

# Тримеры примесных двухвалентных ионов меди в кристаллах $\text{CaF}_2$ : структура и механизм образования

© В.А. Уланов, М.М. Зарипов, Е.П. Жеглов, Р.М. Еремина

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,  
420029 Казань, Россия

E-mail: ulanov@dionis.kfti.kcn.ru

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2002 г.  
В окончательной редакции 14 мая 2002 г.)

Выполнены ЭПР-исследования кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ , выращенных методом Чохральского в атмосфере смеси гелия и фтора из расплава с содержанием примесной меди  $> 0.1 \text{ at.}\%$ . Обнаружены парамагнитные центры, магнитные свойства которых при низкой температуре идентичны свойствам одиночных центров  $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}$  ( $S = 1/2$ ). Найдено, что в температурном диапазоне 77–300 К происходит качественное изменение магнитных свойств обнаруженных центров. Характер этих изменений описывается моделью, в которой центр представляется в виде кластера из трех примесных комплексов  $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}$ , связанных обменом и взаимодействием через поле ян-теллеровских деформаций решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-17718).

Известно, что решетка кристаллов структурного ряда флюорита ( $\text{CdF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ ) упакована неплотно и связи между ионами — преимущественно ионные. Поэтому при высоких температурах под влиянием внешнего электрического поля или в условиях градиента концентрации примеси в решетке возникает интенсивная скорелированная диффузия ионов (как собственных, так и примесных) [1]. Результатом такой диффузии примесных ионов меди в кристалле  $\text{BaF}_2$  явилось образование стабильных димеров меди [2]. При соблюдении определенных условий концентрация этих димеров в кристалле оказывалась более высокой, чем концентрация центров одиночной меди. Очевидно, что этот эффект слияния двух примесных парамагнитных центров двухвалентной меди в термически стабильный димер обязан такому взаимодействию между одиночными примесными центрами, результатом которого является понижение энергии решетки. В случае димеров меди в кристалле  $\text{BaF}_2$  природа такого взаимодействия может быть установлена, если учесть, что при замещении катиона  $\text{Ba}^{2+}$  ион двухвалентной меди оказывается в центре правильного куба и его основным орбитальным состоянием становится триплет  $^2T_{2g}$ . В такой ситуации колебания решетки должны существенно влиять на состояния примесной меди, приводя, в частности, к значительным смещениям окружающих примесных ионов в новые равновесные положения (эффект Яна-Теллера). В  $\text{BaF}_2:\text{Cu}$  сильному смещению ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) подвергается также и сам примесный ион, что приводит к значительной поляризации решетки вблизи примеси и появлению большого электрического дипольного момента. Грубая оценка энергии взаимодействия нецентральных комплексов меди, оказавшихся на расстоянии  $\sim 5 \text{ \AA}$  с параллельными электрическими дипольными моментами, дает величину  $\sim 0.1\text{--}0.2 \text{ eV}$ , которая вполне может объяснить процесс димеризации

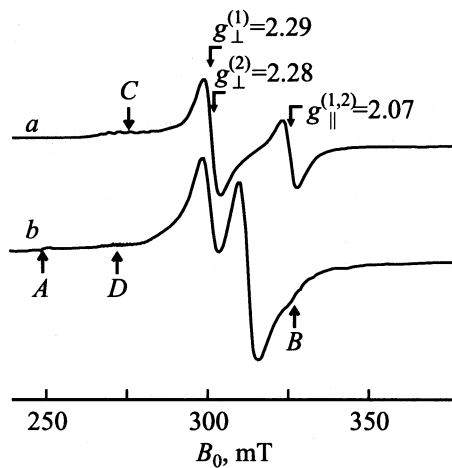
примеси в решетке кристалла-матрицы в условиях интенсивной диффузии.

Настоящее исследование ставило целью изучение возможностей получения примесных кластеров меди в кристалле  $\text{CaF}_2$  и исследование их магнитных свойств. Мы рассчитывали, что в матрице с существенно меньшим размером элементарной ячейки могут образоваться кластеры нового типа.

