

- [4] Андреев А. С. и др. Радиотехника и электроника, 1985, т. 30, № 10, с. 1992—1998.
 [5] Тычинский А. В. УФЖ, 1985, т. 30, № 8, с. 1193—1196.
 [6] Барьяхтар В. Г., Криворучко В. Н., Яблонский Д. А. Функции Грина в теории магнетизма. Киев: Наукова думка, 1984. 336 с.
 [7] Филимонов Ю. А. Магнитоупругое взаимодействие в тонких ферритовых слоях. Автореф. канд. дис. М., МФТИ, 1982. 21 с.

Институт радиотехники и электроники АН СССР
 Москва

Поступило в Редакцию
 21 декабря 1987 г.

УДК 548 : 537.611.43 : 539.24

Физика твердого тела, том 30, в. 5, 1988
 Solid State Physics, vol. 30, № 5, 1988

СВЕРХТОНКИЕ И КВАДРУПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МОДЕЛЬ КОМПЛЕКСОВ $[\text{CuF}_8]^{6-}$ В КРИСТАЛЛАХ CdF_2 и CaF_2

М. М. Зарипов, В. А. Уланов

Ион меди в кристаллах типа флюорита, замещая катион решетки, оказывается в электрическом поле восьми отрицательных ионов фтора. При этом 2D — терм иона $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ расщепляется так, что основное орбитальное состояние становится трехкратно вырожденным. Вибронная связь такого состояния с t_{2g} -колебаниями решетки должна привести к тригональному тензору g , а связь с e_g -колебаниями — к тетрагональному 1 .

В первых работах [2, 3], посвященных изучению иона Cu^{2+} в кристаллах CdF_2 и CaF_2 , были обнаружены одностипные центры, характеризующиеся g -тензорами ромбической симметрии с главными осями вдоль направлений в кристалле [011], [011] и [001]. Расшифровка сложную сверхтонкую структуру спектров ЭПР в этих ранних работах авторам не удалось, были определены лишь главные значения g -тензоров. Необычная для орбитального триплетта симметрия g -тензора иона Cu^{2+} в кристаллах CdF_2 и CaF_2 явилась стимулом для дальнейших исследований [4, 5], в результате которых методом ДЭЯР [5] была определена часть параметров лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ) Cu^{2+} в кристалле CdF_2 . Однако вопрос о модели парамагнитного центра (ПЦ) и природе вибронных взаимодействий его с решеткой остался открытым, поскольку, как нам известно, до настоящего времени спектры ЭПР этого центра не были расшифрованы.

В данной работе изложены результаты изучения методом ЭПР ионов Cu^{2+} в кристаллах CdF_2 и CaF_2 . Кристаллы выращены методом Бриджмена в атмосфере гелия с небольшим содержанием фтора. Примесь вводилась в виде мелких частиц химически чистой металлической меди. В ряде экспериментов применялась также медь, обогащенная изотопом ^{63}Cu .

Параметры спин-гамильтониана (1) комплексов $[\text{CuF}_8]^{6-}$ в кристаллах CdF_2 и CaF_2 ($T = 4.2$ К, знаки параметров относительные)

Кри- сталл	g_x	g_y	g_z	МГЦ												
				a_x	a_y	a_z	Q_x	Q_y	$i = 1 + 4$				$j = 5 + 8$			
									$A_{xx}^{(i)}$	$A_{yy}^{(i)}$	$A_{zz}^{(i)}$	$A_{xy}^{(i)}$	$A_{xx}^{(j)}$	$A_{yy}^{(j)}$	$A_{zz}^{(j)}$	$A_{xy}^{(j)}$
CaF_2	2.103 ± 0.002	2.147 ± 0.002	2.802 ± 0.002	97 ± 3	97 ± 3	76 ± 3	-11 ± 2	-10 ± 2	221 ± 5	136 ± 5	58 ± 2	89 ± 5	9 ± 2	6 ± 4	7 ± 4	4 ± 2
CdF_2	2.091 ± 0.005	2.129 ± 0.005	2.718 ± 0.005	74 ± 5	74 ± 5	36 ± 8	-13 ± 3	-12 ± 3	234 ± 8	140 ± 8	63 ± 5	106 ± 8	—	—	—	—

