

04,09

Экспериментальное исследование и анализ спектров поглощения ионов Ni^{2+} в ортоборате никеля $Ni_3(BO_3)_2$

© А.Д. Молчанова

Институт спектроскопии РАН,
Троицк, Москва, Россия

E-mail: nastyamolchanova@list.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2018 г.)

В работе представлены результаты исследований спектров поглощения никелевого ортобората $Ni_3(BO_3)_2$ в области электронных $d-d$ -переходов и анализ полученных данных в рамках теории кристаллического поля. Ионы Ni^{2+} находятся в двух кристаллографически неэквивалентных позициях $2a$ и $4f$ с точечными группами симметрии C_{2h} и C_2 соответственно в окружении шести ионов кислорода, образующих деформированные октаэдр. В спектрах поглощения наблюдаются три интенсивные полосы, соответствующие спин-разрешенным переходам из основного состояния ионов никеля ${}^3A_{2g}({}^3F)$ на подуровни орбитальных триплетов ${}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3T_{1g}({}^3F)$ и ${}^3T_{1g}({}^3P)$, расщепленных спин-орбитальным взаимодействием и ромбической компонентой кристаллического поля. При температурах ниже 100 К в спектрах появляется тонкая структура, в которой можно выделить бесфононные линии. Сравнение вычисленных частот бесфононных переходов с экспериментальными данными позволило оценить параметры кристаллических полей, действующих на ионы никеля в $2a$ - и $4f$ -позициях, параметры электростатических взаимодействий между $3d$ электронами и постоянные спин-орбитального взаимодействия.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 16-12-10456. Теоретическая часть работы поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект № 17-32-50008 мол_нр.

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46518.129

1. Введение

Оптические спектры соединений двухвалентного никеля Ni^{2+} исследуются на протяжении нескольких десятилетий [см., например, 1–12]. Активный интерес вызывают спектры в области частот переходов между уровнями $3d$ -оболочки иона Ni^{2+} в кристаллическом поле. В спектрах различных никелатов и соединений, легированных ионами Ni^{2+} , в диапазоне $d-d$ -переходов, как правило, можно идентифицировать широкие электронно-колебательные полосы, связанные с разрешенными по спину переходами [1,5–7,9–12]. Нередко в спектрах наблюдается тонкая структура, обусловленная различными механизмами. Так, для соединений $KNiF_3$ и $KMgF_3:Ni$ в работах [1,2] был дан анализ тонкой структуры как спин-разрешенных ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$, ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$, так и спин-запрещенных ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1T_{2g}({}^1D)$, ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1E_g({}^1D)$ переходов с учетом спин-орбитального, электрон-фононного и обменного взаимодействий. В антиферромагнетике $KNiF_3$ были идентифицированы бесфононные линии (БФЛ), вибронная структура и структура линий, связанная с обменным расщеплением основного состояния ионов Ni^{2+} (170 cm^{-1}). Авторы работы [3] наблюдали сложную тонкую структуру в спектрах поглощения и магнитного кругового дихроизма запрещенного по спину перехода ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1E_g({}^1D)$ в полупроводниковых кристаллах $CdI_2:Ni^{2+}$ и $PbI_2:Ni^{2+}$. Было показано, что эта структура связана с вибронными переходами и отражает плотность фононных состояний, модифициро-

ванную правилами отбора. В работе [4] тонкая структура перехода ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1E_g({}^1D)$ в спектрах поглощения, магнитного кругового дихроизма и линейного дихроизма под давлением кристаллов магнитных флюоритов $KNiF_3$, Rb_2NiF_4 , $K_3Ni_2F_7$, $RbNiF_3$ объясняется экситонными, экситон-фононными, экситон-фонон-магнонными и экситон-многофононными переходами.

Отдельного внимания заслуживают соединения ионов Ni^{2+} , в которых в качестве лигандов выступают ионы кислорода O^{2-} . Авторы работы [5] провели сравнительное исследование целого ряда как природных минералов, так и синтезированных оксидов никеля, обладающих желтым и зеленым цветами, и выдвинули эмпирическое предположение о том, что желтый цвет соединений с двухвалентным никелем может быть следствием координации ионов Ni^{2+} в позициях, сильно искаженных по сравнению с неискаженными октаэдрами, или наличия интенсивной полосы переноса заряда в ультрафиолетовом диапазоне частот. Среди кислородосодержащих соединений никеля особое место занимает оксид NiO и диамагнитные оксиды MO ($M = Mg, Zn$), легированные ионом Ni^{2+} [6–8]. В работе [9] расщепление БФЛ перехода ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$ в NiO (подобное расщепление наблюдалось также в спектре $MgO:Ni^{2+}$ [10]) рассматривается с учетом обменной стрикции в рамках приближения молекулярного поля. Следует отметить, что представленные в литературе спектральные исследования были выполнены на кристаллах, в которых все ионы никеля занимают только одну кристаллографическую позицию, т. е. имеют одинаковые спектральные

характеристики в отсутствие внешних или внутренних магнитных полей.

В ряду никелатов физические свойства ортобората никеля $Ni_3(BO_3)_2$ остаются мало изученными. Соединение было впервые синтезировано еще в 1963 г. [13]. Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости позволил установить, что $Ni_3(BO_3)_2$ является коллинеарным антиферромагнетиком ($T_N = 46$ К) [14]. Методы оптической спектроскопии (инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света) были использованы ранее только в исследовании динамики решетки $Ni_3(BO_3)_2$ [15]. На основании анализа температурных зависимостей частот фононов был сделан вывод о магнитоструктурном характере наблюдаемого в $Ni_3(BO_3)_2$ антиферромагнитного фазового перехода.

