

Влияние структурных деформаций на магнитные свойства ян-теллеровских комплексов двухвалентной меди в смешанных кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$

© В.А. Уланов, М.М. Зарипов, В.А. Шустов, И.И. Фазлижанов

Казанский физико-технический институт Российской академии наук, 420029 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 27 августа 1997 г.)

Методами ЭПР и рентгеноструктурного анализа изучены кристаллы переменного состава $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($0 \leq x \leq 0.05$, $x \cong 0.5$, $1.0 \geq x \geq 0.95$). Определены параметры электронного зеемановского, собственного и лигандных сверхтонких взаимодействий, характеризующие магнитные свойства образовавшихся в кристаллах парамагнитных комплексов меди. Обсуждаются модели молекулярных структур этих комплексов и механизмы влияния структурных деформаций и вибронных взаимодействий на их магнитные свойства.

Ион Cu^{2+} в свободном состоянии имеет основную конфигурацию $3d^9$ и основной терм 2D . В случае его внедрения в качестве примеси замещения в кристаллы структурного ряда флюорита (CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) он занимает позицию катиона решетки и оказывается в кубическом кристаллическом поле в окружении восьми ионов F^- . Это поле приводит к расщеплению орбитальных состояний основного термина свободного состояния на возбужденный дублет 2E_g и основной триплет $^2T_{2g}$. В таком основном орбитальном состоянии примесный ион может эффективно взаимодействовать с нормальными колебаниями ближайших ядер фтора тригональной (t_{2g}) и тетрагональной (e_g) симметрий. Преимущественное взаимодействие с колебаниями типа t_{2g} должно привести к образованию в объеме кристалла комплексов с тригонально искаженными координационными кубами и соответственно с тригональной симметрией низкотемпературных магнитных свойств. Если будет преобладать взаимодействие с колебаниями типа e_g , образуются комплексы с тетрагональной симметрией магнитных свойств. Однако возможен также и промежуточный случай, когда примесный ион в $^2T_{2g}$ -основном орбитальном состоянии приблизительно в одинаковой степени взаимодействует с колебаниями обоих этих типов (взаимодействие типа $^2T_{2g} \times (t_{2g} + e_g)$). В таком случае могут реализоваться орторомбическое искажение координационного многогранника примесного иона и, следовательно, орторомбическая симметрия низкотемпературных магнитных свойств [1].

Исследования ян-теллеровских восьмикординированных комплексов двухвалентной меди в кристаллах структурного ряда флюорита методом ЭПР [2,3] показали, что их молекулярное строение и симметрия магнитных свойств в значительной степени зависят от размеров координационных кубов, замещаемых примесным ионом катионов решеток этих кристаллов. Оказалось, что в кристаллах CdF_2 и CaF_2 , где размеры координационных кубов катионов Cd^{2+} и Ca^{2+} равны соответственно 2.69 и 2.73 Å, замещение их примесными ионами Cu^{2+} [2] привело к образованию комплексов $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}$ с орторомбической симметрией магнитных свойств. При этом

равновесные положения ядер восьми ближайших ионов фтора соответствуют вершинам координационного многогранника, представляющего собой прямую ромбическую призму, а равновесное положение ядер примесного иона соответствует центру тяжести этой фигуры (рис. 1). Таким образом, в этих двух кристаллах рассматриваемого изоморфного ряда реализовался случай приблизительно равноэффективного взаимодействия примесного иона с колебаниями тригональной и тетрагональной симметрий.

В кристаллах $\text{SrF}_2:\text{Cu}$ и $\text{BaF}_2:\text{Cu}$ (где размеры координационных кубов Sr^{2+} и Ba^{2+} равны соответственно 2.89 и 3.10 Å) были обнаружены [3] парамагнитные комплексы двухвалентной меди с совершенно иной молекулярной структурой. В этих комплексах примесный

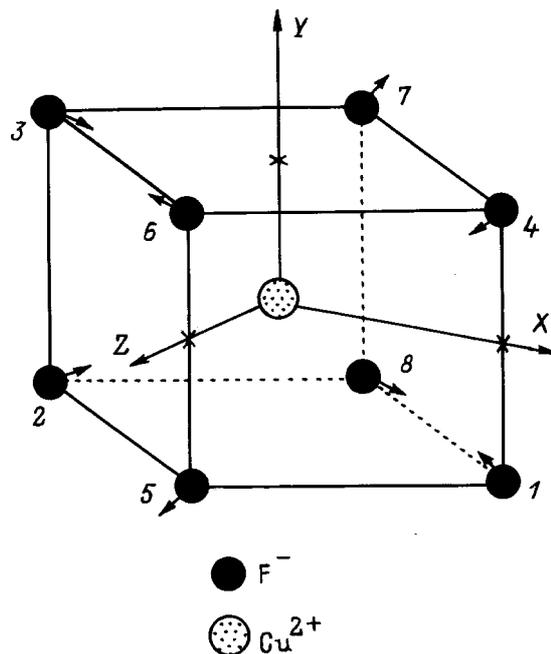


Рис. 1. Молекулярная структура и ориентация осей системы координат представления тензоров магнитных взаимодействий примесных комплексов меди в кристаллах CdF_2 и CaF_2 .

