

ВИБРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

Уланов В.А., Варламов А.Г.

Физико-технический институт КазНЦ РАН, ул.Сибирский тракт, д.7/10,
Казань 420029, Россия

Практический интерес к проблеме вибронных взаимодействий (к эффекту и псевдо-эффекту Яна-Теллера) в парамагнитных комплексах восьмикратно координированных примесных d -ионов в кристаллах структурной группы флюорита может быть связан с тем, что современная электроника нуждается в новых материалах с определенными оптическими, акустическими и магнитными характеристиками. Во многих случаях необходимые для практических целей характеристики получают путем легирования кристаллического материала. В результате легирования свойства материала существенно модифицируются, а во многих случаях материал приобретает совершенно новые характеристики. Круг современных электротехнических материалов, очевидно, может быть существенно расширен за счет использования кристаллических материалов с примесными центрами ян-теллеровских ионов (ионов с вырожденными основными орбитальными состояниями). Такие центры во многих случаях характеризуются многоямными адиабатическими потенциалами (АП) и придают кристаллам свойства, зависящие от температуры, внешних давлений, электрических и магнитных полей и т.д. С точки зрения квантовой и молекулярной электроники важным является то, что эти центры могут обладать свойствами триггерного типа - локализации в яме АП соответствует статическое состояние такого молекулярного триггера, туннелированию между ямами АП соответствует процесс его переключения.

Теоретический интерес к проблеме вибронных взаимодействий в парамагнитных комплексах восьмикратно координированных d -ионов с вырожденными основными орбитальными состояниями возбуждается тем, что в таких молекулярных системах (в отличие от тетраэдрических и октаэдрических комплексов) многомодовость вибронных взаимодействий должна проявляться уже в первом порядке теории возмущений. Благодаря этой особенности можно ожидать, что в комплексах указанного типа реализуются совершенно новые схемы вибронных взаимодействий.

Кристаллы структурного типа флюорита как кристаллы-матрицы для создания новых центров ян-теллеровского типа интересны тем, что некоторые свойства этих кристаллов являются редкими и их использование может привести к получению материалов с новыми свойствами. Наиболее важными для данного исследования являются две особенности кристаллов этого типа – восьмикратная кубическая координация катионов решетки и наличие “октаэдрических” пустот в их кристаллической структуре. Первая особенность дает возможность для реализации таких эффективных схем вибронных взаимодействий, которые не присущи для центров в наиболее распространенных материалах (центров октаэдрического или тетраэдрического типов). Вторая особенность приводит к необычным процессам кореллированной ионной диффузии в объеме кристалла при повышенных температурах (к так называемой “суперионной проводимости”). В процессе выполнения настоящей работы нами было обнаружено, что это свойство флюоритоподобных кристаллов может быть использовано для твердофазного синтеза сложных примесных структур без существенного ухудшения оптических и механических характеристик кристалла-матрицы.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей вибронных взаимодействий в парамагнитных комплексах некоторых восьмикратно координированных примесных d -ионов в кристаллах структурной группы флюорита (структурная формула рассматриваемых комплексов - $[MeX_8]^{n-}(O_h)$). Исследования выполнены с применением метода ЭПР. В данном

случае этот метод оказался чрезвычайно информативным благодаря тому, что в составе исследуемых комплексов присутствуют ионы фтора со значительными ядерными магнитными моментами. В спектрах ЭПР практически всех исследованных нами комплексов присутствовала хорошо разрешенная суперсверхтонкая структура, теоретический анализ которой позволял с высокой точностью определять равновесные положения ядер этих комплексов. Анализ структуры комплексов выполнялся на базе разработанного авторами математического аппарата.

