

УДК 548:537.611.43:539.124

©1995

ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ ИОНЫ ХРОМА В КРИСТАЛЛАХ SrF_2 : ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР В ДИАПАЗОНЕ 9.3–300 GHz

*М.М.Зарипов, В.Ф.Тарасов, В.А.Уланов,
Г.С.Шакуров, М.Л.Попов*

Казанский физико-технический институт РАН
(Поступила в Редакцию 1 августа 1994 г.)

Методом ЭПР в диапазоне 9.3–300 GHz исследованы центры двухвалентного хрома в кристалле SrF_2 . Установлено, что при выращивании кристаллов SrF_2 :Cr методом Чохральского во фторосодержащей атмосфере гелия ионы Cr^{2+} стабилизируются в позициях катионов решетки. Координационный куб последних при таком замещении оказывается искаженным вдоль оси симметрии C_2 так, что магнитные свойства образующегося комплекса приобретают ромбическую анизотропию. Найденны параметры взаимодействия спиновых состояний комплекса с кристаллическим полем и внешним магнитным полем. В качестве возможной причины искажения структуры кристалла вблизи примесного иона рассматривается эффект Яна-Теллера.

Ионы Cr^{2+} в свободном состоянии имеют в качестве основного 5D -терм. При внедрении в кристаллы структурного ряда флюорита (CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 и BaF_2) ионы двухвалентного хрома могут оказаться в позициях катионов решетки, координационным многогранником которых является правильный куб с ионами F^- в его вершинах. Теория кристаллического поля в этом случае предсказывает расщепление орбитальных уровней энергии свободного иона Cr^{2+} на основной орбитальный триплет $^5T_{2g}$ и возбужденный дублет 5E_g . Согласно теореме Яна-Теллера, взаимодействие состояний основного триплета с колебаниями решетки должно привести к дополнительным расщеплениям в системе основных уровней энергии иона. Внешним проявлением эффекта Яна-Теллера может быть, в частности, температурно-зависимая анизотропия оптических и магнитных свойств активированного кристалла. Симметрия этих свойств будет зависеть от того, с каким типом колебаний решетки эффективнее всего взаимодействует примесный ион. Преимущественное взаимодействие с колебаниями e_g -типа ведет к появлению центров с тетрагональной симметрией магнитных свойств. Причиной возникновения тригональных центров является более эффективное взаимодействие с t_{2g} -колебаниями. Однако при некоторых определенных условиях [1] одинаково существенными оказываются взаимодействия с обеими модами колебаний. В таком случае при низких температурах в кристалле должны наблюдаться центры ромбической симметрии. Исследования [2,3] кристаллов CdF_2 и CaF_2 актив-

рованных ионами двухвалентной меди, выявили именно этот случай. Однако здесь вызывает удивление тот факт, что критический тип искажения координационного многогранника примесного иона сохраняется в двух хотя и изоструктурных, но с заметно отличающимися размерами элементарной ячейки кристаллах. По-видимому, существует какой-то механизм стабилизации орторомбического искажения решетки кристалла в окрестностях примесного иона, выявить который могут помочь дополнительные исследования.

В работе [4] сообщалось о результатах изучения методом ЭПР ян-теллеровского иона Cr^{2+} в кристалле CdF_2 . Авторами [4] установлено, что при температуре 4.2 К магнитные свойства обнаруженного центра описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии. Этот экспериментальный факт указывает на то, что здесь реализовался интересующий нас тип искажения. Поскольку, как оказалось, примесный ион (Cr^{2+}) замещает катион решетки (Cd^{2+}) ионоэквивалентно, то наиболее вероятной причиной наблюдавшегося искажения координационного куба катиона может быть эффект Яна-Теллера. Настоящее исследование имеет целью проверить, является ли для иона Cr^{2+} ромбический тип искажения таким же стабильным при изменениях размеров элементарной ячейки кристалла-матрицы, как и для ионов Cu^{2+} . Для этого нами были выращены кристаллы $\text{CaF}_2:\text{Cr}$ и $\text{SrF}_2:\text{Cr}$, постоянная решетки которых больше, чем у CdF_2 , и возрастает к SrF_2 . Результат внедрения иона Cr^{2+} в кристалл SrF_2 оказался более удачным, поэтому эти образцы и стали первыми объектами изучения.