В настоящей работе впервые представлены результаты исследований спектров поглощения ортобората никеля в области $d-d$ -переходов и дан анализ полученных спектров в рамках теории кристаллического поля с использованием модели обменных зарядов [16]. Анализ позволил оценить параметры кристаллического поля для ионов никеля, которые могут послужить основой для интерпретации магнитных свойств $Ni_3(BO_3)_2$.

2. Кристаллическая структура $Ni_3(BO_3)_2$ и электронная структура ионов Ni^{2+}

Ортоборат никеля $Ni_3(BO_3)_2$ кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Pnmm$ (#58) со структурой минерала котоита [13]. Ионы никеля Ni^{2+} в элементарной ячейке (см. рис. 1) занимают две

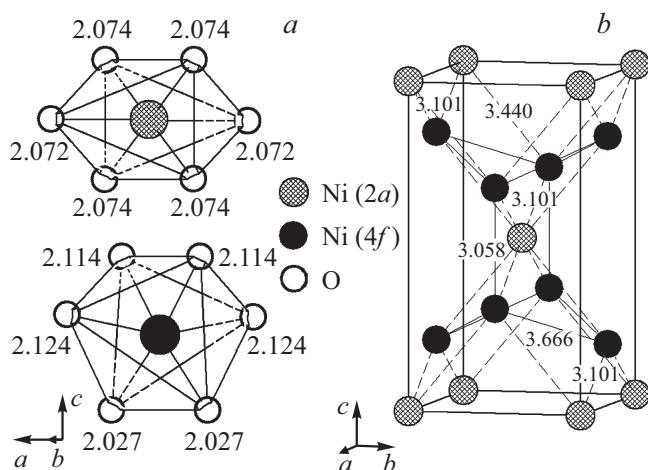


Рис. 1. Кристаллографически неэквивалентные $2a$ - и $4f$ -позиции ионов никеля Ni^{2+} (а) в (квази)октаэдрическом окружении ионов кислорода O^{2-} ; цифрами обозначены расстояния (Å) между ионами Ni^{2+} и O^{2-} ; расположение ионов Ni^{2+} в элементарной ячейке $Ni_3(BO_3)_2$ с расстояниями (Å) между ними (б).

неэквивалентные октаэдрические позиции $2a$ и $4f$ (точные группы симметрии C_{2h} и C_2 соответственно), формируя две магнитные подсистемы. Обе подсистемы упорядочиваются антиферромагнитно при температуре $T_N = 46$ К [14].

Ионы Ni^{2+} имеют внешнюю электронную оболочку $3d^8$. В случае, когда $3d$ -ион находится в центросимметричной позиции, разрешены только магнитодипольные переходы между уровнями d -оболочки, а электродипольные переходы запрещены по четности. Однако этот запрет может быть снят динамическими деформациями решетки, которые обуславливают появление электронно-колебательной полосы. В случае позиции $2a$ октаэдр $[NiO_6]$ имеет центр симметрии, а позиции $4f$ октаэдр является нецентросимметричным. Следует отметить, что $2a$ октаэдр $[NiO_6]$, несмотря на наличие центра инверсии, является более искаженным, чем $4f$ октаэдр.

3. Методика эксперимента

Неполяризованные спектры поглощения были измерены с использованием спектрометров Bruker IFS 125 HR и SPECORD 250 со спектральными разрешениями 0.8 cm^{-1} ($\nu = 4000\text{--}18\,000 \text{ cm}^{-1}$) и 2 nm ($\nu = 18\,000\text{--}52\,000 \text{ cm}^{-1}$) соответственно. Охлаждение образца в диапазоне температур $3.5\text{--}300$ К производилось в криостате замкнутого цикла Cryomech ST403. В работе использовались монокристаллы $Ni_3(BO_3)_2$, выращенные Л.Н. Безматерных раствор-расплавным методом в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН. Исследуемые образцы имели вид прямоугольных пластинок с размерами $\sim 2 \times 2 \text{ cm}^2$ и толщиной $150 \mu\text{m}$.

4. Спектры поглощения

В приближении кубического кристаллического поля основным состоянием для ионов Ni^{2+} в обеих октаэдрических позициях является орбитальный синглет ${}^3A_{2g}({}^3F)$. По рассчитанным энергетическим диаграммам для ионов Ni^{2+} ($3d^8$) в кубическом кристаллическом поле (см., например, [17]) можно провести предварительную оценку расположения уровней энергии возбужденных состояний. Основной синглет обладает полным спином $S = 1$, и в соответствии с правилом отбора по спину переходы из основного состояния могут осуществляться на триплетные уровни ($S = 1$): ${}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3T_{1g}({}^3F)$ и ${}^3T_{1g}({}^3P)$. На рис. 2 представлены спектры поглощения в диапазоне температур $5\text{--}300$ К. При комнатной температуре в спектрах наблюдаются три широкие полосы поглощения A , B и C с максимумами вблизи энергии переходов $\sim 8\,000$, $14\,000$ и $24\,000 \text{ cm}^{-1}$, обусловленные разрешенными по спину переходами из основного состояния на указанные выше возбужденные уровни. Полоса C , соответствующая

