

08,04

Парамагнитный резонанс ионов Cr^{4+} и Mn^{2+} в кристалле $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ © В.А. Вазенин¹, Г.С. Шакуров², А.П. Потапов¹¹ Уральский федеральный университет (Институт естественных наук и математики), Россия, Екатеринбург² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия, Казань

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 9 июня 2020 г.

В окончательной редакции 9 июня 2020 г.

Принята к публикации 10 июня 2020 г.

В кристалле $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ обнаружены и исследованы на разных частотах тетрагональные центры Cr^{4+} (электронная конфигурация $3d^2$, спин $S = 1$). Определена величина расщепления в нулевом магнитном поле. В районе совпадения положений двух переходов Cr^{4+} наблюдался дополнительный сигнал с обратной фазой. Для неконтролируемой примеси ионов Mn^{2+} ($S = I = 5/2$) определены параметры спинового гамильтониана и локализация.

Ключевые слова: примесные ионы, силикаты, парамагнитный резонанс.

DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50064.123

1. Введение

Кристаллы, активированные ионами Cr^{4+} , находящимися в тетраэдрической координации, находят применение в лазерной физике. В частности, широко используется перестраиваемый лазер на форстерите ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$) и пассивный лазерный затвор на кристалле иттрий-алюминиевого граната ($\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$) [1,2]. Возможность получения лазерной генерации и существование долгоживущей люминесценции на центрах четырехвалентного хрома были отмечены в ряде других соединений (Y_2SiO_5 , Ca_2GeO_4 , Li_2MSiO_4 ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$)) [3–6]. Большинство спектроскопических исследований кристаллов, содержащих четырехвалентный хром, сделано в оптическом диапазоне. Спектроскопия ЭПР ионов Cr^{4+} , локализованных в тетраэдре, в настоящее время представлена небольшим количеством работ. В целом, как отмечается в работе [7], состояние $4+$ для иона хрома скорее нестабильно, и лишь в некоторых случаях удается получить кристаллы с таким зарядовым состоянием.

Наиболее изучены спектры ЭПР четырехвалентного хрома в кристалле форстерита [8–10], есть ряд работ по германатам [7,11,12]. Однако, в кристалле YAG, несмотря на его широкое применение, до сих пор не зарегистрированы спектры Cr^{4+} в тетраэдре. А идентификация ионов Cr^{4+} в кристалле Y_2SiO_5 , сделанная в работе [13], ошибочна, как отмечалось нами ранее [14]. Таким образом, кроме прикладного значения, вызывают интерес и спектроскопические характеристики четырехвалентного хрома в силу его малоизученности.

Настоящая работа посвящена изучению спектров ЭПР кристалла $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ с примесью ионов четырехвалентного хрома. Ранее, соединение $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Cr}^{4+}$ исследовалось методами оптической спектроскопии [5]. Был сделан вывод, что длительное время жизни возбужденного

состояния ($41 \mu\text{s}$ при 300 К) делает кристалл перспективной лазерной средой для ближнего ИК-диапазона. В ходе исследования было установлено, что кроме спектров ЭПР, принадлежащих иону Cr^{4+} , в кристалл в качестве неконтролируемой примеси вошли ионы Mn^{2+} . Их спектры ЭПР также были изучены.

2. Образцы и методика эксперимента

Измерения выполнены в X-диапазоне на спектрометре Bruker EMX plus при комнатной температуре и на широкополосном спектрометре ЭПР, созданном в Казанском физико-техническом институте [16], при температуре жидкого гелия в диапазоне частот 37–48 GHz. В качестве источника микроволнового излучения использовался генератор Г4-141. В резонаторе X-диапазона образец находился во фторопластовом бочонке, закрепленном на штанге штатного одноосного автоматического гониметра и обеспечивающем вращение кристалла в вертикальной плоскости.

Кристаллы $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Cr}$ были выращены методом Чохральского с содержанием хрома в шихте от 0.1 до 0.5%. Спектры ЭПР слабо зависели от концентрации. Образцы, на которых проводились измерения, предварительно ориентировались на рентгеновском дифрактометре. Были сделаны шлифы для крепления к держателю образцов. Плоскость шлифов совпадала с кристаллографической плоскостью (110), при вращении в которой были получены угловые зависимости спектров ЭПР.