1. Эксперимент

Кристаллы $\text{SrF}_2:\text{Cr}$ были выращены методом Чохральского в атмосфере гелия с небольшими добавками продуктов термического разложения фторопласта. В качестве материала тигля для расплава $\text{SrF}_2:\text{Cr}$ был использован химически чистый графит. Примесь хрома в расплав вводилась в виде хорошо просушенного порошка трехфтористого хрома (CrF_3). Добавление продуктов разложения фторопласта в атмосферу выращивания кристалла имело целью создание нестехиометричного расплава с избыточным содержанием фтора. Это способствовало повышению равновесной концентрации растворенного в расплаве хрома. Как оказалось, именно присутствие в расплаве избыточных ионов фтора является необходимым условием внедрения хрома в решетку растущего кристалла. В зависимости от условий роста в кристалле могли образоваться или преимущественно центры двухвалентного хрома, или центры трехвалентного хрома с дефектом зарядовой компенсации в третьей-пятой сферах окружения примесного иона Cr^{3+} . В роли такого дефекта, как правило, выступал межузельный ион F^- . Данное исследование выполнено методом ЭПР на образцах $\text{SrF}_2:\text{Cr}$, содержащих в основном центры Cr^{2+} . Измерения проводились на частотах 9.3 и 37 GHz на спектрометре ЭПР E-12 фирмы «Varian» и в диапазоне 65–300 GHz на квазиоптическом спектрометре, описанном в [5]. Использование в субмиллиметровом диапазоне перестраиваемого по частоте ЭПР спектрометра и возможность измерений в нулевых магнитных полях позволили прямым методом определить все начальные расщепления в системе спиновых уровней энергии примесного Cr^{2+} .

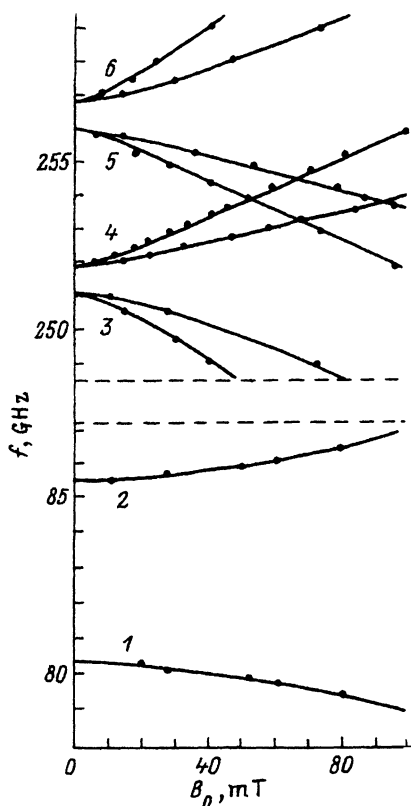


Рис. 1. Зависимость значений резонансных частот ЭПР переходов от величины внешнего магнитного поля B_0 .

$\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$, $f = 65\text{--}300$ GHz, $T = 4.2$ K, $\langle 110 \rangle \parallel B_0$.

На рис. 1 приведены графики зависимостей частот резонансных переходов от величины внешнего магнитного поля B_0 . Они получены в этом диапазоне в ориентации образца $\langle 110 \rangle \parallel B_0$. Точки соответствуют экспериментальным результатам, линии — расчетным значениям. Очевидно, что здесь наблюдались резонансные переходы в системе из пяти энергетических уровней, характерных для иона со спином $S = 2$ в ромбическом кристаллическом поле. В дальнейшем эти пять состояний будем обозначать как $|0\rangle$, $|\pm 1\rangle$ и $|\pm 2\rangle$. В таких обозначениях графики 1 и 2 соответствуют переходам типа $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$, графики 3 и 4 — переходам $|+1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$, а графики 5 и 6 — переходам $|-1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$. Наличие резонансных переходов, частоты которых попарно совпадают в нулевом магнитном поле, свидетельствует о существовании в исследуемом кристалле нескольких групп магнитно-неэквивалентных центров одного и того же типа. Изучение угловой зависимости резонансного магнитного поля каждого из наблюдавшихся переходов при фиксированных частотах падающего на образец излучения показало, что главные оси тензора g и оператора кристаллического поля совпадают с осями симметрии кристалла $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$.

