

ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОГО ХРОМА В КРИСТАЛЛАХ BaF_2 : ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР В ДИАПАЗОНЕ 9.3–300 GHz

© М.М.Зарипов, В.Ф.Тарасов, В.А.Уланов, Г.С.Шакуров

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия
(Поступила в Редакцию 16 июня 1995 г.)

Методом ЭПР в диапазоне 9.3–300 GHz исследованы центры двухвалентного хрома в кристалле BaF_2 . Установлено, что при выращивании кристаллов $\text{BaF}_2:\text{Cr}$ методом Бриджмена во фторосодержащей атмосфере гелия ионы Cr^{2+} стабилизируются во внецентровых позициях в объеме координационного куба катионов решетки. Образовавшиеся парамагнитные комплексы обладают тетрагональной симметрией магнитных свойств ($C_{4v} \parallel \langle 001 \rangle$). Найдены параметры взаимодействия спиновых состояний комплексов с кристаллическим полем и внешним магнитным полем: $b_2^0 = -21100 \pm 100$ MHz, $|b_4^0| = 0 \pm 100$ MHz, $|b_4^4| = 0 \pm 100$ MHz, $g_{\parallel} = 1.942 \pm 0.005$, $g_{\perp} = 1.99 \pm 0.01$.

Комплексы ян-теллеровских ионов, в которых координационное число иона-комплексобразователя равно восьми ($KЧ = 8$), встречаются редко. Но еще более редкими и малоизученными являются восьмикординированные кубические комплексы ионов с трехкратно вырожденными основными орбитальными состояниями (T_{2g}). Результаты экспериментального изучения ряда таких объектов (Cu^{2+} , Ag^{2+}) в кристаллах структурного типа флюорита [1–3] свидетельствуют о том, что здесь может наблюдаться существенная зависимость характера вибронных взаимодействий от η -отношения радиусов примесного иона-комплексобразователя и замещенного им катиона решетки кристалла-матрицы. Оказалось, что преимущественное взаимодействие состояний примесного d^9 -иона с колебаниями решетки тригональной симметрии ($T_{2g} \cdot t_{2g}$) в одних кристаллах уступает место взаимодействию с тетрагональными колебаниями ($T_{2g} \cdot e_g$) в других кристаллах при уменьшении величины η примерно на 20%.¹ Между этими двумя крайними случаями реализовался промежуточный случай, когда взаимодействия с t_{2g} - и e_g -колебаниями в некоторых комплексах оказались одинаково эффективными (Cu^{2+} в CdF_2 и CaF_2 , Ag^{2+}

¹ Поскольку радиусы ионов Cr^{2+} известны лишь для случаев, когда они образуют комплексы с $KЧ=6$ [4], здесь предполагалось, что отношение радиусов любой пары ионов, мало зависит от их $KЧ$.

в BaF_2). Следствием этого явилось образование на поверхности адiabатического потенциала шести абсолютных минимумов, соответствующих орторомбической конфигурации этих комплексов.

Несмотря на различие в электронных конфигурациях, орбитальные части основных термов ионов Cr^{2+} ($3d^4$), Cu^{2+} ($3d^9$) и Ag^{2+} ($4d^9$) одинаковы ($L = 2$). Следовательно, представляется возможным, что в условиях слабых и промежуточных кристаллических полей свойства однотипных комплексов этих ионов могут изменяться под влиянием одних и тех же внешних возмущений одинаковым образом. Действительно, в кристаллах $\text{CdF}_2 : \text{Cr}$ и $\text{CaF}_2 : \text{Cr}$ авторами [5,6] были обнаружены центры Cr^{2+} орторомбической симметрии, молекулярная структура которых при низких температурах оказалась идентичной структуре центров двухвалентной меди в этих же кристаллах. Поскольку ионные радиусы Cr^{2+} и Cu^{2+} близки по величине, то эти экспериментальные факты кажутся подтверждением предполагаемой здесь возможности. Однако наше последнее исследование [7] показало, что образовавшиеся при выращивании кристаллов $\text{SrF}_2 : \text{Cr}$ центры двухвалентного хрома также имеют орторомбическую симметрию, в то время как в этой же матрице ионы Cu^{2+} образуют нецентральные комплексы тетрагональной симметрии. Однако из возможных объяснений такого различия в структурах комплексов хрома и меди в кристаллах SrF_2 состоит в том, что для кубических комплексов d^4 -ионов диапазон значений η , при которых взаимодействия ($T_{2g} \cdot t_{2g}$) и ($T_{2g} \cdot e_g$) одинаково существенны, оказывается шире, чем для d^9 -ионов. Для определения границ этого диапазона нами проведено изучение методом ЭПР свойств и структуры комплексов двухвалентного хрома в кристаллах BaF_2 . Результаты этого исследования представлены в настоящей статье.