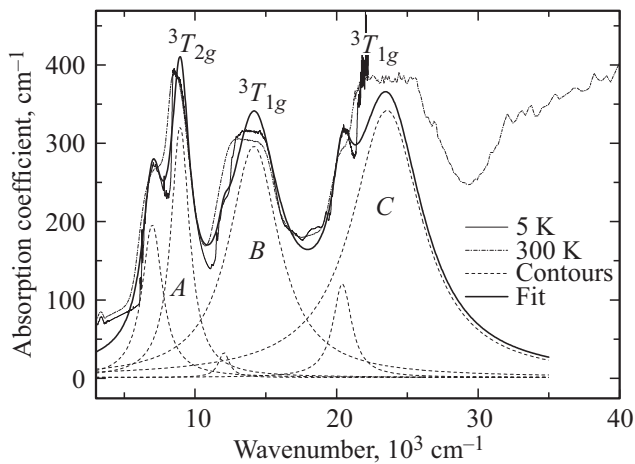


Рис. 2. Спектры поглощения $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ в области $d-d$ -переходов при температурах 5 (тонкая сплошная линия) и 300 К (штрихпунктирная линия). Моделирование спектра поглощения проведено с использованием гауссовых функций (толстая сплошная линия).

переходу ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$, полностью была измерена только при комнатной температуре. Спектр этой полосы при комнатной температуре перенасыщен по интенсивности и, следовательно, дает только примерное значение положения полосы, но не позволяет судить о ее контуре. Низкочастотная область ($< 22000 \text{ cm}^{-1}$) была измерена во всем диапазоне температур 5–300 К. Контуров всех полос имеют сложную форму. С понижением температуры происходит расщепление полос А и С на две отдельные частично перекрывающиеся полосы, а в низкочастотной части контура полосы В наблюдается

плечо. Такая форма полос, вероятно, связана с расщеплением в низкосимметричном кристаллическом поле трехкратно вырожденных в приближении кубического поля возбужденных 3T_2 - и 3T_1 -уровней. Интегральная интенсивность полос не обладает заметной температурной зависимостью. Можно предположить, что основной вклад в наблюдаемый спектр вносят электродипольные переходы в ионах Ni^{2+} в нецентросимметричной позиции $4f$. Также возможен вклад в наблюдаемые спектры и магнитодипольных переходов в позиции $2a$.

На рис. 3, а приведены спектры поглощения $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ при температурах 5 и 300 К; спектры при температурах в диапазоне 5–100 К представлены на рис. 3, б. При температурах ниже 100 К проявляются узкие линии с ширинами от десяти до нескольких десятков cm^{-1} . Их можно сопоставить с бесфононными и вибронными переходами. При понижении температуры ($T < T_N$) наблюдается расщепление некоторых узких линий, разные для разных линий, при этом относительные интенсивности компонент расщепленных линий не меняются при дальнейшем понижении температуры (см. рис. 3, б). На вставке рис. 3, б представлены температурные зависимости положений компонент одной из таких линий (с частотами 6120 и 6140 cm^{-1} при $T = 5 \text{ K}$), с явной особенностью при T_N . Подобным температурным поведением с особенностью при T_N обладают как положения, так и ширины многих других наблюдаемых узких линий. На основании этих экспериментальных данных можно сделать вывод, что наблюдаемые расщепления обусловлены обменным расщеплением возбужденных уровней электронных переходов в ионах Ni^{2+} при магнитном упорядочении никелевой подсистемы. В общей сложности, при температуре $T = 5 \text{ K}$ была зарегистрирована

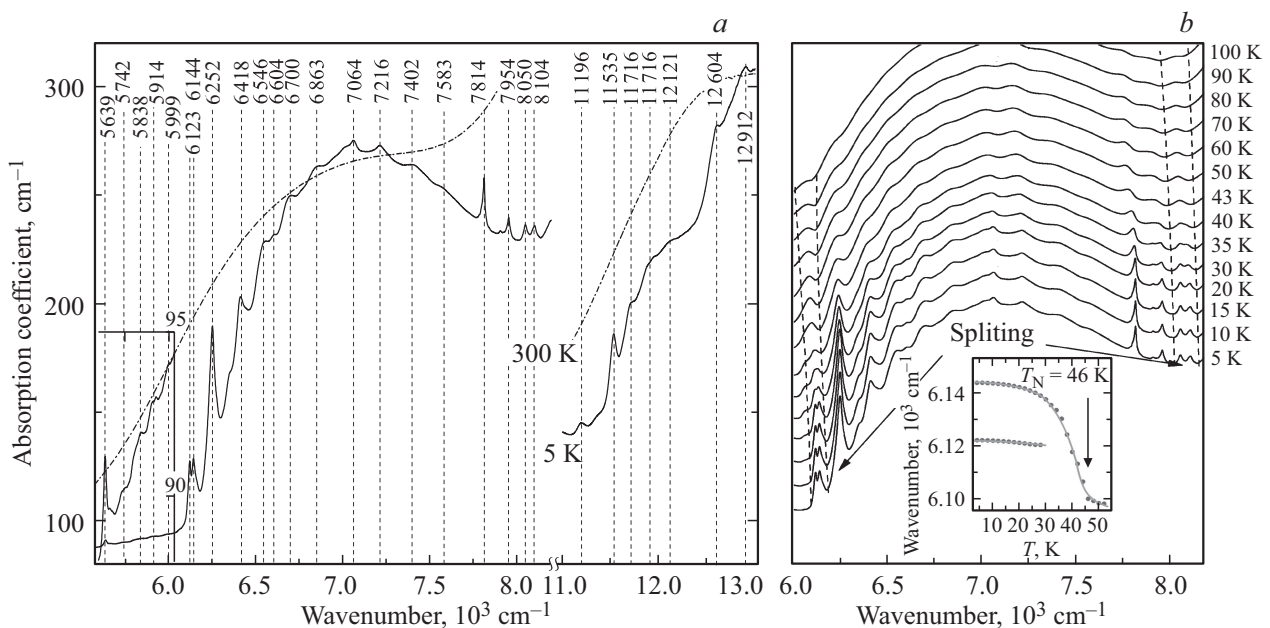


Рис. 3. Спектры поглощения при температурах 5 и 300 К (а) в частотном диапазоне 5600–13000 cm^{-1} и 5–100 К (б) в частотном диапазоне 6000–9000 cm^{-1} .

