Физика и техника высоких давлений 2020, том 30, № 3

PACS: 71.70.−d, 75.10.Dq, 75.30.Et, 76.30.−v

В.В. Шаповалов[1], В.А. Шаповалов[2], В.И. Вальков[2], В.Г. Шавров[3], В.В. Коледов[3], Ю.А. Службин[2], О.Н. Потапская[2]

САМООРГАНИЗАЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛА ШПИНЕЛИ $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В НЕМ $3d^3$-ИОНОВ ХРОМА

[1]Организация «Математика для Америки», Нью Йорк, США

[2]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

[3]Институт радиотехники и электроники им. А.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 18 февраля 2020 года

Показаны самоорганизация в элементарной ячейке 12 структурно- и магнитно-неэквивалентных положений и самораспределение магнитных ионов хрома по этим положениям соответственно минимумам потенциала кристаллического поля в монокристалле литий-галлиевой шпинели $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$. Обнаружено, что магнитно-неэквивалентные положения магнитного иона проявляются в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, монокристалл шпинели, комплексы с магнитными ионами

Введение

В настоящее время ведется активное изучение шпинелей, обусловленное широкими возможностями их научного и технологического применения [1–7]. В работе [7] исследована структура нормальной шпинели $ZnCr_2O_4$, которая в большинстве случаев имеет преимущественно кубическую симметрию. Авторами отмечено, что основные свойства данной шпинели определяются локальной структурой и катионным распределением ионов Zn^{2+} и Cr^{3+}.

За счет поля кубической симметрии и происходит расщепление орбитальных уровней. Дополнительное расщепление, вызванное членами более низкой симметрии, значительно меньше. Основными орбитальными состояниями ионов группы железа являются либо состояния F, либо состояния D. В кристаллическом поле кубической симметрии F-состояние расщепляется на синглет и два триплета. Необходимо отметить, что величина и знак констант гамильтониана для определенного кристаллического потенциала зависят от конкретной конфигурации, т.е. константы отличаются по величине и знаку для конфигураций d^2, d^3, d^7 и d^8, каждая из которых имеет основной терм с $L = 3$. Самораспределение магнитных зондов по положениям в монокристалле литий-галлиевой шпинели зависит от электронной конфигурации ионов.

Для изучения комплексов в монокристалле $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ с ионом хрома применяется один из наиболее информативных методов исследования электронной структуры соединений с точечными примесями – метод ЭПР [8].

Цель данной работы – исследовать самоорганизацию монокристалла шпинели $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ и распределение в нем магнитных $3d^3$-ионов хрома, а также показать природу многоминимумности потенциала кристаллического поля в монокристаллах, что является решающим для самораспределения магнит-ных ионов хрома и свойств материалов.

1. Материал и методика исследования

Материал исследования – трехвалентный хром с электронной конфигурацией $3d^3$ в монокристалле $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$. Данная электронная конфигурация обеспечивает максимально возможное самораспределение $3d^3$-ионов хрома по структурно- и магнитно-неэквивалентным положениям в элементарной ячейке и составляет 12 положений.

Так как $L = 3$, а $S = 3/2$, основным спектроскопическим состоянием является $^4F_{9/2}$. Оно имеет семикратное орбитальное вырождение ($2L + 1 = 7$), каждое из которых четырехкратно вырождено по спину. Кубическое поле октаэдрической симметрии снимает орбитальное вырождение, и уровень $^4F_{9/2}$ расщепляется на низший синглет и два лежащих выше триплета. При воздействии кристаллических полей с симметрией ниже кубической и спин-орбитальной связи четырехкратное спиновое вырождение снимается, и образуются два крамерсовых дублета, которые во внешнем магнитном поле расщепляются и с увеличением поля в случае аксиальной симметрии линейно расходятся. Так как нижним уровнем энергии является орбитальный синглет, а расстояние до вышележащего триплетного уровня достаточно велико ($\sim 10^4$ cm^{-1}), то спектр наблюдается при довольно высоких температурах, а анизотропия фактора спектроскопического расщепления невелика.