В приготовленных таким образом образцах при температурах 40 К и ниже наблюдаются спектры ЭПР, подобные описанным в [2, 3]. Отличие спектров в Cu^{2+} в CaF_2 от спектров в CdF_2 состоит только в том, что в первых проявляется также дополнительная структура, обязанная ЛСТВ со второй группой из четырех эквивалентных по характеру взаимодействия ядер ^{19}F , в то время как в CdF_2 видна лишь структура от одной группы эквивалентных ядер фтора.

Наблюдаемые спектры ЭПР ($f_1=9.3$ Гц, $f_2=35.2$ Гц, $T=4.2$ К) описываются спин-гамильтонианом (СГ)

$$\mathcal{H} = \beta \text{HgS} + \text{SaI}_{\text{Cu}} + \text{I}_{\text{Cu}} \text{QI}_{\text{Cu}} - g_{\text{я}}^{\text{Cu}} \text{HI}_{\text{Cu}} + \sum_{i=1}^8 (\text{SA}^{(i)} \text{I}_F^{(i)} - g_{\text{я}}^{\text{F}} \text{HI}_F^{(i)}),$$

где S , I_{Cu} , I_F — операторы электронного спина ($S=1/2$), спинов ядра ^{63}Cu ($I=1/2$) и i -го ядра ^{19}F ($I=1/2$) соответственно.

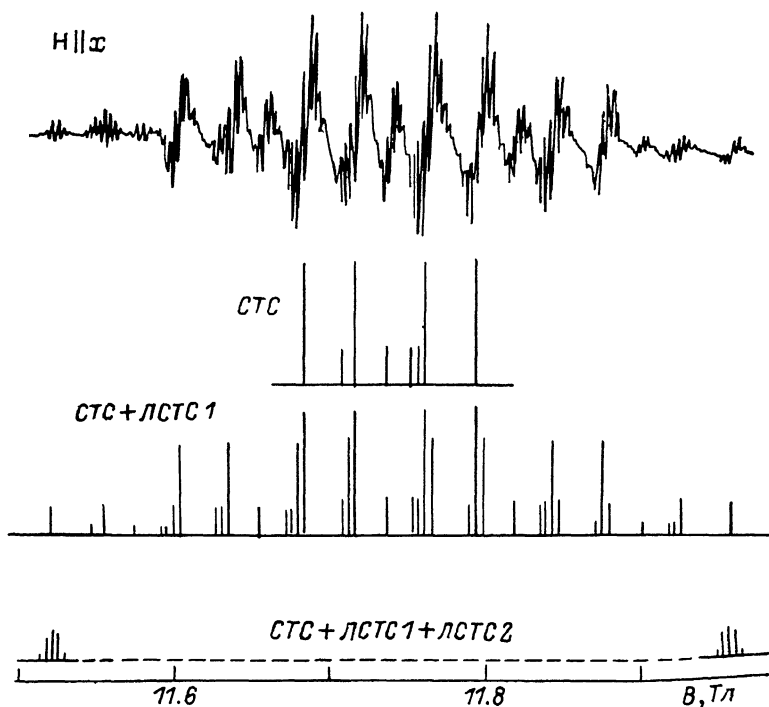


Рис. 1. Спектр ЭПР комплекса $[\text{CuF}_8]^{6-}$ в CaF_2 ($H \parallel X$, $T=4.2$ К, $f=35.3$ Гц).

