

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ Cr^{3+} В ДИАМАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛАХ ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$)

А. М. Воротинов^{a}, В. В. Руденко^a, С. Г. Овчинников^a, М. С. Молокеев^{a,b}*

^a *Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

^b *Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 2 июля 2018 г.

Методом магнитного резонанса исследован ряд изоструктурных диамагнитных соединений ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$) с малыми добавками иона Cr^{3+} ($S = 3/2$) для наблюдения одноионных и парных спектров. Показано, что резонансные спектры для изолированных ионов Cr^{3+} могут быть хорошо описаны обычным аксиальным спиновым гамильтонианом для $3d$ -ионов в октаэдрическом кислородном окружении. Параметры спинового гамильтониана определены для одиночных ионов Cr^{3+} и пар $\text{Cr}^{3+}\text{--Cr}^{3+}$. Обсуждается искажение решетки кристаллов ABO_3 , вызванное примесями ионов Cr^{3+} .

DOI: 10.1134/S0044451018120118

1. ВВЕДЕНИЕ

Бораты переходных металлов с химической формулой ABO_3 ($A = \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ti}$) привлекательны из-за многообразия их физических свойств, которые проявляются в этой изоструктурной серии соединений [1]. Однако ряд боратов $3d$ -металлов ABO_3 , за исключением FeVO_3 , остается слабо изученным. Например, из всего ряда трехмерных боратов магнитная анизотропия была экспериментально исследована до настоящего времени только в FeVO_3 [2]. В настоящей работе был применен метод электронного парамагнитного резонанса для исследования анизотропных свойств ионов Cr^{3+} в диамагнитных матрицах изоструктурных соединений ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$). В этом случае ион Cr^{3+} был выбран из-за необычных магнитных свойств изоструктурного кристалла CrVO_3 [3]. Например, авторы [4] показали, что магнитные свойства кристалла CrVO_3 могут быть описаны на основе простой модели коллинеарного двухподрешеточного антиферромагнетика с магнитными моментами, направленными вдоль оси [111]. Авторы [3] предположили на основе статических магнитных измерений, что вектор антиферро-

магнетизма в CrVO_3 , напротив, лежит в плоскости, близкой к базисной плоскости кристалла.

Настоящая работа является продолжением исследований, представленных нами в работе [5]. В ней обсуждались только спектры одиночных ионов для $A = \text{In}, \text{Sc}, \text{Lu}$ и указывалось на наличие спектров пар ионов $\text{Cr}^{3+}\text{--Cr}^{3+}$. В настоящей работе представлены новые данные по спектрам электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) одиночных ионов Cr^{3+} в диамагнитной матрице GaVO_3 и парным спектрам ионов $\text{Cr}^{3+}\text{--Cr}^{3+}$ в соединениях с $A = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

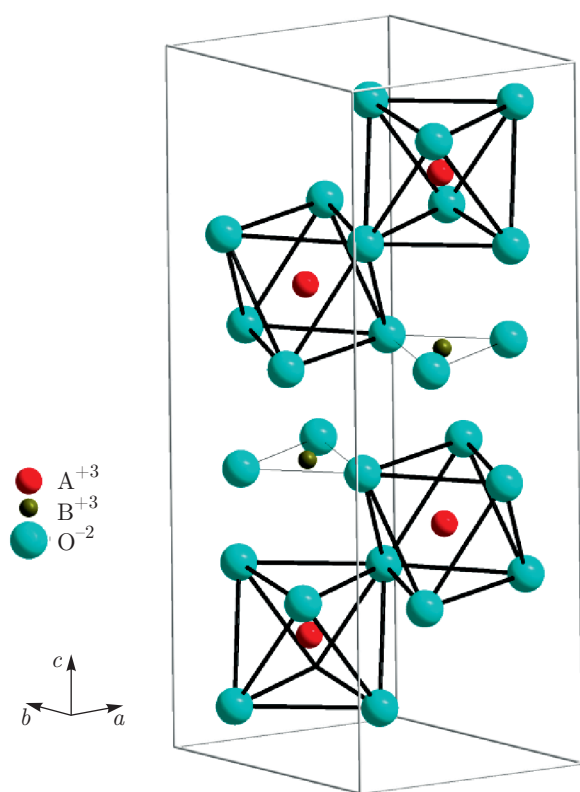
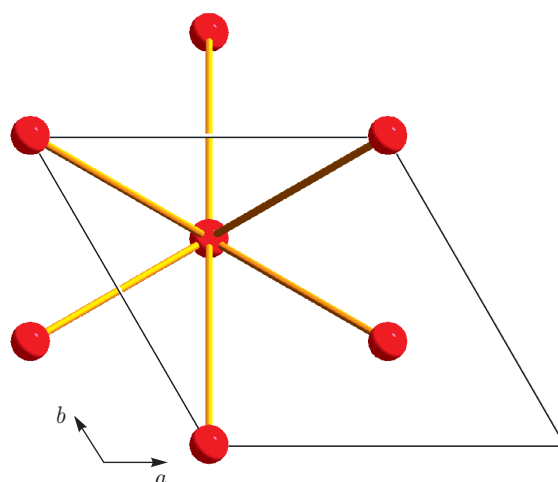
Монокристаллы ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$) с небольшими (около 5 ат. % A) добавками ионов Cr^{3+} выращивались из раствора-расплава систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--M}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--}(70\text{PbO--}30\text{PbF}_2 \text{ вес. \%})$. Подробное описание технологического синтеза приведено в [6]. При этом ионы Cr^{3+} замещают ионы A . Мы получили монокристаллы в виде тонких пластин размером $2 \times 2 \text{ мм}^2$ и толщиной около 0.1 мм с гладкой блестящей поверхностью светло-серого цвета. Изоструктурные кристаллы ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$) имеют ромбоэдрическую симметрию с пространственной группой $R\bar{3}c$, точечная группа симметрии иона A ($-3m$). Параметры элементарной ячейки определялись с использованием рентгеновской спектроскопии на установке