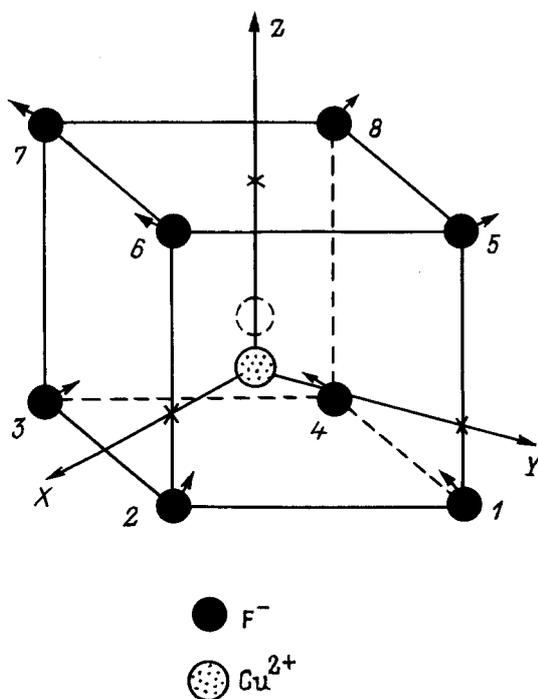


Рис. 2. Молекулярная структура и ориентация осей системы координат представления тензоров магнитных взаимодействий примесных комплексов меди в кристаллах SrF_2 и BaF_2 .

ион оказался в нецентральной позиции, а симметрия образовавшегося комплекса соответствовала группе C_{4v} (рис. 2). Следовательно, здесь ион Cu^{2+} взаимодействует с тетрагональным типом колебаний, причем это взаимодействие происходит на фоне высокой поляризуемости образовавшегося комплекса.

Следует подчеркнуть, что во всех четырех указанных выше ионных кристаллах примесный ион оказывается в окружении одних и тех же анионов (F^-), которые до внедрения примеси имели равновесные положения, соответствующие вершинам куба. Следовательно, основной причиной качественных изменений наблюдаемых низкотемпературных магнитных свойств комплексов двухвалентной меди, которые возникают при переходе от одной кристаллической матрицы к другой и, очевидно, обусловлены вибронными взаимодействиями, можно считать изменение размеров координационного куба, замещаемого примесью катиона. Увеличение размеров этого куба лишь на 0.16 \AA привело к изменению симметрии молекулярной структуры комплекса и к смещению иона-комплексобразователя на 0.9 \AA в нецентральное положение.

Таким образом, кардинальные изменения в молекулярной структуре и магнитных свойствах примесных комплексов меди в кристаллах структурного ряда флюорита происходят в сравнительно узкой области значений межионных расстояний — от значений, соответствующих кристаллу CaF_2 , до значений, характерных для SrF_2 . Именно в этой области значений межионных расстояний в кристаллах-матрицах тип вибронных взаимодействий

примесного $3d^9$ -иона меняется с ${}^2T_{2g} \times (t_{2g} + e_g)$ на ${}^2T_{2g} \times (e_g)$. Если эту переходную область определять не размерами координационного куба, а отношением $\eta = 2(R_{\text{Me}} + R_{\text{L}})/(\sqrt{3}a_c)$ (где a_c — длина ребра координационного куба, R_{Me} — ионный радиус примесного парамагнитного иона, а R_{L} — ионный радиус его лигандов), то оказывается, что подобной зависимости магнитных свойств от параметров η подчиняются также комплексы двухвалентной меди в кристалле SrCl_2 [4] и комплексы двухвалентного серебра (электронная конфигурация $4d^9$) в кристаллах CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и SrCl_2 [5–7].

В связи с этим у авторов настоящего исследования возник вопрос: нельзя ли путем создания в кристалле деформаций подходящей симметрии усилить вибронное взаимодействие с одной из двух эффективных мод колебаний за счет ослабления взаимодействия с другой модой?

Для экспериментального разрешения этого вопроса в настоящей работе были рассмотрены две возможности создания в объеме кристалла анизотропных деформаций: одноосное механическое сжатие кристалла внешней силой и изоморфное внедрение в кристалл в качестве примесей замещения диамагнитных катионов щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) с отличающимися ионными радиусами. Во втором случае ожидалось, что при определенной концентрации примесных ионов ЩЗМ ($\sim 5 \text{ mol\%}$) в ближайшей катионной сфере большинства ионов меди окажется по одному катиону примесного ЩЗМ. При этом предполагалось, что при такой концентрации вероятность появления в этой сфере сразу двух таких катионов должна быть приблизительно в 15–20 раз меньше. Поскольку каждый из двенадцати катионов первой катионной сферы окружения примесной