Кристалл $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ имеет тетрагональную симметрию (пространственная группа $I42m$). Он состоит из додекаэдров CaO_8 и тетраэдров SiO_4 и LiO_4 [15]. Положения ионов кальция и кремния имеют локальную симметрию D_{2d} . Группа симметрии позиции иона лития S_4 .

3. Результаты эксперимента

Ион Cr^{4+} имеет электронную конфигурацию d^2 и спин $S = 1$. В условиях тетрагонального кристаллического поля вырождение по спину частично снимается, и ожидаемая диаграмма электронных уровней представляет собой синглет и дублет, разделенные энергетическим

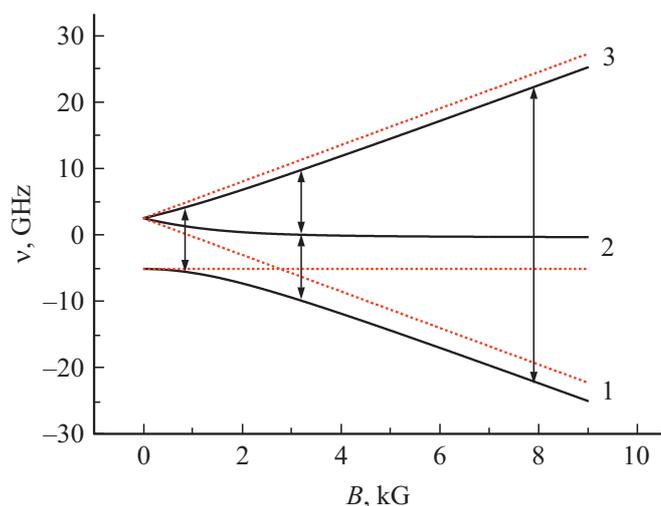


Рис. 1. Схема энергетических уровней иона Cr^{4+} в кристалле $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$. Пунктирные линии — ориентация $\mathbf{B} \parallel [001]$, сплошные линии — магнитное поле отклонено на 52° от направления $[001]$. Стрелками показаны ЭПР-переходы, наблюдаемые в двух частотных диапазонах.

интервалом, называемым расщеплением в нулевом поле (РНП). Схема энергетических уровней для двух ориентаций кристалла относительно магнитного поля показана на рис. 1, где цифрами обозначены электронные уровни, а стрелками показаны наблюдаемые резонансные переходы для одной из ориентаций.

На рис. 2 представлен вид спектров ЭПР, полученных на разных спектрометрах. В X-диапазоне кроме интенсивных сигналов Cr^{4+} регистрировались слабые линии тетрагональных центров Mn^{2+} с главной осью, параллельной кристаллографическому направлению $[001]$, которые вошли в кристалл как неконтролируемая примесь. При температуре жидкого гелия в ориентации с максимальным эффективным g -фактором частично разрешалась сверхтонкая структура (СТС) изотопа ^{53}Cr (рис. 2, *b*), что однозначно указывает на принадлежность наблюдаемых сигналов ионам хрома. На рис. 3 показана частотно-полевая зависимость резонансного перехода $1 \leftrightarrow 3$ в ориентации, когда магнитное поле отклонено от оси $[001]$ на 52° .

Угловые зависимости спектров ЭПР на двух частотах представлены на рис. 4. Магнитная кратность спектров равна единице, что для данного кристалла соответствует локальной симметрии D_{2d} . Полагая, что замещение Cr^{4+} на Ca^{2+} или Li^+ маловероятно, можно сделать вывод, что четырехвалентный хром изовалентно входит в позицию кремния. Хорошо известным примером такого замещения является кристалл форстерита.

Интересной особенностью угловой зависимости является наблюдение линии с инверсной фазой при сов-