1. Эксперимент

С учетом относительно высокого давления паров фтористого бария при температурах выше точки его плавления в качестве метода выращивания кристаллов был выбран метод Бриджмена. Использование технологии, изложенной в работе [8], позволило получить прозрачные кристаллы $\text{BaF}_2 : \text{Cr}$ с зеленоватым оттенком, диаметр которых достигал 20 мм, а длина 30–40 мм. В качестве образцов для исследований выбирались кусочки кристаллов подходящих размеров и качества, выкальваемые из различных участков выращенного кристалла. Исследование проводилось методом ЭПР на частотах 9.3 и 37 GHz, и в субмиллиметровом диапазоне частот (65–300 GHz) при температурах 4.2 K, 77–260 K. В ходе исследования были изучены образцы, выращенные в разных условиях и в разное время (выращенные непосредственно перед исследованиями и на 1.5–2 года ранее). Установлено, что увеличение количества хрома в исходной пихте приводит к более интенсивной зеленой окраске выращенных кристаллов. Линии ЭПР, обнаруженные в образцах из этих кристаллов, оказались также более интенсивными. Причем кроме магнитно-анизотропных линий здесь обнаружена также широкая магнитно-изотропная резонансная линия с $g_{\text{ef}} \approx 2$. В кристаллах, выращенных в подобных условиях, но без хрома, никаких спектров ЭПР не наблюдалось. Влияния старения образцов на вид спектров ЭПР не обнаружено.

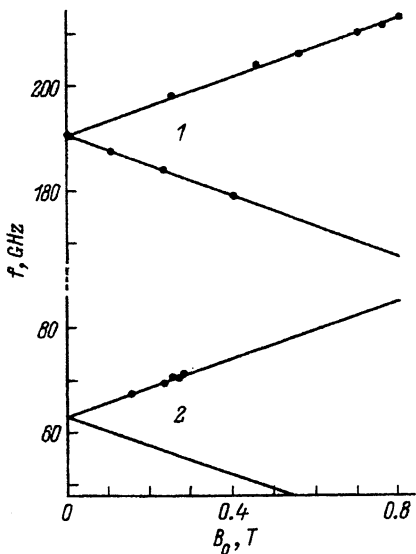


Рис. 1. Зависимость значений резонансных частот ЭПР-переходов от величины внешнего магнитного поля B_0 .

$\text{BaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$, $f = 65-300$ GHz, $T = 4.2$ K, $(001) \parallel B_0$.

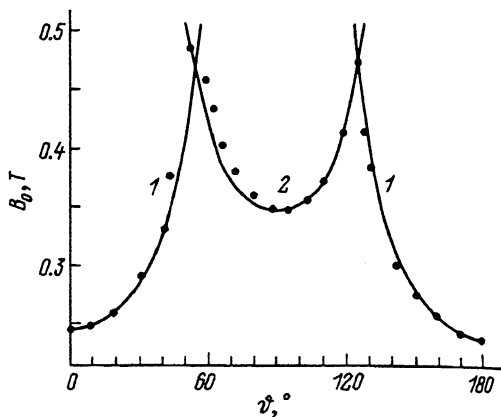


Рис. 2. Угловые зависимости $B_0(\vartheta)$ ЭПР-переходов, наблюдаемых в кристалле $\text{BaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$ на частоте 197.25 GHz при температуре 4.2 K.

Вращение образца вокруг оси кристалла (110) .