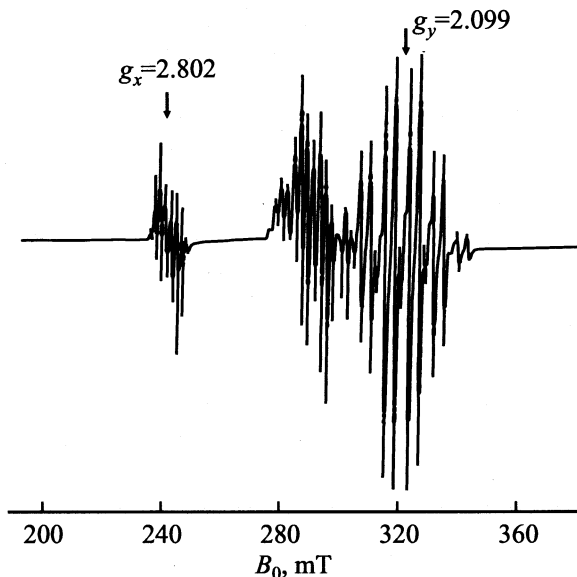
## 1. Эксперимент

Кристаллы для исследования выращены методом Чохральского. Для выращивания использованы тигли, изготовленные из химически чистого графита. Примесь вводилась в расплав химически чистого фтористого кальция в виде тщательно просушенного соединения  $\text{CuF}_2$ . Для поддержания необходимого уровня равновесия между процессами термического разложения и синтеза фтористой меди в гелиевую атмосферу выращивания вводилось небольшое количество газообразного фтора.

Выращенные образцы изучались методом ЭПР на спектрометре E-12 фирмы „Varian“ в X- и Q-диапазонах (9.3 и 37 GHz соответственно) при температуре жидкого гелия и в температурном диапазоне 77–300 К. Обнаружено, что при концентрациях примеси  $\leq 0.5 \text{ at.}\%$  и при градиенте температуры в области фронта кристаллизации  $\geq 20 \text{ K/mm}$  в выращенных кристаллах образуются в основном только орторомбические центры  $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}$ , структура и магнитные параметры которых описаны в работе [3]. В кристаллах выращенных при более высоких концентрациях примеси и малых градиентах температуры ( $\leq 5 \text{ K/mm}$ ), в температурном диапазоне 77–300 К обнаружены интенсивные линии ЭПР парамагнитных центров с осевой симметрией магнитных



**Рис. 1.** Спектры ЭПР образца  $\text{CaF}_2:\text{Cu}$  (0.2 at.%), зарегистрированные в  $X$ -диапазоне при температуре 77 К в двух главных ориентациях кристалла:  $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 001 \rangle$  (a),  $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 110 \rangle$  (b).



**Рис. 2.** Спектр ЭПР образца  $\text{CaF}_2:\text{Cu}$  (0.2 at.%), зарегистрированный в  $X$ -диапазоне при температуре 4.2 К в ориентации  $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ .

свойств. При этом сами кристаллы оказывались окрашенными в красный цвет.

В произвольной ориентации кристалла относительно вектора внешнего постоянного магнитного поля в спектре ЭПР обнаруживались шесть бесструктурных линий с шириной около 5 мТ, попарно перекрывающихся друг с другом. Спектры ЭПР, зарегистрированные при  $T = 77$  К в  $X$ -диапазоне в ориентациях образца  $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 001 \rangle$  и  $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ , представлены на рис. 1, a и b соответственно. Угловые зависимости положений линий оказались характерными для переходов между состояниями двух спиновых дублетов с эффективными спиновыми моментами  $S^{(1)} = S^{(2)} = 1/2$ .

Эти зависимости описываются двумя орторомбическими тензорами электронного зеемановского взаимодействия (ЭЗВ) с главными значениями:  $g_x^{(1)} = g_y^{(1)} = g_z^{(1)} = 2.28 \pm 0.01$ ,  $g_z^{(2)} = 2.075 \pm 0.005$ ,  $g_x^{(2)} = g_y^{(2)} = g_z^{(2)} = 2.29 \pm 0.01$ ,  $g_z^{(2)} = 2.075 \pm 0.005$ . В диапазоне температур 77–300 К эти значения не зависят (в пределах точности эксперимента) от температуры. Исследования, выполненные на частотах 9.3 и 37.3 GHz показали, что ЭЗВ зависит от магнитного поля практически линейно (т.е. компоненты тензоров  $g^{(1)}$  и  $g^{(2)}$  от величины магнитного поля не зависят).

Кроме интенсивных бесструктурных линий в спектрах ЭПР в главных ориентациях кристалла (рис. 1) наблюдается несколько групп слабых линий. При поворотах кристалла на небольшие углы эти линии теряются в шумах, поэтому угловые зависимости для них не получены.