2. Результаты экспериментальных исследований

Исследования по обнаружению и изучению спектров ЭПР ионов Cr^{3+} в монокристаллах литий-галлиевой шпинели $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ проводили в интервале температур от гелиевых (4.2 K) до комнатных (300 K). Концентрация хрома составляла 0.1 wt%. Угловую зависимость положения линий спектра ЭПР иона Cr^{3+} снимали в плоскостях {110}, {111} и др. В общем случае наблюдали спектр, состоящий из 36 линий. Изучение угловых зависимостей позволило интерпретировать эти линии как тонкую структуру спектра ЭПР от 12 магнитно-неэквивалентных положений ионов Cr^{3+} в элементарной ячейке литий-галлиевой шпинели и описать каждый ион спин-гамильтонианом ромбической симметрии:

$$H = \frac{1}{3}b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{3}b_2^2 O + \beta\left(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z\right). \qquad (1)$$

Поскольку

$$b_2^0 = D, \quad b_2^2 = 3E, \tag{2}$$

а также ввиду того, что операторы

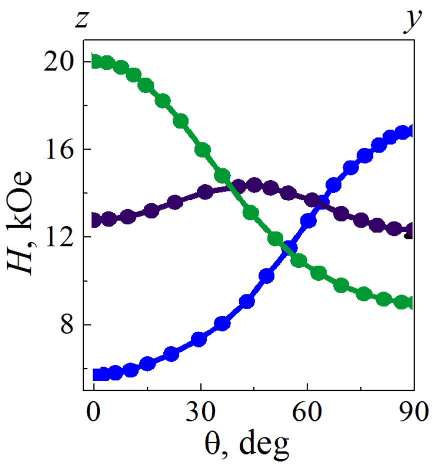
$$O_2^0 = 3S_z^2 - S(S+1),$$

$$O_2^2 = \frac{1}{2}\left(S_+^2 + S_-^2\right) = \frac{1}{2}\left[\left(S_x + iS_y\right)^2 + \left(S_x - iS_y\right)^2\right] = S_x^2 - S_y^2, \tag{3}$$

спин-гамильтониан можно записать в виде

$$\hat{H} = \beta\left(g_x H_x \hat{S}_x + g_y H_y \hat{S}_y + g_z H_z \hat{S}_z\right) + D\left(\hat{S}_z^2 - \frac{5}{4}\right) + E\left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2\right). \tag{4}$$

Магнитная ось z была выбрана вблизи направления $\langle 111 \rangle$, x – вблизи направления $\langle 110 \rangle$, y – вблизи направления $\langle 112 \rangle$.



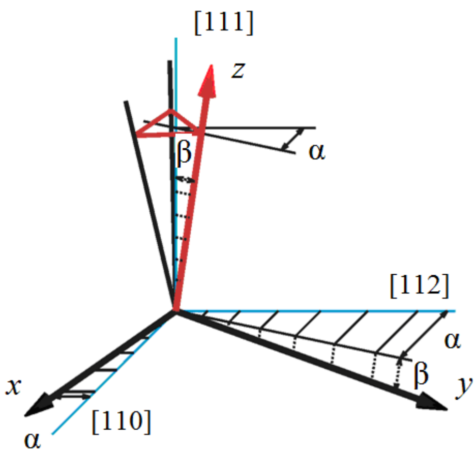


Рис. 1. Угловая зависимость спектра ЭПР иона Cr^{3+} со спином $S = 3/2$ в $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ в плоскости $\{z\text{–}y\}$ для одной позиции при $T = 290$ K, $\nu = 36200$ MHz

Рис. 2. Расположение магнитных осей x, y, z иона Cr^{3+} в $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ относительно кристаллографических осей типа [111], [110], [112]

На рис. 1 показана угловая зависимость спектра ЭПР иона Cr^{3+} в $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ в плоскости $\{z\text{–}y\}$ для одной позиции при T = 290 K. Тонкая структура спектра ЭПР состоит из трех линий согласно спину $S = 3/2$. Две линии (высоко- и низкополевая) являются анизотропными и в случае немонокристаллических соединений усредняются и не наблюдаются. Как видно из рис. 2, оси z трех положений центра Cr^{3+} близки к направлению [111] и симметрично отклонены от него на угол $\beta = 5 \pm 1°$. Отклонены и магнитные оси x и y от близлежащих кристаллографических осей [110] и [112]. Все три магнитные оси развернуты в плоскости $\{111\}$ на угол $\alpha = 4 \pm 1°$. Ось y отклонена от плоскости $\{111\}$ на угол $\beta = 5 \pm 1°$.