В процессе выполнения данной работы были подробно изучены равновесные структуры и магнитные свойства centrosymmetric комплексов $[\text{AgF}_8]^{6-}(\text{O}_h)$, $[\text{CuF}_8]^{6-}(\text{O}_h)$ и $[\text{CrF}_8]^{6-}(\text{O}_h)$ в кристаллах CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , нецентральных комплексов $[\text{CrF}_8]^{6-}(\text{O}_h)$ в BaF_2 и $[\text{CuF}_8]^{6-}(\text{O}_h)$ в SrF_2 и BaF_2 , стабильных ассоциатов “ $\text{Cr}^{3+}\text{-F}_{\text{int}}^-$ ” и “ $\text{Ti}^{3+}\text{-F}_{\text{int}}^-$ ” в SrF_2 и “ $\text{Co}^{2+}\text{-F}_{\text{int}}^-$ ” и “ $\text{Ag}^{2+}\text{-F}_{\text{int}}^-$ ” в BaF_2 , а также ян-теллеровских примесных кластеров меди и титана в CaF_2 и в SrF_2 . Установлено, что комплексы восьмикратно координированных примесных d -ионов с D -термом свободного состояния, образующиеся при легировании кристаллов структурной группы флюорита, могут быть охарактеризованы параметром, связанным с размерами координационного куба примесного иона и ионными радиусами примеси и его лигандов. Значения этого параметра позволяют предсказать схему вибронного взаимодействия в том или ином комплексе указанного типа.

Исследовано влияние деформаций кристалла-матрицы на статические и динамические свойства комплексов $[\text{CuF}_8]^{6-}(\text{O}_h)$ и $[\text{AgF}_8]^{6-}(\text{O}_h)$. Деформации создавались путем замещения в кристалле некоторых базовых щелочноземельных ионов другими щелочноземельными ионами, имеющими практически такие же химические свойства, но отличающиеся ионные радиусы. При этом получались так называемые смешанные кристаллы типа $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ и $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{F}_2$. Обнаружено, что существует возможность существенного изменения магнитных и оптических свойств исследуемых комплексов путем изменения параметра состава смешанного кристалла (x).

Исследования ассоциатов примесных d -ионов с междуузельными ионами фтора (F_{int}^-) показали, что образование в кристалле SrF_2 стабильных ассоциатов “ $\text{Cr}^{3+}\text{-F}_{\text{int}}^-$ ” и “ $\text{Ti}^{3+}\text{-F}_{\text{int}}^-$ ” стимулировано стремлением к локальной компенсации заряда, а понижение исходной тетрагональной симметрии этих ассоциатов обусловлено статическим эффектом Яна-Теллера на их основном орбитальном дублете. Также показано, что образование стабильных ассоциатов “ $\text{Co}^{2+}\text{-F}_{\text{int}}^-$ ” и “ $\text{Ag}^{2+}\text{-F}_{\text{int}}^-$ ” в кристалле BaF_2 обусловлено слабым псевдо-эффектом Яна-Теллера в комплексах $[\text{CoF}_8]^{6-}(\text{O}_h)$ и $[\text{AgF}_8]^{6-}(\text{O}_h)$, усиленным электрическим и деформационным полями междуузельного иона фтора.

Интересными и многообещающими оказались результаты изучения примесных магнитных кластерных структур, образованных ян-теллеровскими d -ионами в кристаллах CaF_2 и BaF_2 . Оказалось, что существуют такие условия выращивания и термической обработки легированных кристаллов, которые позволяют получать образцы с относительно высоким содержанием примесных кластерных структур. В ряде случаев концентрация кластеров легирующей примеси оказывалась в десятки раз выше, чем концентрация одиночных ионов. Эти экспериментальные факты позволяют сделать вывод о возможности управляемого синтеза в кристаллах группы флюорита кластеров ян-теллеровских ионов с регулярной структурой. В специально подобранных условиях выращивания нам удалось синтезировать кристаллы BaF_2 , содержащие высокие концентрации димеров и тримеров двухвалентных ионов меди и димеров ионов железа. В кристаллах SrF_2 была достигнута высокая концентрация димеров примесного титана, а в кристаллах CaF_2 – тримеров двухвалентных ионов меди. В частности, интересными магнитными свойствами обладают тримеры двухвалентных ионов меди, синтезированные нами в условиях