Исследование в субмиллиметровом диапазоне частот выполнено при температуре 4.2 K на квазиоптическом спектрометре, устройство которого подробно описано в [9]. Были обнаружены две группы резонансных переходов, частоты которых при $B_0 \rightarrow 0$ стремятся к значениям $f_0(1) = 190 \pm 0.5$ GHz и $f_0(2) = 63 \pm 0.5$ GHz соответственно. На рис. 1 представлены графики зависимостей резонансных частот ЭПР переходов (f) от величины внешнего магнитного поля (B_0) для случая, когда вектор B_0 параллелен одной из главных осей симметрии кристалла-матрицы ($B_0 \parallel (001)$). Рис. 2 демонстрирует графики угловых зависимостей резонансных значений B_0 для одного из ЭПР-переходов первой группы — $B_{\text{res}} = f(\vartheta)$, где ϑ — угол поворота вектора B_0 в плоскости (110) изучаемого кристалла, отсчет угла ϑ ведется от ориентации $(001) \parallel B_0$. Точки кривой 1 здесь соответствуют положениям одиночной резонансной линии спектра ЭПР, а точки кривой 2 — положениям двух наложенных друг на друга линий, для которых значения B_{res} при указанных вращениях вектора B_0 попарно совпадают. В кристаллах структурного типа флюорита, которые относятся к пространственной группе симметрии O_h^5 , такие угловые зависимости явно указывают на тетрагональную анизотропию магнитных свойств центров, причем ось тетрагональности, очевидно, параллельна одной из осей кристалла (001) . Здесь не приводятся графики $B_{\text{res}} = f(\vartheta)$ для резонансных линий второй группы переходов, так как их интенсивности оказались примерно в 7–10 раз меньше интенсивностей переходов первой группы и они уверенно наблюдались лишь в случае $B_0 \parallel (001)$.

Отметим здесь также характерную особенность, состоящую в том, что отношение $f_0(1)/f_0(2)$ оказалось близким к значению $1/3$. Этот

факт указывает на то, что система нижних электронных состояний изучаемого центра, между которыми наблюдаются ЭПР-переходы, отделена от остальных его состояний значительными энергетическими интервалами и может быть охарактеризована эффективным спином $S = 2$. Таким образом, для описания низкотемпературных магнитных свойств исследуемых центров может быть использован спиновый гамильтониан (СГ)

$$\mathcal{H}_S = b_2^0 O_2^0 + b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4 + \beta_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}_0, \quad (1)$$

где $S = 2$, а ось z системы координат представления СГ (1) совпадает с тетрагональной осью центра. В этой системе координат тензор электронного зеемановского взаимодействия g имеет диагональную форму. По результатам измерений в субмиллиметровом диапазоне частот получено, что компоненты тензора g равны $g_{\parallel} = 2.0 \pm 0.1$, $g_{\perp} \approx 2$. Найдены также значения параметров начального расщепления спиновых состояний $b_2^0 = 21.0 \pm 0.3$ GHz, $b_4^0 = 0 \pm 0.1$ GHz, $b_4^4 = 0 \pm 0.1$ GHz. Как видно из рис. 1, расчетные значения частот резонансных переходов $f(B_0)$ (сплошные линии) хорошо согласуются с экспериментальными значениями этих величин (точки). Небольшие отклонения экспериментальных значений резонансных магнитных полей $B_0(\vartheta)$ в диапазоне $\vartheta = 60-90^\circ$ от их расчетных величин на рис. 2 объясняются износом механизма привода гониометрического устройства спектрометра. Если функции состояний классифицировать согласно соответствующим собственным значениям оператора S_z , то кривые на рис. 2 следует связывать с ЭПР-переходами между состояниями $|+1\rangle$ и $|+2\rangle$ трех магнитно-неэквивалентных центров, оси C_4 которых соответственно параллельны направлениям в кристалле $[001]$, $[010]$ и $[100]$. В таком случае графики 1 на рис. 1 будут соответствовать переходам $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$, а графики 2 — переходам $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$ в системе пяти нижних электронных состояний одного из этих центров, тетрагональная ось которого оказалась параллельной вектору \mathbf{B}_0 .

