

ЭПР иона Eu^{2+} в SrCl_2 при высоком давлении

© Г.Н. Нейло, О.Т. Антомяк*, А.Д. Прохоров

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина

* Львовский государственный университет им. И. Франко,
290005 Львов, Украина

E-mail: prohorov@pr.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 17 августа 2000 г.)

Методом ЭПР исследовано влияние всестороннего сжатия (до 10 kbar) и температуры (300, 77, 4,2 К) на параметры спинового гамильтониана иона Eu^{2+} в кубическом кристалле SrCl_2 . Установлена степенная зависимость параметра b_4 от расстояния до лиганда Cl^{-1} ($b_4 \sim R^{-13.5}$). Показано, что давление и температура не являются равнозначными термодинамическими параметрами, значительный вклад в величину начального расщепления S -иона вносят колебания решетчатые.

Для ионов, находящихся в S -состоянии, а таковыми являются ионы с конфигурацией $3d^5$ в группе железа (Mn^{2+} , Fe^{3+}) и конфигурацией $4f^7$ в группе редких земель (Eu^{2+} , Gd^{3+}), результирующий орбитальный момент электронов равен нулю, поэтому электрическое поле кристалла не должно было бы расщеплять основные уровни этих ионов. На самом же деле, как было установлено из ЭПР-экспериментов и опытов по адиабатическому размагничиванию, небольшие расщепления существуют.

Феномен ионов в S -состоянии вызвал большой интерес как экспериментаторов, так и теоретиков [1–3]. Тем не менее основные причины, обуславливающие эти расщепления, так еще полностью и не выявлены, потому весьма важно для дальнейшего теоретического обоснования и выбора механизмов расщепления правильное определение зависимости параметров, характеризующих начальное расщепление S -иона, от расстояния до лигандов.

Выбор Eu^{2+} в SrCl_2 в качестве объекта исследования можно объяснить следующими причинами: 1) кубическая симметрия кристалла представляет наиболее простой случай кристаллического поля, когда все расстояния от парамагнитного иона до восьми лигандов равны; 2) изо-валентное замещение ($\text{Eu}^{2+}-\text{Sr}^{2+}$) и равенство ионных радиусов двухвалентных европия и стронция (1.12 Å) дают основание предположить, что в исследуемой решетке отсутствуют возмущения; 3) кристалл достаточно хорошо сжимается, упругие постоянные известны.

Выбор данного кристалла и определил цель работы — исследование спектров ЭПР Eu^{2+} в SrCl_2 в широком интервале температур (4.2–300 К) и при высоком гидростатическом давлении (до 10 kbar) и определение зависимости начального расщепления от расстояния до лиганда.

Необходимо отметить, что экспериментальных работ, в которых бы изучались спектры в кубических кристаллах при всестороннем сжатии, чрезвычайно мало, в поле нашего зрения попали всего две статьи [4,5].

1. Техника эксперимента, образцы

Кристалл SrCl_2 является единственным хлоридом, кристаллизующимся в флюоритной симметрии. Пространственная группа симметрии $O_h^1-Fm\bar{3}m$, постоянная решетки $a = 6.977 \text{ \AA}$ [6]. Кристалл выращен во Львовском государственном университете им. И. Франко. Данные по упругим постоянным, плотности [7,8], объемной сжимаемости сведены в табл. 1. Температурный коэффициент линейного расширения при 300 К равен $17.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Поскольку непосредственных данных о коэффициенте теплового расширения при температурах ниже комнатной нет, мы использовали зависимости данного параметра для других флюоритов, приведенные в [6,9].

Измерение спектра ЭПР осуществлялось на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона, собранном по классической супергетеродинной схеме со специальными резонаторами из лейкосапфира [10], позволяющими проводить исследования при высоких гидростатических давлениях в широком температурном интервале. В качестве генератора давлений использовался автономный двухслойный сосуд высокого давления [11], внутренний цилиндр которого изготовлен из немагнитного сплава 40ХНЮ-ВИ, а внешний — из бериллиевой бронзы. Исследуемый образец размещался в резонаторе из лейкосапфира. Резонатор в свою очередь помещался в сосуд высокого давления. Средой, передающей давление, являлась обезвоженная смесь трансформаторного масла и керосина, взятых в равных частях. Связь резонатора с волноводным трактом спектрометра осуществлялась тонким коаксиалом. Для измерения давления исполь-

