

## ЭПР центров трехвалентного хрома моноклинной симметрии в кристаллах SrF<sub>2</sub>

© Н.Я. Асадуллина, М.М. Зарипов, В.А. Уланов

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

(Поступила в Редакцию 7 августа 1996 г.)

В кристаллах SrF<sub>2</sub>:Cr методом ЭПР исследованы центры Cr<sup>3+</sup> моноклинной симметрии. На основе анализа данных ЭПР и результатов исследования условий образования обнаруженных центров предложена модель, в которой низкая симметрия магнитных свойств объясняется одновременным влиянием на состояния примесного иона взаимодействий с межузельным ионом F<sup>-</sup> и нормальными колебаниями решетки кристалла тригональной симметрии.

Активированные хромом кристаллы фтористого стронция привлекли наше внимание в связи с тем, что здесь ожидалось образование ян-теллеровских комплексов восьмикординированного двухвалентного хрома. Образцы с такими комплексами были получены и изучены методом ЭПР, а результаты изучения опубликованы в работе [1]. Однако в некоторых образцах кроме комплексов иона Cr<sup>2+</sup> были обнаружены также и парамагнитные центры, спектры ЭПР которых имели сложную угловую зависимость. Наличие в этих спектрах тонкой структуры, характерной для центров со спиновым моментом  $S = 3/2$ , указывало на то, что обнаруженные центры образованы ионами Cr<sup>3+</sup>. Сложность угловых зависимостей положений резонансных линий спектров и, в особенности, несоответствие экстремальных точек на графиках этих зависимостей главным направлением в кристалле говорили о низкой симметрии образовавшихся центров.

Поскольку при активировании ионных кристаллов ионы металла-активатора независимо от валентного состояния обычно замещают катионы решетки, в данном случае (SrF<sub>2</sub> — кристалл кубической симметрии) следует рассматривать две наиболее вероятные причины образования низкосимметричного центра. 1) образование в окрестности примесного иона дефекта зарядовой компенсации; 2) вибронные взаимодействия орбитально-вырожденных электронных состояний примесного иона с колебаниями решетки.

Первое предположение возникает в связи с тем, что ион Cr<sup>3+</sup> замещает катион Sr<sup>2+</sup>. В таких случаях нескомпенсированный эффективный заряд примеси в кристалле нейтрализуется каким-либо заряженным дефектом, который может оказаться или в непосредственной близости от примесного иона, или где-то в дальних сферах его окружения (в связи с этим различают локальный и нелокальный способы компенсации заряда примеси соответственно).

При нелокальной компенсации заряда симметрия кристаллического поля в позиции примесного иона Cr<sup>3+</sup> практически остается высокой ( $O_h$ ). Поэтому вырождение орбитальных состояний снимается не полностью ( ${}^4F \rightarrow {}^4A_1 + {}^4G_5 + {}^4G_4$ , где  ${}^4G_4$  — трехкрат-