* E-mail: sasa@iph.krasn.ru

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки кристаллов ABO_3

| ABO_3 | Эффективный ионный радиус r , Å [7] | Параметры элементарной ячейки, Å | | c/a | Межионное расстояние, Å | θ |
|---------|---------------------------------------|----------------------------------|------------|-------|-------------------------|----------|
| | | a | c | | | |
| Sc | 0.745 | 4.7532(5) | 15.2669(2) | 3.212 | 3.7424 | 47.163° |
| In | 0.800 | 4.806 | 15.348 | 3.194 | 3.7739 | 47.33° |
| Ga | 0.620 | 4.578(1) | 14.183(5) | 3.098 | 3.5459 | 48.2° |

Примечание. Эффективный радиус ионов Cr^{3+} равен $r = 0.615$ Å, θ — угол между осью пары и осью C_3 кристалла

Рис. 1. Кристаллическая структура ABO_3 Рис. 2. Проекция осей пары Cr^{3+} на базисную плоскость кристалла

представлена на рис. 2. Все пары магнитно эквивалентны. Расстояния $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ и углы между осью C_3 кристалла и осью пары показаны в табл. 1.

Измерения электронного парамагнитного резонанса проводились на спектрометре Bruker Elexsys E-580, работающем в X -диапазоне при температурах 300 К и 77 К.

Smart APEX II (Bruker) (K_α -излучение Mo) при комнатной температуре и представлены в табл. 1 для Sc, In, Ga.

Ось C_3 кристалла перпендикулярна плоскости пластины кристалла (ось c на рис. 1). Ионы A расположены в октаэдрах, образованных ионами кислорода, связанными с ионами бора сильной ковалентной связью.

Кроме того, существует возможность образования магнитных пар ближайших ионов Cr^{3+} . Проекция осей пары на базисную плоскость кристалла

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Одноионные спектры

В этой главе представлены экспериментальные результаты для одноионных ЭПР-спектров ионов Cr^{3+} , полученных в соединениях ABO_3 (Sc, In, Ga). Поскольку эта работа является продолжением исследований, представленных нами в работе [5], рассмотрим более подробно только экспериментальные

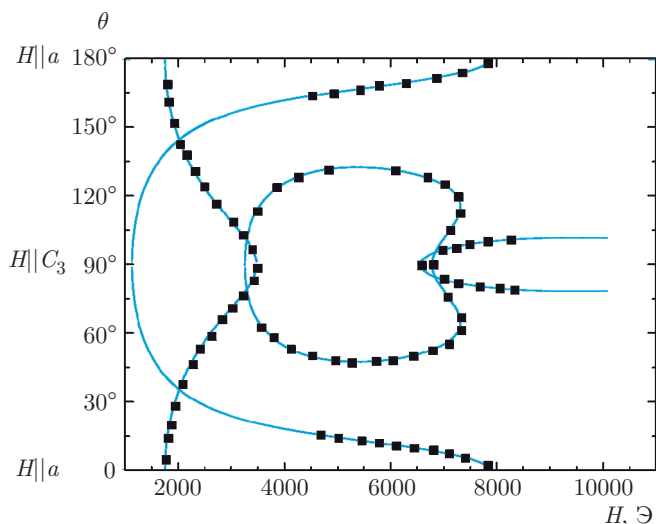


Рис. 3. Угловая зависимость резонансных полей сигналов ЭПР, наблюдаемых в плоскости ac кристалла GaVO_3 . Точки представляют собой эксперимент, сплошные кривые — расчет (см. табл. 2)

данные для кристалла GaVO_3 , которые не обсуждались ранее.