На рис. 2 представлен спектр ЭПР исследуемого образца, снятый при низкой температуре (4.2 К) в ориентации  $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ . Спектр в мельчайших деталях повторяет спектр одиночных примесных центров  $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}$ , подробно изученный в [3]. Отличие состоит лишь в том, что в слабелегированных образцах ширина линий в 2–3 раза меньше. Кроме указанного спектра никаких других спектров при этой температуре не обнаружено (в поисках широких линий мощность электромагнитного поля в резонаторе снижалась до уровня 0.01 мВт, где возможность насыщения резонансного перехода была практически исключена).

Важным экспериментальным фактом является температурная зависимость отношения интенсивностей линий второй группы (которым соответствует тензор  $g^{(2)}$ ) к интенсивностям линий первой группы (сопоставляемых с тензором  $g^{(1)}$ ). Оказалось, что эта величина возрастает с температурой.

Нами исследованы кристаллы, выращенные при различных концентрациях примесной меди в расплаве  $\text{CaF}_2$ . Найдено, что с уменьшением количества добавляемой в расплав меди концентрация исследуемых центров резко уменьшается. Но параметры тензора ЭЗВ и форма линии ЭПР остаются при этом неизменными. Не обнаружена также и зависимость этих параметров от формы исследуемых образцов.

## 2. Обсуждение результатов эксперимента

В поисках ответа на вопрос о природе обнаруженных магнитных центров были рассмотрены различные варианты дефектных структур в исследуемых образцах. При этом в расчет принимались характерная температурная зависимость отношения интенсивностей двух групп бесструктурных резонансных линий, их ширина, величины компонент тензоров ЭЗВ, характеризующих угловые зависимости этих линий, динамические свойства одиночных комплексов меди и характер создаваемых ими локальных искажений решетки. Учитывалось также и то,

что кроме примеси меди в кристалл не вводилось никаких других посторонних атомов. Предполагаемая модель обнаруженного центра должна была объяснить и относительно высокую концентрацию этих центров.

Чрезвычайно важным экспериментальным фактом является то, что измерения, выполненные при 4.2 К в условиях, далеких от насыщения, не обнаружили широких бесструктурных линий. Вместо этого наблюдались спектры, характерные для орторомбических комплексов  $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}$ . Важно также и то, что отношение интенсивностей двух групп бесструктурных резонансных линий, наблюдаемых при температурах 77–300 К, зависит от температуры. Эти факты приводят к выводу о том, что одна из групп бесструктурных линий, относительная интенсивность которых растет с температурой, соответствует ЭПР-переходам на некотором возбужденном спиновом дублете образованного в кристалле парамагнитного центра. Как следует из полученной нами температурной зависимости относительных интенсивностей бесструктурных линий, от основного спинового состояния центра этот дублет отделяет энергетический интервал порядка  $30\text{--}50\text{ см}^{-1}$ . Ясно, что, если это предположение верно, при 4.2 К эта группа линий не должна наблюдаться. Также очевидно, что основным состоянием этого же центра должен быть спиновый мультиплет с полуцелым эффективным спиновым моментом. Следовательно, другая группа более интенсивных бесструктурных линий соответствует переходам в пределах этого основного спинового мультиплета (эксперимент показывает, что это дублет).

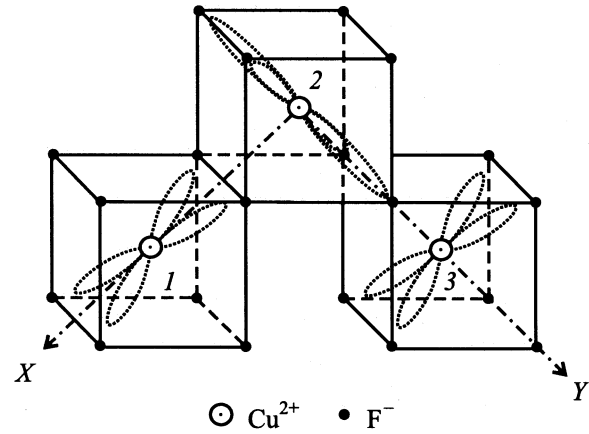
Таким образом, искомая модель кластера должна обеспечивать выполнение следующих трех основных требований.

1) Спектры ЭПР на основном спиновом дублете обнаруженного кластера при низких температурах должны быть похожими на спектры одиночного примесного комплекса меди ромбической симметрии [3].

2) В температурном диапазоне 77–300 К эти спектры должны трансформироваться в бесструктурные линии, угловые зависимости которых описываются осевым тензором  $g^{(1)}$ .