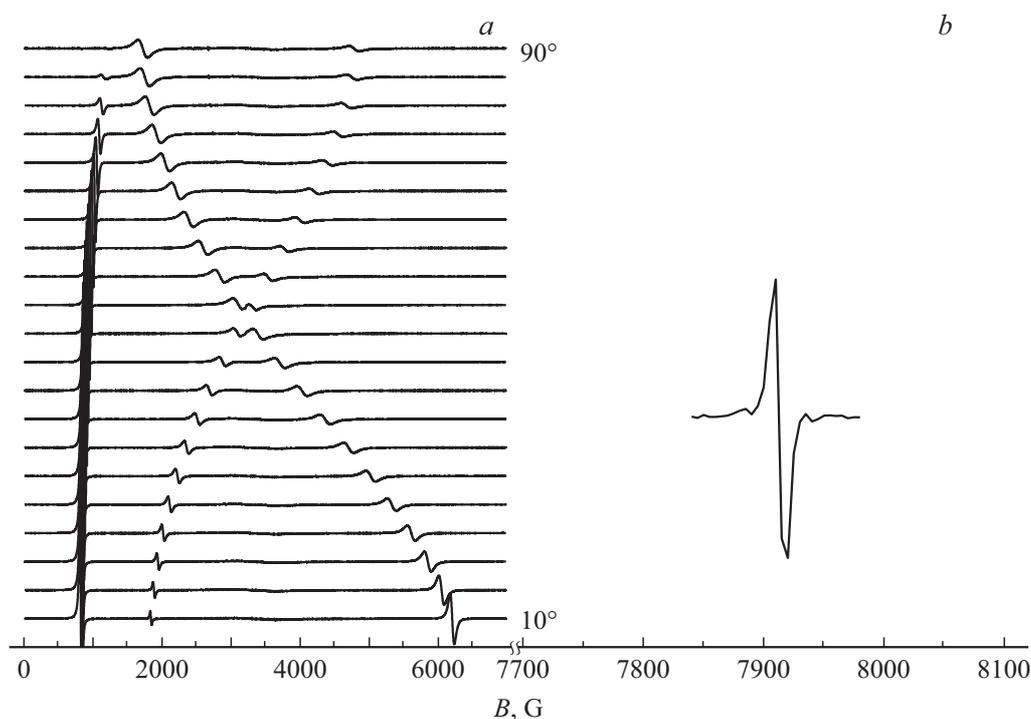


Рис. 2. Вид спектров ЭПР в кристалле $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Cr}^{4+}$: *a* — полярная угловая зависимость на частоте 9.85 GHz в диапазоне $\theta = 10-90^\circ$ с шагом 4° ; *b* — частота 41.3 GHz, магнитное поле отклонено на 52° от направления $[001]$.

падении величин резонансных магнитных полей для переходов $1 \leftrightarrow 2$, и $2 \leftrightarrow 3$ (рис. 5). Ранее такой эффект многократно регистрировался в разных кристаллах. Для системы со спином $S = 1$ он был обнаружен в кристалле $MgO:Ni^{2+}$ [17]. Объяснение возникновения дополнительной линии связано с процессами кросс-релаксации при совпадении спиновых пакетов неоднородно уширенных линий двух разных переходов.

Для описания наблюдаемых спектров четырехвалентного хрома в Li_2CaSiO_4 использовался спиновый гамильтониан вида [18]:

$$H = g_{\parallel}\beta B_z S_z + g_{\perp}\beta(B_x S_x + B_y S_y) + (1/3)(b_{20}O_{20}), \quad (1)$$

где g — g -фактор, β — магнетон Бора, S_i — операторы проекций электронного спина, O_{20} — оператор

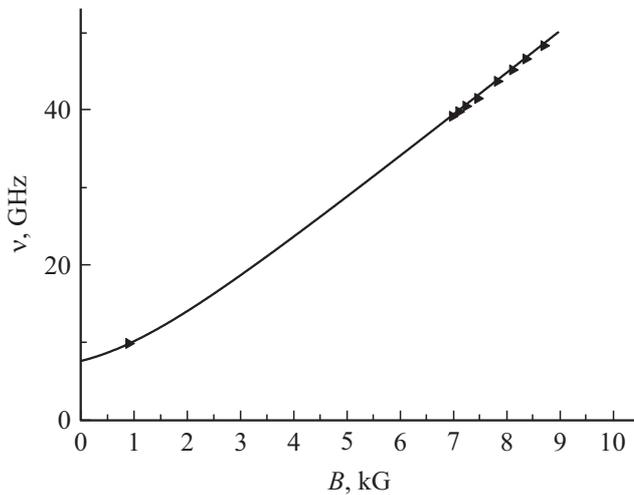


Рис. 3. Частотно-полевая зависимость перехода $1 \leftrightarrow 3$. Магнитное поле отклонено от направления $[001]$ на 52° . Точки — эксперимент, линия — расчет.