Угловая зависимость резонансных полей одиночных переходов ионов Cr^{3+} , наблюдаемых в плоскости ac , показана на рис. 3. Спектры резонанса для изолированных ионов Cr^{3+} могут быть описаны аксиальным спиновым гамильтонианом для $3d$ -ионов:

$$H = -g_{\parallel}\beta H_z S_z - g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + D S_z^2, \quad (1)$$

где D — аксиальная постоянная спинового гамильтониана, g_{\parallel} и g_{\perp} — значения g -тензора для параллельных и перпендикулярных ориентаций внешнего магнитного поля относительно оси C_3 кристалла, β — магнетон Бора, S_x и H_x — проекции спина иона Cr^{3+} на внешнее магнитное поле, $S = 3/2$ — спин иона Cr^{3+} . Экспериментальные и теоретические спектры были подогнаны с помощью программного обеспечения XSophe [8]. Результаты представлены в табл. 2.

Полученные значения g -тензора почти изотропны и соответствуют значениям для ионов d^3 в октаэдрическом окружении [9]. Константа спин-гамильтониана D коррелирует с константой D в ранее исследованных соединениях Al_2O_3 [10] и ZnGa_2O_4 [11, 12], в которых ион Cr^{3+} также находится в октаэдрической координации. Знак константы D для иона Cr^{3+} в GaVO_3 определялся путем сравнения интенсивностей резонансных линий $M_S = 1/2 \leftrightarrow 3/2$ и

Таблица 2. Параметры спинового гамильтониана (1) для изолированного иона Cr^{3+} в матрице ABO_3 при комнатной температуре

| A | g_{\parallel} | g_{\perp} | $D, \text{см}^{-1}$ |
|----------------------|-----------------|-------------|---------------------|
| In [5] | 1.980(1) | 1.982(1) | -0.314(1) |
| Sc [5] | 1.980(1) | 1.982(1) | -0.402(2) |
| Ga (новые данные) | 1.980(1) | 1.982(1) | -0.467(1) |

$M_S = -1/2 \leftrightarrow -3/2$ переходов соответственно при $T = 300 \text{ K}$ и $T = 77 \text{ K}$, как в работе [?].

В качестве примера на рис. 4 показаны расчетные схемы уровней энергии иона Cr^{3+} в кристалле GaVO_3 .

3.2. Парные спектры

В соединениях с $A = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$ наблюдались спектры пар ионов $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$. Пример парных спектров для кристалла ScVO_3 при комнатной температуре представлен на рис. 5. Интенсивная линия в правой и левой частях спектра соответствует одноионным переходам.

Пара $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ образуется ближайшими соседями с расстояниями $r = 3.7424 \text{ \AA}, 3.774 \text{ \AA}, 3.5459 \text{ \AA}$ соответственно для соединений $A = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$ (см. табл. 1). Угол между осью пары и осью C_3 кристаллов $\theta \approx 47^\circ$ для всех соединений. Когда два иона Cr^{3+} взаимодействуют с образованием магнитной пары, спины s каждого иона формируют четыре спиновых состояния, каждое из которых характеризуется полным спиновым квантовым числом S , значение которого изменяется от $(s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), \dots$ до 0. В предположении, что энергетические интервалы между этими спиновыми состояниями велики по сравнению с другими магнитными взаимодействиями, для каждого спинового состояния может быть записан отдельный спиновый гамильтониан. В нашем случае удалось идентифицировать резонансные спектры для парных мультиплетов с полным спином $S = 2$ и $S = 3$. Угловые зависимости полей резонансных сигналов в базисной плоскости кристаллов показаны на рис. 6–8.

Подгонка экспериментальных спектров проводилась с помощью программы XSophe [8] и спинового гамильтониана (2):

$$H = -g_{\parallel}\beta H_z S_z - g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + D S_z^2 + E_S(S_x^2 - S_y^2) + 1/60 [B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4], \quad (2)$$

