

0-734425 - |

На правах рукописи

Фазлижанов Ильшат Имамединович

**СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПАРАМАГНИТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ПРИМЕСНЫХ ВОСЬМИКРАТНО КООРДИНИРОВАННЫХ
ИОНОВ МЕДИ И ТИТАНА В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА**

01.04.11- физика магнитных явлений



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Казань - 2003

Работа выполнена в лаборатории резонансных явлений
Казанского физико-технического института им.Е.К.Завойского
Казанского научного центра Российской академии наук

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор
Зарипов **Максут Мухаметзянович**
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Уланов Владимир Андреевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Тагиров Мурат **Салихович**
доктор физико-математических наук,
профессор Кубарев Юрий Григорьевич

Ведущая организация: Уральский государственный университет
г.Екатеринбург

Защита состоится « ____ » мая 2003 года в 14³⁰ часов на заседании
диссертационного Совета Д 002.191.01 в Казанском физико-техническом
институте им.Е.К. Завойского КазНЦ РАН (Казань420029, Сибирский
тракт 10/7, КФТИ).

Отзывы на автореферат (два заверенных экземпляра) просим
направлять по адресу: 420029, г.Казань, Сибирский тракт, 10/7 КФТИ
КазНЦ РАН.

*С диссертацией можно познакомиться в библиотеке Казанского физико-технического
института им.Е.К.Завойского КазНЦРАН.*

Автореферат разослан « ____ » апреля 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



М.М.Шакирзянов

Общая характеристика работы.

Диссертация посвящена исследованию методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) структуры и магнитных свойств парамагнитных центров, образованных примесными ионами переходной группы с вырожденными основными орбитальными состояниями в легированных этими ионами кристаллах структурной группы флюорита.

Актуальность темы:

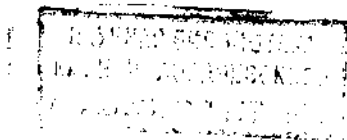
К настоящему времени огромное число парамагнитных комплексов различного типа и в различных матрицах было изучено методами ЭПР и ДЭЯР. Достигнуто ясное представление о природе и закономерностях образования многих типов примесных комплексов достигнуто. Однако до настоящего момента в этой области физики осталось много нерешенных проблем.

К числу слабо изученных примесных комплексов, по-видимому, можно отнести те, что образованы примесными ионами переходной группы в восьмикратно координированных кубических позициях. Причина слабой изученности объектов этого типа заключается в том, что, во-первых, не велико число кристаллов, в которых возможна такая координация и, во-вторых, восьмикратная координация не является характерной для ионов переходной группы. Следствием последней причины является существенное повышение энергии кристаллической решетки, содержащей ионы этой группы в качестве примеси, что ведет к серьезному понижению качества выращенных кристаллов. В этом отношении особенно большие затруднения возникают при внедрении в кристаллы, в восьмикратно координированные позиции, ионов янтеллеровского типа. Вследствие эффекта Яна-Теллера вокруг примесных комплексов такого типа возникают очень сильные деформации решетки,

что приводит к значительному повышению энергии решетки и к резкому ухудшению условий роста легированного кристалла.

С другой стороны, восьмикратно координированные примесные ионы ян-теллеровского типа являются перспективными объектами изучения и способны придавать кристаллам, содержащим такие примесные комплексы, неординарные свойства. В частности, магнитные и оптические свойства этих кристаллов оказываются **чувствительными** к внешним воздействиям (электрическим полям, давлению и изменениям температуры). Кроме того, поскольку эти комплексы могут взаимодействовать друг с другом через поля ян-теллеровских деформаций кристалла-матрицы, то в процессе диффузии примесных ян-теллеровских ионов по объему кристалла (при достаточно высоких температурах) дефекты одиночных примесных ионов могут сливаться в сложные примесные образования с регулярной структурой и **многоямным** адиабатическим потенциалом. Кристаллы с такими кластерными образованиями представляют большой научный и практический интерес для различных областей квантовой электроники в связи с возможностью использования их в устройствах хранения и переработки цифровой информации. Очевидно, что возможности синтеза таких примесных кластеров зависят от свойств комплексов одиночных примесных ионов, а изучение этих свойств является ключом для разработки технологии синтеза сложных **примесных** кластеров и позволит понять свойства синтезированных кластеров.

Целью работы является получение информации о структуре и магнитных свойствах парамагнитных центров восьмикратно координированных ян-теллеровских примесных ионов меди и титана в кристаллах типа флюорита.



На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Модель молекулярной структуры и параметры лигандных магнитных взаимодействий парамагнитного комплекса нецентральной примесной меди в кристалле SrF_2 ;
2. Типы структурных деформаций и их влияние на параметры магнитных взаимодействий восьмикратно координированных парамагнитных комплексов примесной меди в смешанных кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x \sim 0.05$), $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x \sim 0.05$) и $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2:\text{Cu}$;
3. Модель молекулярной структуры и параметры лигандных магнитных взаимодействий в примесном димере « Ti^+ и Ti^{3+} » в кристаллах SrF_2 .