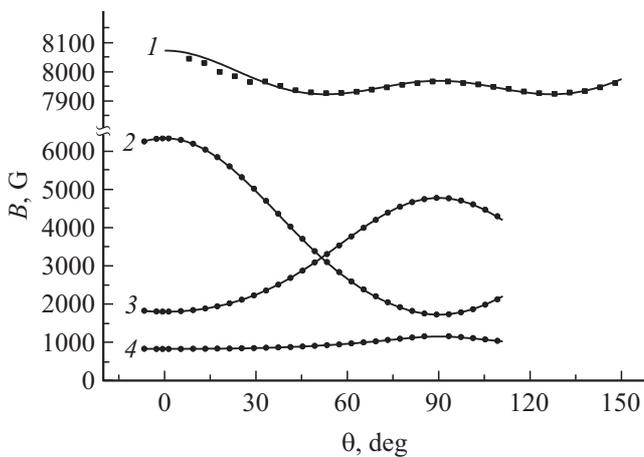


Рис. 4. Угловые зависимости спектров ЭПР иона Cr^{4+} в кристалле Li_2CaSiO_4 при вращении в плоскости (110) : (1) — частота 41.3 GHz, (2, 3, 4) — частота 9.85 GHz; (1, 4) — переход $1 \leftrightarrow 3$, (2) — переход $1 \leftrightarrow 2$, (3) — переход $2 \leftrightarrow 3$. Угол 0° соответствует положению $\mathbf{B} \parallel [001]$. Точки — эксперимент, линии — расчет.

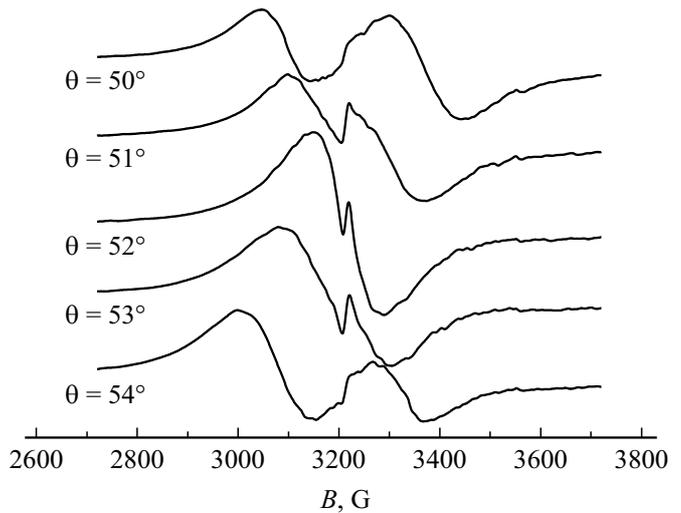


Рис. 5. Спектры ЭПР на частоте 9.85 GHz, демонстрирующие возникновение линии с инверсной фазой при совпадении резонансных магнитных полей переходов $1 \leftrightarrow 2$ и $2 \leftrightarrow 3$.

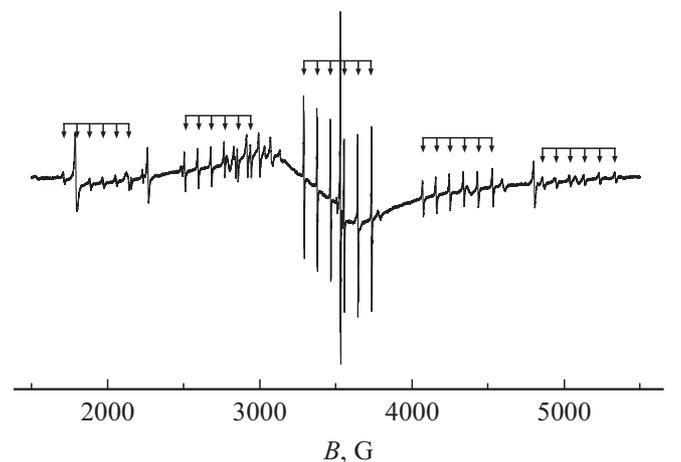


Рис. 6. Спектр тригональных центров Mn^{2+} в Li_2CaSiO_4 на частоте 9.85 GHz при $\mathbf{B} \parallel C_4$. Стрелками помечены шесть сверхтонких компонент пяти электронных переходов.

Стивенса, $B_{x,y,z}$ — декартовы координаты индукции магнитного поля, b_{20} — расщепление в нулевом магнитном поле. Методом наименьших квадратов с использованием ориентационного поведения положений трех переходов в X-диапазоне (рис. 2, а) были получены следующие значения спектральных параметров: $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1.96$, $|b_{20}| = 7.6$ GHz при среднеквадратичном отклонении 15 MHz. Знак начального расщепления в нулевом поле не определялся. С использованием полученных констант были построены расчетные угловые и частотно-полевые зависимости спектров ЭПР (рис. 3, 4), которые согласуются с экспериментом и подтверждают правильность выбранной модели.