Угловые зависимости $B_0^{(\text{res})}$ наблюдавшихся на частоте 37 GHz переходов представлены на рис. 2 ($T = 4.2$ K). На этом рисунке видно, что значения $B_0^{(\text{res})}$ шести групп линий спектра не выходят за пределы диапазона 6753–14456 Gs. Каждая из этих групп (рис. 2) состоит из пяти линий с относительными интенсивностями 1:4:6:4:1, представляющих собой лигандную сверхтонкую структуру (ЛСТС) спектра

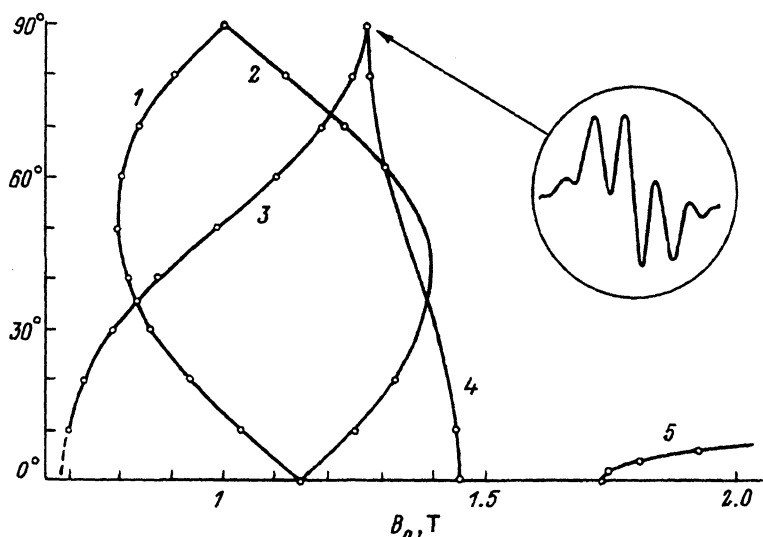


Рис. 2. Угловые зависимости $B_0^{(res)}$ ЭПР переходов, наблюдаемых в кристалле $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$ на частоте 37 GHz при температуре 4.2 K. Вращение образца — вокруг оси кристалла $\langle 110 \rangle$.

ЭПР. При вращении кристалла вокруг любой из осей $\{110\}$ резонансные значения поля четырех групп линий остаются попарно вырожденными (графики 1 и 2 на рис. 2), в то время как у оставшихся двух групп значения $B_0^{(res)}$ совпадают в ориентации кристалла $\langle 001 \rangle \parallel \mathbf{V}_0$, а в ориентации $\langle 110 \rangle \parallel \mathbf{V}_0$ принимают два различных экстремальных значения (графики 3 и 4 на рис. 2). Часть графика 3 изображена пунктирной линией, что обозначает уменьшение интенсивности соответствующей группы линий (практически до нуля в ориентации $\langle 110 \rangle \parallel \mathbf{V}_0$). Очевидно, что эти графики соответствуют переходам между одинаковыми парами уровней энергии шести однотипных различно ориентированных парамагнитных центров с ромбической анизотропией магнитных свойств, причем в ориентации $\langle 110 \rangle \parallel \mathbf{V}$ функции этих двух состояний таковы, что ЭПР переход в условиях $\mathbf{V}_{\text{ЭПР}} \perp \mathbf{V}_0$ становится запрещенным. Следовательно, здесь наблюдаются переходы типа $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$ или $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ (последующие расчеты показали, что это переходы $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$). Что касается графика 5 на рис. 2, то, вероятнее всего, он соответствует переходу типа $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ в системе состояний этих же «ромбических» центров. Этот вывод подтверждают следующие факты: 1) минимальные значения $B_0^{(res)}$ первого (график 3) и второго (график 5) переходов реализуются в одной и той же ориентации кристалла $\langle 110 \rangle \parallel \mathbf{V}_0$; 2) в диапазоне 0–24 000 Gs в исследуемых образцах каких-либо других переходов с угловой зависимостью «ромбического» типа не обнаружено; 3) переход оказался разрешенным во всем диапазоне наблюдения. Здесь следует отметить, что вид ЛСТС наблюдавшихся переходов почти не изменяется при вращении кристалла относительно вектора \mathbf{V}_0 . Это указывает на преимущественно изотропный характер лигандного взаимодействия спинового магнитного момента примесного Cr^{2+} с магнитными моментами четырех (эквивалентных по взаимодействию) ядер ближайших к нему ионов F^- ($I = 1/2$).