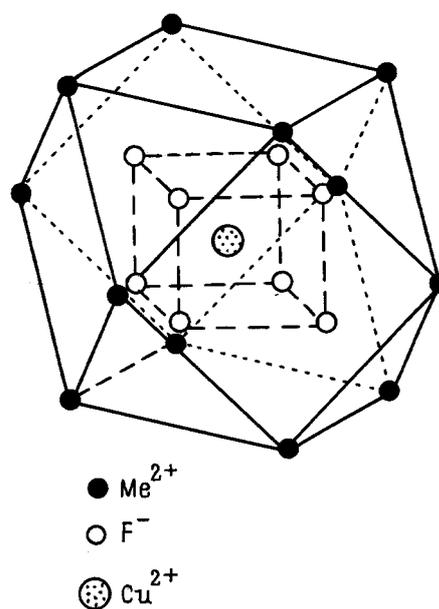


Рис. 3. Первые анионная и катионная сферы окружения примесного иона Cu^{2+} в кристаллах структурного типа флюорита.

меди располагается от него в направлении, параллельном одному из шести осей $\langle 110 \rangle$ кристалла (рис. 3), изоморфное замещение основного катиона решетки примесным ионом ЩЗМ будет приводить к деформации анионного координационного многогранника иона меди именно в этом направлении. Например, в случае замещения небольшой части ионов Ca^{2+} в кристалле CaF_2 ионами Sr^{2+} координационный многогранник меди, у которой в первой катионной сфере окружения окажется один примесный катион Sr^{2+} , будет сжиматься в одном из кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$ вследствие большого ионного радиуса этого катиона. В другом случае, когда в кристалле SrF_2 часть ионов Sr^{2+} заместится ионами Ca^{2+} , направление деформации будет противоположным. В обоих случаях симметрия деформационного поля, создаваемого примесным ЩЗМ, будет соответствовать группе C_{2v} . Поскольку и в том и в другом случае смещения анионов первой координационной сферы примесной меди будут небольшими ($\leq 0.1 \text{ \AA}$), вес кубической части в потенциале кристаллического поля парамагнитного комплекса будет оставаться преобладающим, и здесь можно ожидать вибронное взаимодействие типа ${}^2T_{2g} \times (t_{2g} + e_g)$. Если же в решетке смешанного кристалла окажется примерно равное количество катионов кальция и стронция ($x \cong 0.5$), то значительно повысится вероятность появления комплексов меди, анионная сфера которых будет находиться под влиянием низкосимметричного деформационного поля. Это объясняется тем, что в таком случае в ближайших катионных сферах примесных ионов меди в среднем должно оказаться примерно равное число катионов того и другого вида, но их распределение в пределах этих сфер может оказаться неупорядоченным. Однако из-за того, что смещение каждого отдельно взятого аниона парамагнитного комплекса в таких кристаллах будет результатом усредненного влияния этих катионов, и в этом случае вес кубической части в гамильтониане кристаллического поля может оставаться почти таким же большим, как и в случаях кристаллов с невысокой концентрацией примесных ионов ЩЗМ или упорядоченного распределения катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} в кристаллах с $x = 0.5$. Следовательно, вибронные взаимодействия могут также влиять и на свойства подобных примесных центров. Но без экспериментального изучения таких центров предсказать их свойства, по-видимому, невозможно.

Поскольку опыты с одноосным давлением на кристалл оказались малоуспешными (кристаллы-образцы разрушались при сравнительно низких удельных давлениях), в настоящей работе обсуждаются лишь результаты, полученные при исследовании смешанных кристаллов типа $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$. Причем состав изучаемых кристаллов был ограничен значениями $0 \leq x \leq 0.05$, $1.0 \geq x \geq 0.95$ или $x \cong 0.5$. Это было связано с тем, что в опытах по выращиванию сравнительные кристаллы получались только в случае сравнительно невысокого содержания примесных ионов ЩЗМ ($\leq 5\%$) или в случае, когда два типа ионов ЩЗМ присутствовали в расплаве примерно в равных количествах.

1. Эксперимент

Кристаллы переменного состава $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ выращивались методом Чохральского в атмосфере гелия с небольшими добавками фтора ($\sim 2\%$ от общего объема газа). Основные параметры выращивания менялись в следующих пределах: 1) скорость вытягивания кристалла из расплава — от 5 до 30 мм/ч; 2) скорость вращения кристалла вокруг вертикальной оси — от 10 до 60 min^{-1} ; 3) градиент температуры в объеме кристалла вблизи фронта кристаллизации — от 5 до 20 К/мм. Условия выращивания подбирались таким образом, чтобы обеспечить максимально равномерное распределение примесей по объему выращиваемого кристалла при высоком его качестве. Примесь меди добавлялась в кристалл в виде предварительно просушенной соли CuF_2 .