но вырожденное основное орбитальное состояние). В кристаллах структурного ряда флюорита такая ситуация была экспериментально изучена методом ЭПР в ряде работ (см., например, [2] и ссылки так). Оказалось, что в этом случае симметрия магнитных и оптических свойств примесного комплекса  $[CrF_8]^{5-}$  понизилась до тригональной ( $D_{3d}$ ). Это понижение симметрии ( $O_h \rightarrow D_{3d}$ ) авторы [2] объясняли статическим эффектом Яна-Теллера. Таким образом, появление центра Cr<sup>3+</sup> моноклинной симметрии следует, по-видимому, связать с дефектами зарядовой компенсации, локализовавшимися в ближних координационных сферах примесного иона. Структура кристаллов ряда флюорита такова, что при локализации дефекта зарядовой компенсации в узлах решетки в первых двух координационных сферах симметрия центра должна стать или тригональной ( $C_{3v}$ ), или ромбической ( $C_{2v}$ ). Моноклинную симметрию исследуемого центра можно объяснить двумя и более точечными дефектами, расположенными вблизи примесного иона в одной плоскости (совпадающей с плоскостью  $\langle 110 \rangle$  кристалла). Однако при этом придется рассматривать такие модели центров, появление которых будет связано со значительным повышением энергии решетки примесного кристалла. Другая возможность понижения симметрии — один точечный дефект в третьей-пятой координационных сферах иона Cr<sup>3+</sup>. Но близким к истине может оказаться и предположение о том, что в настоящем случае низкая симметрия примесного центра обусловлена одновременно двумя причинами: межузельным ионом F<sup>-</sup> в объеме соседней с примесью ячейки анионной подрешетки и эффектом Яна-Теллера. Действительно, такой межузельный ион понизит симметрию кристаллического поля в позиции Cr<sup>3+</sup> до тетрагональной ( $C_{4v}$ ) так, что нижнее орбитальное состояние останется двукратно вырожденным. Поскольку два этих нижних состояния могут быть легко расщеплены тригональными статическими искажениями координационного многогранника примесного иона, предположение об эффекте Яна-Теллера как о причине наблюдаемого понижения симметрии магнитных свойств исследуемого центра кажется обоснованным.

Поскольку о центрах Cr<sup>3+</sup> моноклинной симметрии в кристаллах ряда флюорита сообщений в литературе не было, то изучение структуры и некоторых свойств этих центров явилось целью настоящего исследования.

## 1. Эксперимент

Кристаллы SrF<sub>2</sub>:Cr были выращены методом Чохральского в атмосфере гелия, содержащей продукты термического разложения фторопласта. Тигель для расплава SrF<sub>2</sub>:Cr был изготовлен из графита. Примесь хрома вводилась путем добавления в шихту тщательно обезвоженного порошка трехфтористого хрома. Градиент температуры в расплаве вблизи фронта кристаллизации регулировался изменением конструкции нагревателя и тепловых экранов в пределах 5–50 deg/mm. Скорость выращивания менялась в границах 2–20 mm/h. Исследуемые центры Cr<sup>3+</sup> моноклинной симметрии обнаруживались в образцах, выращенных в условиях малого градиента температурного поля (4–5 deg/mm), сравнительно большой скорости роста (~15–20 mm/h) и при высокой концентрации (~2 mol.%) в атмосфере выращивания продуктов разложения фторопласта. Соответствующие им спектры ЭПР наблюдались при температурах  $T < 40$  К. При повышении температуры линии спектра ЭПР начинали быстро уширяться, не меняя соответствующего резонансного значения магнитного поля. Одновременно с центрами Cr<sup>3+</sup> моноклинной симметрии в этих же кристаллах обнаруживались и центры Cr<sup>3+</sup> тригональной симметрии, подробно изученные авторами работы [2], а также центры Cr<sup>2+</sup>. Повышение концентрации фтора в атмосфере выращивания вызывало уменьшение концентрации тригональных центров хрома и одновременное повышение концентрации центров моноклинной симметрии. При этом в некоторых образцах обнаруживались в основном эти последние.

Угловые зависимости положений линий ЭПР исследуемых низкосимметричных центров в основном изучались в двух главных плоскостях кристалла: (110) и (001). На рис. 1 представлены резонансные значения магнитного поля различных линий спектра ЭПР, полученные в ориентациях  $\mathbf{B}_0(\theta) \perp \langle 110 \rangle$  на частоте 37 GHz при  $T = 4.2$  К. Видно, что в ориентации  $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 001 \rangle$  спектр состоит из шести групп линий. Поворот вектора  $\mathbf{B}_0$  от указанной ориентации в произвольном направлении в кристалле показал, что три группы линий (1–3 на рис. 1) представляют четыре эквивалентно ориентированных относительно  $\mathbf{B}_0$  центра с эффективным спиновым моментом  $S = 3/2$ . За оставшиеся три группы линий (4–6), как оказалось, ответственны еще восемь эквивалентных центров с таким же спиновым моментом  $S = 3/2$ . Но эта последняя группа центров ориентирована относительно  $\mathbf{B}_0$  иначе, чем первые четыре центра.