Таблица 1. Измеренные и рассчитанные значения энергий (cm^{-1}) электронных состояний

$Ni^{2+}(2a)$			$Ni^{2+}(4f)$		
Расчет	Эксперимент	Электронные состояния	Расчет	Эксперимент	Электронные состояния
0	0	$^3A_{2g}(^3F)$	0	0	$^3A_{2g}(^3F)$
18.55			1		
28.36			9		
5634.8	5639	$^3T_{2g}(^3F)$	6139	6136	$^3T_{2g}(^3F)$
5746.4	5742		6315	6252	
5797.3	5838		6331		
7784.3	7814		7538		
7963.8	7954		7992		
7977.5			8062		
8679.4			8142		
9030.4			8152		
9118.3			8191		
9610.9		$^1E_g(^1D)$	8728		$^1E_g(^1D)$
9862.3			8794		
11348		$^3T_{1g}(^3F)$	11247	11207	$^3T_{1g}(^3F)$
11500			11472	11534	
11617			11531		
13207			12073		
13315			12270		
13393			12282		
13721			12759		
13742			12862		
13807			12863		
17792		$^3T_{1g}(^3P)$	14562		$^1A_{1g}(^1G)$
17900			15642		$^1T_{2g}(^1D)$
18268			16186		
19026			16361		
19336			19208	19268	$^1T_{1g}(^1G)$
19461			19426		
24361			19544		
24404			18479		$^3T_{1g}(^3P)$
24430			18482		
15232		$^1T_{2g}(^1D)$	18560		
16743			19608	19520	
17401			19625	19665	
19512		$^1T_{1g}(^1G)$	19844	19807	
20700			20350		
21006			20396		
22695		$^1A_{1g}(^1G)$	20405		
25257		$^1T_{2g}(^1G)$	24452		$^1T_{2g}(^1G)$
25845			25014		
26671			25197		
30648		$^1E_g(^1G)$	26178		$^1E_g(^1G)$
30654			26299		
44730		$^1A_{1g}(^1S)$	39288		$^1A_{1g}(^1S)$

31 линия. Большинство узких линий сосредоточено в спектральном диапазоне полосы *A*; также несколько линий наблюдаются в области полос *B* и *C*. Частоты узких линий, сопоставленных переходам в ионах никеля в *2a*- и *4f*-позициях на основании представленных ниже результатов расчетов спектров электронной $3d^8$ оболочки в кристаллических полях, приведены в табл. 1.

5. Расчет параметров кристаллического поля и уровней энергии ионов никеля

Гамильтониан электронной оболочки $3d^8$ -иона Ni^{2+} в парамагнитной фазе кристалла $Ni_3(BO_3)_2$

$$H = H_{ee} + H_{SO} + H_{Tr} + H_{CF} \quad (1)$$

может быть представлен суммой энергий межэлектронных взаимодействий H_{ee} , спин-орбитального взаимодействия $H_{SO} = \xi \sum_k \mathbf{l}_k \mathbf{s}_k$, поправки Триса $H_{Tr} = \alpha (\sum_k \mathbf{l}_k)^2$, обусловленной смешиванием основной и возбужденных электронных конфигураций, и энергии взаимодействия $3d$ -электронов с кристаллическим полем $H_{CF} = \sum_{qp} B_q^p \sum_k C_p^{(q)}(k)$. Здесь индекс k нумерует восемь $3d$ -электронов с орбитальными и спиновыми моментами \mathbf{l}_k и \mathbf{s}_k соответственно, B_q^p — параметры кристаллического поля, $C_p^{(q)}(k)$ — сферические тензорные операторы. Вследствие ромбической симметрии позиций ионов никеля гамильтониан $3d$ -электронов в кристаллическом поле содержит восемь параметров

$$H_{CF} = \sum_{j=1}^8 \left\{ B_2^0 C_0^{(2)}(j) + B_2^2 [C_{-2}^{(2)}(j) + C_2^{(2)}(j)] + i B_2^{-2} [C_{-2}^{(2)}(j) - C_2^{(2)}(j)] + B_4^0 C_0^{(4)}(j) + B_4^2 [C_{-2}^{(4)}(j) + C_2^{(4)}(j)] + i B_4^{-2} [C_{-2}^{(4)}(j) - C_2^{(4)}(j)] + B_4^4 [C_{-4}^{(4)}(j) + C_4^{(4)}(j)] + i B_4^{-4} [C_{-4}^{(4)}(j) - C_4^{(4)}(j)] \right\}. \quad (2)$$

Как уже упоминалось выше, ионы Ni^{2+} находятся в $Ni_3(BO_3)_2$ в двух неэквивалентных кристаллографических позициях: центросимметричной *2a* и нецентросимметричной *4f*. Для сопоставления измеренных и рассчитанных частот БФЛ необходимо в первую очередь идентифицировать спектральные линии, относящиеся к этим двум центрам. Ожидалось, что основной вклад в спектры $d-d$ -переходов будут вносить разрешенные электродипольные переходы ионов $Ni^{2+}(4f)$, в то время как вклад от магнитодипольных переходов в ионах $Ni^{2+}(2a)$ будет незначительным.