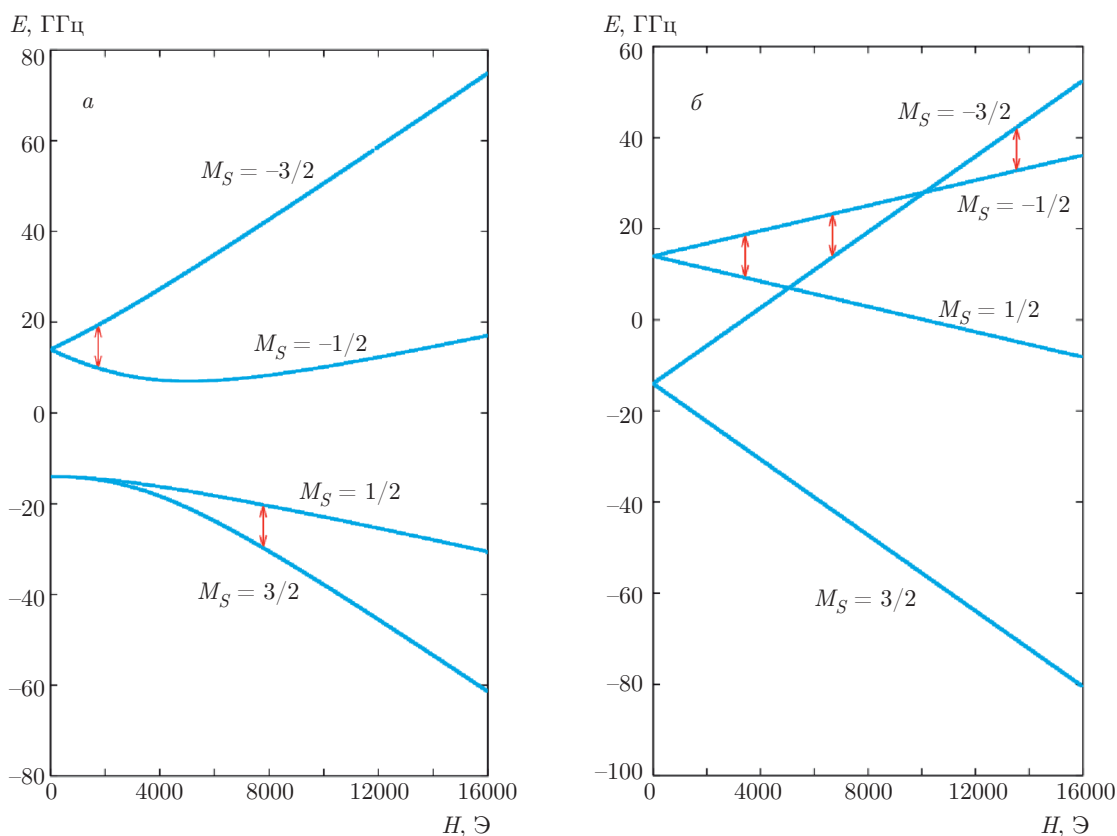


Рис. 4. Расчетные схемы уровней энергии иона Cr³⁺ в GaBO₃: а — внешнее магнитное поле параллельно базисной плоскости кристалла, б — внешнее магнитное поле параллельно оси C₃

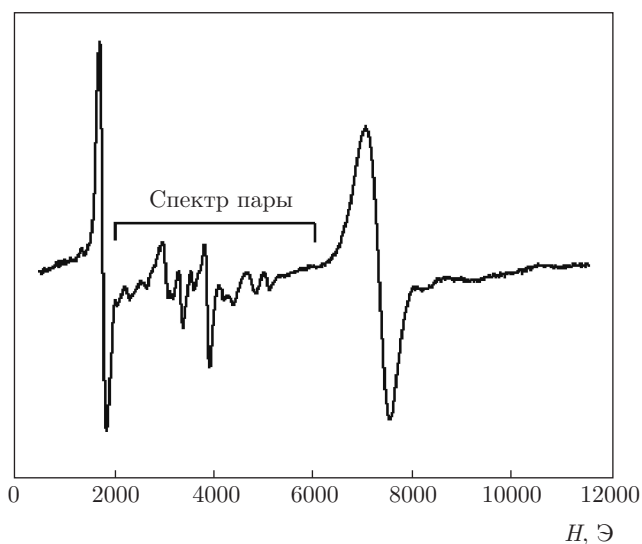


Рис. 5. Пример спектров пары ионов Cr³⁺-Cr³⁺ в кристалле ScBO₃ при комнатной температуре в базисной плоскости кристалла

где g_{\parallel} и g_{\perp} — значения g -тензора для параллельных и перпендикулярных ориентаций внешнего магнитного поля относительно оси C₃ кристалла, β — магнетон Бора. Спиновые операторы O_4^0 , O_4^2 и O_4^4 приведены в работе [13]. Третий и четвертый члены в (2) соответствуют значению «тонкой» структуры для полного спина S мультиплетта пары и имеют вид [13]

$$D_S = (3\alpha_S D_e + \beta_S D_c), \quad E_S = (\alpha_S E_e + \beta_S E_c), \quad (3)$$

где D_e , E_e — константы диполь-дипольного взаимодействия (в предположении изотропного обменного взаимодействия) в точечном приближении, D_c , E_c — «одноионные» члены для каждого мультиплетта [13] и

$$\alpha_S = \frac{1}{2} \frac{S(S+1) + 4s_i(s_i+1)}{(2S-1)(2S+3)}, \quad (4)$$

$$\beta_S = \frac{3S(S+1) - 3 - 4s_i(s_i+1)}{(2S-1)(2S+3)}.$$

Символы $N \leftrightarrow J$ на рис. 6–8 обозначают переходы между соответствующими номерами M_S в па-