Для нахождения энергетических уровней составим матрицу спин-гамильтониана. При $H_0 \parallel$ z для $S = 3/2$ можно записать матрицу энергии спинового гамильтониана (1) четвертого порядка [9]:

$$\begin{vmatrix} M_s & 3/2 & 1/2 & -1/2 & -3/2 \\ 3/2 & D+\frac{3}{2}g_z\beta H - W & 0 & \sqrt{3}E & 0 \\ 1/2 & 0 & -D+\frac{1}{2}g_z\beta H - W & 0 & \sqrt{3}E \\ -1/2 & \sqrt{3}E & 0 & -D-\frac{1}{2}g_z\beta H - W & 0 \\ -3/2 & 0 & \sqrt{3}E & 0 & D-\frac{3}{2}g_z\beta H - W \end{vmatrix}. \quad (5)$$

Матрица (5) распадается на две идентичные матрицы:

$$\begin{vmatrix} M & 1/2 & -3/2 \\ 1/2 & -D+\frac{1}{2}g_z\beta H - W & \sqrt{3}E \\ -3/2 & \sqrt{3}E & D-\frac{3}{2}g_z\beta H - W \end{vmatrix}, \quad (6a)$$

$$\begin{vmatrix} M_s & 3/2 & -1/2 \\ 3/2 & D+\frac{3}{2}g_z\beta H - W & \sqrt{3}E \\ -1/2 & \sqrt{3}E & -D-\frac{1}{2}g_z\beta H - W \end{vmatrix}. \quad (6б)$$

Отсюда получаем выражения для уровней энергии:

$$\begin{aligned} W_{3/2,-1/2} &= \frac{1}{2}g_z\beta H \pm \left[\left(D+g_z\beta H\right)^2 + 3E^2\right]^{1/2}, \\ W_{1/2,-3/2} &= -\frac{1}{2}g_z\beta H \pm \left[\left(D-g_z\beta H\right)^2 + 3E^2\right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Разности энергии для наблюдаемых переходов тонкой структуры с правилом отбора $\Delta M = \pm 1$ следующие:

$$\begin{aligned} h\nu &= W_{3/2} - W_{1/2} = g_z\beta H + \left[\left(D+g_z\beta H\right)^2 + 3E^2\right]^{1/2} - \left[\left(D-g_z\beta H\right)^2 + 3E^2\right]^{1/2}, \\ h\nu &= W_{1/2} - W_{-1/2} = -g_z\beta H + \left[\left(D+g_z\beta H\right)^2 + 3E^2\right]^{1/2} + \left[\left(D-g_z\beta H\right)^2 + 3E^2\right]^{1/2}, \\ h\nu &= W_{-1/2} - W_{-3/2} = g_z\beta H - \left[\left(D+g_z\beta H\right)^2 + 3E^2\right]^{1/2} + \left[\left(D-g_z\beta H\right)^2 + 3E^2\right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Выражая (8) в единицах $g\beta$, т.е. все величины в единицах магнитного поля, получим

$$\begin{aligned} H_0 &= H_1 + \left[\left(D + H_1 \right)^2 + 3E^2 \right]^{1/2} - \left[\left(D - H_1 \right)^2 + 3E^2 \right]^{1/2}, \\ H_0 &= -H_2 + \left[\left(D + H_2 \right)^2 + 3E^2 \right]^{1/2} + \left[\left(D - H_1 \right)^2 + 3E^2 \right]^{1/2}, \\ H_0 &= H_1 + \left[\left(D + H_1 \right)^2 + 3E^2 \right]^{1/2} + \left[\left(D - H_1 \right)^2 + 3E^2 \right]^{1/2}. \end{aligned} \tag{9}$$