Чтобы при интерпретации получаемых результатов исключить элемент случайности, а также с целью уточнения значений компонент g -тензора, исследования были продолжены на спектрометре E-12 (Varian) на частотах 37 и 9.3 GHz. На рис. 3 представлены экспериментальные резонансные значения $B_0(\vartheta)$, полученные на частоте 37 GHz при поворотах вектора \mathbf{B}_0 в одной из плоскостей $\langle 110 \rangle$ кристаллообразца. Кружками здесь помечены экспериментальные значения B_{res} для переходов $|-1\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$, а треугольниками — для переходов $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$. Графики 1,а, 1,б относятся к той группе центров, тетрагональные оси которых при $\vartheta = 0^\circ$ параллельны вектору \mathbf{B}_0 , а график 2 описывает зависимость $B_{\text{res}} = f(\vartheta)$ для переходов $|-1\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ в системе спиновых состояний остальных двух групп центров. При $\vartheta = 0^\circ$ тетрагональные оси этих групп центров перпендикулярны вектору \mathbf{B}_0 , а значения B_{res} совпадают и остаются совпадающими для любых ϑ . В таблице приведены уточненные величины параметров СГ(1), описывающие представленные на рис. 3 экспериментальные зависимости. На этом рисунке теоретические кривые $B_0(\vartheta)$ изображены в некоторых местах штриховыми линиями, что означает уменьшение вероятности переходов в этих точках (до нуля в ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel z$).

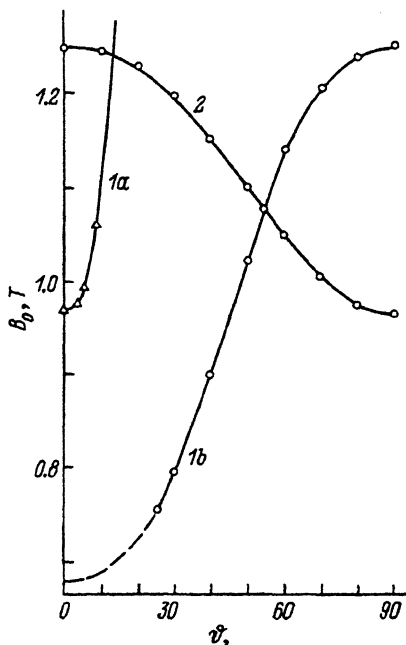


Рис. 3. Угловые зависимости $B_0(\vartheta)$ ЭПР-переходов, наблюдаемых в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ на частоте 37.06 GHz при температуре 4.2 K. Вращение образца вокруг оси кристалла (110).

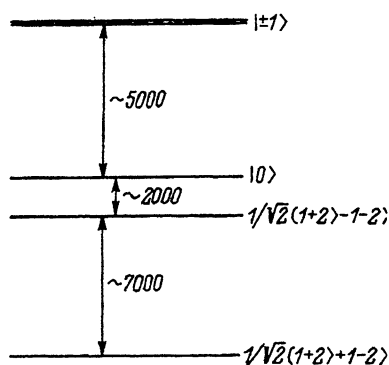


Рис. 4. Схема орбитальных уровней энергии примесного иона Cr^{2+} в кристалле BaF_2 , соответствующих наблюдаемому параметрам СГ(1). Интервалы между уровнями в cm^{-1} .

Здесь, так же как и в субмиллиметровом диапазоне частот, суперсверхтонкая структура (ССТС) линий ЭПР оказалась неразрешенной (т.е. замаскированной в пределах ширины линии, которая в зависимости от ориентации вектора B_0 относительно кристалла менялась в пределах 1.2–1.6 мТ). Однако в тех ориентациях центров относительно B_0 , где $dB_0/d\vartheta \approx 0$, на крыльях соответствующих линий ЭПР обнаружены слабые пики, симметрично расположенные относительно основной линии. Положение некоторых из них сильно зависит от величины магнитного поля (B_0). Если на частоте 37 GHz интервалы между пиками этой группы примерно равны 0.9–1.1 мТ (переход $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$, $B_0 \parallel z$), то на частоте 9.3 GHz они уменьшаются так, что оказываются замаскированными крыльями центральной линии. Очевидно, что эти линии-спутники обязаны своим появлением так называемым «флип-флоп»-переходам, появляющимся в ЭПР в условиях слабого лигандного сверхтонкого взаимодействия электронного магнитного момента парамагнитного иона с магнитными моментами ядер окружающих его ионов. Кроме линий этой группы на крыльях основной линии могут быть выделены по крайней мере еще два пика (по одному с каждой стороны), относительные положения которых на частотах 37 и 9.3 GHz остаются практически неизменными. Численным моделированием спектра установлено, что амплитуды этих пиков приблизительно в 40 раз меньше амплитуды центральной линии, а ширина и форма и тех и других примерно одинаковы. Здесь предполагается, что они