С целью установления связи между измеренными спектральными характеристиками кристалла $Ni_3(BO_3)_2$ и структурой кристаллической решетки первоначальные расчеты энергетического спектра ионов никеля были

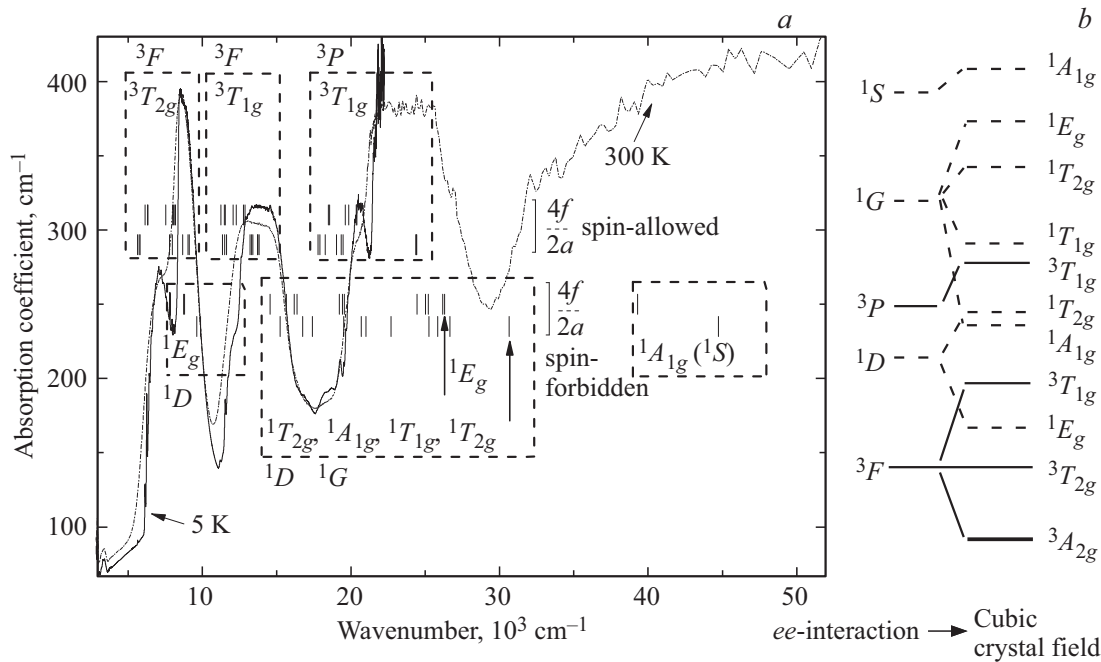


Рис. 4. (а) Сопоставление рассчитанных значений частот электронных $d-d$ -переходов с измеренным спектром поглощения $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$; (б) схематическое изображение уровней энергии иона $\text{Ni}^{2+}(4f)$ в приближении кубического поля.

выполнены с использованием известных из литературы параметров электростатического и спин-орбитального взаимодействий и параметров кристаллических полей в $2a$ - и $4f$ -позициях, вычисленных в рамках модели обменных зарядов [16] в кристаллографической системе координат. Затем вычисленные параметры были скорректированы по результатам сравнения рассчитанных и измеренных частот бесфононных переходов. Параметры, использованные в расчете энергий, приведенных в табл. 1, методом численной диагонализации матрицы оператора (1) в полном базисе из 45 состояний конфигурации $3d^8$, равны (в единицах cm^{-1}):

а) для позиции $2a$ параметры Слэтера $F^2 = 71\,433$, $F^4 = 47\,848$ (соответствующие параметры Рака равны $B = 915$, $C = 3797$), постоянная спин-орбитального взаимодействия $\xi = 598$ и параметр Триса $\alpha = 40$;

б) для ионов никеля в позиции $4f$ $F^2 = 63\,439$, $F^4 = 37\,344$ ($B = 871$, $C = 2964$), $\xi = 548$, $\alpha = 40$;

Таблица 2. Параметры кристаллического поля B_q^p (cm^{-1}) для ионов Ni^{2+} в $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$

q	p	$\text{Ni}^{2+}(4f)$	$\text{Ni}^{2+}(2a)$
2	0	600	-5923
2	2	1446	3572
2	-2	452	2946
4	0	-751	-1858
4	2	0	-2989
4	-2	-11288	9352
4	4	-7556	-7943
4	-4	293	-5966

в) параметры кристаллических полей представлены в табл. 2.

На рис. 4, а приведены спектры поглощения $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ при температурах 5 и 300 К. Рассчитанные значения энергий переходов из основного состояния на возбужденные уровни сопоставлены со спектрами (в виде вертикальных черточек). На рис. 4, б показана схема расщеплений d -термов иона Ni^{2+} в приближении кубического кристаллического поля, построенная на основе рассчитанных значений энергий. Широкие электронно-колебательные полосы в спектре $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, как и в спектрах других никелатов [1,5–7,9–12] мы сопоставляем с разрешенными по спину электродипольными переходами из основного состояния на подуровни ${}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3T_{1g}({}^3F)$ и ${}^3T_{1g}({}^3P)$ в ионах никеля в позиции $4f$ (см. рис. 4). Более трудной оказалась задача определения энергии термов с полным спином $S = 0$, на которые переходы запрещены по спину. В частности, перекрытие компонент триплета ${}^1T_{2g}$ (терм 1D) с компонентами триплета ${}^1T_{1g}$ и с орбитальным синглетом ${}^1A_{1g}$ (терм 1G) в низкосимметричном кристаллическом поле затрудняет определение энергий соответствующих уровней.