Для определения уровней в x- и y-ориентациях вместо составления новых более сложных матриц для $H_0 \parallel x$ и $H_0 \parallel y$ и решения этих матриц необходимо воспользоваться приемом преобразования констант [9,10]:

$$D[S_x^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y)^2 \equiv D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2 .$$

Примем $S(S+1) = S_x^2 + S$, тогда:

– для $H_0 \parallel x$

$$\begin{aligned} D(z) &\to -1/2\left(D - 3E \right), \\ E(z) &\to -1/2\left(E + D \right); \end{aligned} \tag{10a}$$

– для $H_0 \parallel y$

$$\begin{aligned} D(z) &\to -1/2\left(D + 3E \right), \\ E(z) &\to -1/2\left(E - D \right). \end{aligned} \tag{10$б$}$$

Уровни энергии для $H_0 \parallel x$ будут следующие:

$$\begin{aligned} W_{3/2,-1/2} &= \frac{1}{2} g_x \beta H \pm \left\{ \left[\frac{1}{2}\left(3E - D \right) + g_x \beta H \right]^2 + \frac{3}{4}\left(D + E \right)^2 \right\}^{1/2}, \\ W_{1/2,-3/2} &= -\frac{1}{2} g_x \beta H \pm \left\{ \left[\frac{1}{2}\left(3E - D \right) - g_x \beta H \right]^2 + \frac{3}{4}\left(D + E \right)^2 \right\}^{1/2}. \end{aligned} \tag{11}$$

Упрощая выражения (11), можно получить

$$\begin{aligned} W_{3/2,-1/2} &= \frac{1}{2} g_x \beta H \pm \left[g_x^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E - g_x \beta H \left(D - 3E \right) \right]^{1/2}, \\ W_{1/2,-3/2} &= -\frac{1}{2} g_x \beta H \pm \left[g_x^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E + g_x \beta H \left(D - 3E \right) \right]^{1/2}. \end{aligned} \tag{12}$$

Разности энергий (12) имеют вид

$$W_{3/2} - W_{1/2} = g_x \beta H + \left[g_x^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E^2 - g_x \beta H \left(D - 3E \right) \right]^{1/2} +$$
$$+ \left[g_x^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E^2 + g_x \beta H \left(D - 3E \right) \right]^{1/2},$$

$$W_{1/2}-W_{-1/2}=-g_x\beta H+\left[g_x^2\beta^2H^2+D^2+3E^2+g_x\beta H\left(D-3E\right)\right]^{1/2}+$$
$$+\left[g_x^2\beta^2H^2+D^2+3E^2-g_x\beta H\left(D-3E\right)\right]^{1/2}, \tag{13}$$
$$W_{-1/2}-W_{-3/2}=g_x\beta H-\left[g_x^2\beta^2H^2+D^2+3E^2-g_x\beta H\left(D-3E\right)\right]^{1/2}+$$
$$+\left[g_x^2\beta^2H^2+D^2+3E^2+g_x\beta H\left(D-3E\right)\right]^{1/2}.$$

Выражая уравнения (13) в единицах магнитного поля, получаем:

$$H_0=H_1+\left[H_1^2+D^2+3E^2-H_1(D-3E)\right]^{1/2}+\left[H_1^2+D^2+3E^2+H_1\left(D-3E\right)\right]^{1/2},$$
$$H_0=-H_2+\left[H_2^2+D^2+3E^2+H_2(D-3E)\right]^{1/2}+\left[H_1^2+D^2+3E^2-H_2\left(D-3E\right)\right]^{1/2}, \tag{14}$$
$$H_0=H_3-\left[H_3^2+D^2+3E^2-H_3\left(D-3E\right)\right]^{1/2}+\left[H_3^2+D^2+3E^2+H_3\left(D-3E\right)\right]^{1/2}.$$