Для изучения структуры выращиваемых кристаллов и контроля их качества был использован метод рентгеноструктурного анализа. Съемка рентгенограмм производилась в обычной $\theta - 2\theta$ -геометрии на дифрактометре ДРОН-3М. На рис. 4 представлены фрагменты дифрактограмм трех образцов кристаллов с различным содержанием ионов кальция и стронция. Видно, что ширины рентгеновских рефлексов (333) образцов смешанных кристаллов с $x = 0.95$ (кривая 2) и 0.5 (кривая 3) лишь незначительно превышают ширину соответствующего рефлекса беспримесного кристалла CaF_2 (кривая 1). В то же время значения угла 2θ для этих трех образцов заметно отличаются друг от друга. В результате рентгенографического изучения найдено, что средний размер элементарной ячейки смешанных кристаллов почти линейно увеличивается с изменением состава от $x = 1$ до 0. В частности, для $x = 0.95$ при $T \approx 300 \text{ K}$ длина ребра элементарной ячейки (a_0) оказалась равной $5.4864 \pm 0.0001 \text{ \AA}$, а в случаях $x = 0.5$ и 0.05 $a_0 = 5.6239 \pm 0.0001$ и $5.7815 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ соответственно. Основным критерием качества кристаллов служили размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей и величина микроискажений в пределах этих обла-

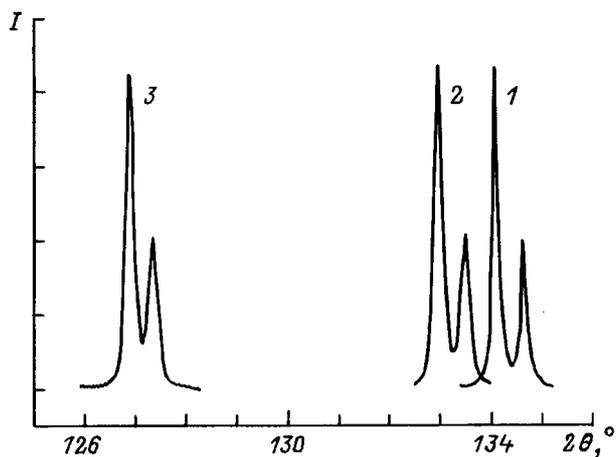


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм образцов кристаллов $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$. $x = 1.0$ (1), 0.95 (2) и 0.5 (3).

Параметры тензоров магнитных взаимодействий примесных комплексов двухвалентной меди в кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$

Параметры	CaF_2	$\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_2$		$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$		$\text{Ca}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{F}_2$		SrF_2
	1	2	3	4	5	6	7	8
g_x	2.09(9)	2.09(8)	2.10(1)	2.09(8)	2.2(0)		2.49(3)	2.49(3)
g_y	2.14(7)	2.14(5)	2.14(1)	2.13(9)	2.2(0)		2.49(3)	2.49(3)
g_z	2.80(2)	2.79(5)	2.79(2)	2.75(6)	2.3(6)	2.75(1)	2.08(4)	2.08(4)
a_{xx}	97 ± 3	98 ± 10	100 ± 20	70 ± 10			26 ± 5	26 ± 5
a_{yy}	96 ± 3	96 ± 10	100 ± 20	70 ± 10			26 ± 5	26 ± 5
a_{zz}	76 ± 3	71 ± 10	70 ± 20	≈ 0		≈ 0	362 ± 5	362 ± 5
Q	-11 ± 3	-10 ± 5	≈ -10	-7 ± 5			-8 ± 5	-8 ± 3
A_{xx}	221 ± 5	230 ± 15	230 ± 20	235 ± 15			95 ± 10	99 ± 3
A_{yy}	136 ± 5	130 ± 15	130 ± 20	115 ± 15			380 ± 15	380 ± 8
A_{zz}	58 ± 3	60 ± 10	60 ± 20	70 ± 10		60 ± 20	125 ± 15	127 ± 5
A_{ij}	89 ± 5	80 ± 15	80 ± 20	80 ± 15			85 ± 15	87 ± 5

Примечание. Группы параметров 1–4 и 6 относятся к ромбическим центрам, а 5, 7 и 8 соответствуют тетрагональным центрам. Для обоих типов центров приведенные здесь тензоры ЛСТВ относятся к лиганду № 1 (рис. 1, 2). Группы параметров 1 и 2 получены при температуре 4.2 К, остальные при 77 К. Компоненты тензоров СТВ (a), ЛСТВ (A) и квадрупольного взаимодействия (Q) приведены в МГц.

стей. Такая информация получалась путем гармонического анализа формы рентгеновских интерференционных линий от (111)-, (222)- и (333)-плоскостей исследуемых монокристаллов $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ и "образцовых" (беспримесных) монокристаллов CaF_2 . Сравнение результатов вычисления по смешанным и образцовому кристаллам показало, что размеры областей когерентного рассеяния во всех смешанных кристаллах указанного состава превышают 1000 Å, в то время как величина микроискажений меньше 0.0002. Изучение плоскостей скола этих кристаллов под микроскопом не выявило каких-либо макроскопических дефектов и наличия поликристалличности. Таким образом, данные рентгеноструктурного и микроскопического исследований свидетельствуют о высоком качестве выращенных кристаллов.