В случае тетрагональных центров Mn^{2+} , имеющих электронный и ядерный спины $S = I = 5/2$, в гамиль-

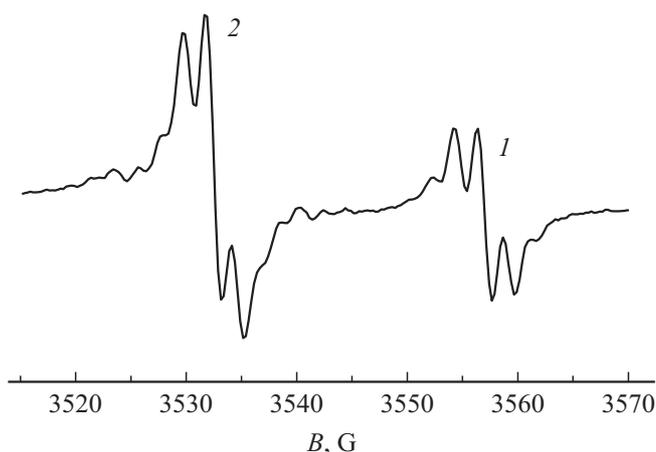


Рис. 7. Спектр ЭПР на частоте 9.85 GHz при $\mathbf{V} \parallel C_4$: (1) — сверхтонкая компонента перехода $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ центра Mn^{2+} , (2) — не идентифицированный переход при $g = 1.991$.

тониан (1) входят также слагаемые

$$(1/60)b_{40}O_{40} + (\mathbf{SAI}), \quad (2)$$

где \mathbf{I}, \mathbf{S} — операторы ядерного и электронного спинов, O_{40} — оператор Стивенса четвертого ранга, b_{40} — параметр начального расщепления, \mathbf{A} — тензор сверхтонкого взаимодействия. Методом наименьших квадратов при использовании 29 положений переходов в ориентации $\mathbf{V} \parallel C_4$ (рис. 6) получены следующие параметры: $g_z = 2.001$, $|b_{20}| = 1100$ MHz, $b_{40} = 1.7$ MHz, $A_z = -252$ MHz при среднеквадратичном отклонении 17 MHz.

Следует отметить, что все сверхтонкие компоненты перехода $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ центров Mn^{2+} демонстрировали структуру из пяти или семи компонент с интервалом ≈ 2 G, приведенную на рис. 7. Указанная структура может быть обусловлена взаимодействием только с ядерными спинами ${}^7\text{Li}$ ($I = 3/2$, естественная распространенность 92.6%), обладающими большими магнитными моментами. Остальные ионы $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ имеют малую распространенность изотопов с ненулевым спином.

Литиевое окружение ионов Si^{4+} и Ca^{2+} представляет собой сжатый вдоль C_4 куб ($3.24 \text{ \AA} \times 3.57 \text{ \AA}$). В этом случае следует ожидать 25 компонент суперструктуры с малым интервалом ≈ 0.1 G (в дипольном приближении). Вблизи позиции Li^+ на расстоянии 3.24 \AA вдоль оси четвертого порядка находятся два иона лития, что должно приводить к структуре с семью компонентами и интервалом по магнитному полю ≈ 1 G (также в дипольном приближении). Такая структура мало похожа на экспериментальную. Но в окружении Li^+ на расстоянии 3.57 \AA имеется еще четыре атома лития, что может значительно изменить наблюдаемую структуру.

Примерно в середине секстета сверхтонкой структуры перехода $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ центров Mn^{2+} при $\mathbf{V} \parallel C_4$ кристалла наблюдается не идентифицированный сигнал

центра с $g = 1.991$ и главной осью, параллельной $[001]$. Этот сигнал демонстрирует структуру (рис. 7), аналогичную суперструктуре переходов Mn^{2+} , что говорит о локализации этого центра и иона Mn^{2+} в одинаковых позициях. При уходе от ориентации магнитного поля $\mathbf{V} \parallel C_4$ указанный сигнал расщепляется на две компоненты, что свидетельствует о его магнитной кратности, равной двум. Согласно [19], парамагнитный ион может иметь такую магнитную кратность только в катионной позиции Li^+ с симметрией S_4 . Следовательно, можно считать установленным, что ионы Mn^{2+} (ионный радиус $r_i = 0.66 \text{ \AA}$) в $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ занимают позицию иона лития ($r_i = 0.59 \text{ \AA}$).