Таблица 1. Механические свойства кристалла SrCl_2 по данным работ [7,8]: ρ — плотность (g/cm^3); c_{11} , c_{12} , c_{44} — упругие постоянные ($10^{11} \text{ dyne/cm}^2$); σ_v — объемная сжимаемость (10^{-6} bar^{-1})

T , К	ρ	c_{11}	c_{12}	c_{44}	σ_v
300	3.052	6.8	1.6	0.945	3.0
195	3.065	7.02	1.64	0.972	2.91

зовались традиционный метод (манганиновый датчик сопротивления) и бесконтактный метод, в котором давление определялось по изменению параметра начального расщепления D иона Cr^{3+} в AlCl_3 ($P = \Delta D/k$, $k = 0.622 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$). Следует отметить преимущества данного метода: а) давление измеряется в непосредственной близости от образца, б) ширина линии позволяет оценить степень гидростатичности среды. Температура измерялась с помощью медного датчика сопротивления.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

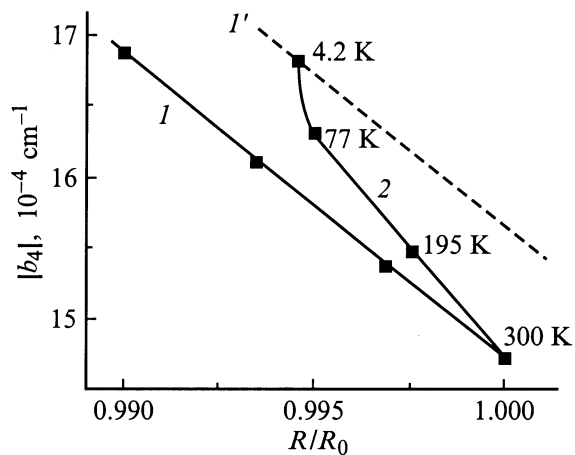
Электронная конфигурация $\text{Eu}^{2+} - 4f^7$, $L = 0$, $S = 7/2$. Общее число линий спектра, содержащего вклады от изотопов ^{151}Eu (47.77%) и ^{153}Eu (52.23%), — 84. Некоторые линии накладываются одна на другую, так что обработка спектра вызывает определенные трудности. Наблюдаемый спектр хорошо описывается спиновым гамильтонианом

$$\hat{H} = g\beta\mathbf{B}\hat{S} + 1/60b_4(O_4^0 + 5O_4^4) + 1/1260b_6(O_6^0 - 21O_6^4) + A\hat{S}\hat{I}. \quad (1)$$

Здесь g — фактор спектроскопического расщепления, β — магнетон Бора, \mathbf{B} — вектор магнитной индукции, \hat{S} и \hat{I} — операторы электронного и ядерного спинов, O_n^m — операторы Стивенса, b_4 и b_6 — параметры тонкой структуры, связанные с обозначениями, принятыми в работе [12], соотношениями $c = 4b_4$ и $s = 4b_6$, A — параметр сверхтонкого расщепления. Значения параметров спинового гамильтониана, определенные из спектров ЭПР Eu^{2+} в SrCl_2 при температурах 300, 77 и 4.2 К и давлениях до 10 kbar, приведены в табл. 2, а на рисунке графически представлено изменение параметра b_4 в зависимости от относительного расстояния до лигандов. Изменение параметра b_4 как функции температуры может быть представлено линейной зависимостью с коэффициентом $\Delta b_4/\Delta T = 7.23 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Следует отметить, что линейная зависимость включает в себя и точку, соответствующую гелиевой температуре. Аналогичная линейная зависимость в интервале температуры 4.2–300 К наблюдалась в $\text{KZnF}_3:\text{Gd}^{3+}$ [13].