Отсюда находим уровни энергии для $H_0 \parallel y$:

$$W_{3/2,-1/2}=\frac{1}{2}g_y\beta H\pm\left[g_y^2\beta^2H^2+D^2+3E-g_y\beta H\left(D+3E\right)\right]^{1/2},$$
$$W_{1/2,-3/2}=-\frac{1}{2}g_y\beta H\pm\left[g_y^2\beta^2H^2+D^2+3E+g_y\beta H\left(D+3E\right)\right]^{1/2}. \tag{15}$$

Разности энергий (15) запишем в виде

$$W_{3/2}-W_{1/2}=g_y\beta H+\left[g_y^2\beta^2H^2+D^2+3E^2-g_y\beta H\left(D+3E\right)\right]^{1/2}-$$
$$-\left[g_y^2\beta^2H^2+D^2+3E^2+g_y\beta H\left(D+3E\right)\right]^{11/2},$$
$$W_{1/2}-W_{-1/2}=-g_y\beta H+\left[g_y^2\beta^2H^2+D^2+3E^2+g_y\beta H\left(D+3E\right)\right]^{1/2}+$$
$$+\left[g_x^2\beta^2H^2+D^2+3E^2-g_x\beta H\left(D-3E\right)\right]^{1/2}, \tag{16}$$
$$W_{-1/2}-W_{-3/2}=g_y\beta H-\left[g_y^2\beta^2H^2+D^2+3E^2-g_y\beta H\left(D+3E\right)\right]^{1/2}+$$
$$+\left[g_y^2\beta^2H^2+D^2+3E^2+g_y\beta H\left(D-3E\right)\right]^{1/2}.$$

Выражая уравнения (16) в единицах магнитного поля, получаем:

$$H_0=H_1+\left[H_1^2+D^2+3E^2-H_1\left(D+3E\right)\right]^{1/2}-\left[H_1^2+D^2+3E^2+H_1\left(D+3E\right)\right]^{1/2},$$
$$H_0=-H_2+\left[H_2^2+D^2+3E^2+H_2\left(D+3E\right)\right]^{1/2}+\left[H_1^2+D^2+3E^2-H_2\left(D+3E\right)\right]^{1/2}, \tag{17}$$
$$H_0=H_3-\left[H_3^2+D^2+3E^2-H_3\left(D+3E\right)\right]^{1/2}+\left[H_3^2+D^2+3E^2+H_3\left(D+3E\right)\right]^{1/2}.$$

Далее находим величину начального расщепления уровней энергии. Матрица энергии расщепления уровней в нулевом магнитном поле имеет вид

$$\begin{vmatrix} D & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & -D & 0 & \sqrt{3}E \\ \sqrt{3}E & 0 & -D & 0 \\ 0 & \sqrt{3}E & 0 & D \end{vmatrix}. \tag{18}$$

Она распадается на две идентичные матрицы:

$$\begin{vmatrix} D & \sqrt{3}E \\ \sqrt{3}E & -D \end{vmatrix}. \tag{19}$$

Таким образом, в нулевом поле уровни энергии представляют собой крамерсовы дублеты

$$W = \pm\sqrt{D^2 + 3E^2}\ , \tag{20}$$

т.е. начальное расщепление энергетических уровней имеет вид

$$\delta = 2\sqrt{D^2 + 3E^2}\ . \tag{21}$$

В таблице приведены константы спин-гамильтониана, найденные по формулам (9), (14), (17), отношения констант E/D, значения начальных расщеплений δ и g-факторов. Из таблицы видно, что с понижением температуры происходит уменьшение аксиальной D и ромбической E констант спин-гамильтониана. В области гелиевых температур ромбическая константа E уменьшается медленнее, чем аксиальная D. Анизотропия g-фактора небольшая.

Найдем спиновые волновые функции. Собственные функции оператора $\hat{H}_S$ могут быть представлены линейной комбинацией собственных функций оператора $\hat{S}_Z$:

$$\psi_i = \sum C_{i,M}\psi_M\ , \tag{22}$$

где M – магнитное квантовое число, M = 3/2, 1/2, –1/2, –3/2.

