

О РАСЩЕПЛЕНИИ В НУЛЕВОМ ПОЛЕ
УРОВНЕЙ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ИОНА Mo^{3+} В КОРУНДЕ

А. А. МИРЗАХАНЫАН, Э. Г. ШАРОЯН, А. К. ПЕТРОСЯН

Из низкотемпературных ЭПР-измерений определен знак аксиального параметра спинового гамильтониана для иона Mo^{3+} в корунде. На основе теории кристаллического поля проведен расчет величины расщепления в нулевом поле уровней основного состояния и определен недиагональный тригональный параметр v' для $\alpha-Al_2O_3 : Mo^{3+}$.

Величина расщепления в нулевом поле (РНП) между крамерсовыми дублетами основного состояния иона Mo^{3+} (конфигурация $4d^3$, $S = 3/2$) в монокристаллах корунда была измерена в работе [1] и составила $|2D| = 164,8 \text{ ГГц} \approx 5,5 \text{ см}^{-1}$, где D есть аксиальный параметр спинового гамильтониана. Так как это значение более чем на порядок превышает расщепления изоструктурных $3d^3$ -ионов Cr^{3+} , V^{2+} и Mn^{4+} в том же кристалле, то представляется интересным теоретическое выяснение причин столь большого РНП.

Известно, что для примесных ионов $3d^3$ -конфигурации в корунде величина D отрицательна [2], поэтому оказалось существенным определение знака D и в случае $\alpha-Al_2O_3 : Mo^{3+}$. Для этого в литературе нередко используется соотношение Абрагама—Прайса $D = \frac{\xi}{6} \Delta g$, где $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$, ξ — одноэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия [2]. Однако этот способ не является надежным по двум причинам: 1) для d^3 -ионов значения $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ обычно близки и нередко совпадают в пределах точности эксперимента; 2) как показано в [3], соотношение Абрагама—Прайса не является корректным, поскольку зависимость между D и Δg имеет более сложный характер.

С целью прямого определения знака D иона Mo^{3+} в корунде нами было проведено измерение температурной зависимости внутридублетного перехода $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ на частоте $9,3 \text{ ГГц}$ в интервале $4,2 \div 30 \text{ К}$. Уменьшение интенсивности этого перехода при понижении температуры от 6 до $4,2 \text{ К}$ однозначно указывает на то, что дублет $\pm 1/2$ расположен выше дублета $\pm 3/2$ и, следовательно, величина D отрицательна. Отметим, что этот знак находится в согласии с [4], где показано, что для ионов конфигураций d^3 и d^8 , находящихся в октаэдрическом кристаллическом поле, отрицательный знак D соответствует сжатию ближайшего октаэдра вдоль оси третьего порядка. Хотя в решетке корунда два ближайших кислородных треугольника расположены на неодинаковых расстояниях от примесного иона, замещающего Al^{3+} , однако более сильное влияние близкого треугольника приводит к тому, что эффективный тригональный потенциал соответствует случаю сжатого октаэдра [5].

Теоретический расчет величины РНП основного состояния ионов d^3 -конфигурации в кристаллическом поле октаэдрической симметрии с тригональным искажением (и, в частности, случай Cr^{3+} в рубине, для которого $2D = -0,38 \text{ см}^{-1}$) в течение ряда лет являлся предметом дискуссий (подробнее об этом см. в [6]). Это расщепление возникает лишь в третьем порядке теории возмущений благодаря совместному действию тригонального поля и спин-орбитального взаимодействия, и основная трудность заключалась в том, что учет лишь одного или двух возбужденных уровней примесного иона приводил к неверному знаку и заниженной величине параметра D . Эта проблема была в основном решена Макфарланом [7], который получил как численные, так и аналитические выражения для РНП с учетом всех возбужденных уровней, взаимодействующих с основным мультиплетом. Им было показано, что расщепления оптических переходов и основного состояния примесного d^3 -иона можно объяснить на основе теории кристаллического поля с помощью гамильтониана, зависящего от шести параметров:

$$H = H_1(\Delta) + H_2(B, C) + H_3(v, v') + H_4(\xi). \quad (1)$$

Здесь Δ обусловлено расщеплением уровней в октаэдрическом поле, B и C есть параметры Рака, зависящие от кулоновского взаимодействия электронов, v и v' — соответственно диагональный и недиагональный матричные элементы тригонального потенциала.