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующих оригинальных результатах:

- на основе данных спектроскопического исследования методом ДЭЯР комплексов нецентрального примесного иона двухвалентной меди в кристаллах SrF_2 однозначно установлена молекулярная структура этих комплексов и определены параметры лигандных сверхтонких взаимодействий с ядерными магнитными моментами четырех групп ионов фтора;

- по результатам изучения методом ЭПР смешанных кристаллов $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x \leq 0.05$) установлено, что деформационное поле симметрии C_{2v} , создаваемое в этих кристаллах примесными ионами ЩЗМ первой катионной сферы иона Cu^{2+} , заметным образом изменяет магнитные свойства ян-теллеровского комплекса меди только в том случае, когда ионный радиус примесного иона ЩЗМ меньше радиуса основного катиона решетки; в обратном случае параметры магнитных взаимодействий в комплексе меди практически не меняются, а наблюдается лишь замедление темпов **туннельного** движения исследуемого комплекса;

- показано, что в смешанных кристаллах $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{F}_2:\text{Cu}$ образуются практически однотипные парамагнитные комплексы иона Cu^{2+} ромбической симметрии; влияние случайных структурных деформаций низкой симметрии на магнитные свойства этих центров сводится в основном к относительному развороту направлений главных осей тензоров электронного зеемановского, сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействий без заметных изменений главных значений этих тензоров;

- на основе анализа экспериментальных данных, полученных методом ДЭЯР, в кристаллах $\text{SrF}_2:\text{Ti}$ предложена структурная модель димеров титана; обнаружен разворот одного квадратного фрагмента структуры из четырех ионов фтора, ближайших к димеру титана, относительно его положения в беспримесном кристалле; определены параметры **лигандных** сверхтонких взаимодействий с двумя группами **лигандных** ионов фтора.

Практическая ценность результатов исследования состоит в том, что получены новые экспериментальные факты по комплексам восьмикратно координированных примесных ионов переходной группы, представляющие интерес для специалистов по теории ян-теллеровских взаимодействий и координационной химии. По-видимому, эти результаты могут также вызвать интерес у специалистов в области квантовой и молекулярной электроники. Последнее связано с тем, что, с одной стороны, кристаллы структурного ряда флюорита являются перспективными матрицами в связи с их сравнительно высокой прочностью, химической инертностью и широкой полосой оптической прозрачности и, с другой стороны, изученные в настоящей работе комплексы обладают значительными электрическими **дипольными** моментами, **многоямным** адиабатическим потенциалом и их магнитные свойства чувствительны к внешним возмущениям.

Апробация работы,

Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: X-ом Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов (С.-Петербург, 1995 г.), XIII ом международном симпозиуме по электронам и колебаниям в твердых телах (Берлин, 1996г.), 29-ом объединенном международном конгрессе AMPERE - ISMAR (Берлин, 1998 г.), 30-ом Совещании по физике низких температур (Казань, 2000г.) и на XI-ом феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов (Казань, 2001 г.).

Публикации.

Основные результаты работы опубликованы в 9 печатных работах. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы; содержит 106 страниц текста, включая 26 рисунков и 2 таблицы. Библиография содержит 70 наименования.

Личный вклад автора:

1. **Участие** в постановке задачи.
2. **Проектирование**, изготовление и отладка экспериментального оборудования.
3. **Проведение** экспериментальных исследований.
4. Участие в обсуждении результатов и написании статей.

Содержание работы.

Во введении показаны актуальность темы диссертации и научная ценность полученных результатов, сформулированы цель и задачи работы, дана краткая характеристика структуры и объема диссертации.

В первой главе описаны конструкции созданных автором высокочастотных широкополосных усилителей мощности ядерной накачки. Они были использованы для расширения возможностей имеющегося в распоряжении автора спектрометра ЭПР E-12 (фирма

“Varian”) с целью выполнения на этом приборе экспериментов методом ДЭЯР.

В первом параграфе второй главы представлены результаты изучения методом ДЭЯР парамагнитных комплексов нецентральной примесной меди в кристаллах SrF_2 . Впервые эти комплексы были обнаружены и изучены методом ЭПР в работе [1]. На основе изучения угловых зависимостей суперсверхтонких расщеплений (ССТС) в спектрах ЭПР обнаруженных комплексов в работе [1] было выявлено значительное смещение ($\approx 0.9-1.0 \text{ \AA}$) примесного иона Cu^{2+} в направлении центра одной из шести граней его координационного куба. По мнению авторов работы [1], это смещение обусловлено эффектом Яна-Теллера. Однако, из-за отсутствия подробных сведений о координатах ближайших к примесной меди ионов фтора, у авторов [1] не было полной уверенности в том, что эффект Яна-Теллера является единственной причиной обнаруженного нарушения структуры кристалла вблизи примеси. В связи с этим возникла необходимость детального исследования методом ДЭЯР структуры кристалла-матрицы вблизи примесного иона меди. Результаты выполненного нами исследования примесной меди в кристалле SrF_2 представлены во втором и третьем параграфах второй главы. Экспериментальные угловые зависимости резонансных частот спектра ДЭЯР описаны с помощью спинового гамильтониана, который был использован авторами работы [1] для описания спектров ЭПР:

$$H_S = \beta_e B_o \cdot g \cdot S + S \cdot a \cdot I^{\text{Cu}} - \beta_N g_N^{\text{Cu}} B_o \cdot I^{\text{Cu}} + \\ + \sum_{i=1}^N (S \cdot A_i^F \cdot I_i^F - \beta_N g_N^F B_o \cdot I_i^F) , \quad (1)$$