Структура и магнитные свойства примесных комплексов меди в смешанных кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ изучались методом ЭПР на частотах 9.3 и 37 ГГц при температурах 4.2–270 К. Значения параметров электронного зеемановского (ЭЗВ), собственного (СТВ) и лигандных (ЛСТВ) сверхтонких взаимодействий, полученные в результате изучения кристаллов трех наиболее характерных составов ($x = 0.05, 0.5$ и 0.95) и определяющие магнитные свойства обнаруженных комплексов, приведены в таблице. Здесь же для сравнений приведены величины этих параметров, найденные в результате изучения кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ и $\text{SrF}_2:\text{Cu}$ в работах [2,3]. Ориентации осей систем координат, в которых представлены параметры магнитных взаимодействий комплексов, показаны на рис. 1 (для центров, магнитные свойства которых характеризуются эффективными тензорами ромбической симметрии) и на рис. 2 (для центров, симметрия магнитных свойств которых близка к тетрагональной).

В кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x \geq 0.95$) были обнаружены спектры ЭПР, угловые зависимости резонансных линий и структура которых были качественно похожими на наблюдавшихся кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ [2]. Это означает, что состав парамагнитных комплексов и их

молекулярная структура в этих двух типах кристаллов одинаковы. Отличия комплексов, обнаруженных в $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x \geq 0.95$) и $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ состояли в следующем: 1) ширины линий ЭПР при температуре 4.2 К у первых оказались приблизительно в 3–4 раза шире; 2) спектры ЭПР в первом случае наблюдались вплоть до температур $T \sim 120$ К, в то время как в $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ линии спектров обнаруживались лишь при значительно более низкой температуре ($T \leq 35$ К); 3) в смешанных кристаллах незначительно изменились параметры лигандного взаимодействия (см. таблицу), что указывает на небольшие изменения межионных расстояний в парамагнитных комплексах из-за деформации координационного многогранника иона-комплексобразователя ионом примесного ЦЗМ. Анализ температурной зависимости интегральной интенсивности спектров ЭПР кристаллов $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x \geq 0.95$) свидетельствовал о том, что здесь имеются как минимум два типа парамагнитных комплексов: "низкотемпературные" (спектры ЭПР наблюдаются при $T \leq 35$ К) и "высокотемпературные" ($T \leq 120$ К). Выяснилось также, что с увеличением концентрации примесных ионов ЦЗМ количество высокотемпературных комплексов растет за счет уменьшения количества низкотемпературных.

Парамагнитные комплексы двухвалентной меди с эффективным тензором ЭЗВ ромбической симметрии были обнаружены также в кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x = 0.5$), но их спектры ЭПР (рис. 5) уже существенно в большей степени отличались от того, что наблюдалось в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Cu}$. В первую очередь эти отличия касались величин (см. таблицу) параметров сверхтонкого взаимодействия и ширины температурного интервала наблюдения этих спектров (здесь он оказался значительно шире, чем в кристаллах с $x = 0.95$: $T \leq 240$ К). Ширина линий спектров в $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x = 0.5$) также увеличилась; они оказались примерно в 3 раза шире, чем в $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x = 0.95$). При этом одна из компонент тензора СТВ (A_{zz}) примесного иона меди уменьшилась практически до нуля.

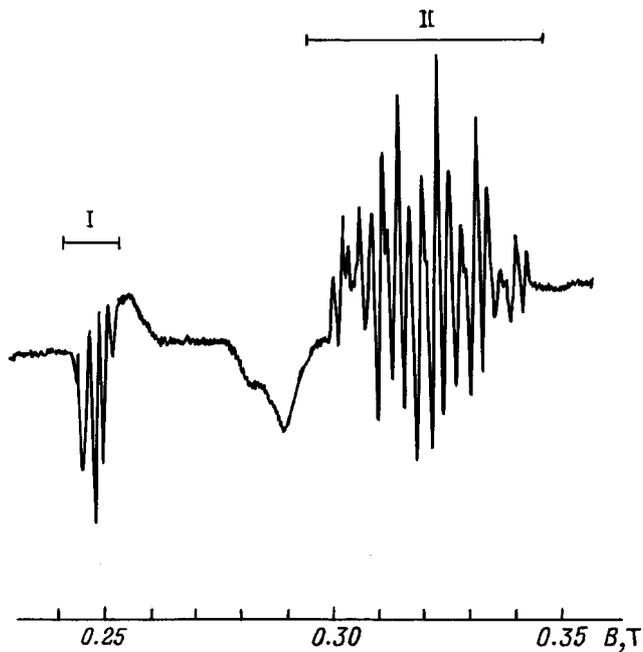


Рис. 5. Спектр ЭПР образца кристалла $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$. $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 110 \rangle$, $T = 77 \text{ K}$, $f = 9.3 \text{ GHz}$.