Для ионов d^3 -конфигурации в сильном октаэдрическом поле корунда применение теории возмущений оправдано, поскольку H_1 гораздо больше остальных членов гамильтониана (1). При расчетах мы будем пользоваться аналитическими выражениями, полученными Макфарланом в [7], которые при $\Delta \gg B$ дают для $2D$ значения, почти не отличающиеся от результатов численной диагонализации энергетической матрицы. В нашем случае формула для РНП основного состояния имеет следующий вид:

$$2D \approx -2\sqrt{2}\xi^2 v' \left(\frac{2}{3D_1 D_4} + \frac{1}{D_2 D_3} + \frac{1}{D_2 D_4} + \frac{1}{3D_3 D_4} \right), \quad (2)$$

где

$$D_1 = \Delta, \quad D_2 = 15B + 4C, \quad D_3 = \Delta + 9B + 3C, \quad D_4 = \Delta + 12B.$$

Мы не включили в (2) еще несколько членов, пропорциональных v и v' , которые по величине гораздо меньше приведенных и фактически компенсируют друг друга благодаря противоположным знакам. Существенно то, что в (2) величина РНП не зависит от v , а знак параметра D противоположен знаку v' .

Неизвестные величины, входящие в правую часть (2), в принципе, можно найти экспериментально из измерений оптического спектра иона Mo^{3+} в корунде. Однако в нашем случае сделать это оказалось невозможным из-за низкой концентрации примесного иона, поэтому величины параметров были выбраны, исходя из литературных данных. Известно, что для трехвалентных ионов конфигурации $4d^3$ расщепление в октаэдрическом поле того же кристалла приблизительно на $30 \div 35\%$ больше, чем у

$3d^3$ -ионов той же валентности. Учитывая, что для иона Cr^{3+} в $\alpha-Al_2O_3$, $\Delta = 18000 \text{ см}^{-1}$. [7], для Mo^{3+} в корунде следует ожидать значение $\Delta \approx 24000 \text{ см}^{-1}$. Хотя до настоящего времени не было сообщений об измерениях оптического спектра кристаллов с примесью Mo^{3+} в кислородном окружении, однако примерно такую же величину Δ для $\alpha-Al_2O_3:Mo^{3+}$ можно получить при сопоставлении с оптическими данными в стеклах, где Mo^{3+} находится в кислородном окружении с несколько меньшей величиной октаэдрического поля, которой соответствует экспериментальное значение $\Delta \approx 22500 \text{ см}^{-1}$ [8, 9]. Для параметров Рака, как и в [9], мы использовали значения $B = 465 \text{ см}^{-1}$ и $C = 1860 \text{ см}^{-1}$, поскольку они мало меняются при переходе от одной матрицы к другой. Отметим, что рассчитанные с помощью выбранных параметров величины D_i , входящие в (2), близки к тем значениям, которые можно получить по известным диаграммам Танабе—Сугано для энергетических уровней ионов d^3 -конфигурации при $\Delta/B \approx 50$. Параметр спин-орбитального взаимодействия ξ_0 для свободного иона Mo^{3+} равен 800 см^{-1} , однако при расчетах следует учитывать его уменьшение в кристалле [2], что приводит к значению $\xi \approx 500 \text{ см}^{-1}$. Выбранное нами отношение ξ/ξ_0 близко к аналогичному отношению для Cr^{3+} в рубине [7].

Подстановка указанных выше параметров приводит к формуле (в единицах см^{-1}).

$$2D \approx -1,6 \cdot 10^{-8} \xi^2 v' \approx -4,0 \cdot 10^{-3} v'. \quad (3)$$

Используя экспериментальное значение $2D = -5,5 \text{ см}^{-1}$, для недиагонального тригонального параметра получаем $v' \approx 1400 \text{ см}^{-1}$. Интересно сравнить эту величину со значением v' для Cr^{3+} в рубине, равным 680 см^{-1} . Как указывалось в [10], расчеты на основе модели точечных зарядов для этого параметра дают выражение

$$v' = \frac{\sqrt{2}}{3} b_2 \langle r^2 \rangle + \frac{\sqrt{2}}{4} b_4 \langle r^4 \rangle, \quad (4)$$

где в случае рубина $b_2 = -540 \text{ см}^{-1}$, $b_4 = 20 \text{ см}^{-1}$, $\langle r^n \rangle$ есть среднее значение n -й степени радиуса d -электронов (в атомных единицах). Так как ионные радиусы Cr^{3+} и Mo^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении довольно близки (соответственно 0,064 и 0,067 нм) и заряды их одинаковы, то естественно полагать, что Mo^{3+} по сравнению с Cr^{3+} не вносит дополнительных искажений в решетку корунда. Поэтому коэффициенты b_2 и b_4 , зависящие от расположения лигандов, для них должны быть примерно одинаковыми. Отсюда получаем, что для обоих ионов $v' \approx 250 \langle r^2 \rangle$ и, следовательно, величины v' для Mo^{3+} и Cr^{3+} в корунде должны относиться, как их значения $\langle r^2 \rangle$, которые для свободных ионов равны соответственно 2,905 и 1,446 ат. ед [2].