где: S - оператор электронного спинового момента примесного иона Cu^{2+} ($S = 1/2$); I^{Cu} и I^F - операторы ядерных спиновых моментов примесной меди и его лигандов ($I^{\text{Cu}} = 3/2$ и $I^F = 1/2$); a и $A\Gamma$ - тензоры сверхтонких взаимодействий электронного магнитного момента примесного центра с магнитными моментами ядра примесной меди и ядер его лигандов

(соответственно); g - тензор электронного зеемановского взаимодействия; N - число взаимодействующих с примесью лигандов, обнаруживаемых в методе ДЭЯР (здесь, в отличие от [1], $N > 4$). Изучение угловых зависимостей в спектрах ДЭЯР позволило точно установить местоположения четырех групп эквивалентных лигандов ближайшего окружения иона меди. Исследования парамагнитных комплексов, образованных примесными ионами меди в кристалле SrF_2 , проводились в 3-х сантиметровом диапазоне на спектрометре "E-12" фирмы "Varian", снабженном специальным оборудованием для исследований методом ДЭЯР, созданным автором настоящей работы. Основная часть этого оборудования описана в первой главе. Вид спектров ДЭЯР при двух ориентациях внешнего магнитного поля (а) $B_0 \parallel \langle 110 \rangle$ и б) $B_0 \parallel \langle 001 \rangle$ показан на Рис. 1.

На спектрах видны группы обособленных линий, возникающих благодаря взаимодействию электронного магнитного момента примеси с ядерными магнитными моментами наиболее близких ионов фтора. В средней части спектров расположены плохо разрешившиеся линии, большинство из которых соответствуют взаимодействиям с дальними ядрами. Некоторые из линий спектров помечены номерами, в дальнейшем сопоставленными с определенными группами лигандов, показанными на рис. 2.

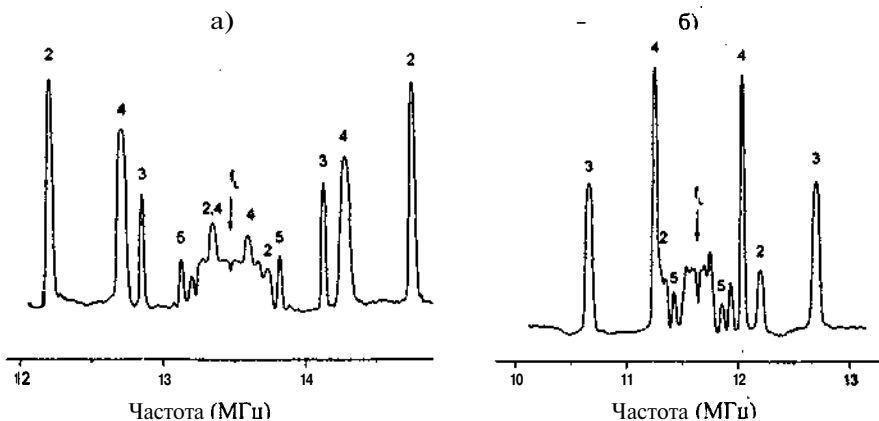


Рис. 1. Спектры ДЭЯР комплекса $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}$ в кристалле SrF_2 при ориентациях внешнего магнитного поля: а) $B_0 \parallel \langle 110 \rangle$ и б) $B_0 \parallel \langle 001 \rangle$.

Для построения модели структуры парамагнитного комплекса были получены угловые зависимости спектров ДЭЯР в двух кристаллографических плоскостях (100) и (110).

Таблица 1. Величины компонент тензоров ЛСТВ (в МГц) электронного магнитного момента примесного центра меди с магнитными моментами ядер различных групп лигандов, представленных на рис.3 (углы Эйлера Φ_i и Θ_i , в градусах, определяют направление осей локальной системы координат рассматриваемого лиганда, в которой симметричная часть матрицы тензора ЛСТВ с этим лигандом становится диагональной).

Группа лигандо в		I	II	III	IV	V
$A^d(F_i)$	A^d_x	-10,11	-2,47	-1,39	-0,94	-0,39
	A^d_y	-8,49	-2,29	-1,32	-0,79	-0,33
	A^d_z	17,12	5,12	3,02	1,59	0,67
	θ_i	101,2°	39,4°	153°	95,2°	93,3°
	Φ_i	0°	0°	0°	26,4°	0°
$A(F_i)^{6j}$	A_x	102 ^{a)}	-2,74	-1,35	-0,75	-0,41
	A_y	99 ^{b)}	-2,53	-1,29	-0,65	-0,35
	A_z	407 ^{a)}	3,31	2,92	2,39	0,69
	Θ_i	107°	39 ⁰	152°	95°	94°
	Φ_i	0°	0°	0°	31°	0°

Компоненты тензоров лигандных сверхтонких взаимодействий (ЛСТВ) электронного магнитного момента примеси с ядерными

магнитными моментами пяти групп (I-V) наиболее близких ионов фтора приведены в таблице 1. В этой таблице значения этих компонент, $A_i(F_j)$, представлены в так называемых "локальных" системах координат. Здесь же представлены компоненты тензоров $A^d(F_j)$, вычисленные в предположении о том, что взаимодействие электронного магнитного момента примесного центра с ядерным магнитным моментом любого из лигандов j-ОИ группы ($j = I \div V$) является прямым магнитным диполь-дипольным взаимодействием, без какого либо добавочного вклада. Кроме этого предполагалось, что смещение в нецентральное положение реализовалось лишь для примесного иона, а все его окружение осталось в тех же позициях, которые они занимали в беспримесном кристалле.