Для определения коэффициентов $C_{i,M}$ при условии нормировки функции ψ_i:

$$\sum_M \left(C_{i,M}\right)^2 = 1 \tag{23}$$

запишем систему линейных уравнений

$$\begin{cases} (H_{11} - W)C_{i,3/2} + H_{12}C_{i,1/2} + H_{13}C_{i,-1/2} + H_{14}C_{i,-3/2} = 0, \\ H_{21}C_{i,3/2} + (H_{22} - W)C_{i,1/2} + H_{23}C_{i,-1/2} + H_{24}C_{i,-3/2} = 0, \\ H_{31}C_{i,3/2} + H_{32}C_{i,1/2} + (H_{33} - W)C_{i,1/2} + H_{34}C_{i,-3/2} = 0, \\ H_{41}C_{i,3/2} + H_{42}C_{i,1/2} + H_{43}C_{i,-1/2} + (H_{44} - W)C_{i,-3/2} = 0, \end{cases} \tag{24}$$

где H_{fM} – матричные элементы оператора $\hat{H}$.

Таблица

Аксиальная *D* и ромбическая *E* константы спин-гамильтониана, значения начальных расщеплений δ и *g*-факторов при разных температурах

Параметры	T, K		
	4.2	44	290
g_z	1.9831 ± 0.0005	1.9795 ± 0.0005	1.9796 ± 0.0005
$g_x \approx g_y$	1.9814 ± 0.0005	1.9809 ± 0.0005	1.9803 ± 0.0005
D, Hz	9.751 ± 0.005	9.757 ± 0.005	9.881 ± 0.005
E, Hz	0.447 ± 0.005	0.455 ± 0.005	0.515 ± 0.005
E/D	0.0458	0.0466	0.0521
δ, Hz	19.564	19.578	19.842

Введем обозначение $g_Z\beta H = G$. Упростим уравнения (23), (24) и получим две системы уравнений:

$$\begin{cases} \left(D + \frac{3}{2}G - W\right)C_{i,3/2} + \sqrt{3}EC_{i,-1/2} = 0, \\ \sqrt{3}EC_{i,3/2} + \left(D + \frac{1}{2}G - W\right)C_{i,-1/2} = 0, \\ \left(C_{i,3/2}\right)^2 + \left(C_{i,-1/2}\right)^2 = 1; \end{cases} \tag{25}$$

$$\begin{cases} \left(-D + \frac{3}{2}G - W\right)C_{i,3/2} + \sqrt{3}EC_{i,-3/2} = 0, \\ \sqrt{3}EC_{i,1/2} + \left(D - \frac{3}{2}G - W\right)C_{i,-3/2} = 0, \\ \left(C_{i,1/2}\right)^2 + \left(C_{i,-3/2}\right)^2 = 1. \end{cases} \tag{26}$$

Найдем коэффициенты $C_{i,3/2}$ и $C_{i,-1/2}$:

$$C_{i,3/2} = \frac{D + \frac{1}{2}G + W}{\sqrt{3}E} C_{i,-1/2}. \tag{27}$$

Подставим выражение (27) в условие нормировки (25):

$$\left(\frac{D + \frac{1}{2}G + W}{\sqrt{3}E} + 1\right) C_{i,-1/2}^2 = 1.$$

Отсюда

$$C_{i,-1/2} = \frac{1}{\left[\dfrac{\left(D + \frac{1}{2}G + W\right)^2 + 3E}{\left(\sqrt{3}E\right)^2}\right]^{1/2}} \tag{28}$$

или

$$C_{i,-1/2} = \frac{\sqrt{3}E}{\left[\left(D + \frac{1}{2}G + W\right)^2 + 3E^2\right]^{1/2}}, \quad C_{i,3/2} = \frac{D + \frac{1}{2}G + W}{\left[\left(D + \frac{1}{2}G + W\right)^2 + 3E^2\right]^{1/2}}. \tag{29}$$