3) Угловые зависимости спектров ЭПР на возбужденном дублете должны соответствовать (в указанном выше температурном диапазоне 77–300 К) экспериментальным угловым зависимостям бесструктурных резонансных линий, описываемых тензором  $g^{(2)}$ .

Такая модель нами была найдена (рис. 3), она представляет собой тример меди, образованный в результате объединения трех одиночных орторомбических комплексов двухвалентной меди. Электронное зеемановское взаимодействие в орторомбических фрагментах тримера (имеющих  $S = 1/2$ ) характеризуется  $g$ -тензором с компонентами  $g_x = 2.099$ ,  $g_y = 2.147$ ,  $g_z = 2.802$ . Рис. 3 соответствует одной из основных молекулярных конфигураций тримера при низкой температуре кристалла, где каждый из его орторомбических фрагментов локализован в одной из шести эквивалентных ям адиабатического потенциала (АП). Видно, что в предлагаемой

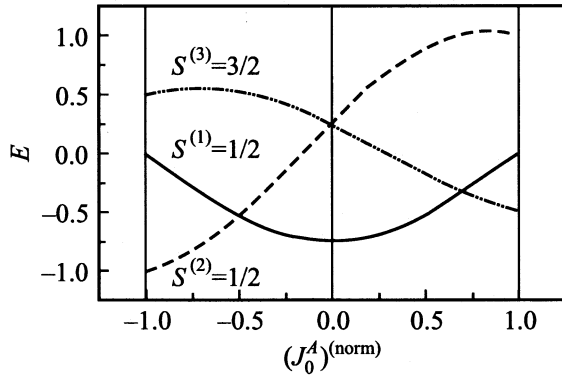


**Рис. 3.** Модель тримера меди в кристалле  $\text{CaF}_2$ :Cu (показаны занятые электронной дыркой  $t_2$ -орбитали ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ; координационные кубы ионов  $\text{Cu}^{2+}$  сжаты вдоль оси  $C_2$ , лежащей в плоскости этой  $t_2$ -орбитали).

модели орторомбические ян-теллеровские деформации (сжатие координационного куба вдоль одной из его осей симметрии второго порядка [3]) согласованы друг с другом. При этом общая энергия упругой деформации, создаваемой ян-теллеровскими деформациями в решетке кристалла-матрицы в окрестностях тримера, оказывается меньше суммарной энергии деформаций, возникающих вокруг одиночных ян-теллеровских центров при большом их удалении друг от друга. Поскольку плоскость расположения ядер меди в тримере параллельна одной из плоскостей кристалла (001), то очевидно, что число различных ориентаций кластера в кристалле  $\text{CaF}_2$  равно  $3 \times 4 \times 2 = 24$ . Число 2 в этом произведении соответствует числу основных ядерных конфигураций каждого конкретного кластера (числу основных ям его АП). Одна такая конфигурация представлена на рис. 3, другая может быть получена, если в каждом из трех комплексов, являющихся фрагментами тримера, дырку в заполненной  $3d$ -оболочке меди привести с одной  $t_2$ -орбитали на другую. При этом необходимо следить за тем, чтобы ян-теллеровские деформации оставались согласованными. Учитывая то, что резкое увеличение частоты переходов между ямами АП в изолированном одиночном комплексе меди происходит при температурах 25–30 К [4], в тримере, как мы ожидаем, такие переходы будут интенсивными при несколько более высоких температурах (40–60 К). При температурах выше 60 К спектры ЭПР тримера будут трансформироваться так, что им будут соответствовать усредненные значения перпендикулярных компонент низкотемпературных  $g$ -тензоров

$$g_{\perp}^{(i)} = \frac{g_x^{(i)} + g_y^{(i)}}{2},$$

где  $g_x^{(i)}$  и  $g_y^{(i)}$  —  $x$ - и  $y$ -компоненты  $g$ -тензоров тримера на его основном или возбужденном спиновом дублете (соответственно  $i = 1$  или 2).



**Рис. 4.** Изменения в энергетической диаграмме спиновых уровней основного орбитального состояния тримера, локализованного в одной из двух основных ям адиабатического потенциала, в зависимости от величины  $(J_0^A)^{(\text{norm})}$ .