Рис. 1 представляет спектр ЭПР $[\text{CuF}_8]^{6-}$ в CaF_2 и его расшифровку в одном из наиболее благоприятных направлений внешнего магнитного поля в кристалле $H \parallel X$ [011]. На этом спектре обнаруживаются все типы взаимодействий, включенные в СГ (1). На рис. 2 дан вид графиков угловых зависимостей лигандной сверхтонкой структуры ЛСТВ. Здесь же изображена модель ПЦ и система координат, в которой тензоры g , a , Q ($SpQ=0$) имеют диагональную форму. Тензоры $\text{A}^{(i)}$ ($i=1-4$) и $\text{A}^{(j)}$ ($j=5-8$) описывают ЛСТВ с двумя группами эквивалентных ядер и соответствуют номерам лигандов по рис. 2. В принятой системе координат, согласно с установленной в экспериментах симметрией взаимодействия (C_s), эти тензоры должны иметь пять неравных нулю компонент. Однако в данном случае метод ЭПР не дает возможности определить их кососимметричные части, поэтому в таблице экспериментальных результатов приведены только компоненты симметричных частей тензоров ЛСТВ. Сравнительно невысокая точность ЭПР измерений не позволяет определить

достаточно точно углы между направлениями «центральный ион—лиганд», но наблюдаемая симметрия магнитных взаимодействий и наличие двух групп из четырех эквивалентных по взаимодействию ядер делают однозначным качественный вывод об имеющем место искажении координационного куба иона Cu^{2+} (сжатие вдоль оси C_2). ЭПР эксперименты авторов [4] с применением одноосного давления показывают, что причиной такого искажения можно считать эффект Яна—Теллера. В этом случае, как

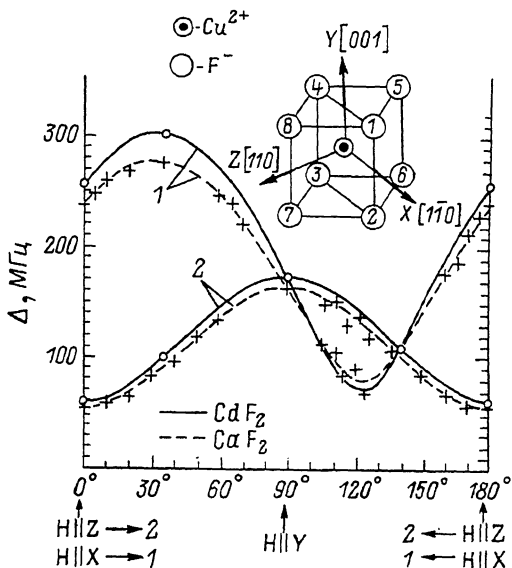


Рис. 2. Модель центра и угловые зависимости расщеплений ЛСТС комплексов $[\text{CuF}_6]^{6-}$ в кристаллах CdF_2 и CaF_2 .

1 — расщепления между компонентами ЛСТС от взаимодействия с ядрами лигандов №№ 1—4, 2 — расщепления от взаимодействия с ядрами №№ 5—8.

показано в [6], реализацию ромбического g -тензора будет обеспечивать такой характер вибронных взаимодействий, при котором достигается приблизительное равенство редуцированных энергий тригонального и тетрагонального искажений и энергии седловой точки на поверхности адиабатического потенциала, соответствующей направлениям в кристалле $\{110\}$. Остальные параметры взаимодействий (см. таблицу) находят естественное объяснение в предположении, что наиболее значительный вклад в молекулярную функцию основного состояния магнитного электрона ПЦ дает орбитальная функция меди $X^2 - Y^2$ (система координат рис. 1).

В заключение авторы выражают благодарность за полезные обсуждения Б. З. Малкину и В. П. Зенцову.

Л и т е р а т у р а

- [1] Абрагам А., Блунд Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1973. 349 с.
- [2] Зарипов М. М., Кропотов В. В., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г. ФТТ, 1967, т. 9, № 10, с. 2985.
- [3] Зарипов М. М., Кропотов В. В., Ливанова Л. Д., Степанов В. Г. ФТТ, 1967, т. 10, № 11, с. 3448.
- [4] Von Hoene D. C., Fedder R. C. Phys. Lett. A, 1969, vol. 30, N 1, p. 1—5.
- [5] Chan I. Y., Mushlin R. A. Chem. Phys. Lett., 1980, vol. 70, N 1, p. 138—142.
- [6] O'Brien M. C. M. Phys. Rev., 1969, vol. 187, N 2, p. 407—418.

Казанский физико-технический институт
им. Е. К. Завойского КФ АН СССР
Казань

Поступило в Редакцию
21 декабря 1987 г.