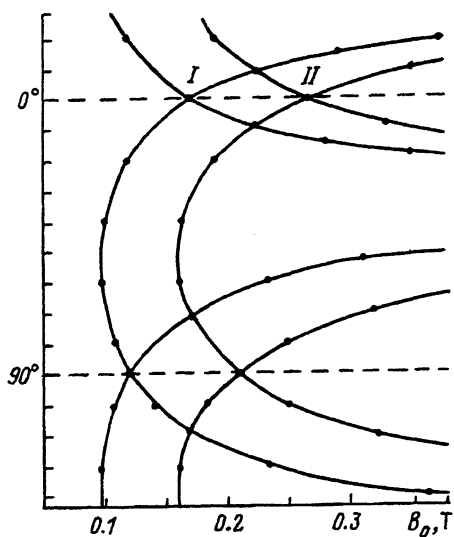


Рис. 3. Угловые зависимости резонансных значений магнитных полей ЭПР переходов, наблюдаемых в кристалле $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$ на частоте 9.3 GHz при температуре 4.2 К.

Вращение образца — вокруг оси кристалла $\langle 110 \rangle$.

На рис. 3 представлены угловые зависимости $B_0^{(\text{res})}$, полученные на частоте 9.3 GHz ($T = 4.2$ К). Оказалось, что в произвольной ориентации образца относительно вектора внешнего постоянного магнитного поля \mathbf{B}_0 наблюдаются восемь групп резонансных линий, каждая из которых (так же как и на частоте 37 GHz) состоит из пяти линий ЛСТС. Если кристалл ориентирован так, что $\langle 001 \rangle \parallel \mathbf{B}_0$ или $\langle 110 \rangle \parallel \mathbf{B}_0$, то эти восемь групп сходятся в две группы счетверенных (наложенных друг на друга) линий (рис. 4). При вращениях исследуемого кристалла вокруг любой из его осей симметрии второго порядка (C_2), расположенной перпендикулярно вектору \mathbf{B}_0 , резонансные значения магнитного поля наблюдаемых групп линий ($B_0^{(\text{res})}$) все время остаются попарно совпадающими (двукратно вырожденными) (рис. 3). Зависимость $B_0^{(\text{res})}$ от угла поворота кристалла при этом примерно пропорциональна величине $1/\cos(\vartheta - \vartheta_0)$, где ϑ_0 — угол, при котором резонансная линия занимает экстремальное положение в сторону $B_0 \rightarrow 0$.

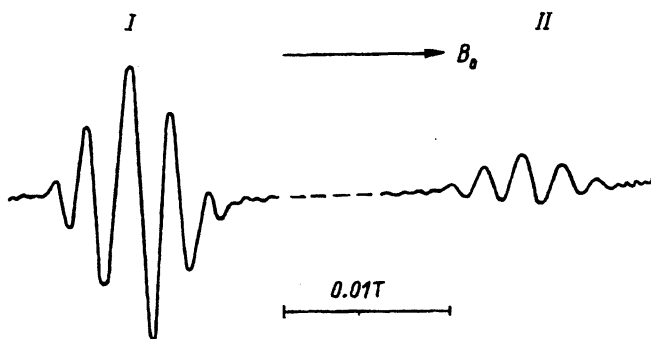


Рис. 4. Вид спектра ЭПР, наблюдаемого в кристалле $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$ в ориентации $\langle 001 \rangle \parallel \mathbf{B}_0$ на частоте 9.3 GHz при температуре 4.2 К.

Такая угловая зависимость положения резонансных линий спектра ЭПР характерна для ионов с целочисленным значением полного спинового момента, находящихся под воздействием слабого внешнего магнитного поля. И поскольку описываемые спектры наблюдались лишь в кристаллах, выращенных из расплава SrF_2 с примесью фтористого хрома, то эти два факта определенно указывают на происхождение этих спектров: они возникают в результате резонансных переходов между спиновыми состояниями внедрившегося иона Cr^{2+} . Если это так, то две группы резонансных линий, угловые зависимости которых на рис. 3 имеют различные минимальные значения $B_0^{(\text{res})}$, следует приписать ЭПР переходам между двумя парами спиновых состояний: $|\pm 2\rangle$ и $|\pm 1\rangle$.