На рис. 1 положение групп слабых линий *A* и *B* совпадает с положениями линий низкотемпературного спектра. Этот экспериментальный факт указывает на то, что некоторые из тримеров при  $T = 77$  К остаются локализованными в своих ямах АП. Очевидно, что случайные деформации кристалла вблизи этих тримеров оказались наиболее сильными. Что касается групп линий *C* и *D* на этом рисунке, то они могут быть связаны с резонансными переходами между возбужденными спиновыми состояниями именно таких тримеров. Однако они могут также соответствовать и переходам между возбужденными спиновыми уровнями кластеров меди другого типа (например, димеров меди, вероятность образования которых в кристалле достаточно велика).

При расчетах параметров модели использовано приближение парных обменных связей между фрагментами тримера. Одиночные комплексы (фрагменты тримера) пронумерованы согласно рис. 3. В грубом приближении, где анизотропными частями тензоров обменного взаимодействия можно пренебречь, спиновый гамильтониан тримера для его основного орбитального состояния может быть представлен равенством

$$\mathbf{H}_S = -\mathbf{S}_1 \cdot J_0^A \cdot \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_2 \cdot J_0^A \cdot \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_1 \cdot J_0^B \cdot \mathbf{S}_3, \quad (1)$$

где  $S_j$  — операторы электронного спина одиночных комплексов меди, образующих тример;  $J_0^A$  и  $J_0^B$  — константы изотропного обмена. Собственными значениями этого спинового гамильтониана являются энергии трех спиновых мультиплетов — квартета ( $S = 3/2$ ) и двух дублетов ( $S = 1/2$ ). В зависимости от величин и знаков констант изотропного обмена ( $J_0^A$  и  $J_0^B$ ) относительные положения этих мультиплетов на оси энергий могут оказаться различными. На рис. 4 показаны зависимости энергий спиновых мультиплетов от величины  $(J_0^A)^{(\text{norm})} = J_0^A / ((J_0^A)^2 + (J_0^B)^2)^{1/2}$  (энергии  $E$  представлены в единицах  $[(J_0^A)^2 + (J_0^B)^2]^{1/2}$ ).

Рассматривая электронное зеемановское взаимодействие тримера с внешним постоянным магнитным по-

лем, ограничимся приближением, в котором оператор этого взаимодействия записывается в виде

$$\mathbf{H}_Z = \beta_e (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{g}_1 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{g}_2 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{g}_3) \cdot \mathbf{B}_0, \quad (2)$$

где  $g_1$ ,  $g_2$  и  $g_3$  — тензоры зеемановского взаимодействия в трех орторомбических комплексах меди, являющихся фрагментами тримера;  $\mathbf{B}_0$  — вектор внешнего постоянного магнитного поля. Наше приближение состоит в том, что величины компонент этих тензоров мы выбираем равными соответствующим параметрам одиночных комплексов меди. В действительности для фрагментов тримера они могут иметь различающиеся значения, поскольку эти фрагменты взаимодействуют друг с другом (кулоновское взаимодействие и взаимодействие через поле ян-теллеровских деформаций). В первом приближении компоненты  $g$ -тензора тримера на возбужденном спиновом дублете (соответствующем промежуточному спиновому моменту  $S_{13} = 1$ ) будут определяться равенствами

$$g_x^{(2)} = -\frac{2g_{1x} - g_{2x} + 2g_{3x}}{3}, \quad g_y^{(2)} = -\frac{2g_{1y} - g_{2y} + 2g_{3y}}{3},$$

$$g_z^{(2)} = -\frac{2g_{1z} - g_{2z} + 2g_{3z}}{3}. \quad (3)$$

На основном спиновом дублете ( $S_{13} = 0$ )

$$g_x^{(1)} = g_{2x}, \quad g_y^{(1)} = g_{2y}, \quad g_z^{(1)} = g_{2z}. \quad (4)$$

В этих равенствах  $g_{jx}$ ,  $g_{jy}$  и  $g_{jz}$  — компоненты тензоров ЭЗВ изолированных центров меди, образовавших исследуемый тример (тензоры представлены в общей системе координат  $XYZ$ );  $j = 1-3$  — номера этих фрагментов тримера согласно рис. 3. В таком приближении абсолютные значения компонент  $g$ -тензора тримера для возбужденного спинового дублета имеют следующие значения:

$$g_x^{(2)} = 3.03, \quad g_y^{(2)} = 1.87, \quad g_z^{(2)} = 2.14.$$

Компоненты тензора ЭЗВ на основном спиновом дублете совпадают с соответствующими компонентами  $g$ -тензора изолированного примесного центра, ориентированного в кристалле так же, как и фрагмент номер 2 в тримере

$$g_x^{(1)} = 2.802, \quad g_y^{(1)} = 2.099, \quad g_z^{(1)} = 2.147.$$

Для температур 77 К и выше (где частота межъядерных переходов тримера становится значительно выше частоты ЭПР) вычисленное в этом приближении среднее значение перпендикулярной компоненты  $g$ -тензора для возбужденного спинового дублета будет равно 2.45. Для основного дублета получается приблизительно такое же значение (2.45). Параллельная компонента  $g$ -тензора для обоих дублетов не усредняется и остается равной 2.147. Эти (рассчитанные с точностью до второго порядка