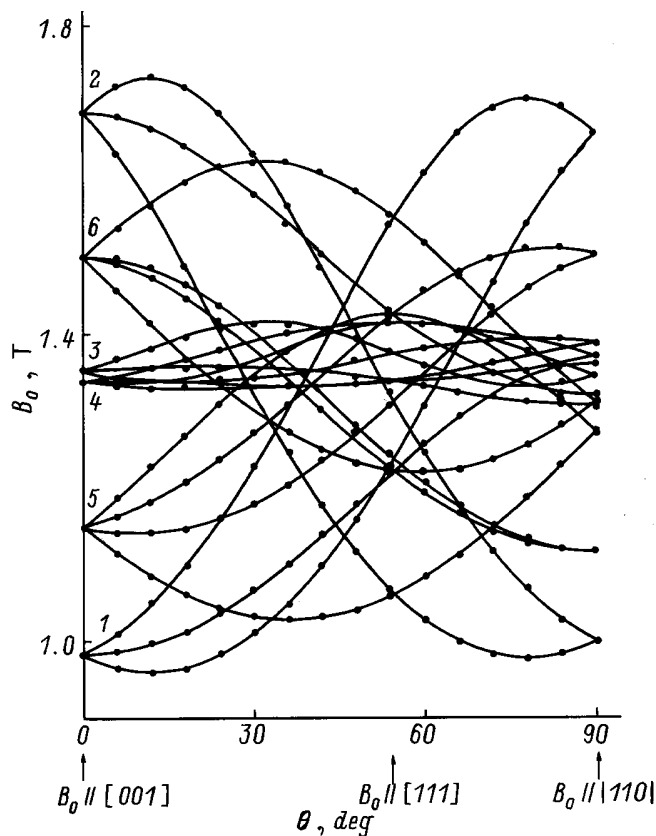


Рис. 1. Угловые зависимости положений линий ЭПР в плоскости (110) кристалла. Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет.

Качественное изучение угловых зависимостей положений линий спектра при вращениях  $\mathbf{B}_0$  вокруг осей кристаллов (110) и (001) говорит о структурной эквивалентности всех двенадцати центров, имеющих в качестве элемента симметрии лишь плоскость симметрии, совпадающую с одной из плоскостей кристалла (110). Вывод о плоскости симметрии может быть получен, если сопоставить количество наблюдаемых структурно-эквивалентных центров с группой симметрии кристалла-матрицы [3].

Результаты качественного изучения угловых зависимостей в спектре ЭПР позволяют при расчетах параметров взаимодействий в каждом из обнаруженных центров использовать спиновый гамильтониан

$$H_s = \beta_e \mathbf{B}_0 \mathbf{g} \mathbf{S} + \mathbf{S} \mathbf{D} \mathbf{S},$$

где  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{D}$  — тензоры электронного зеемановского взаимодействия и тонкой структуры спектра. В индивидуальных системах координат, которые ориентированы относительно соответствующих им центров одинаково, эти тензоры имеют соответственно совпадающие компоненты. Процедура расчетов значительно упрощается, если тензоры  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{D}$  представлены в наиболее простом виде с минимально возможным числом ненулевых компонент. Систему координат, в