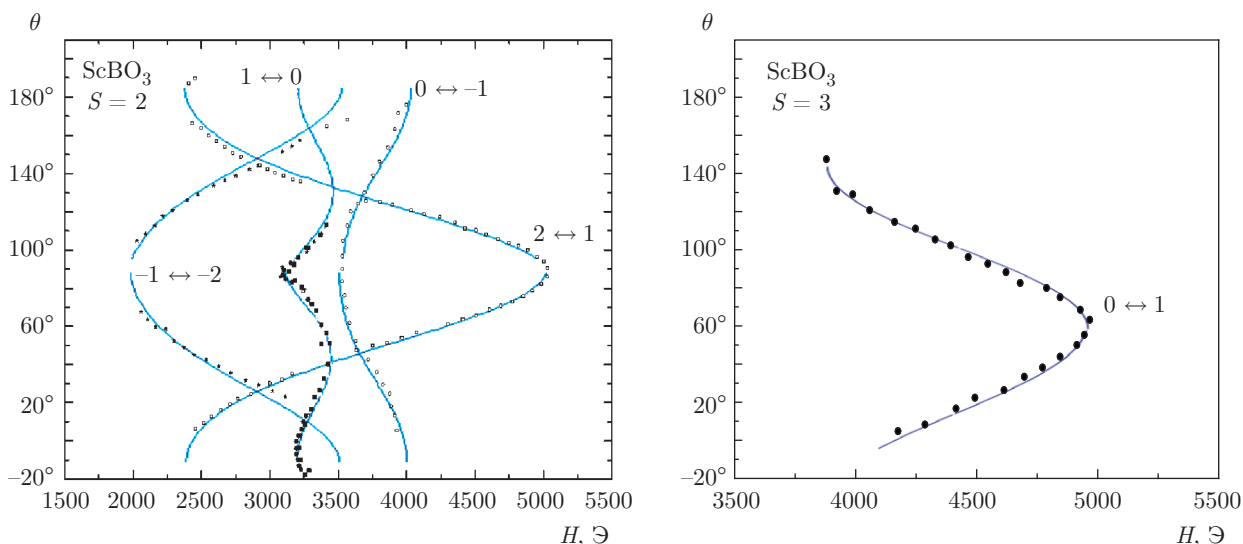


Рис. 6. Угловые зависимости резонансных полей в базисной плоскости кристалла ScBO₃ при комнатной температуре. Точки — эксперимент, сплошные линии — подгоночные кривые с использованием спинового гамильтониана (2) с параметрами из табл. 3

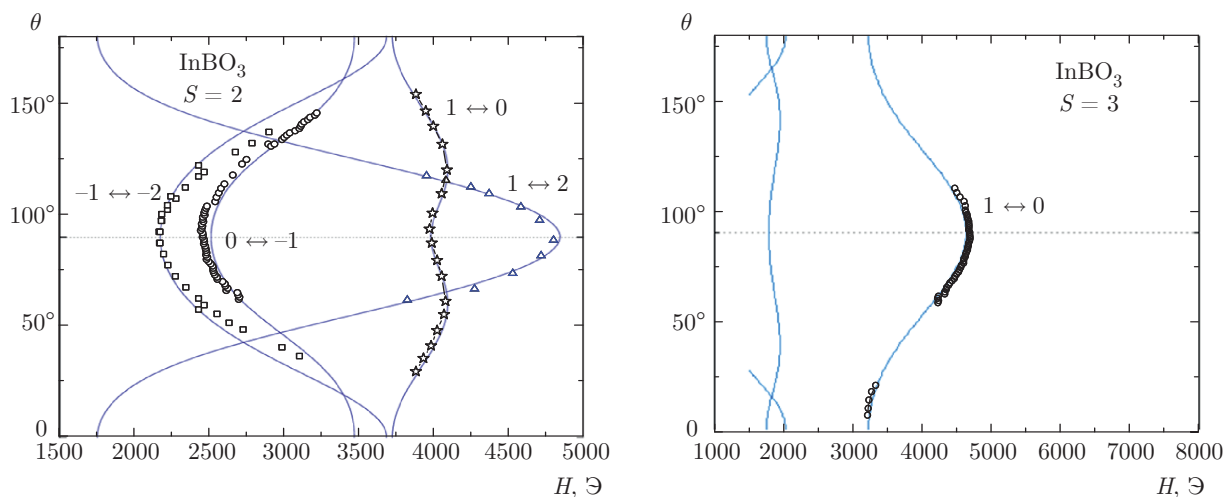


Рис. 7. Угловые зависимости резонансных полей в базисной плоскости кристалла InBO₃ при комнатной температуре. Точки — эксперимент, сплошные линии — подгоночные кривые с использованием спинового гамильтониана (2) с параметрами из табл. 3

рах мультиплета. Заметим, что реальный экспериментальный спектр для каждого кристалла состоит из трех идентичных спектров рис. 6–8, соответствующих парам Cr³⁺–Cr³⁺, повернутым на 60° в базисной плоскости (см. рис. 2).