Из литературы известны оптические спектры соединений NiO [9], $\text{MgO}:\text{Ni}_2^+$ [6,7,10] и $\text{CdI}_2:\text{Ni}^{2+}$ [3], в которых ион никеля находится в центросимметричной позиции. В этих системах бесфононные переходы являются магнитодипольными, а интенсивность электронно-колебательных полос существенно зависит от температуры [9]. Тем не менее, коэффициент поглощения NiO [9] в спектральном диапазоне $d-d$ -переходов имеет тот же порядок величины, что и для $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$. Таким

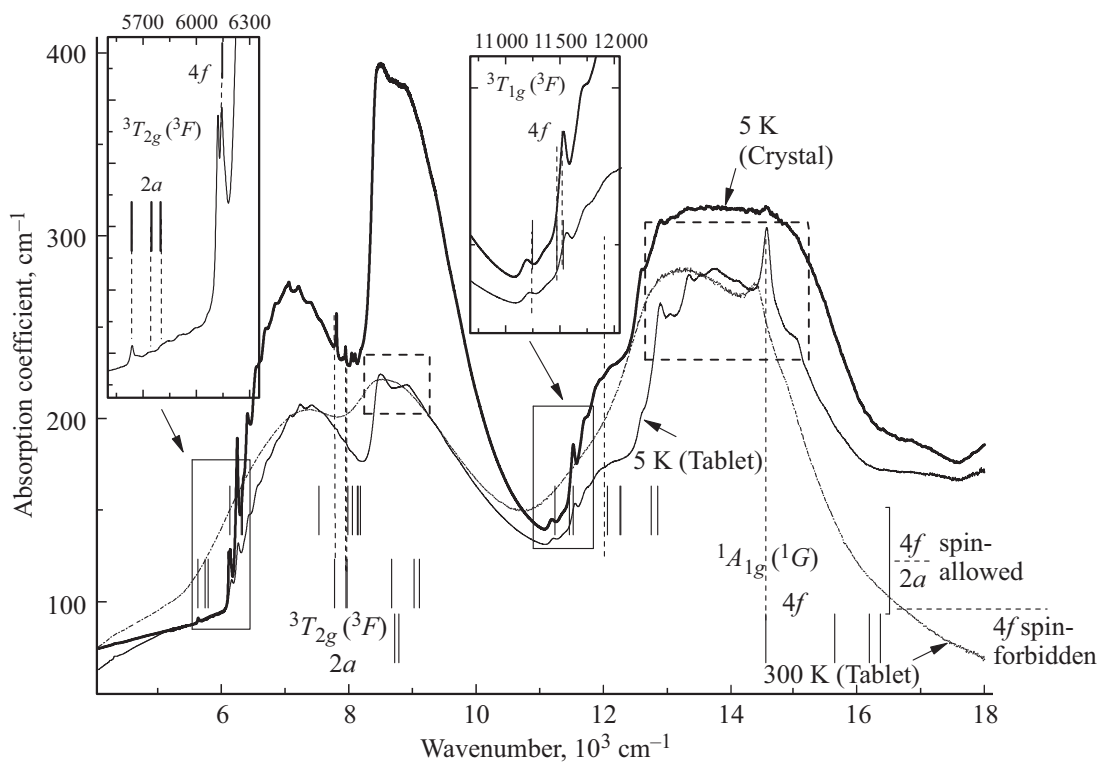


Рис. 5. Сравнение спектров поглощения кристалла $Ni_3(BO_3)_2$ и таблетки ($KBr + 16.7\% Ni_3(BO_3)_2$) при температурах 5 и 300 К. Пунктирными прямоугольниками выделены полосы, структура которых проявляется только на спектрах таблетки. На вставках приведены увеличенные фрагменты спектров, выделенные сплошными прямоугольниками. Вертикальными пунктирными линиями обозначены узкие линии, по которым проводилось сопоставление экспериментальных и рассчитанных частот БФЛ, приведенных в табл. 1.

образом, можно ожидать, что магнитодипольные переходы в ионах $Ni^{2+}(2a)$ могут вносить вклад в спектр поглощения, сопоставимый с вкладом электродипольных переходов в ионах $Ni^{2+}(4f)$. Однако, однозначное отнесение узких линий в зарегистрированных спектрах либо к ионам $Ni^{2+}(2a)$, либо $Ni^{2+}(4f)$ на данном этапе исследования оказывается невозможным.

На рис. 5 приведены спектры поглощения порошка $Ni_3(BO_3)_2$ (16.7%) в таблетке KBr . Как видно из рисунка, измерение этих спектров позволило разрешить структуру переходов ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$ и ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$, хотя они были перенасыщены в спектрах монокристалла из-за сильного поглощения.