которой такое представление может быть реализовано, обычно называют локальной системой координат (ЛСК). В данном случае (моноклинной симметрии центра) в качестве ЛСК  $n$ -го центра ( $n = 1, 2, \dots, 12$ ) удобно выбрать систему, ось  $z_n$  которой перпендикулярна плоскости симметрии центра, а оси  $x_n$  и  $y_n$  лежат в этой плоскости. Тогда тензоры  $\mathbf{g}_n$  и  $\mathbf{D}_n$  будут иметь по пять ненулевых компонент: по три диагональных ( $g_{ii}^{(n)}$  и  $D_{ii}^{(n)}$ ,  $i \rightarrow x, y, z$ ) и по две недиагональных ( $g_{jk}^{(n)}$  и  $D_{jk}^{(n)}$ ,  $j, k \rightarrow x, y$ ). Поскольку положения резонансных линий, соответствующих переходам  $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ , значительно в большей степени зависят от ориентации вектора  $\mathbf{B}_0$ , то оси  $x_n$  и  $y_n$  в настоящей работе направлены так, чтобы выполнялось равенство  $D_{xy}^{(n)} = D_{yx}^{(n)} = 0$ . При этом мы имели возможность пренебречь антисимметричными компонентами тензора  $\mathbf{D}$ , поскольку они возникают лишь при учете поправок теории возмущений высокого порядка и, как показывают наши теоретические оценки для данного случая, их величины получаются порядка ошибок эксперимента.

Таким образом, при расчете параметров спектра неизвестными величинами оказались не только ненулевые компоненты тензоров  $\mathbf{g}_n$  и  $\mathbf{D}_n$ , но и направляющие косинусы осей ЛСК ( $x_n, y_n, z_n$ ) относительно осей лабораторной системы координат ( $X, Y, Z$  оси  $X$  и  $Z$  лежат в плоскости вращения вектора  $\mathbf{B}_0$ ). Для упрощения расчетов здесь введены в рассмотрение двенадцать промежуточных систем координат (ПСК), оси которых параллельны осям  $C_4$  кристалла. В результате этого вектор  $\mathbf{0}$  может быть представлен в ЛСК  $n$ -го центра через свои компоненты в лабораторной системе координат

$$\mathbf{V}_0(n) = \mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1(n) \mathbf{V}_0,$$

где  $\mathbf{T}_1(n)$  — поворотное преобразование, переводящее лабораторную систему координат в одну из ПСК,  $\mathbf{T}_2$  — преобразование ПСК в ЛСК.

Последнее преобразование здесь можно осуществить с помощью двух вращений Эйлера, и оно одинаково для всех магнитно-неэквивалентных центров.

## 2. Результаты и обсуждение

Используя изложенный выше способ расчета, мы получили следующие значения ненулевых компонент тензоров  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{D}$ :  $g_{xx} = 1.974 \pm 0.005$ ,  $g_{yy} = 1.976 \pm 0.005$ ,  $g_{zz} = 1.966 \pm 0.005$ ,  $D_{xx} = 3354 \pm 20$  МГц,  $D_{zz} = 196 \pm 20$  МГц,  $SpD = 0$ , знаки компонент  $D_{ii}$  — относительные.

Оказалось, что направления собственных осей  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{D}$  тензоров соответственно совпадают (с точностью до ошибок эксперимента), причем ось  $x_n$  ЛСК  $n$ -го центра отклонена от соответствующей оси кристалла  $\langle 001 \rangle$  на угол  $\sim 12^\circ$ .

На первый взгляд такое расположение главных магнитных осей указывает на то, что понижение