На основе анализа экспериментальных данных однозначно определена структура парамагнитного комплекса, показанная на рис.2, уточнена величина смещения примесного иона (0,93 Å), получены направления «примесный ион-лиганд».

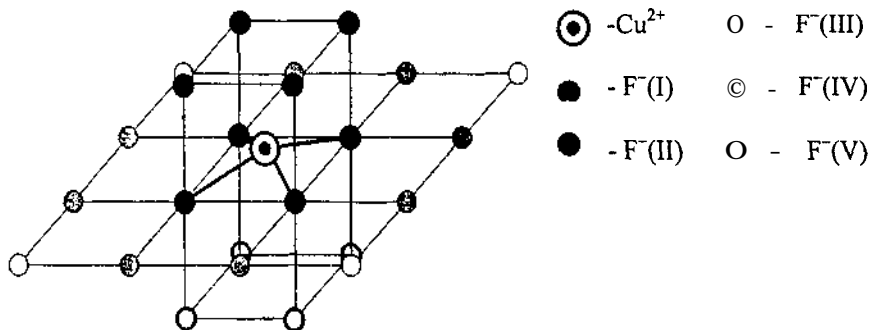


Рис.2. Модель парамагнитного комплекса Cu^{2+} в кристалле SrF_2 (римские цифры нумеруют группы лигандов в соответствии с Таблицей 1)

Третья глава посвящена изучению влияния локальных деформаций на структуру и магнитные свойства комплексов примесного иона двухвалентного меди в смешанных кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Cu}$.

Центры примесной двухвалентной меди орторомбической симметрии были обнаружены методом ЭПР в кристаллах CdF_2 и CaF_2 [2]. Несмотря на то, что в кристаллах CdF_2 и CaF_2 примесь внедрялась в положение, где его окружают те же восемь ионов фтора, что и в кристалле SrF_2 , результат внедрения получился качественно другим. В работе [2] было сделано предположение о том, что основная причина изменения в поведении примесного комплекса $[\text{CuF}_8]^{6-}$ заключается в различиях параметров кристаллической решетки кристаллов CdF_2 , CaF_2 и SrF_2 , т.е. в различиях размеров координационного куба примесного иона. Одна из возможностей создания в объеме кристалла анизотропных деформаций, приводящих к изменениям геометрических размеров координационного куба - это изоморфное внедрение в кристалл, в качестве примесей замещения, диамагнитных катионов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с отличающимися ионными радиусами. В большинстве литературных данных по исследованию кристаллов смешанного типа, выполненных методами рентгеноструктурного анализа, отмечается почти линейная зависимость изменения размеров элементарной ячейки от концентрации примесного ЩЗМ.

Состав изучаемых нами кристаллов был ограничен значениями $0 < x < 0.05$, $1.0 > x > 0.95$ или $x \approx 0.5$. Это было связано с тем, что в опытах по выращиванию качественные кристаллы получались только в случаях или сравнительно невысокого содержания примесных ионов ЩЗМ ($\leq 5\%$) или когда два типа ионов ЩЗМ присутствовали в расплаве примерно в равных количествах.

Для изучения структуры выращиваемых кристаллов и контроля их качества был использован метод рентгеноструктурного анализа. По рентгенографическим данным средний размер элементарной ячейки смешанных кристаллов почти линейно увеличивается с изменением состава от $x=1$ до $x=0$. В частности, для $x=0.95$ (при $T \approx 300\text{K}$) длина ребра элементарной ячейки (a_0) оказалась равной $5.4864 \pm 0.0001(\text{A})$. А в

случаях $x=0.5$ и $x=0.05$ - $a_0=5.6239\pm 0.0001$ (А) и $a_0=5.7815\pm 0.0001$ (А), соответственно.

Спиновый гамильтониан электронно-ядерных взаимодействий в примесном комплексе, образовавшемся в кристалле $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$, имеет следующий вид

$$H_{en} = H_{hfi} + H_{shfi}, \quad (2)$$

где оператор

$$H_{hfi} = S \cdot a \cdot I^{Cu} + I^{Cu} \cdot Q \cdot I^{Cu} - \beta_n g_n^{Cu} I^{Cu} \cdot B_o \quad (3)$$

представляет сверхтонкое взаимодействие электронного момента комплекса с ядром меди, а оператор

$$H_{shfi} = \sum_j (S \cdot A_j \cdot I_j^F - \beta_n g_n^F I_j^F \cdot B_o) \quad (4)$$

- с ядрами ближайших к примесной меди ядер фтора.