Как было отмечено выше, имеющиеся в нашем распоряжении данные недостаточны для достоверного разделения спектров $Ni^{2+}(2a)$ и $Ni^{2+}(4f)$ центров никеля. Тем не менее, на основании измеренных интенсивностей и положения узких линий относительно широких полос поглощения мы отнесли некоторые линии к тому или иному центру. Вычисление вероятностей магнитодипольных переходов позволило установить, что магнитодипольные переходы из основного состояния могут иметь заметную интенсивность только на компоненты уровня ${}^3T_{2g}({}^3F)$. Рассчитанные положения выбранных нами линий приведены в табл. 1 и отмечены на рис. 5 вертикальным пунктиром. Так,

например, линии с частотами 5639, 5742, 5838 cm^{-1} находятся на расстоянии $\Delta\nu \sim 300-500 cm^{-1}$ от нижней границы широкой электронно-колебательной полосы A [${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$]. Такое положение нехарактерно для БФЛ электродипольных переходов, поэтому эти линии были отнесены к магнитодипольным переходам из основного состояния на нижние компоненты уровня ${}^3T_{2g}({}^3F)$ ионов $Ni^{2+}(2a)$ с соответствующими рассчитанными значениями 5634.8, 5746.4 и 5797.3 cm^{-1} . Исходя из аналогичных соображений, линии 7814 и 7954 cm^{-1} были отнесены к более высокочастотным компонентам перехода ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$ с рассчитанными значениями 7784.3 и 7963.8 cm^{-1} соответственно.

Узкие линии 6136 и 6252 cm^{-1} , а также линии при 11 207 и 11 534 cm^{-1} (см. вставки на рис. 5) перед соответствующими широкими полосами ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$ и ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$ с большой долей вероятности относятся к электродипольным БФЛ ионов никеля в позиции 4f. Рассчитанные значения энергий переходов из основного состояния на компоненты возбужденных уровней равны 6139 и 6315 cm^{-1} (для ${}^3T_{1g}({}^3F)$), 11 247 и 11472 cm^{-1} (для ${}^3T_{1g}({}^3F)$).

Особого внимания заслуживает необычная структура полосы ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$. На спектре таблетки, зарегистрированном при комнатной температуре, на фоне контура широкой полосы можно наблюдать узкую ли-

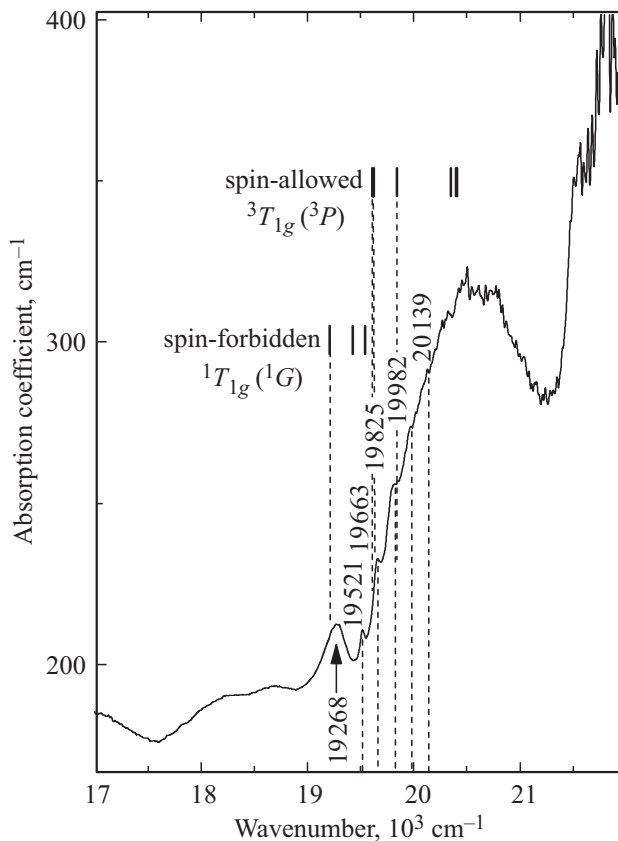


Рис. 6. Спектр поглощения $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ при температуре 5 К в диапазоне частот $17\,000\text{--}22\,000\text{ cm}^{-1}$ и рассчитанные значения энергий электронных переходов.

нию с частотой $14\,420\text{ cm}^{-1}$ и шириной около 100 cm^{-1} ; при понижении температуры до 5 К эта линия смещается в коротковолновую область (частота $14\,565\text{ cm}^{-1}$) и сужается. Положение линии справа от широкой полосы перехода ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$ не позволяет идентифицировать ее как БФЛ. Из-за пренебрежимо малой интенсивности магнитодипольных переходов на уровень ${}^3T_{1g}({}^3F)$ можно также исключить магнитодипольную природу этой линии. Таким образом, наблюдаемая линия, скорее всего, относится к запрещенному по спину электродипольному переходу из основного состояния на один из возбужденных подуровней с полным спином $S = 0$, например, ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1A_{1g}({}^1G)$. Как уже упоминалось, в расчете компоненты триплета ${}^1T_{2g}$ (терм 1D), триплета ${}^1T_{1g}$ и орбитальный синглет ${}^1A_{1g}$ (терм 1G) сильно перепутаны между собой, и потому даже небольшое изменение одного из параметров кристаллического поля может привести к изменению взаимного расположения уровней. Таким образом, можно лишь предположить, что наблюдаемый переход относится к переходу ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1A_{1g}({}^1G)$, а не к переходу на другой уровень со спином $S = 0$.

Полоса перехода ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ также обладает сложной структурой. На рис. 6 приведен спектр погло-

щения монокристалла $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ в области низкочастотного края полосы при температуре 5 К. В диапазоне $17\,500\text{--}19\,000\text{ cm}^{-1}$ наблюдается двугорбое плечо, природа которого неизвестна. На частоте $19\,268\text{ cm}^{-1}$ можно увидеть пик шириной около 150 cm^{-1} . Ширина линии много больше характерных ширин БФЛ в $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ ($\sim 10\text{ cm}^{-1}$) при температуре 5 К. Наблюдаемую линию с большой долей вероятности можно отнести к запрещенному переходу ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1T_{1g}({}^1G)$, который в соответствии с расчетом имеет частоту $19\,208\text{ cm}^{-1}$. В спектре также присутствуют узкие ($\sim 20\text{ cm}^{-1}$) линии, которые, по всей видимости, относятся к БФЛ перехода ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$. Как уже было сказано выше, из-за отсутствия надежных спектров в области $> 23\,000\text{ cm}^{-1}$ при температуре 5 К нам не известен полный вид контура широкой полосы поглощения ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$.