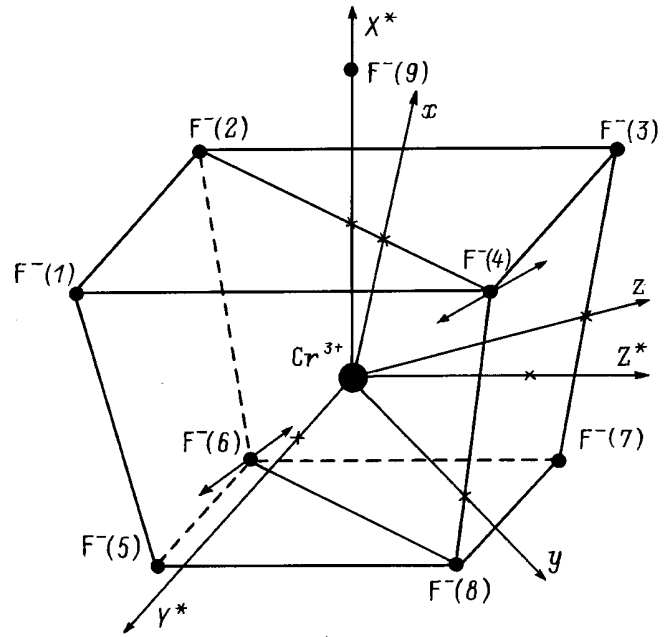


Рис. 2. Возможная модель низкосимметричного центра  $\text{Cr}^{3+}$ .

симметрии кристаллического поля до моноклинной в позиции внедрившегося в кристалл иона  $\text{Cr}^{3+}$  вызвано дефектом зарядовой компенсации, расположенным в третьей–пятой координационных сферах иона хрома в плоскости симметрии его координационного многогранника. Однако такой вывод не объясняет того факта, что в некоторых образцах обнаружены центры  $\text{Cr}^{3+}$  лишь одного типа. Последнее, скорее всего, означает сильную корреляцию между процессами внедрения  $\text{Cr}^{3+}$  и образованием дефектов зарядовой компенсации. Следовательно, компенсирующие дефекты и примесный ион должны располагаться на достаточно близком расстоянии. С учетом результатов полученных при выращивании кристалла в атмосфере с повышенной концентрацией фтора, кажется более вероятным внедрение межузельного фтора в объем свободной кубической ячейки анионного мотива в непосредственной близости от примесного иона. Как показали наши предыдущие эксперименты, именно дефекты такого типа чаще всего образуются в кристаллах ряда флюорита при их выращивании в атмосфере, содержащей примесь фтора. Из расчетов по точечной модели кристаллического поля следует, что этот дефект понижает симметрию кристаллического поля до тетрагональной и не снимает полностью вырождение нижнего орбитального триплетта  $^4T_4$ , оставляя два основных орбитальных состояния вырожденными. В таком случае вибронные взаимодействия этого орбитального дублета с колебаниями решетки могут привести к образованию электронно-колебательных состояний, что при низкой температуре проявится как понижение симметрии магнитных свойств.

Соответствующая этой возможности модель представлена на рис. 2, где изображены также оси локальной  $(x, y, z)$  и промежуточной  $(X^*, Y^*, Z^*)$  систем координат. Кружки, которыми на этом рисунке обозначены равновесные положения межузельного иона  $F^-$  (9), примесного иона  $Cr^{3+}$  и ионов  $F^-$  (1-8) его ближайшей координационной сферы, нарисованы сдвинутыми относительно высокосимметричных позиций этих ионов в решетке. Отметим, что здесь явно представлены лишь деформации, которые могут реализоваться под влиянием кулоновского взаимодействия эффективных зарядов всех ионов парамагнитного кластера и обменных взаимодействий между электронами их заполненных электронных оболочек [4]. Учет возможного взаимодействия примесного иона с тригональными колебаниями ядерного остова изображенного здесь кластера должен привести к наложению на представленную картину деформаций дополнительной тригональной деформации, одной из четырех возможных осей которой на рисунке соответствует двунаправленная стрелка  $\leftrightarrow$ .

## Список литературы

- [1] М.М. Зарипов, В.Ф. Тарасов, В.А. Уланов, Г.С. Шакуров. ФТТ **37**, 3, 437 (1995).
- [2] R. Alkala, P.I. Alonso, V.M. Orera, H.W. Hartog. Phys. Rev. **32**, 4158 (1985).
- [3] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). 272 с.
- [4] С.М. Архипов, Б.З. Малкин. ФТТ **22**, 5, 1471 (1980).