$\text{BaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$	g_{\parallel}	g_{\perp}	b_2^0, GHz	b_4^0, GHz	b_4^4, GHz
Эксперимент	1.942	1.99	-21.1	0 ± 0.1	0 ± 0.1
	± 0.005	± 0.01	± 0.1		
Расчет	1.938	1.993	-21.101	0.000	0.000

представляют собой две крайние линии сверхтонкой структуры (СТС) спектров тех центров, которые образованы ионами хрома с ядерным моментом $I = 3/2$ (^{53}Cr). Действительно, природная распространенность этого изотопа (9.5%) объясняет наблюдавшееся соотношение амплитуд линий ЭПР. Другие две линии этой СТС, очевидно, замаскированы крыльями центральной линии, возникающей в результате ЭПР-переходов между электронно-ядерными состояниями комплексов на основе изотопа хрома ^{54}Cr . В результате численного симулирования спектра оценена константа СТС изотопа ^{53}Cr : $A_{\perp} \approx A_{\parallel} \approx 45 \text{ MHz}$.

Изучение температурной зависимости спектров ЭПР исследуемых центров показало, что ширина и положение линий остаются практически неизменными в температурном диапазоне 4.2–200 К. Дальнейшее повышение температуры исследуемого образца приводит к быстрому уширению линий спектра без заметного изменения их положений. Выше 260 К эти линии уже не наблюдаются. Установлено также, что с повышением температуры интенсивности переходов $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ и $|-1\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ возрастают, причем интенсивность перехода $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ растет быстрее. Анализ температурной зависимости отношения интенсивностей этих переходов показывает, что знак параметра b_2^0 отрицательный. Таким образом, установлено, что нижними спиновыми состояниями являются состояния $|\pm 2\rangle$.

2. Обсуждение

Отсутствие ССТС в спектрах ЭПР существенно ограничило возможности определения структуры образовавшихся комплексов. Но поскольку этот факт свидетельствует о преимущественно ионном характере связей в исследуемых комплексах, то для этой цели в данном случае может оказаться полезной теория кристаллического поля. Кроме взаимодействия с кристаллическим полем в таких расчетах были учтены спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействия. Задача состояла в том, чтобы путем подбора параметров кристаллического поля тетрагональной симметрии получить по возможности наиболее близкие к экспериментальным теоретические значения параметров СГ (1): b_2^0 , b_4^0 , b_4^4 , g_{\perp} , g_{\parallel} . Недостаточность экспериментальных данных явилась причиной использования в расчетах дополнительных приближений: 1) изотропный характер спин-орбитального взаимодействия с константой взаимодействия, равной константе для свободного иона Cr^{2+} ($\lambda = 58 \text{ cm}^{-1}$); 2) базис представления оператора энергии комплекса ограничен состояниями D -терма свободного иона Cr^{2+} . Значение константы спин-спинового взаимодействия принималось равным