В таблице 2 приведены параметры тензоров g , a , Q и A_j гамильтонианов (3-4), описывающих спектры ЭПР и их угловые зависимости в кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$: Си. Данные представлены в порядке возрастания среднего размера элементарной ячейки от 5.46 А для CaF_2 до 5.8 Å для SrF_2 .

В кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$: Си ($x \geq 0.95$) были обнаружены два типа комплексов с эффективным тензором ЭЗВ ромбической симметрии. Параметры СГ этих комплексов приведены в таблице 2 (колонки 2 и 3). Отличия наблюдаемых в таких кристаллах комплексов по сравнению с CaF_2 :Си состояли в следующем: а) ширины линий ЭПР при температуре 4.2К у первых оказались приблизительно в 3 - 4 раза шире; б) спектры ЭПР наблюдались вплоть до температур $T \sim 120\text{K}$, в то время как в CaF_2 :Си линии спектров обнаруживались лишь при значительно более низкой температуре ($T \leq 35\text{K}$); в) в смешанных кристаллах незначительно изменились параметры лигандного взаимодействия (см. табл. 2), что указывает на небольшие изменения межионных расстояний в

парамагнитных комплексах из-за деформации координационного многогранника иона-комплексобразователя ионом примесного ЦЗМ.

В кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x=0.5$) были обнаружены парамагнитные комплексы двухвалентной меди с эффективным тензором ЭЗВ ромбической симметрии, но их спектры ЭПР уже в более значительной степени отличались от тех, что наблюдались в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Cu}$. В первую очередь отличия касались величин (см. таблицу 2, колонка 4) параметров сверхтонкого взаимодействия, а также ширины температурного интервала наблюдения этих спектров (в этом случае он оказался значительно больше, чем в кристаллах с $x=0.95$, - $T \leq 240\text{K}$). Ширина линий в спектрах ЭПР для кристаллов $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ с $x=0.5$ также увеличилась; они оказались примерно в 3 раза шире, чем в этих кристаллах, где $x=0.95$. При этом одна из компонент тензора СТВ (A_{zz}) примесного иона меди уменьшилась практически до нуля.

Кроме "ромбических" комплексов в кристаллах с $x=0.5$ обнаружены также комплексы, магнитные свойства которых описываются тензором ЭЗВ осевой симметрии (таблица 2, колонка 5). Направление главной оси этого тензора оказалось параллельным одной из кристаллографических осей $\langle 001 \rangle$. Спектры ЭПР наблюдались при температурах $T \leq 45\text{K}$. Сверхтонкая (СТС) и суперсверхтонкая (ССТС) структуры спектров не разрешались, что, скорее всего, связано с некоторыми отличиями в величинах параметров магнитных взаимодействий различных комплексов этого типа.

Парамагнитные комплексы с тензорами ЭЗВ ромбической (таблица 2, колонка 6) и осевой симметрии (таблица 2, колонка 7) наблюдались также и в кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x=0.05$) при температурах $T \leq 270\text{K}$. Однако здесь наибольшее количество комплексов имели параметры ЭЗВ, СТВ и ЛСТВ, практически совпадающие с соответствующими параметрами тетрагональных комплексов меди в $\text{SrF}_2:\text{Cu}$ [1], и лишь ~2-3% обнаруживаемых в кристаллах парамагнитных

комплексов оказывались "ромбическими". К сожалению, спектры ЭПР обоих типов комплексов наблюдались примерно в одном и том же температурном диапазоне, поэтому значительно менее интенсивные линии ромбических комплексов чаще всего оказывались замаскированными очень интенсивными линиями "тетрагональных" комплексов. Поэтому для ромбических комплексов в кристаллах с $x=0.05$ была определена лишь часть параметров магнитных взаимодействий.

Следует подчеркнуть, что в спектрах ЭПР всех типов ромбических комплексов двухвалентной меди отчетливо наблюдались линии лигандной структуры четырех эквивалентных ядер ^{19}F , лежащих в одной из плоскостей $\langle 110 \rangle$. Следовательно, молекулярная структура этих комплексов во всех изученных кристаллах с различным содержанием примесных ионов ЩЗМ примерно одинакова. Их структура, очевидно, отличается от присущей орторомбическим комплексам $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}$ в кристаллах CdF_2 и CaF_2 [2] лишь сравнительно небольшими смещениями ядер фтора и меди относительно положений, характерных для этих последних.

Таким образом, во-первых **установлено**, что **нецентросимметричное** деформационное поле, создаваемое в кристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x \leq 0.05$) небольшим количеством примесных ионов щелочно-земельного металла (ЩЗМ) большого радиуса, внедрившихся в первую катионную сферу иона Cu^{2+} , не приводит к **нецентросимметричному** смещению этого иона, а лишь незначительно меняет параметры его спинового гамильтониана; во-вторых обнаружено, что в обратном случае параметры магнитных взаимодействий в комплексе меди практически не меняются, а наблюдается лишь замедление темпов **тунельного** движения исследуемого комплекса; в третьих в смешанных кристаллах $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2:\text{Cu}$ и методом ЭПР обнаружены парамагнитные комплексы меди с ромбической и тетрагональной симметрией магнитных свойств, определены параметры

электронного зеэмановского, сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействий в этих комплексах.