Как видим, это хорошо согласуется с полученной нами величиной $v' \approx 1400 \text{ см}^{-1}$, которая примерно в 2 раза больше, чем в рубине (отметим, что подстановка значений $\langle r^n \rangle$ для свободных ионов в формулу (4) дает заниженные величины v' , что не удивительно, так как значе-

ния $\langle r^n \rangle$ сильно зависят от вида используемых при их расчете волновых функций). Следовательно, и в нашем случае подтверждается вывод авторов работы [10] о том, что в отличие от v параметр v' , в основном, зависит от электростатических взаимодействий и потому ковалентность мало влияет на него. Мак-Гарви [11] путем расчетов по теории молекулярных орбит также показал, что для d^3 -ионов в тригональном поле ковалентность не приводит к существенным изменениям РНП. По-видимому, для этих ионов полученная из ЭПР-измерений величина $2D$ может служить для надежного определения параметра v' . На наш взгляд, найденная в работе [4] корреляция между знаком D и характером искажения ближайшего лигандного октаэдра в случае d^3 -ионов связана, несомненно, с параметром v' , который меняет знак при переходе от сжатого октаэдра к растянутому.

Таким образом, мы показали, что большую величину РНП уровней основного состояния иона Mo^{3+} в корунде можно объяснить на основе теории кристаллического поля. Из сравнения формулы (3) с аналогичным расчетом для рубина видно, что существенное увеличение РНП при переходе от конфигурации $3d^3$ к $4d^3$ обусловлено, в основном, увеличением параметра спин-орбитального взаимодействия (для Cr^{3+} в $\alpha-Al_2O_3$, $\xi \approx 180 \text{ см}^{-1}$). Поэтому и для других $4d^3$ и $5d^3$ -ионов в корунде следует ожидать больших расщеплений в нулевом поле.

В заключение авторы выражают благодарность сотрудникам Института физики Польской Академии наук Г. Шимчаку и М. Барану за помощь при проведении низкотемпературных ЭПР-измерений.

Институт физических исследований
АН Арм.ССР

Поступила 25.VI.1980

ЛИТЕРАТУРА

1. K. N. Kocharyan, A. A. Mirzakhanyan, E. G. Sharoyan. Phys. Stat. Sol. (b), 94, K 129 (1979).
2. А. Абрахам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Изд. Мир, М., 1972, т. 1.
3. R. M. Macfarlane. Phys. Rev., B1, 989 (1970).
4. В. Н. Васюков, С. Н. Лукин, Г. А. Цинцадзе. ФТТ, 20, 2260 (1978).
5. T. S. Piper, R. L. Carlin. J. Chem. Phys., 33, 1208 (1960).
6. F. Mehran, M. W. Shafer, G. V. Subba Rao. Sol. St. Comm., 17, 1311 (1975).
7. R. M. Macfarlane. J. Chem. Phys., 47, 2066 (1967).
8. A. I. Watson, S. Parke. Brit. J. Appl. Phys., 17, 963 (1966).
9. Н. М. Бокун и др. Оптика и спектроскопия, 29, 608 (1970).
10. E. Feher, M. D. Sturge. Phys. Rev., 172, 244 (1968).
11. B. R. McGarvey. J. Chem. Phys., 41, 3743 (1964).

ԿՈՐՐԵԿՏԻՆԻՄ Mo^{3+} ԻՈՆԻ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ՎԻՃԱԿԻ
ՄԱԿԱՐԴԱԿՆԵՐԻ ԶՐՈՅԱԿԱՆ ԳԱՇՏՈՒՄ ՃԵՂՔՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ՄԻՐՁԱԽԱՆՅԱՆ, Է. Գ. ՇԱՐՈՅԱՆ, Ա. Կ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ցածր ջերմաստիճանային էՊՌ չափումներից որոշված է կորունդում Mo^{3+} իոնի սպին-համիլտոնյանի արտիքի պարամետրի նշանը: Բյուրեղական դաշտի տեսության հիման վրա

հաշված է հիմնական միմակի մակարդակների ճեղքումը զրոյական դաշտում և որոշված է ոչ անկյունագծային տրիգոնալ սպարամետրը $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mo}^{3+}$ -ի համար:

TO THE ZERO-FIELD SPLITTING OF Mo^{3+} GROUND STATE IN CORUNDUM

A. A. MIRZAKHANYAN, E. G. SHAROYAN, A. K. PETROSYAN

From the data on low temperature EPR measurements the sign of the axial parameter of spin-Hamiltonian for Mo^{3+} ion in corundum was determined. On the basis of the crystal field theory the value of the zero-field splitting between ground state levels was calculated and the off-diagonal trigonal parameter v' for Mo^{3+} in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was determined.