Наилучшие подгоночные значения спин-гамильтониана (2) представлены в табл. 3.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим сначала экспериментальные результаты для пар Cr³⁺–Cr³⁺ в кристаллах ABO₃. Член D_e может быть получен непосредственно из зна-

чения D_{S=2} (уравнение (3)), так как для S = 2 (4) нет решеточного вклада (β = 0). Для пары, которая имеет почти изотропный g-тензор, анизотропный член D_e почти полностью обусловлен диполь-дипольным взаимодействием. Если парамагнитные ионы, которые образуют пару, рассматриваются как точечные диполи, то значение D_e может быть вычислено из следующего выражения: D_e = -g²β²/R³ (где R — межионное расстояние). Из значений D_e (для S = 2), наблюдаемых для пар Cr³⁺–Cr³⁺ в ABO₃, могут быть рассчитаны расстояния между двумя ионами Cr³⁺. Результаты пред-

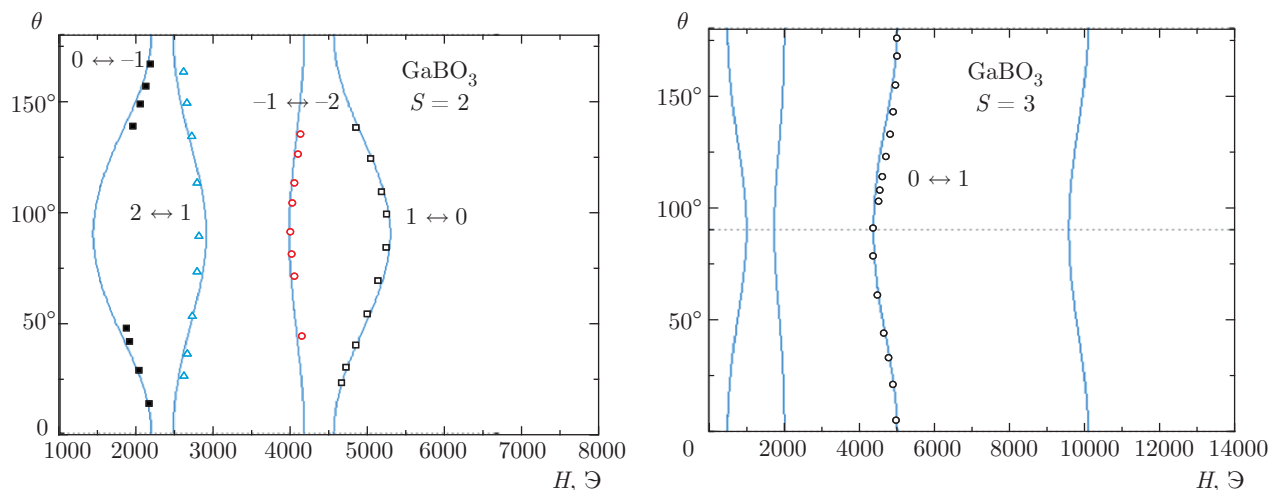


Рис. 8. Угловые зависимости резонансных полей в базисной плоскости кристалла GaBO₃ при комнатной температуре. Точки — эксперимент, сплошные линии — подгоночные кривые с использованием спинового гамильтониана (2) с параметрами из табл. 3

Таблица 3. Значения параметров спин-гамильтониана (2) (см⁻¹) для пар Cr³⁺-Cr³⁺ в кристаллах ABO₃

| A | S = 2 | | | | | S = 3 | | | |
|----|----------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | D _S | E _S /D _S | B ₄ ⁰ | B ₄ ² | B ₄ ⁴ | D _S | E _S /D _S | B ₄ ⁰ | B ₄ ² |
| Ga | -0.022(3) | -0.03(3) | -0.18(3) | 0.10(3) | 0 | -0.22(1) | 0.028 | 0.0073 | 0 |
| Sc | -0.061(1) | -0.097 | 0.047(1) | -0.05(1) | 0.02 | -0.197(1) | 0.06(1) | 0.01 | -0.018 |
| In | -0.078(1) | -0.0656 | -0.0341 | -0.009 | -0.01 | -0.173(6) | -0.1 | -0.005 | 0.03 |

Примечание. Числа в круглых скобках — ошибки подгонки в последнем десятичном знаке указанных параметров, g_{||} = 1.980 и g_⊥ = 1.982 для всех кристаллов

ставлены в табл. 4. Заметим, что расстояние Cr³⁺-Cr³⁺ в чистом (без примеси Cr³⁺) кристалле CrBO₃ равно 3.5535 Å [14].

В табл. 4: R_{theor} — межионные расстояния A³⁺-A³⁺ по рентгеновским данным из табл. 1, D_e^{theor} = -g²β²/R_{theor}³, D_{S=2}^{theor} = 3/2D_e^{theor}, R_{exp} — межионные расстояния Cr³⁺-Cr³⁺, вычисленные из D_{S=2}^{exp}. Из табл. 4 можно видеть искажения решетки ABO₃, вызванные примесными парами Cr³⁺-Cr³⁺. На рис. 9 представлены эти искажения в зависимости от межионного расстояния A³⁺-A³⁺ в кристаллах ABO₃.

Можно заметить тенденцию: чем меньше межионные расстояния A³⁺-A³⁺, тем сильнее искажения. Кроме того, знак искажения меняется на расстоянии A³⁺-A³⁺, приблизительно равном 3.7 Å.