Таблица 2. Параметры тензоров магнитных взаимодействий примесных комплексов двухвалентной меди в кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ (группы параметров 1 - 4 и 6 относятся к ромбическим центрам, а 5, 7 и 8 - соответствуют тетрагональным центрам; компоненты тензоров СТВ (a), ЛСТВ (A) и квадрупольного взаимодействия (Q) приведены в MHz).

Параметры	CaF_2	$\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_2$		$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$		$\text{Ca}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{F}_2$		SrF_2
	1	2	3	4	5	6	7	8
g_x	2.09(9)	2.09(8)	2.10(1)	2.09(8)	2.2(0)		2.49(3)	2.49(3)
g_y	2.14(7)	2.14(5)	2.14(1)	2.13(9)	2.2(0)		2.49(3)	2.49(3)
g_z	2.80(2)	2.79(5)	2.79(2)	2.75(6)	2.3(6)	2.75(1)	2.08(4)	2.08(4)
a_{xx}	97 ± 3	98 ± 10	100 ± 20	70 ± 10			26 ± 5	26 ± 5
a_{yy}	96 ± 3	96 ± 10	100 ± 20	70 ± 10			26 ± 5	26 ± 5
a_{zz}	76 ± 3	71 ± 10	70 ± 20	≈ 0		0	362 ± 5	362 ± 5
Q	-11 ± 3	-10 ± 5	≈ -10	-7 ± 5			-8 ± 5	-8 ± 3
A_{xx}	221 ± 5	230 ± 15	230 ± 20	235 ± 15			95 ± 10	99 ± 3
A_{yy}	136 ± 5	30 ± 15	130 ± 20	15 ± 15			380 ± 15	380 ± 8
A_{zz}	58 ± 3	60 ± 10	60 ± 20	70 ± 10		60 ± 20	125 ± 15	127 ± 5
A_{ij}	89 ± 5	80 ± 15	80 ± 20	80 ± 15			85 ± 15	87 ± 5

Изучение кристаллов $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$: Си ($x=0.05$, $x=0.5$, $x=0.95$) показало, что анизотропные деформации наиболее сильно влияют на магнитные

свойства комплексов меди в узком диапазоне значений межионных расстояний - от значений, характерных для кристалла $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ ($x=0.5$), до значений, соответствующих кристаллу SrF_2 . Показано, что в кристаллах $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2:\text{Cu}$ под воздействием структурных деформаций симметрии C_{2v} происходит существенное изменение параметров лигандного взаимодействия в примесных комплексах $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}$, что свидетельствует, о значительных изменениях параметров ковалентности связей примесной меди с лигандными ионами фтора.

Четвертая глава посвящена изложению результатов исследований методом ДЭЯР примесных димеров титана в кристалле SrF_2 .

В работе [3], посвященной изучению методом ЭПР легированных примесью титана кристаллов SrF_2 , были обнаружены парамагнитные центры, тонкая структура которых указывала на наличие у них спинового момента $S=2$. Авторы работы [4] приписали обнаруженные центры с $S=2$ димеру титана, в котором оба иона титана находятся в двухвалентных состояниях. Однако у авторов [3-4] не было никаких дополнительных данных о действительном составе примесного димера. Настоящее исследование было запланировано с целью получения информации о структуре обнаруженного авторами [3-4] димера и определение параметров магнитных взаимодействий ионов титана с окружающими ионами фтора.

Измерения были проведены на ЭПР-спектрометре “Varian E-12” при температурах 4.2°K и 77°K на частоте 9.3 ± 9.5 ГГц. Для получения информации о структуре ближайшего окружения димера титана получена угловая зависимость спектров ДЭЯР в двух кристаллографических плоскостях (110) и (001). Спектр ДЭЯР при ориентации магнитного поля $\text{ВО} \parallel \langle 001 \rangle$ показан на рис.3.

В спектре видны четыре интенсивные и две очень слабые группы линий. Изучение угловой зависимости спектров ДЭЯР показало, что группа линии (I) относятся к ядерным переходам на электронном

состоянии с $M=-1$, а линии (II) к ядерным переходам на электронном состоянии с $M=-2$ (поскольку спектр ДЭЯР зарегистрирован на электронном переходе $S=-2 \leftrightarrow S=-1$).

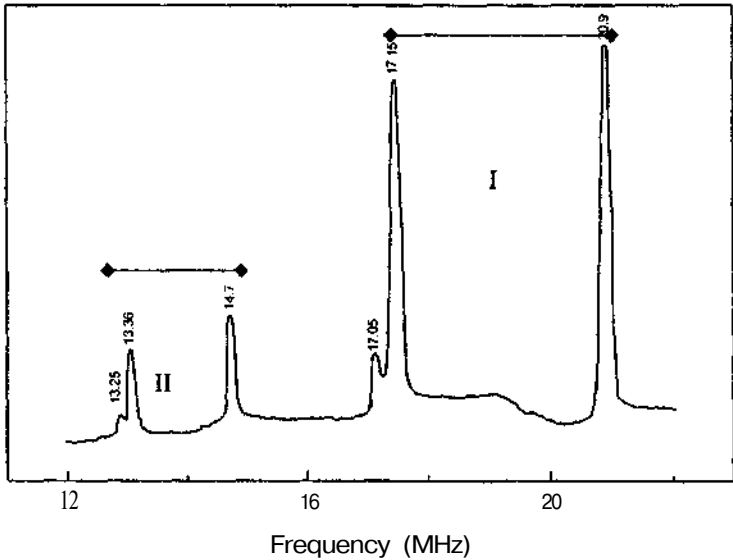


Рис.3. Вид спектра ДЭЯР димера Тi в кристалле SrF_2 при ориентации магнитного поля $B_0 \parallel \langle 001 \rangle$ оси кристалла.