На частоте 9.3 GHz было также исследовано поведение наблюдавшихся линий ЭПР при повышении температуры (начиная с 4.2 K). Оказалось, что при этом интенсивность резонансных линий (амплитуда первой производной сигнала поглощения) быстро падала, так что при температуре ~ 30 K линии становились практически ненаблюдаемыми. В это же время соответствующие им $B_0^{(\text{res})}$ практически не изменялись. Ширина линий увеличивалась, но не так быстро, чтобы явиться единственным объяснением уменьшения их амплитуды. Оказалось также, что амплитуда линии спектра I (рис. 4), соответствующей меньшему значению $B_0^{(\text{res})}$, начинала быстро уменьшаться сразу же с момента начала подъема температуры, в то время как амплитуда линии II в диапазоне 4.2–5 K оставалась почти неизменной, и лишь затем наблюдался ее спад.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Угловые зависимости $B_0^{(\text{res})}$, полученные на частоте 37 GHz и в субмиллиметровом диапазоне, указывают на ромбическую симметрию магнитных свойств изучаемого центра. На частоте 9.3 GHz графики $B_0^{(\text{res})} = f(\vartheta)$ по всем найденным признакам могли быть также объяснены лишь ромбической симметрией тензора g . Но оставался неясным вопрос: почему не наблюдаются резонансные переходы между состояниями двух из шести магнитно-неэквивалентных центров. Точнее говоря, речь идет об одном из этих центров — о центре, в собственной системе координат которого (X_i, Y_i, Z_i) вектор \mathbf{B}_0 при вращениях образца все время остается лежащим в плоскости $Z_i O X_i$. Спектр ЭПР не наблюдается в этом случае, по-видимому, из-за того, что переходы типа $|\pm 2\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$ и $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 0\rangle$ имеют нулевую вероятность. Отсутствие резонансных линий от центра, относительно которого \mathbf{B}_0 при вращениях образца остается лежащим в соответствующей плоскости $X_i O Y_i$, понятно: по всем признакам эти линии следовало бы искать в бесконечно больших магнитных полях.

Основываясь на изложенных выше данных эксперимента, мы считаем, что наблюдаемые спектры ЭПР определяются наличием шести магнитно-неэквивалентных центров Cr^{2+} ромбической симметрии. Поэтому, следуя за авторами [4], запишем спиновой гамильтониан исследуемого центра в виде

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{B}_0 \mathbf{g} \mathbf{S} + (1/3)b_2^0 \vartheta_2^0 + (1/3)b_2^2 \vartheta_2^0 + (1/60)b_4^0 \vartheta_4^0 + (1/60)b_4^2 \vartheta_4^0 + (1/60)b_4^4 \vartheta_4^0,$$

где $S = 2$. Экспериментальные данные, полученные на частоте 9.3 GHz и в субмиллиметровом диапазоне, позволяют использовать при их анализе приближение слабого магнитного поля — $b_2^0 \gg g\beta B_0$. Это дает возможность с хорошей точностью определить на первой стадии такие величины как, $\Delta_1^0 = b_2^0 - 2b_4^0 \approx 82.9$ GHz, $\Delta_1 = (2/5)(5b_2^0 - b_4^0) \approx 5.1$ GHz, $\Delta_2^0 = 3b_2^0 + b_4^0 \approx 253.9$ GHz, $\Delta_2 = (2/5)b_4^0 \approx 0.8$ GHz и z -компоненту тензора g ($g_z = 1.94 \pm 0.01$), причем величины Δ_1^0 , Δ_2^0 , Δ_1 и Δ_2 могут быть найдены непосредственно из рис. 1.

Для определения величин g_x и g_y были использованы расчеты на ЭВМ, в которых выполнялась численная диагонализация матрицы спинового гамильтониана (1) и путем подбора значений g_x и g_y достигалось совпадение (с необходимой точностью) экспериментальных (37 GHz) и расчетных угловых зависимостей. При этом оказалось, что можно однозначно определить лишь абсолютную величину параметров: $b_2^0 = 83700 \pm 100$ MHz, $b_4^0 = 720 \pm 100$ MHz, $b_4^4 = 2800 \pm 100$ MHz — и величины главных значений g -тензора: $g_x = 1.96 \pm 0.01$, $g_y = 1.98 \pm 0.01$, $g_z = 1.94 \pm 0.01$. Параметры b_2^2 и b_4^2 по отдельности найти не удалось ($|(5b_2^2 - b_4^2)| = 12750 \pm 100$ MHz), так как заметное влияние на положение резонансных линий спектра ЭПР в наших экспериментах оказывал лишь модуль матричного элемента спинового гамильтониана (1) $\langle +1|\mathcal{H}|-1\rangle$, в то время как матричные элементы $\langle +2|\mathcal{H}|+1\rangle$ и $\langle -1|\mathcal{H}|-2\rangle$ при достигаемых в описываемых экспериментах магнитных полях имели слабое влияние. Поэтому здесь мы можем указать только приближительное значение параметра b_2^2 (≈ 2000 MHz).