Таблица 2. Экспериментальные значения параметров спинового гамильтониана (1): g — фактор спектроскопического расщепления; b_4, b_6 — параметры тонкой структуры (10^{-4} cm^{-1}); A — параметр сверхтонкой структуры (10^{-4} cm^{-1}); P — давление (kbar)

$T, \text{ K}$	g	b_4	b_6	A
300	1.991(1)	$-[14.7(3)+0.218P]$	0.4(2)	$34.4(3)-0.145P$
77	1.991(1)	-16.3	0.4(2)	33.5(3)
4.2	1.991(1)	-16.8	0.4(2)	33.8(3)



Зависимость параметра спинового гамильтониана b_4 от относительного расстояния до лиганда Cl^{-1} . 1 — барическая зависимость при 300 К; I' — та же зависимость, сдвинутая по оси ординат на величину фонового вклада; 2 — температурная зависимость. R_0 — расстояние Sr–Cl при нормальных условиях ($T = 300 \text{ K}$, $P = 0$).

Величины параметров спинового гамильтониана, полученные при комнатной температуре (300 К), близки к значениям, приведенным в [12]. Прямым способом определения знака параметра является сравнение интенсивностей низкополевых и высокополевых линий спектров поглощения при различных температурах [14]. Из сопоставления интенсивностей при 300 и 4.2 К следует, что параметр b_4 отрицателен. Из приведенных экспериментальных данных видно, что уменьшение объема, происходящее при воздействии всестороннего сжатия или понижении температуры, приводит к изменению параметров гамильтониана b_4 и A ; g — фактор и параметр b_6 в пределах точности эксперимента не изменяются.

Считая, что изменения параметра b_4 как функции давления обратно пропорциональны R^n , где R — расстояние между ионом Eu^{2+} и лигандом, получим

$$n = \lg[b_4(P)/b_4(0)] / \lg[R(0)/R(P)] = 13.5,$$

где $R(0)$, $b_4(0)$ и $R(P)$, $b_4(P)$ — значения постоянных решетки и параметров спинового гамильтониана при атмосферном и приложенном давлениях.

По данным ЭПР-измерений Mn^{2+} в MgO при высоких давлениях [5], $n = 21.34$. Сопоставление приведенных значений позволяет сделать предположение, что показатель степени в случае SrCl_2 более соответствует модели точечных зарядов, согласно которой параметр b_4 обратно пропорционален R^{10} [15].

Ранее неоднократно делались попытки оценить зависимость параметров спин-гамильтониана от расстояния до лиганда. Это и упоминавшаяся работа [5], в которой исследовался ион Mn^{2+} в MgO , и работы, где пытались найти зависимость, используя кристаллы изоморфных рядов. Например, в работе [12] произведена оценка отношения $b_4(\text{CaF}_2)/b_4(\text{SrCl}_2)$ для кристаллов CaF_2 и SrCl_2 с

примесь Gd^{3+} . Согласно модели точечных зарядов, это отношение должно равняться 11.8. Экспериментальное значение — 4.7, что соответствует степени $n = 4.5$.

Анализ данных спектров ЭПР иона Eu^{2+} , имеющих для ряда флюоритов CaF_2 ($b_4 = 57.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), SrF_2 ($b_4 = 44.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), BaF_2 ($b_4 = 36.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) [16], показал, что показатель степени $n = 3.9$, если считать, что расстояние от парамагнитного иона до лиганда соответствует беспримесной решетке. По-видимому, такой подход не совсем корректен, так как рассматривается ситуация, когда внедряемый в решетку ион имеет иную валентность и ионный радиус, чем замещаемый ион, что может изменить расстояние до лиганда. Известно, что введение Gd^{3+} (имеющего меньший ионный радиус, чем Sr^{2+}) в решетку SrCl_2 уменьшает параметр b_4 в 1.3 раза [12] по сравнению с Eu^{2+} в SrCl_2 , у которого ионный радиус и валентность одинаковы со Sr^{2+} . Это соответствует изменению расстояния на 0.059 \AA с учетом полученной зависимости от R .

Из характера изменений параметра b_4 при увеличении давления или понижении температуры (см. рисунок) совершенно очевидно, что каждое новое значение b_4 , полученное при увеличении давления, может быть также получено путем понижения температуры при атмосферном давлении. Так, например, при давлении 6.5 kbar и температуре $T = 106 \text{ K}$ $b_4 = 16.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Используя данные о сжимаемости и значения изменения плотности SrCl_2 при понижении температуры, представленные в табл. 1, нетрудно показать, что $V(6.5 \text{ kbar}) = 0.981V_0$ и $V(106 \text{ K}) = 0.996V_0$, V_0 — объем кристалла при комнатной температуре и атмосферном давлении. Аналогично по экспериментальным данным [11] для Mn^{2+} в MgO $V(7.7 \text{ kbar}) = 0.995V_0$ и $V(158 \text{ K}) = 0.9955V_0$.