$\rho = 0.12 \text{ см}^{-1}$. Полученные в результате таких расчетов теоретические значения параметров СГ (1) представлены в таблице. Итогом предпринятых расчетов является изображенная на рис. 4 схема уровней энергии комплекса. С целью упрощения ее вида здесь представлены расщепления, обусловленные лишь кристаллическим полем, а спин-орбитальное и спин-спиновые взаимодействия на схеме не учтены. Поэтому уровни энергии, вырожденные по электронному спиновому моменту, здесь индексируются орбитальными функциями. Понятно, что вследствие использования в расчетах приближений истинные величины расщеплений могут сильно отличаться от приведенных на рис. 4. Однако преимущественно ионный характер связей в комплексе является гарантией того, что порядок расположения уровней энергии соответствует действительному. Основным результатом здесь заключается в том, что, согласно теории кристаллического поля, рассчитанный порядок следования уровней энергии возможен в электрическом поле лигандов, расположенных по вершинам тетрагонально искаженного октаэдра. Подчеркнем здесь, что по экспериментальным данным ось симметрии четвертого порядка этого октаэдра должна быть направлена вдоль одной из осей (001) кристалла-матрицы. Почти очевидно, что такая конфигурация комплекса в кристалле со структурой флюорита практически невозможно. Есть более простое объяснение: примесный ион сильно сместился к центру одной из граней координационного куба замещенного им катиона решетки. В результате он оказался в поле четырех почти экваториальных ионов F^- , расположенных по вершинам квадрата. Поле этих лигандов дополнено полем двух групп из четырех ионов фтора, удаленных (каждая группа в противоположные стороны) от плоскости «экваториальных» лигандов на расстояние $h \approx (1/2)a_0$ и принадлежавших к соседним плоскостям анионного мотива решетки беспримесного кристалла. Поскольку расстояние от примесного иона до «экваториальных» лигандов значительно меньше, чем h , то поле этих двух групп лигандов в первом приближении эквивалентно полю двух точечных зарядов, расположенных на оси, перпендикулярной плоскости «экваториальных» лигандов. Такую модель изучаемого комплекса подтверждает также анализ относительных интенсивностей линий от переходов типа «флип-флоп», наблюдавшихся на частоте 37 GHz. Хотя эти интенсивности при симулировании спектра были оценены с большими погрешностями, тем не менее результат такого анализа показывает, что причиной наблюдаемых переходов является слабое сверхтонкое взаимодействие с ядрами четырех эквивалентных ионов фтора ($A^F \approx 15\text{--}20 \text{ МГц}$). Заметим, что здесь в качестве возможной следовало бы рассматривать также модель комплекса типа $[\text{MeF}_4\text{F}]^{3-}$, реализовавшуюся для иона кобальта в кристалле BaF_2 [8]. Однако в этом случае ожидаемая величина диполь-дипольного взаимодействия электронного магнитного момента хрома с ядерным магнитным моментом межузельного фтора оказывается порядка 20–30 МГц. Даже если в лигандном сверхтонком взаимодействии с этим фтором не предполагать других вкладов, эта величина сама по себе достаточно большая, чтобы оказать в настоящем случае заметное влияние на форму линии ЭПР. Предпринятый нами анализ формы наблюдаемых линий не обнаружил такого влияния.

Сопоставление результатов настоящего исследования с данными работ [1-3,5,7] приводит к выводу о том, что в кристаллах структурного ряда флюорита при замещении катиона решетки двухвалентным ионом хрома образуются парамагнитные комплексы, в которых положения ядер ближайших к примесному иону лигандов оказываются смещенными из позиций, занимаемых ими в беспримесном кристалле. В случае $\text{BaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$ и положение самого примесного иона не совпадает с позицией замещенного им катиона. Похоже, что эти смещения как и в случае примесных ионов Cu^{2+} и Ag^{2+} [1-3], обусловлены совместным влиянием эффекта Яна-Теллера и поляризующих сил. Последнее предположение исходит из того, что для иона Cr^{2+} выявлена практически такая же зависимость характера искажений структуры кристалла вблизи примесного иона от параметра η , как и для d^9 -ионов.

Список литературы

- [1] Зарипов М.М., Уланов В.А. ФТТ **30**, 5, 1547 (1988).
- [2] Зарипов М.М., Уланов В.А., Фалин М.Л. ФТТ **31**, 2, 248 (1989).
- [3] Зарипов М.М., Уланов В.А., Фалин М.Л. ФТТ **31**, 11, 289 (1989).
- [4] Shannon R.D., Prewitt C.T. Acta Cryst. **B25**, 925 (1969).
- [5] Jablonski R., Domanska M., Krukowska-Fulde B. Mater. Res. Bull. **8**, 6, 749 (1973).
- [6] Baker J.M., Hayes W., Jones D.A. Proc. Phys. Soc. **73**, 942 (1959).
- [7] Зарипов М.М., Тарасов В.Ф., Уланов В.А., Шакуров Г.С., Попов М.Л. ФТТ **37**, 3, 806 (1995).
- [8] Зарипов М.М., Уланов В.А., Жеглов Е.П., Бучукури Г.Н. ФТТ **36**, 2, 411 (1994).
- [9] Tarasov V.F., Shakurov G.S. Appl. Magn. Res. **2**, 3, 571 (1991).