Спиновый гамильтониан примесного димера имеет вид

$$H = B_1^0 O_2^0 + g_{\perp} \beta (B_x S_x + B_y S_y) + g_{\parallel} \beta_z B_z S_z + \sum_i (SA_i I_i^F - g_N \beta_N BI_i^F) \quad (5),$$

где суммирование по i охватывает все лиганды ближайшего окружения пары ионов титана, A_i - тензор лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ) с лигандом i , g_N - ядерный g-фактор фтора. Единственная ненулевая компонента тензора тонкой структуры спектра ЭПР B_1^0 и значения компонент g-тензора, полученные из анализа угловой

зависимости спектров ЭПР пары титана, равны: $B_2^0 = 356 \pm 16$ МГц ,
 $g_{\parallel} = 1,883 \pm 0,005$; $g_{\perp} = 1,975 \pm 0,005$.

Тензор ЛСТВ для лигандов первой группы представим в системе координат, у которой ось Z направим вдоль оси примесного димера, а ось X направим так, чтобы рассматриваемый лиганд оказался в координатной плоскости XOZ . Исходя из симметрии димера, тензор лигандной сверхтонкой структуры для первой группы лигандов в такой системе осей должен иметь вид:

$$A_1 = \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & A_{xz} \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ A_{zx} & 0 & A_{zz} \end{pmatrix},$$

где экспериментальные значения компонент, полученные из анализа угловых зависимостей резонансных частот ДЭЯР, равны:

$$A_1 = \begin{pmatrix} 3.2 & 0 & -5.6 \\ 0 & -5.4 & 0 \\ -5.2 & 0 & -4.4 \end{pmatrix} \text{ (в МГц).}$$

Угловые зависимости линий ДЭЯР для восьми фторов второй анионной сферы окружения примесного титана описываются осевым тензором с параметрами $A_{\parallel} = 3.84$ МГц, $A_{\perp} = -4.08$ МГц, $\theta = 78.7^\circ$, $\varphi = 28.1^\circ$ (где θ - угол между осью примесного димера и осью тензора ЛСТВ, а φ - угол между одной из осей кристалла $\langle 110 \rangle$, лежащей в перпендикулярной к оси димера плоскости, и проекцией оси тензора ЛСТВ на эту перпендикулярную плоскость).

Величины углов θ и φ указывают на то, что восемь лигандов второй группы относятся ко второй анионной сфере окружения пары ионов титана.

Возможная модель парамагнитного комплекса димера Ti_2 , построенная на основе анализа экспериментальных данных, показана на рис.4.

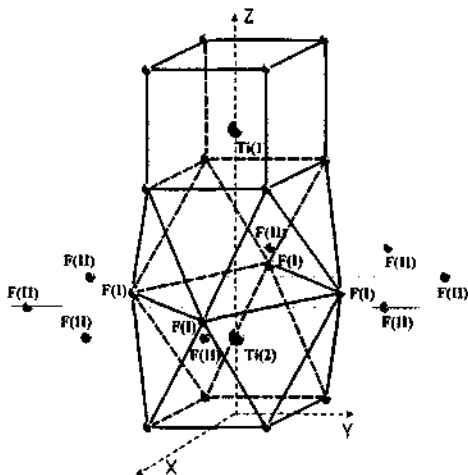


Рис.4 Структура ближайшего окружения примесного димера титана (F(I) – лиганды первой группы, F(II) - лиганды второй группы)

В заключении сформулированы основные результаты и краткие выводы настоящей диссертации:

- 1) для проведения исследований по теме настоящей диссертации сконструировано, собрано и отлажено оборудование к спектрометру ЭПР E12 (Varian), позволяющее использовать этот спектрометр в экспериментах по ДЭЯР;
- 2) на основе экспериментальных данных, полученных методом ДЭЯР, построена структурная модель парамагнитного комплекса нецентральной примесной меди в кристалле SrF₂, уточнена величина сдвига примесного иона (0,93 Å) относительно положения замещенного им катиона, найдены феноменологические параметры лигандного сверхтонкого взаимодействия электронного магнитного момента примесного комплекса с ядерными магнитными моментами четырех ближайших групп ионов фтора и определены направления «примесный ион-лиганд» для этих групп лигандов;

