($m_s = \pm 1$, $m_s = \pm 2$) в нулевом поле составляют 61.5, 88, 299, 300.5 GHz и 38, 110, 273, 280 GHz для центров M1 и M2 соответственно. Для позиции M2 наблюдалась частично разрешенная сверхтонкая структура Cr^{2+} ($A \approx 2.4$ мТ). Экспериментальные зависимости частоты резонансных переходов от магнитного поля иона Cr^{2+} описаны с применением формализма спинового гамильтониана. Наблюдались также спектры ЭПР, принадлежащие ионам Cr^{3+} и Cr^{4+} .

Синтетический форстерит, активированный хромом, ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$) в последние годы стал предметом тщательного изучения в связи с использованием его в качестве активной среды перестраиваемых лазеров ближнего ИК диапазона [1]. Ранее этот кристалл привлекал внимание исследователей, занимающихся физикой минералов, поскольку он является членом широко распространенного семейства оливинов. Форстерит имеет ромбическую структуру (P_{nm}). Ионы Mg^{2+} находятся в двух кристаллографически различных позициях 4a (1) и 4c (m), обозначаемых соответственно как M1 и M2, и имеют октаэдрическую координацию. Тетраэдрически координированный Si^{4+} находится в позиции 4c (m). Все полиэдры сильно искажены. На основании ЭПР исследований было установлено, что Cr^{3+} замещает Mg^{2+} в позициях M1 и M2 [2]. Ионы Cr^{4+} , являющиеся оптически активными, идентифицированы в [3] по ЭПР и резонансному сужению линии флуоресценции как локализованные в тетраэдрической позиции 4c. В этой же работе упоминается об ионах Cr^{2+} (Cr^{4+} ?) в октаэдрической позиции. Оптические исследования спектров поглощения и люминесценции в этом кристалле согласуются с результатами ЭПР исследований Cr^{3+} и Cr^{4+} , причем спектров, характерных для Cr^{2+} , обнаружено не было [4].

В настоящей работе были выполнены ЭПР измерения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах. Наблюдаемые резонансные переходы идентифицированы как принадлежащие ионам Cr^{2+} , Cr^{3+} и Cr^{4+} .

1. Эксперимент

Мы исследовали монокристалл $Mg_2SiO_4:Cr$, выращенный методом Чохральского в атмосфере кислорода. Образец, по форме близкий к параллелепипеду с размерами $5 \times 7 \times 12$ мм, был вырезан из були. При этом кристаллографические оси, определенные на рентгеновском дифрактометре, были перпендикулярны образовавшимся граням. Кристалл был зеленоватым, голубоватым и розоватым в направлениях a , b и c соответственно, что согласуется с описанием образца в [4]. Результаты атомно-адсорбированного анализа состава дали следующее содержание металлов группы железа: $Cr - 5 \cdot 10^{-3}$, $Fe - 9 \cdot 10^{-3}$, $Ni - 5 \cdot 10^{-4}$, $Mn - 4 \cdot 10^{-4}$ (mass, %). Поворотное устройство для снятия ориентационной зависимости спектров ЭПР имело лишь одну вращательную степень свободы, поэтому вращение образца производилось в плоскостях ab и bc . Измерения проводились в частотном диапазоне 65–350 GHz в полях до 0.8 Т при температуре 4.2 К. Подробное описание спектрометра дано ранее [5].

2. Результаты

Нами обнаружено более 30 резонансных переходов, большую часть из которых мы приписываем ионам Cr^{2+} , Cr^{3+} и Cr^{4+} . На рис. 1 представлены зависимости частот переходов от магнитного поля для ионов Cr^{2+} в ориентации $B \parallel b$. Мы полагаем, что эти переходы происходят между спиновыми подуровнями основного орбитального состояния ($S = 2$) для двух типов центров. Ширины наблюдаемых линий были ≈ 1.5 мТ, что свидетельствует о хорошем качестве кристалла. Линии расщеплены в больших полях из-за небольшого отклонения плоскости вращения образца от плоскости ab . Для всех этих переходов были сняты ориентационные зависимости спектров ЭПР. Некоторые из них показаны на рис. 2. Эти измерения позволили выявить кристаллогра-