4. Обсуждение результатов

Сравнение полученных результатов с известными литературными данными для иона Cr^{4+} показывает, что они вполне согласуются по величинам спектральных параметров. В частности, для кристалла $\text{V}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ была получена величина константы тонкой структуры $D = b_{20} = 1.6$ GHz [11], а для кристалла CaGeO_4 $D = 3.9$ GHz [7]. В то же время при наличии ромбических искажений тетраэдра константа тонкой структуры возрастает на порядок ($D = 66$ GHz для форстерита и $D = 63$ GHz для кристалла LiScGeO_4) [8,20].

Важной особенностью полученных нами результатов является наблюдение СТС от нечетного изотопа ${}^{53}\text{Cr}$, поскольку этот факт снимает вопросы о принадлежности наблюдаемой линии ЭПР ионам хрома. Совпадение угла отклонения направления магнитного поля от оси $[001]$, при котором эффективный g -фактор резонансного перехода $1 \leftrightarrow 3$ максимален ($\sim 52^\circ$), с углом, при котором появляется инверсная линия в спектрах ЭПР, на наш взгляд, является случайным.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Г.Р. Булке за предоставление образцов и В.А. Шустову за их ориентацию на рентгеновском дифрактометре.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема № FEUZ-2020-0054. Исследование в Казанском физико-техническом институте ФИЦ КазНЦ РАН выполнено в рамках госзадания АААА-А18-118030690040-8.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V. Petricevich, S.K. Gayen, R.R. Alfano. Appl. Phys. Lett. **53**, 2590 (1988).
- [2] G.M. Zverev, A.V. Shestakov. OSA Proceedings Tunable Solid State Lasers **5**, 6 (1989).
- [3] C. Deca, B.H.T. Chai, Y. Shimony, X.X. Zhang, E. Munin, M. Bass. Appl. Phys. Lett. **61**, 2141 (1982).
- [4] T.C. Brunold, H.U. Gudel, M.F. Hazenkamp, G. Huber, S. Kuck. Appl. Phys. B **64**, 647 (1997).
- [5] M.Yu. Sharonov, A.B. Bykov, V. Petricevich, R.R. Alfano. Opt. Commun. **231**, 273 (2004).
- [6] C. Jousseau, D. Vivien, A. Kahn-Harari, B.Z. Malkin. Opt. Mater. **24**, 143 (2003).
- [7] D. Reinen, U. Kesper, M. Atanasov, J. Roos. Inorg. Chem. **34**, 184 (1995).
- [8] K.R. Hoffman, J. Casas-Gonzalez, S.M. Jacobsen, W.M. Yen. Phys. Rev. B **44**, 12589 (1991).
- [9] M.L. Meilman, M.G. Livshitz. OSA Proc. Adv. Solid State Lasers **13**, 39 (1992).
- [10] M.H. Whitmore, A. Sacra, D.J. Singel. J. Chem. Phys. **98**, 3656 (1993).
- [11] F.J. Lopez, E. Moya, C. Zaldo. Solid State Commun. **76**, 1169 (1990).
- [12] Н.В. Черней, В.А. Надолинный, Н.В. Иванникова, В.А. Гусев, И.Н. Куприянов, В.Н. Шлегель, Я.В. Васильев. Журн. структур. химии **46**, 444 (2005).
- [13] R.R. Rakhimov, H.D. Horton, D.E. Jones, G.B. Loutts, H.R. Ries. Chem. Phys. Lett. **319**, 639 (2000).
- [14] В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.С. Шакуров, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов, В.А. Исаев. ФТТ **60**, 1995 (2018).
- [15] J.A. Gard, A.R. West. J. Solid State Chem. **7**, 422 (1973).
- [16] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. Appl. Magn. Res. **2**, 571 (1991).
- [17] S.R.P. Smith, F. Dravnieks, J.E. Wertz. Phys. Rev. **178**, 471 (1969).
- [18] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 121.
- [19] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). С. 30.
- [20] Г.С. Шакуров. Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского. Ежегодник. ФизтехПресс, Казань (2005). С. 107.

Редактор Е.Ю. Флегонтова