Отсюда следует, что температура и давление не являются равнозначными термодинамическими параметрами и действие температуры не сводится только к изменению объема. Существует дополнительный вклад в величину параметра, обусловленный колебаниями решетки — так называемый фононный вклад. Наглядно данное обстоятельство представлено на рисунке. Прямая 1 представляет зависимость b_4 от отношения R/R_0 , изменяемого давлением, кривая 2 — такую же зависимость, но R/R_0 изменяется с помощью температуры. Прямая 1' — сдвинутая по оси ординат на величину фононного вклада прямая 1. Разница между ординатами зависимостей 1' и 2 равна возрастающему с температурой фононному вкладу, который имеет противоположный знак относительно статистического вклада в параметр b_4 . Максимальный фононный вклад при 300 K равен $+0.92 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, что составляет $\sim 6\%$ от статического значения. Аналогичное воздействие колебаний решетки наблюдалось для Mn^{3+} в MgO [5,17].

Зависимость константы сверхтонкого расщепления от давления позволяет получить информацию о вкладе межионного расстояния в данный параметр спектра. Для

иона Eu^{2+} в SrCl_2 зависимость имеет вид

$$A(P) = 34.4 \cdot 10^{-4} [R(P)/R(0)]^{0.047} \text{ cm}^{-1}.$$

Сопоставляя это значение с величинами констант сверхтонкого расщепления иона Mn^{2+} в MgO $A(P) \sim [R(P)/R(0)]^{0.02}$ и ковалентном ZnS $A(P) \sim [R(P)/R(0)]^{0.117}$, можно предположить, что SrCl_2 , скорее, ионный кристалл, чем ковалентный.

Резюмируя изложенное выше, можно отметить следующие результаты: получена экспериментальная зависимость параметров спинового гамильтониана b_4 и A от расстояния до ближайшего лиганда ($\text{Eu}^{2+}-\text{Cl}^{1-}$) в неискаженной решетке; показано, что в температурную зависимость параметра спинового гамильтониана b_4 помимо обычного теплового расширения существенный вклад вносят колебания решетки; константа сверхтонкого взаимодействия слабо зависит от давления, что свидетельствует об ионном характере связей в SrCl_2 .

Список литературы

- [1] B.G. Wyborne. Phys. Rev. **148**, 1, 317 (1966).
- [2] А.М. Лешин. ФТТ **5**, 2332 (1965).
- [3] Wen-Cen Zheng. Phys. Stat. Sol. (b) **219**, 1, 3 (2000).
- [4] I. Rimai, T. Deutsch, S.D. Silverman. Phys. Rev. **133**, 4a, A1123 (1964).
- [5] M. Walter, J. Walsh. Phys. Rev. **122**, 3, 762 (1961).
- [6] M. Shand, R.C. Hanson, C.E. Derrington, M. O'Keefe. Sol. State Commun. **18**, 7, 769 (1976).
- [7] H.V. Lauer, jr., K.A. Solberg, D.H. Kuhmer, W.E. Bron. Phys. Lett. **35A**, 4, 219 (1971).
- [8] Cao-Xuan An. Phys. Stat. Sol. (a) **43**, 1, K69 (1977).
- [9] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). С. 260.
- [10] Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров, Г.А. Цинцадзе. ЖЭТФ **72**, 3, 1081 (1977).
- [11] И.М. Крыгин, Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров. ФТТ **28**, 4, 1136 (1981).
- [12] W. Low, U. Rosenberg. Phys. Rev. **116**, 1, 621 (1959).
- [13] M. Arakava, H. Aoki, H. Takeuchi, T. Yosida, K. Horai. J. Phys. Soc. Japan **58**, 8, 2459 (1982).
- [14] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). С. 184.
- [15] H. Watanabe. Phys. Rev. Lett. **4**, 8, 410 (1960).
- [16] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [17] Keshav N. Shrivastava. Phys. Rev. **187**, 2, 446 (1969).