Проведенные расчеты позволили оценить величины спин-орбитальных расщеплений уровней энергии, и они составили от десятков до сотен cm^{-1} . Следует отметить, что основное состояние ${}^3A_{2g}({}^3F)$ расщепляется спин-орбитальным взаимодействием на три подуровня, причем величины расщепления составляют ~ 9 и $\sim 28\text{ cm}^{-1}$ для позиций $4f$ и $2a$ соответственно (см. табл. 1). Расщепление основного состояния играет важную роль в формировании откликов $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ на внешнее магнитное поле.

6. Заключение

Исследованы спектры поглощения никелевого ортобората $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ в области электронных $d\text{--}d$ -переходов. Ионы никеля в этом соединении занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции, одна из которых обладает центром инверсии [$\text{Ni}^{2+}(2a)$, точечная группа симметрии C_{2h}], а другая — нет [$\text{Ni}^{2+}(4f)$, группа C_2]. В спектрах поглощения зарегистрированы три интенсивные полосы, соответствующие разрешенным по спину переходам из основного состояния ионов никеля ${}^3A_{2g}({}^3F)$ на подуровни орбитальных триплетов ${}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3T_{1g}({}^3F)$ и ${}^3T_{1g}({}^3P)$, расщепленных спин-орбитальным взаимодействием и ромбической компонентой кристаллического поля. Интегральная интенсивность спектров не зависит от температуры, что говорит об определяющем вкладе оптических переходов в ионах $\text{Ni}^{2+}(4f)$, находящихся в нецентросимметричных позициях. При температурах ниже 100 К в спектрах наблюдается тонкая структура, обусловленная, в основном, бесфононными электродипольными электронными и вибранными переходами. Расчет в рамках теории кристаллического поля с привлечением модели обменных зарядов позволил получить физически обоснованные значения параметров кристаллического поля для обеих позиций иона Ni^{2+} в $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, оценить величину спин-орбитального расщепления для различных подуровней 3F терма и вклады низкосимметричных компонент кристаллического поля. Расчет интенсивностей магнитодипольных пе-

реходов показал, что они могут давать заметный вклад только в области низкочастотной полосы в спектре [${}^3A_{2g}({}^3F) - {}^3T_{2g}({}^3F)$]. Вычислены энергии подуровней основного спинового триплета ионов никеля, которые могут быть использованы в дальнейших исследованиях магнитной структуры $Ni_3(BO_3)_2$ при низких температурах.

Автор благодарит К.Н. Болдырева и А.А. Мельникова за помощь в проведении эксперимента, Б.З. Малкина, М.Н. Попову и Р.В. Писарева за полезные обсуждения результатов работы.

Список литературы

- [1] J. Ferguson, H.J. Guggenheim, D.L. Wood. *J. Chem. Phys.* **40**, 822 (1964).
- [2] J. Ferguson, H.J. Guggenheim. *J. Chem. Phys.* **44**, 1095 (1966).
- [3] S.R. Kuindersma, P.R. Boudewijn, C. Haas, J. Bethlehem, A. Meetsma. *Phys. Rev. B* **26**, 1, 40 (1982).
- [4] R.V. Pisarev, J. Ferré, R.H. Petit, B.B. Krichevtsov, P.P. Syrnikov. *J. Phys. C* **7**, 4143 (1974).
- [5] G.R. Rossman, R.D. Shannon, R.K. Waring. *J. Solid State Chem.* **39**, 277 (1981).
- [6] W. Low. *Phys. Rev.* **109**, 247 (1958).
- [7] R. Newman, R.M. Chrenko. *Phys. Rev.* **114**, 1507 (1959).
- [8] T. Ueno, M. Hayashi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 1305 (1967).
- [9] T. Tsuboi, W. Kleemann. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 8625 (1994).
- [10] N. Mironova-Ulmane, M.G. Brik, I. Sildos. *J. Lumin.* **135**, 74 (2013).
- [11] R.V. Pisarev, V.V. Druzhinin, S.D. Prochorova, N.N. Nesterova, G.T. Andreeva. *Phys. Status Solidi* **35**, 145 (1969).
- [12] K. Knox, R.G. Shulman, S. Sugano. *Phys. Rev.* **130**, 512 (1963).
- [13] W. Götz. *Naturwissenschaften* **50**, 17, 567 (1963).
- [14] R.E. Newnham, R.P. Santoro, P.F. Seal, G.R. Stallings. *Phys. Status Solidi B* **16**, K17 (1966).
- [15] R.V. Pisarev, M.A. Prosnikov, V.Yu. Davydov, A.N. Smirnov, E.M. Roginskii, K.N. Boldyrev, A.D. Molchanova, M.N. Popova, M.B. Smirnov, V.Yu. Kazimirov. *Phys. Rev. B* **93**, 134306 (2016).
- [16] B.Z. Malkin. In: *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions* / Eds A.A. Kaplyanskii, R.M. Macfarlane. North-Holland, Amsterdam (1987). Ch. 2, p. 13–50.
- [17] Y. Tanabe, S. Sugano. *J. Phys. Soc. Jpn* **9**, 766 (1954).

Редактор Ю.Э. Китаев