Из уравнения (3) можно найти значения D_c (используя значение D_{S=2}^{exp}) (см. табл. 5).

Видно, что значения D_c достаточно близки к константам D спин-гамильтониана (1) для одиночного иона Cr³⁺ в кристаллах ABO₃, за исключением GaBO₃. Разумное объяснение этого различия для кристалла GaBO₃ можно дать, если учесть сильное искажение решетки, наблюдаемое для пары Cr³⁺-Cr³⁺ в GaBO₃.

На рис. 10 показаны зависимости члена D_S, представленного в табл. 4 для спин-гамильтониана (2), от расстояния Cr³⁺-Cr³⁺.

Теперь рассмотрим аксиальную константу D одноионного спин-гамильтониана (1). Предполагая модель точечных диполей и учитывая только шесть ближайших ионов кислорода (образующих октаэдрическое окружение иона Cr³⁺), можно грубо оце-

Таблица 4. Значения D_e для пар $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ в кристаллах ABO_3

| A | $R_{\text{theor}}, \text{\AA}$ (из табл. 1) | $D_e^{\text{theor}}, \text{cm}^{-1}$ | $D_{S=2}^{\text{theor}}, \text{cm}^{-1}$ | $D_{S=2}^{\text{theor}}, \text{cm}^{-1}$ (из табл. 3) | $R_{\text{exp}}, \text{\AA}$ |
|----|--|--------------------------------------|--|--|------------------------------|
| Ga | 3.5459 | -0.03807 | -0.057105 | -0.022 | 4.8732 ± 0.2 |
| Sc | 3.7424 | -0.03238 | -0.04857 | -0.061 | 3.4688 ± 0.07 |
| In | 3.7739 | -0.03158 | -0.04737 | -0.078 | 3.1959 ± 0.07 |

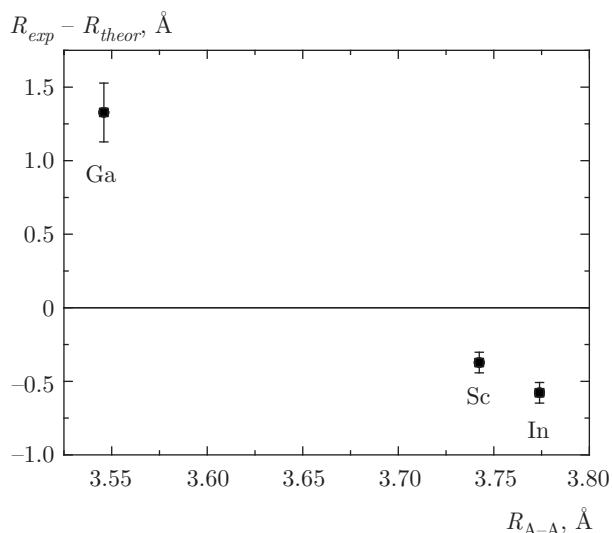


Рис. 9. Решеточное искажение кристалла, вызванное парой $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ (см. табл. 4). Здесь $R_{\text{A-A}}$ является меж-онным расстоянием $\text{A}^{3+}-\text{A}^{3+}$ из табл. 1

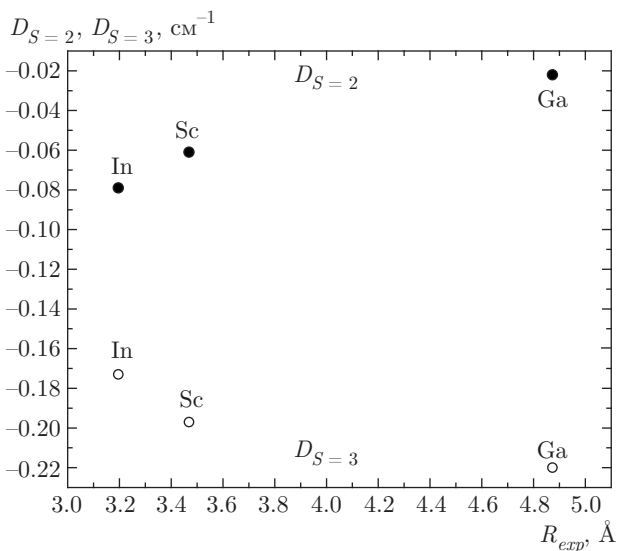


Рис. 10. Зависимость D_S от расчетного расстояния $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ для кристаллов ABO_3 (A = In, Sc, Ga): $D_{S=2}$ — черные точки, $D_{S=3}$ — светлые точки, R_{exp} — расстояние $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$, определенное в табл. 4