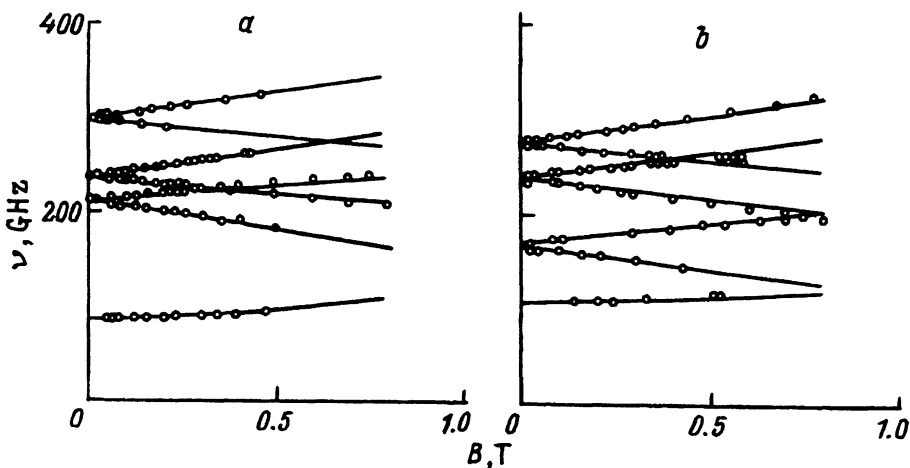


Рис. 1. Зависимость частоты переходов от магнитного поля Cr^{2+} для $B \parallel b$. a — центр M1, b — центр M2.

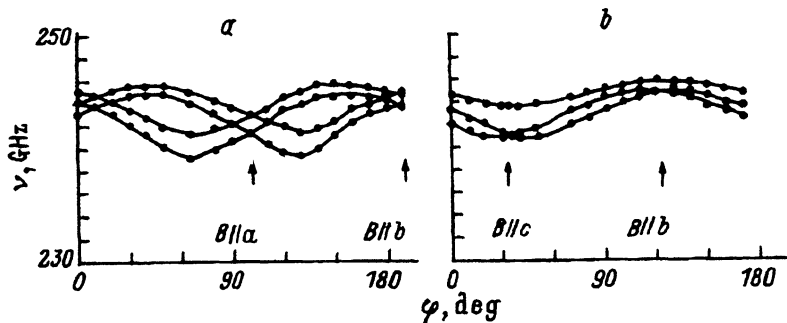


Рис. 2. Ориентационная зависимость частоты переходов Cr^{2+} для центров M1 и M2 в поле 0.1 Т.

a — вращение в плоскости *ab*, *b* — вращение в плоскости *bc*.

фические позиции, занимаемые ионами. Как обнаружилось, Cr^{2+} локализован в позициях M1 и M2. Угол между сопряженными магнитными центрами составлял $\approx 65^\circ$ при вращении в плоскости *ab* для позиций M1 и M2. При вращении в плоскости *bc* угол между *z*-осями составил $\approx 20^\circ$ для позиции M1. В позиции M2 оси лежали в плоскости *ab* и линии не расщеплялись. Дополнительным подтверждением локализации иона Cr^{2+} в позициях M1 и M2 служит измерение полевой зависимости резонансных переходов в произвольной кривой ориентации. В этом случае переходы, обязанные своим существованием центру M1, расщеплены на четыре линии, а переходы позиции M2 — на две в соответствии с количеством магнитно-неэквивалентных центров в данном кристалле [6]. Из ориентационной зависимости следует, что полевые зависимости, приведенные на рис. 1, *a, b*, принадлежат центрам M1 и M2 соответственно.

Расщепление уровней в нулевом поле было измерено прямым методом, причем точность измерения составила ± 0.5 GHz. Для иона Cr^{2+} в позиции M1 были получены значения 110, 163, 170, 235, 242, 273, 280 GHz. Для позиции M2: 88, 211, 212.5, 237.5, 239, 299, 300.5 GHz. Полученные результаты позволили сделать вывод о следующей схеме энергетических уровней. Если считать основным уровнем спиновый синглет ($m_s = 0$), то для позиции M1 возбужденные уровни расположены на расстояниях 61.5 и 88 GHz ($m_s = \pm 1$), 299 и 300.5 GHz ($m_s = \pm 2$). Соответствующие интервалы для позиции M2 будут 38 и 110 GHz ($m_s = \pm 1$), 273 и 280 GHz ($m_s = \pm 2$). Однако основным уровнем в данной ситуации может быть и дублет ($m_s = \pm 2$). Поскольку конструкция спектрометра исключала проведение температурных измерений, этот вопрос остается открытым.