Кроме "ромбических" комплексов в кристаллах с $x = 0.5$ обнаружены также комплексы, магнитные свойства которых описываются тензором ЭЗВ осевой симметрии. Направление главной оси этого тензора оказалось параллельным одной из кристаллографических осей $\langle 001 \rangle$. Спектры ЭПР наблюдались при температурах $T \leq 45 \text{ K}$. Сверхтонкая (СТС) и суперсверхтонкая (ССТС) структуры спектров не разрешались, что, очевидно, связано с некоторыми отличиями в величинах параметров магнитных взаимодействий различных комплексов этого типа. Во всех изученных смешанных кристаллах с $x = 0.5$, отличающихся друг от друга различным содержанием примеси меди, концентрация этих комплексов (назовем их "тетрагональными") оказалась примерно в 10–15 раз меньше, чем концентрация ромбических комплексов. Других парамагнитных центров в кристаллах с $x = 0.5$ не обнаружено.

Парамагнитные комплексы с тензорами ЭЗВ ромбической и осевой симметрии наблюдались также и в кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x = 0.05$) при температурах $T \leq 270 \text{ K}$. Однако здесь наибольшее количество комплексов имели параметры ЭЗВ, СТВ и ЛСТВ, практически совпадающие с соответствующими параметрами тетрагональных комплексов меди в $\text{SrF}_2:\text{Cu}$ [3], и лишь ~2–3% обнаруживаемых в кристаллах парамагнитных комплексов оказывались "ромбическими". В связи с тем, что спектры ЭПР обоих типов комплексов наблюдались примерно в одном и том же температурном интервале, значительно менее интенсивные линии ромбических комплексов чаще всего оказывались замаскированными очень интенсивными линиями "тетрагональных" комплексов. Поэтому для ромбических комплексов

в кристаллах с $x = 0.05$ была определена лишь часть параметров магнитных взаимодействий.

Следует подчеркнуть, что в спектрах ЭПР всех типов ромбических комплексов двухвалентной меди отчетливо наблюдалось ЛСТВ с четырьмя эквивалентными ядрами ^{19}F , лежащими в одной из плоскостей $\langle 110 \rangle$. Следовательно, состав этих комплексов во всех изученных кристаллах с различным содержанием примесных ионов ЩЗМ примерно одинаков. Их молекулярная структура, очевидно, отличается от структуры орторомбических комплексов $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}$ в кристаллах CdF_2 и CaF_2 [2] лишь сравнительно небольшими смещениями ядер фтора и меди относительно характерных для них положений.

2. Обсуждение результатов

Использованный здесь метод создания деформаций в первой анионной сфере окружения примесного парамагнитного иона путем изоморфного замещения катионов решетки химически однотипными ионами оказался успешным. Однако он имеет некоторую специфичность: деформационное поле, влияющее на положения ионов этой сферы окружения, оказывается нецентросимметричным. Как видно из результатов изучения, эта асимметрия деформационного поля сравнительно мало влияет на параметры магнитных взаимодействий в комплексах меди в кристаллах с $0.95 \leq x \leq 1.0$, приводя в основном лишь к существенному понижению уровня дна одной из шести ям адиабатического потенциала каждого комплекса и, естественно, к повышению температуры наблюдения спектров ЭПР. Но с увеличением межионных расстояний в кристалле свойства примесных парамагнитных комплексов оказываются более чувствительными к нецентросимметричным деформациям. В частности, на это указывает резкое уменьшение величины изотропной части тензора СТВ в кристаллах с $x = 0.5$, которое может быть объяснено примешиванием к основной электронной конфигурации Cu^{2+} возбужденных конфигураций нецентросимметричных компонент потенциала кристаллического поля [8]. На значительное влияние нецентросимметричных деформаций на магнитные свойства меди указывает также форма линий спектра ЭПР кристалла $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x = 0.5$) (рис. 5). Рассмотрим группу линий (группа I), за появление которых в спектре ответственны ромбические комплексы меди, ориентированные своей выделенной осью Z параллельно направлению внешнего постоянного магнитного поля ($\mathbf{B}_0 \parallel Z \parallel \langle 110 \rangle$). Видно, что профили линий этой группы имеют необычный вид. Такая несимметричная форма линий первой производной сигнала поглощения обычно встречается в спектрах порошков и возникает из-за равновероятного распределения направлений кристаллических осей отдельных монокристаллических крупинок порошка. Однако данные рентгеноструктурного изучения этих кристаллов определенно указывают на отсутствие в их объеме каких-либо разориентированных зерен. С другой стороны, искажение формы линий