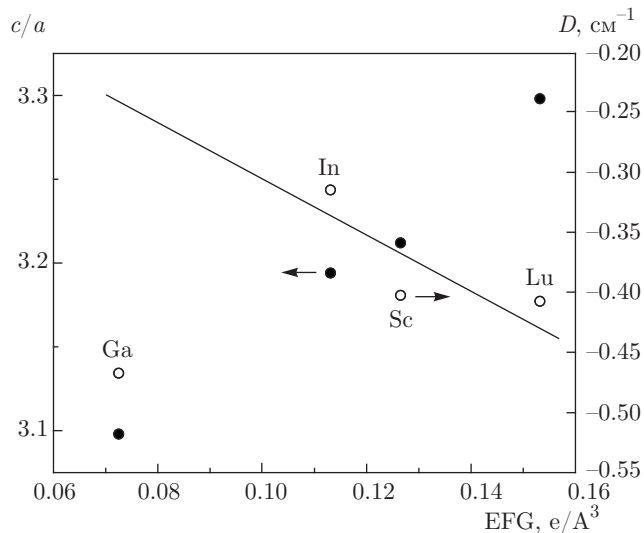


Рис. 11. Зависимости c/a и D от градиента электрического поля в кристаллах ABO_3 (A = Ga, In, Sc, Lu): D — светлые точки (аксиальная константа одноионного спинового гамильтониана (1)), c/a — черные точки (параметры решетки). Сплошная линия произвольно проведена для светлых точек (In, Sc, Lu)

нить градиент электрического поля (EFG) для позиции иона Cr^{3+} с использованием данных рентгеновского анализа (табл. 1). Очевидно, что значение EFG в основном определяет значение D . На рис. 11 представлены зависимости D и c/a от EFG для кристаллов ABO_3 (A = Ga, In, Sc, Lu).

На рис. 11 прослеживается общая тенденция — увеличение EFG по мере увеличения отношения c/a . Точно так же абсолютное значение аксиальной постоянной D возрастает (по модулю) с ростом EFG, за исключением иона Cr^{3+} в GaBO_3 . Этот факт можно объяснить, если предположить, что сильное искажение решетки, наблюдаемое для пары $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ в GaBO_3 (см. рис. 9 и табл. 4), может быть реализовано и для одиночного иона Cr^{3+} в GaBO_3 . В этом случае значение EFG, рассчитанное

Таблица 5. Значения D_c для пар $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ в кристаллах ABO_3

| A | $D_c, \text{см}^{-1}$ | $D, \text{см}^{-1}$ (из табл. 2) |
|----|-----------------------|-------------------------------------|
| Ga | -0.517 | -0.467 |
| Sc | -0.401 | -0.402 |
| In | -0.3155 | -0.314 |

по данным рентгеновского анализа (табл. 1), может в значительной степени отличаться от реального.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электронного парамагнитного резонанса исследованы одноионные и парные спектры ионов Cr^{3+} в диамагнитных кристаллах ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$). Определены параметры спин-гамильтонианов для одиночных ионов и пар $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ при комнатной температуре. Обсуждались искажения решетки кристаллов ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$), вызванные примесью ионов Cr^{3+} . Эта работа будет продолжена исследованием интенсивности резонансных линий пар в зависимости от температуры для определения знаков и величин интегралов обмена J в парах $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Н. Б. Иванова, В. В. Руденко, А. Д. Балаев, Н. В. Казак, С. Г. Овчинников, И. С. Эдельман, А. С. Федоров, П. В. Аврамов, ЖЭТФ **121**, 354 (2002).
- G. V. Bondarenko, S. G. Ovchinnikov, V. V. Rudenko, V. M. Sosnin, V. I. Tugarinov, and A. M. Vorotynov, J. Magn. Magn. Mater. **335**, 90 (2013).
- A. D. Balaev, N. B. Ivanova, N. V. Kazak, S. G. Ovchinnikov, V. V. Rudenko, and V. M. Sosnin, Phys. Sol. St. **45**, 287 (2003).
- T. A. Bither, C. G. Frederick, T. E. Gier, J. F. Weiher, and H. S. Young, Sol. St. Comm. **8**, 109 (1970).
- А. М. Воротынов, С. Г. Овчинников, В. В. Руденко, О. В. Воротынова, ЖЭТФ **149**, 848 (2016).
- V. V. Rudenko, Inorg. Mater. **34**, 1253 (1998).
- R. D. Shannon, Acta Crystallographica A **32**, 751 (1976).
- M. Griffin, A. Muys, C. Noble, D. Wang, C. Eldershaw, K. E. Gates, K. Burrage, and G. R. Hanson, Mol. Phys. Rep. **26**, 60 (1999).
- С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
- M. J. Berggren, G. F. Imbusch, and P. L. Scott, Phys. Rev. **188**, 675 (1969).
- J. C. M. Henning, J. H. den Boeff, and G. G. P. van Gorkom, Phys. Rev. B **7**, 1825 (1973).
- G. L. McPherson and Wai-ming Heung, Sol. St. Comm. **19**, 53 (1976).
- A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford (1970).
- T. Bither and H. S. Young, J. Sol. St. Chem. **6**, 502 (1973).