Особое значение придавалось подтверждению того, что описанные выше линии принадлежат именно иону Cr^{2+} , так как в кристалле могут содержаться ионы Fe^{2+} со сходным спектром. Для центра M2 нам удалось получить частично разрешенную сверхтонкую структуру от изотопа ^{52}Cr (рис. 3). Основным аргументом в пользу этого служит отношение интенсивностей от двух изотопов. В данном случае оно составило $\approx 1 : 40$, что согласуется с ожидаемым (1:38). Мы полагаем, что две недостающие линии ^{53}Cr скрыты в ширине основной линии. Оценка константы сверхтонкой структуры дала величину $A \approx 2.4$ мТ.

Для центра M1 линии ЭПР имели затяннутые крылья, что не позволило наблюдать сверхтонкую структуру Cr^{2+} .

Частота измерялась с точностью ± 0.5 GHz, и, кроме того, при вращении образца магнитное поле не устанавливалось параллельно главным осям g -тензора изучаемых центров. Поэтому значения g -факторов оценивались с учетом ориентационной зависимости спектров. В нашем случае она аппроксимируется функцией $\simeq (1/\cos \Theta)$. Таким образом, ошибка в определении g составила ± 0.1 в абсолютных значениях.

3. Обсуждение

Для описания результатов, полученных для двухвалентного хрома, мы воспользовались известными выражениями [7] для уровней энергии спина $S = 2$, полученными из спинового гамильтониана

$$\mathcal{H} = D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E (S_x^2 - S_y^2) + g_{\parallel} \beta H S_z \cos \Theta + g_{\perp} \beta H S_x \sin \Theta.$$

Поскольку при их выводе использовалась теория возмущений, необходимым условием применения такого подхода является выполнение соотношения $g\beta H \ll D$. Используя экспериментальные значения расщеплений уровней в нулевом магнитном поле и зависимости частот резонансных переходов от магнитного поля, а также аналитические выражения для уровней энергии [7], мы получили следующие параметры спинового гамильтониана. Для центра M2: $D = 66.9$ GHz, $E = -12$ GHz,

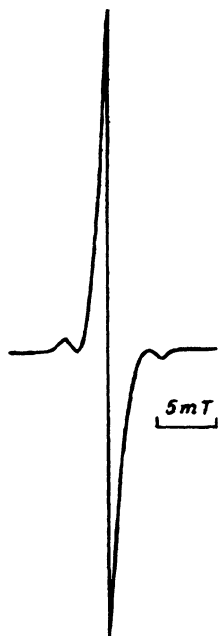


Рис. 3. Сверхтонкая структура спектра ЭПР Cr^{2+} в позиции M2, $\nu = 232$ GHz, $\mathbf{B} \parallel z$.

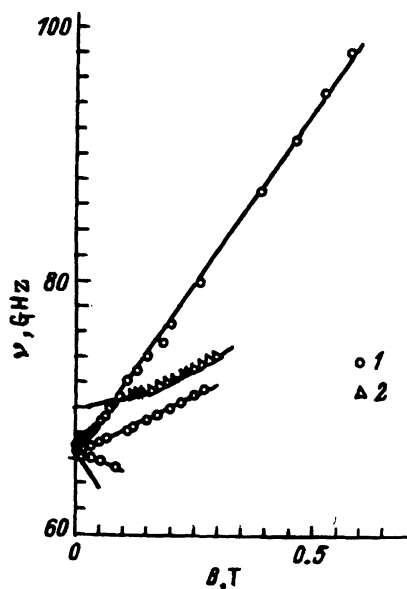


Рис. 4. Зависимость частоты переходов от магнитного поля для $\mathbf{B} \parallel b$. 1 — Cr^{3+} , 2 — Cr^{4+} .