теории возмущений) величины компонент тензоров ЭЗВ заметно больше экспериментальных величин

$$g_{\perp}^{(1)} = 2.28, \quad g_z^{(1)} = 2.075, \quad g_{\perp}^{(2)} = 2.29, \quad g_z^{(2)} = 2.075.$$

Однако такое же расхождение можно объяснить тем, что в расчетах не учитывались динамические свойства тримера. Действительно, если предположить, что при межъядерных переходах тримера молекулярные движения в его фрагментах происходят не синхронно, а с некоторым отставанием друг от друга, то уже во втором порядке теории возмущений возникают отрицательные поправки к компонентам указанных  $g$ -тензоров, улучшающие расчетные значения.

Для основного спинового дублета был выполнен подробный расчет свехтонкой и суперсвехтонкой структур (СТС и ССТС) спектров ЭПР тримера. Спиновый гамильтониан электронно-ядерных взаимодействий представлен в виде суммы  $\mathbf{H}_{en} = \mathbf{H}_{hfi} + \mathbf{H}_{shfi}$ , где

$$\mathbf{H}_{hfi} = \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{I}_i^{\text{Cu}} + \mathbf{I}_i^{\text{Cu}} \cdot \mathbf{Q}_i \cdot \mathbf{I}_i^{\text{Cu}} - \beta_n g_n^{\text{Cu}} \mathbf{I}_i^{\text{Cu}} \cdot \mathbf{B}_0), \quad (5a)$$

$$\mathbf{H}_{shfi} = \sum_i \sum_j (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{I}_{ij}^F - \beta_n g_n^F \mathbf{I}_{ij}^F \cdot \mathbf{B}_0). \quad (5b)$$

В гамильтонианах (5a) и (5b) индекс  $i$  нумерует ионы меди в тримере, индекс  $j$  — ядра фтора, являющиеся лигандами примесного иона с номером  $i$ ;  $\mathbf{S}_i$  — оператор электронного спина  $i$ -го иона меди,  $\mathbf{a}_i$  и  $\mathbf{Q}_i$  — тензоры свехтонкого и квадрупольного взаимодействия этого иона меди,  $\mathbf{A}_{ij}$  — тензор суперсвехтонкого взаимодействия электронного спинового момента  $i$ -го иона меди с ядром своего лиганда под номером  $j$ ,  $\mathbf{I}_{ij}^F$  — оператор ядерного спина  $j$ -го лиганда  $i$ -го примесного иона меди. Результаты расчета говорят о том, что на основном спиновом дублете тримера его спектр ЭПР совпадает (с точностью до второго порядка теории возмущений) со спектром одиночного орторомбического комплекса меди.

Таким образом, результаты настоящего и наших предыдущих экспериментальных исследований [2,4] доказывают, что существует возможность получения в объеме кристаллов структурного типа флюорита большого количества сложных парамагнитных кластеров примесных ионов группы железа, обладающих регулярной молекулярной структурой. Полученные в кристаллах CaF<sub>2</sub> кластеры примесных ионов меди (тримеры меди) соответствуют модели, представленной на рис. 3. Они имеют многоамный адиабатический потенциал и сложную систему нижних спиновых уровней энергии, вследствие чего их физические свойства оказываются чрезвычайно чувствительными к деформациям кристалла-матрицы и к изменению температуры. В качестве одной из основных причин образования изученного тримера можно рассматривать взаимодействие между его фрагментами через поле ян-теллеровских деформаций.

## Список литературы

- [1] G.C. Benson, E. Dempsey. Proc. Roy. Soc. (London) **A226**, 344 (1962).
- [2] М.М. Зарипов, В.А. Уланов. ФТТ **31**, 254 (1989).
- [3] М.М. Зарипов, В.А. Уланов. ФТТ **30**, 1547 (1988).
- [4] V.A. Ulanov, M.M. Zaripov, E.P. Zheglov. Abstracts of XIth Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions. Kazan (2001). P. 52.