высокотемпературной диффузии в кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Cu}$. Оказалось, что, кроме взаимодействия через поля ян-теллеровских деформаций, ионы меди в синтезированных тримерах связаны между собой также антиферромагнитным обменным взаимодействием. В результате этого основным состоянием тримера оказался крамерсов дублет, магнитные свойства которого могут быть описаны эффективным спином $S=1/2$. Сравнение спектров ЭПР, полученных при различных частотах и температурах, выявило сильные зависимости величин компонент эффективного g -тензора (g_i , $i=x,y,z$) синтезированных тримеров от внешнего магнитного поля и температуры. Нами показано, что наблюдаемые изменения величин g_i от частоты ЭПР не могут быть объяснены эффектами, которые иногда возникают в случае резонансных переходов между спиновыми состояниями M_S и M'_S с $\Delta M_S = M_S - M'_S \geq 1$. Данные выполненного нами теоретического анализа экспериментальных фактов указывают на молекулярное движение тримера как наиболее вероятную причину наблюдаемых зависимостей g_i от частоты ЭПР. Установлено, что изменения компонент g -тензора с температурой возникают вследствие температурного заселения возбужденных состояний тримера. По результатам выполненного теоретического анализа построена статическая модель молекулярной структуры тримера (показана на рис.1). Согласно этой модели тример представляет собой связанную систему из трех ионов Cu^{2+} , заместивших три ближайших друг к другу катионов решетки Ba^{2+} и сместившихся в нецентральные позиции тетрагонального типа.

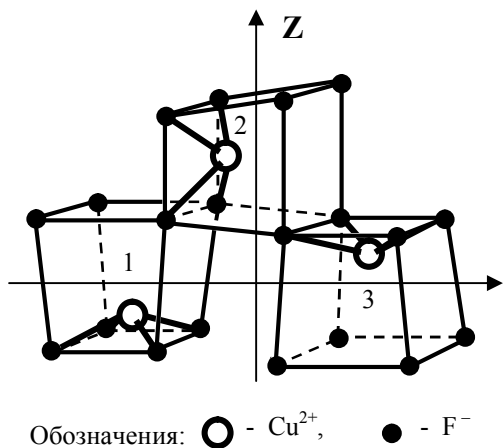


Рис.1. Статическая молекулярная структура тримера примесных ионов Cu^{2+} в кристалле BaF_2

В результате объединения трех центров одиночной меди в тример произошло согласование статических ян-теллеровских деформаций, понижающее общую энергию кристаллической решетки. Поскольку кристалл-матрица имеет кубическую симметрию, синхронное смещение всех трех ионов Cu^{2+} в противоположные внецентровые позиции должно приводить к структуре, энергетически эквивалентной исходной. Следовательно, на нижнем

листе АП тримера имеются две наиболее глубокие эквивалентные ямы, между которыми возможны туннельные переходы. Другой особенностью синтезированного тримера является несимметричный характер обменного взаимодействия в парах " $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ ". Антисимметричная компонента этого взаимодействия смешивает орбитальные состояния тримера, обладающие противоположной четностью. Совместное влияние спин-орбитального взаимодействия и антисимметричного обмена приводит к тому, что взаимодействие электронного магнитного момента тримера с внешним магнитным полем оказывается зависящим от величины индукции этого поля. Кроме того, существование относительно сильного несимметричного обменного взаимодействия между примесными ионами приводит к сильному взаимодействию электронного момента тримера с упругими деформациями решетки. Глубина неосновных ям АП тримера становится сравнимой с глубиной двух основных ям, поэтому уже при температурах около 4 К эти неосновные ямы начинают заселяться. Так как компоненты g -тензора в неосновных ямах сильно отличаются от его компонент в основных ямах, наблюдаемые средние значения компонент g -тензора тримера оказываются зависящими от температуры.

Работа поддержана РФФИ (грант №04-02-16616).