Для выяснения вопроса о взаимном расположении спиновых уровней энергии нами были использованы результаты изучения температурной зависимости относительных интенсивностей резонансных линий двух переходов $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$ и $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ на частоте 9.3 GHz. Поскольку нашими расчетами однозначно установлено, что линия I на рис. 4 соответствует переходу $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$, а линия II — $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$, то эти результаты явно указывают на то, что состояния $|\pm 2\rangle$ являются основными. Отсюда можно определить знак параметра b_2^0 — он отрицателен. Расчеты выявили также причину отсутствия линий ЭПР для одного из шести магнитно-неэквивалентных центров Cr^{2+} на частоте 9.3 GHz. Дело в том, что конструкцией спектрометра, использованного на этой частоте, определено вертикальное направление вектора $\mathbf{B}_{\text{ЭПР}}$ при горизонтальном \mathbf{B}_0 . Вращение образца при снятии угловых зависимостей (рис. 1) проводилось также вокруг вертикальной оси. Поэтому вектор $\mathbf{B}_{\text{ЭПР}}$ при этом всегда оставался перпендикулярным оси Z_i обсуждаемого центра. Поскольку Z -компонента $\mathbf{B}_{\text{ЭПР}}$ отсутствовала, переходы типа $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ и $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$ между состояниями этого центра оказывались «запрещенными».

Таким образом, фактов, полученных в настоящем исследовании, оказалось вполне достаточно для определения практически всех параметров взаимодействий, влияющих на спиновые состояния примесного иона. Это позволит, как мы надеемся, надежно связать полученные здесь результаты с результатами исследований оптическими методами. Следует подчеркнуть, что полное совпадение экспериментальных данных с вычисленными значениями резонансных магнитных полей при разных взаимных ориентациях изучаемого центра и вектора

B_0 и расщеплений в системе спиновых уровней энергии при различных B_0 исключает всякие сомнения в том, что во всех диапазонах частот нами наблюдались спектры ЭПР от одних и тех же парамагнитных центров, а именно от центров Cr^{2+} в лигандном поле ромбической симметрии. Мы полагаем, что модель этих центров можно представить в виде искаженного вдоль оси симметрии второго порядка куба, на вершинах которого расположены восемь ионов F^- , а в центре — ион Cr^{2+} . Мы также считаем, что наиболее вероятной причиной искажения координационного куба замещенного хромом катиона решетки является эффект Яна-Теллера. Это подтверждают следующие факты: 1) главные оси оператора лигандного поля и g -тензора совпадают с осями симметрии кристалла, в то время как в спектрах ЭПР наблюдается ЛСТС от четырех эквивалентных ядер со спином $I = 1/2$; 2) при значительном различии условий выращивания кристаллов во всех образцах обнаружены центры Cr^{2+} только обсуждаемого типа; 3) замещение катионов решетки хромом в рассматриваемом случае оказалось изовалентным, поэтому нет причин для систематического появления одних и тех же дефектов зарядовой компенсации; 4) отсутствует существенная зависимость ширины линий спектра ЭПР от температуры (по крайней мере в диапазоне их наблюдения), что обнаружено также и для ромбических центров Cu^{2+} в CdF_2 и CaF_2 [2,3] и, по-видимому, является общей особенностью ян-теллеровских центров с триплетными основными орбитальными состояниями.

Таким образом, в кристаллах структурного типа флюорита для примесных ионов Cr^{2+} мы обнаруживаем такую же стабильность ромбического искажения симметрии его координационного многогранника, как и в случае Cu^{2+} . Это еще больше убеждает нас в том, что существует механизм стабилизации этого типа искажения.

Список литературы

- [1] O'Brien M. // Phys. Rev. 1969. V. 187. N 2. P. 407-418.
- [2] Зарипов М.М., Кропотов В.С., Ливанова Л.Д., Степанов В.Г. // ФТТ. 1968. Т. 8. № 1. С. 325-327.
- [3] Зарипов М.М., Уланов В.А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1547-1549.
- [4] Jablonski R., Domanska M., Krukowska-Fulde B. // Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. N 6. P. 749-755.
- [5] Tarasov V.F., Shakurov G.S. // Appl. Magn. Res. 1991. V. 2. N 3. P. 571-576.