- 3) по результатам изучения методом ЭПР смешанных кристаллов $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Cu}$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Cu}$ ($x \leq 0.05$) установлено, что деформационное поле симметрии C_{2v} , создаваемое в этих кристаллах примесными ионами ЦЗМ первой катионной сферы иона Cu^{2+} , заметным образом изменяет магнитные свойства янтеллеровского комплекса меди только в том случае, когда ионный радиус примесного иона ЦЗМ меньше радиуса основного катиона решетки; в обратном случае параметры магнитных взаимодействий в комплексе меди практически не меняются, а наблюдается лишь замедление темпов туннельного движения исследуемого комплекса;
- 4) показано, что в смешанных кристаллах $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2:\text{Cu}$ образуются практически однотипные парамагнитные комплексы иона Cu^{2+} ромбической симметрии, влияние случайных структурных деформаций низкой симметрии на магнитные свойства этих центров сводится в основном к относительному развороту направлений главных осей тензоров электронного зеемановского, сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействий без заметных изменений главных значений этих тензоров;
- 5) на основе экспериментальных данных, полученных методом ДЭЯР в кристаллах $\text{SrF}_2:\text{Ti}$, предложена структурная модель димера титана, обнаружен разворот на 45° вокруг оси этого димера одного из квадратных фрагментов анионной подрешетки кристалла, определены параметры лигандных сверхтонких взаимодействий с двумя группами ионов фтора.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

- А1. Асадуллина Н.Я., Уланов В.А., Зарипов М.М., Фазлижанов И.И., Фалин М.Л. Изучение методом ЭПР и ДЭЯР структуры центров титана в

кристаллах SrF_2 // Тезисы X-го Феофиловского симпозиума по спектроскопии кристаллов. С.-Петербург, 1995, С.293-4

- A2. Zaripov M.M., Asadullina N.Ya., Ulanov V.A., Уланов В.А., Fazlizhanov I.I. Jahn-Teller complexes of titanium in SrF_2 crystal // Abstracts of XIII International Symposium on Electrons and Vibration in Solids. Berlin, 1996, P.42
- A3. Ulanov V.A., Fazlizhanov I.I., Zaripov M.M., Kagirow I.M. Local structure of divalent copper complexes in SrF_2 : study by ENDOR method. // Proc. Of joint 29th AMPERE - 13th ISMAR International Conference. Berlin, August 2-7, 1998, P. 1000.
- A4. Уланов В.А., Зарипов М.М., Шустов В.А., Фазлижанов И.И. Влияние структурных деформаций на магнитные свойства ян-теллеровских комплексов двухвалентной меди в смешанных кристаллах $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ // ФТТ, 1998, 40, №3, с.445-451
- A5. Уланов В.А., Зарипов М.М., Фазлижанов И.И., Никифоров А.Е., Хоффманн С.К. Динамические низкотемпературные свойства ян-теллеровских нецентральных ионов Cu^{2+} в кубических кристаллах группы флюорита // 30-ое Совещание по физике низких температур. Казань, 3-6 октября 2000г., Lto11.
- A6. Fazlizhanov I.I., Ulanov V.A., Zaripov M.M., Eremina R.M. Local structure of titanium pair centers in SrF_2 crystals as it seen by EPR and ENDOR methods. // Abstracts of XI-th Feofilov-symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions. September 24-28 (2001) Kazan. P. 103
- A7. Фазлижанов И.И., Уланов В.А., Зарипов М.М. Локальная структура центров двухвалентной меди в кристаллах SrF_2 : исследование методом ДЭЯР // ФТТ, 2001, 43, вып. 6, с.1052-1058
- A8. Фазлижанов И.И., Уланов В.А., Зарипов М.М., Еремина Р.М. Локальная структура парных центров титана в кристаллах SrF_2 по данным ЭПР и ДЭЯР // ФТТ, 2002, 44, вып.8, с.1483-1486

- А9. Фазлижанов И.И., Уланов В.А., Зарипов М.М. Локланная структура центров двухвалентной меди в кристаллах SrF_2 : исследование методом ДЭЯР// Юбилейный сборник избранных трудов членов Академии наук Республики Татарстан, Казань, 2002, с. 17-30

Литература.

1. Зарипов М.М., Уланов В.А. Нецентральный ион меди в SrF_2 // ФТТ, 1989, **31**, в.10, с. 251-253.
2. Зарипов М.М. Уланов В.А. Сверхтонкие и квадрупольные взаимодействия и модель комплексов $[\text{CuF}_8]^{6-}$ в кристаллах CdF_2 и CaF_2 // ФТТ, 1988, **30**, в. 5, с. 1547-1549
3. Зарипов М.М., Кропотов В.С., Ливанова Л.Д. Степанов В.Г. Спектры ЭПР Ti^{2+} в SrF_2 и Cu^{2+} в CdF_2 // ФТТ, 1968, **10**, в.11, с. 3438-3439
4. Зарипов М.М., Мейкляр В.П., Фалин М.Л. Исследование лигандных взаимодействий ионов переходных металлов в кристаллах типа флюорита и перовскита методом двойного электронно-ядерного резонанса // сборник Парамгнитный резонанс, 1980, с.3-62
5. Митрофанов Ю.Ф., Польский Ю.М., Фалин М.Л. Двойной электронно-ядерный резонанс Ti^{2+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 // ФТТ, **13**, с.1830-1831

Отпечатано фирмой «Тайп»
с оригинал-макетов заказчика
Тираж 100 Бумага офсетная
г. Казань, ул. Бутлерова, 30 а