$g_{\parallel} = 2.0 \pm 0.1$; для центра M1: $D = 74.7$ GHz, $E = 4.4$ GHz, $g_{\parallel} = 2.0 \pm 0.1$. Необходимо отметить, что при измерениях угловой зависимости спектров в ориентациях близких к $\mathbf{B} \perp z$ ($\approx 65^\circ$ на рис. 2, а) интенсивность линий ЭПР резко убывала. Традиционная методика с разверткой магнитного поля при фиксированной частоте в этих точках была невозможна из-за устремления линий в большие магнитные поля. Это указывает на то, что энергетические уровни идут почти параллельно. Однако анализ полевой зависимости спектров дает возможность сделать вывод, что g_{\perp} отлично от нуля. Действительно, переходы с синглета на дублет ($m_s = \pm 2$) идут несимметрично, что может быть только при ненулевом g_{\perp} . С помощью полученных параметров были построены теоретические кривые зависимостей резонансных переходов от магнитного поля (сплошные линии на рис. 1). При этом мы полагали $g_{\perp} = 2$. Как видно, согласие является вполне удовлетворительным. Расхождение теории и эксперимента в больших полях объясняется ограниченностью применения теории возмущений. Для лучшего описания необходимы более точные значения g -факторов, а также численные методы решения секулярного уравнения. Знак E определялся из анализа поведения энергетических уровней дублета $m_s = \pm 1$. Для центра M2 при увеличении магнитного поля энергетический интервал между уровнями дублета уменьшается. Это означает, что $E < 0$, в то время как для центра M1 — $E > 0$.

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости резонансных переходов от магнитного поля для ионов Cr^{3+} и Cr^{4+} . Линия с нулевым расщеплением 70.5 GHz (2.35 cm $^{-1}$) — это переход между спиновыми уровнями $m_s = 0$ и $m_s = 1$ тетраэдрически координированного иона Cr^{4+} в пределах основного состояния 3A_2 . Основанием для этого предположения служит работа [3]. В ней было установлено, что основным уровнем Cr^{4+} в тетраэдрической позиции является синглет ($m_s = 0$), а два возбужденных уровня отстоят на расстояние 2.05 и 2.35 cm $^{-1}$ ($m_s = \pm 1$). Ширина линии ЭПР в нашем случае была ≈ 6 мТ. Однако амплитуда сигнала ЭПР была очень малой. Кроме того, в этом частотном диапазоне наблюдаются многочисленные линии иона Cr^{3+} и спектр очень сложен. Все это не позволило снять угловую зависимость спектра ЭПР Cr^{4+} , что могло бы подтвердить правильность интерпретации результатов.

Переходы, начинающиеся на частоте 66.6 GHz, мы приписываем иону Cr^{3+} в позиции M1. Из оптических измерений и ЭПР [2,4] известно, что в позиции M1 энергетический интервал между основным и первым возбужденным дублетами составляет ≈ 2.2 cm $^{-1}$, что хорошо согласуется с нашими измерениями. Ориентационная зависимость спектров ЭПР, измеренная нами, указывает на принадлежность центра именно M1. Малое отношение сигнал/шум в данном случае не позволило наблюдать сверхтонкую структуру спектров ЭПР.

Выражаем благодарность В.А. Шустову за проведение рентгенографических работ, Е.Ф. Куковицкому за атомно-адсорбционный анализ, В.А. Уланову за полезные обсуждения результатов.

Список литературы

- [1] Petrićević V., Gayen S.K., Alfano R.R. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. P. 1040.
- [2] Бершов Л.В., Минеева Р.М., Сперанский А.В., Хафнер С. // ДАН СССР. 1981. Т. 260. № 1. С. 191-194.
- [3] Hoffman K.R., Casas-Gonzalez J., Jacobsen S.M., Yen W.M. // Phys. Rev. 1991. V. 44. N 22. P. 12589-12592.
- [4] Weiyi Jia et al. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. N 7. P. 5234-5242.
- [5] Tarasov V.F., Shakurov G.S. // Appl. Magn. Res. 1991. V. 2. N 3. P. 571-576.
- [6] Мейльман М.Л., Самойлович М.И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М.: Атомиздат, 1977, 266 с.
- [7] Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1973, 651 с.