спектра ЭПР может произойти также в случае насыщения резонансных ЭПР-переходов. Но вид спектров ЭПР оставался практически неизменным при различных мощностях СВЧ-колебаний в резонаторе спектрометра в диапазоне от $20 \mu\text{W}$ до 10mW . Кроме того, профили линий группы II на рис. 5 в пределах всего этого диапазона мощностей практически совпадали с обычным профилем кривой первой производной сигнала поглощения. Следовательно, и релаксационные механизмы искажения формы сигнала ЭПР можно здесь не рассматривать. Поэтому единственным объяснением необычной формы линий левой группы нам кажется предположение о небольших отличиях в направлениях главных осей тензоров соответствующих магнитных взаимодействий (магнитных осей) по ансамблю ромбических парамагнитных комплексов. Действительно, расчеты профилей линий спектра, выполненные с учетом фактических угловых зависимостей резонансных магнитных полей для левой и правой групп, дали картину, практически совпадающую с реальным спектром, представленным на рис. 5. В процессе этих расчетов получено, что разница в направлениях магнитных осей различных комплексов может достигать $\pm 5 \text{ deg}$. Последнее означает, что в первой катионной сфере окружения примесных ионов состав и взаимное расположение ионов кальция и стронция оказались различными, поэтому формы анионных координационных многогранников примесных ионов меди от комплекса к комплексу получаются отличными друг от друга. Это приводит к тому, что на примесные ионы меди действуют низкосимметричные кристаллические поля, характеризуемые различными наборами параметров. Оценочные расчеты, выполненные нами в рамках точечной модели кристаллического поля, показывают, что низкосимметричные компоненты потенциала этого поля в большей степени влияют на направления главных осей эффективного тензора ЭЗВ. Чем на величину его главных значений. Однако для того чтобы объяснить факт появления в кристалле двух типов парамагнитных комплексов, кроме сравнительно небольших ожидаемых смещений лигандов примесной меди ($< 0.1 \text{ \AA}$) необходимо иметь в виду возможность смещений самих ионов меди. Эти смещения могут происходить в различных направлениях, не совпадающих с главными кристаллографическими осями. Если не учитывать вибронных взаимодействий, то в рассматриваемой здесь ситуации направление смещения данного парамагнитного иона должно приблизительно совпадать с направлением от центра тяжести совокупности катионов стронция, оказавшихся в первой катионной сфере этого иона, к центру тяжести такой же совокупности катионов кальция. В том наиболее вероятном случае, когда центры тяжести совокупностей катионов кальция и стронция почти совпадают и смещения иона меди из позиции замещенного им катиона небольшие, основными компонентами потенциала действующего на ион Cu^{2+} кристаллического поля будут компоненты кубического поля. Ясно, что в этом случае пренебрегать вибронными взаимодействиями нельзя; согласно результатам выполненных экспериментов,

магнитные свойства кластеров такого типа определяются прежде всего ими (реализуется взаимодействие типа ${}^2T_{2g} \times (t_{2g} + e_g)$ и образуются комплексы с ромбической симметрией магнитных свойств). Магнитными свойствами такой же симметрии и приблизительно такими же параметрами ЭЗВ, СТВ и ЛСТВ могут обладать также комплексы, в ближайшей катионной сфере которых центры тяжести совокупностей ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} оказываются смещенными в противоположные стороны от иона примесной меди вдоль направлений, близких к направлениям $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Дело в том, что в таких комплексах в результате смещений ионов в потенциале кристаллического поля, действующего на парамагнитный ион меди, появятся компоненты тригональной и ромбической симметрий. По этой причине примесная медь в нижних орбитальных состояниях (если энергетические интервалы между ними останутся небольшими) может по-прежнему эффективно взаимодействовать с ядерными колебаниями тригональной и тетрагональной симметрий. В рассматриваемом случае эти комплексы, по-видимому, отличаются от первых главным образом направлениями магнитных осей и более высокой верхней границей температурного интервала наблюдения спектров ЭПР.

Что касается тетрагональных комплексов в кристаллах с $x = 0.5$, то они могут появиться в том менее вероятном случае, когда в ближайшей катионной сфере иона меди центры тяжести совокупностей ионов кальция и ионов стронция оказываются по разные стороны от центрального иона в одном из направлений $\langle 001 \rangle$. В такой ситуации эффективность взаимодействия примесной меди с колебаниями тетрагональной симметрии может возрасти. На поверхности адиабатического потенциала кроме ромбических минимумов появятся также несколько более глубокие тетрагональные минимумы. Из-за сложности рельефа поверхности адиабатического потенциала высота барьеров между различными минимумами может оказаться невысокой, что вызовет смещение верхней границы температурного интервала наблюдения спектров ЭПР тетрагональных комплексов в область низких температур.

Изучение кристаллов $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x = 0.05$) показало, что анизотропные деформации наиболее сильно влияют на магнитные свойства комплексов меди в узком диапазоне значений межионных расстояний — от значений, характерных для кристалла $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ ($x = 0.5$), до значений, соответствующих кристаллу SrF_2 . В этих кристаллах размер элементарной ячейки становится особенно большим. Согласно известному кристаллохимическому правилу Гольдшмидта, парамагнитный комплекс должен оказывать структурно-неустойчивым из-за сильного уменьшения величины отталкивательного взаимодействия между ионом Cu^{2+} и ближайшими к нему ионами F^- . Поэтому появление в первой катионной сфере примесного иона Cu^{2+} в направлении $\langle 110 \rangle$ одного катиона ЦЗМ с меньшим ионным радиусом (Ca^{2+}) привело к качественному изменению магнитных свойств таких комплексов — к образованию комплексов с ромбическим

тензором ЭЗВ. Очевидно, что парамагнитный ион Cu^{2+} в составе подобных комплексов также находится в нецентральной позиции, но направление его смещения из позиции замещенного катиона Sr^{2+} в этом случае должно быть параллельным одному из направлений $\langle 110 \rangle$. Такой вывод следует прежде всего из того факта, что в спектре ЭПР в ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel Z \parallel \langle 110 \rangle$ наблюдается характерная ЛСТС с относительными интенсивностями линий 1 : 4 : 6 : 4 : 1.

Таким образом, пока отталкивательное взаимодействие между ионами меди и окружающими его ионами фтора в кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ ($0.95 \leq x \leq 1.0$) оставалось достаточно большим, низкосимметричное деформационное поле не могло привести к какому-либо заметному смещению иона меди из позиции замещенного им катиона решетки. Тем более что создающий это поле ион примесного ЦЗМ замещает основной катион решетки, объем координационного (анионного) многогранника которого оказался уже увеличенным за счет ян-теллеровской деформации соседней (по направлению $\langle 110 \rangle$) анионной ячейки с ионом Cu^{2+} в центре. Локализовавшись в первой катионной сфере иона меди в направлении оси X (согласно рис. 1), ион примесного ЦЗМ практически не оказывает дополнительного деформирующего влияния на анионную сферу окружения примесной меди. С другой стороны, и средние размеры элементарных ячеек в ряду кристаллов $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ ($0.95 \leq x \leq 1.0$) отличаются очень мало. Естественно, что параметры магнитных взаимодействий этих комплексов в указанном ряду кристаллов также различаются мало.

С ростом среднего размера элементарной ячейки электронные оболочки примесного иона Cu^{2+} и окружающих его ионов F^- перекрываются уже в меньшей степени, поэтому отталкивательное взаимодействие между ионом меди и ионами фтора ослабевает, и на равновесное положение ядра примесной меди одновременно с электростатическими, обменными и вибранными взаимодействиями внутри парамагнитного комплекса начинает заметно влиять также и внешнее по отношению к этому комплексу деформационное поле. В этих условиях в зависимости от симметрии деформационного поля в объеме смешанного кристалла образуются комплексы двухвалентной меди с различной симметрией магнитных свойств. В случае кристалла $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2:\text{Cu}$ все разнообразие образовавшихся парамагнитных комплексов, как оказалось, можно было разбить на две группы, внутри каждой из которых магнитные свойства различаются незначительно. Первая группа комплексов характеризуется эффективными тензорами ЭЗВ ромбической симметрии, главные оси которых направлены под небольшими углами к кристаллографическим направлениям $\langle 110 \rangle$. Оси тензоров ЭЗВ второй группы комплексов приблизительно совпадают с направлениями осей кристалла $\langle 001 \rangle$. Это особенности в магнитных свойствах парамагнитных комплексов означают, что в смешанных кристаллах в условиях воздействия на комплекс структурных деформаций вибранные взаи-

модействия по-прежнему оказывают существенное влияние на формирование магнитных свойств комплексов примесной меди. В случае комплексов первой группы такое влияние оказывают главным образом взаимодействия типа ${}^2T_{2g} \times (t_{2g} + e_g)$, а в случае комплексов второй группы — взаимодействия типа ${}^2T_{2g} \times e_g$. Однако характер этого влияния на свойства комплексов зависит как от симметрии структурных деформаций, так и от соотношений между величинами кулоновских, обменных и вибранных взаимодействий внутри комплекса. В частности, пример кристаллов $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) показывает, что если центрирующее влияние обменного отталкивательного взаимодействия между ионом меди и его лигандами ослабевает, то влияние деформационного поля примесных катионов ЦЗМ на магнитные свойства комплексов меди может стать особенно сильным.

Список литературы

- [1] M.O. Brien. Phys. Rev. **V187**, 2, 407 (1969).
- [2] М.М. Зарипов, В.А. Уланов. ФТТ **30**, 5, 1547 (1988).
- [3] М.М. Зарипов, В.А. Уланов. ФТТ **31**, 10, 251 (1989).
- [4] H. Bill. Phys. Lett. **A44**, 2, 101 (1973).
- [5] М.М. Зарипов, В.А. Уланов, М.Л. Фалин. ФТТ **31**, 2, 248 (1989); H. Bill, D. Lovy, H. Hagemann. Solid State Commun. **70**, 5, 511 (1989).
- [6] М.М. Зарипов, В.А. Уланов, М.Л. Фалин. ФТТ **31**, 11, 289 (1989).
- [7] H. Bill, R. Lacroix. Proc. XVII Cong. AMPERE. (1973). P. 233.
- [8] C.A. Bates, W.S. Moore, K.J. Standley, K.W.H. Stevens. Proc. Phys. Soc. **79**, 73 (1962).