Найдем коэффициенты $C_{i,1/2}$ и $C_{i,-3/2}$ из системы уравнений (26):

$$C_{i,1/2} = \frac{\sqrt{3}E}{D - \frac{1}{2}G + W} C_{i,-3/2}\,.$$

Подставим $C_{i,1/2}$ в условие нормировки (26):

$$\left[\frac{\sqrt{3}E}{\left(D + \frac{1}{2}G + W\right)^2} + 1\right] C_{i,-3/2} = 1, \tag{30}$$

$$\begin{aligned} C_{i,-3/2} &= \left[\frac{\sqrt{3}E}{\left(D - \frac{1}{2}G + W\right)^2} + 1\right]^{-1}, \\ C_{i,1/2} &= \left[\frac{\sqrt{3}E\left(-\frac{1}{2}G + W\right)}{\left(\sqrt{3}E\right)^2 + \left(D - \frac{1}{2}G + W\right)^2} + 1\right]^{-1}. \end{aligned} \tag{31}$$

Запишем собственные функции (22) уравнений энергии для $H_0 \parallel z$ в виде:

$$\begin{aligned} W_{3/2} &\to \psi_1 = C_{1,3/2}\psi_{3/2} + C_{1,-1/2}\psi_{-1/2}, \\ W_{1/2} &\to \psi_2 = C_{2,3/2}\psi_{-3/2} + C_{2,1/2}\psi_{1/2}, \\ W_{-1/2} &\to \psi_3 = C_{3,3/2}\psi_{3/2} + C_{3,-1/2}\psi_{-1/2}, \\ W_{-3/2} &\to \psi_4 = C_{4,1/2}\psi_{1/2} + C_{4,-3/2}\psi_{-3/2}. \end{aligned} \tag{32}$$

Подставим значения уровней энергии (32) в выражения для коэффициентов (28)–(31):

$$C_{1,3/2}=\frac{D+\frac{1}{2}G+\left(\frac{1}{2}G+\sqrt{(D+G)^2+3E^2}\right)}{\left\{\left[D+\frac{1}{2}G+\left(\frac{1}{2}G+\sqrt{(D+G)^2+3E^2}\right)\right]^2+3E^2\right\}^{1/2}}=$$

$$=\frac{D+G+\left(D+G\right)^2+3E^2}{\left\{\left[D+G+\left((D+G)^2+3E^2\right)^{1/2}\right]^2+3E^2\right\}^{1/2}}, \tag{33}$$

$$C_{1,-1/2}=\frac{\sqrt{3E}}{\left\{\left[D+G-\sqrt{(D+G)^2+3E^2}\right]^2+3E^2\right\}^{1/2}}.$$

Аналогичным образом получаем выражения для остальных коэффициентов: $C_{2,-3/2}$, $C_{2,1/2}$, $C_{3,3/2}$, $C_{3,-1/2}$, $C_{4,1/2}$, $C_{4,-3/2}$, которые можно упростить, применив преобразование $\mathrm{tg}2\alpha=\frac{\sqrt{3}}{D+G}$. В этом случае

$$\sin\alpha=\left[\frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{\left(1+\mathrm{tg}^2 2\alpha\right)^{1/2}}\right)\right]^{1/2},$$

$$\cos\alpha=\left[\frac{1}{2}\left(1+\frac{1}{\left(1+\mathrm{tg}^2 2\alpha\right)^{1/2}}\right)\right]^{1/2}. \tag{34}$$

Тогда коэффициенты будут иметь вид:

$$\begin{aligned} &C_{1,3/2}=\cos\alpha, && C_{1,-1/2}=\sin\alpha,\\ &C_{2,-3/2}=\cos\alpha, && C_{2,1/2}=\sin\alpha,\\ &C_{3,3/2}=-\sin\alpha, && C_{3,-1/2}=\cos\alpha,\\ &C_{4,1/2}=\cos\alpha, && C_{4,-3/2}=-\sin\alpha. \end{aligned} \tag{35}$$

Согласно (33) и (35) запишем волновые функции для каждого уровня энергии:

$$\begin{aligned} &W_{3/2}\to\psi_1=\cos\alpha\psi_{3/2}+\sin\alpha\psi_{-1/2},\\ &W_{-3/2}\to\psi_2=\cos\alpha\psi_{-3.2}+\sin\alpha\psi_{1/2},\\ &W_{-1/2}\to\psi_3=-\sin\psi_{3/2}+\cos\psi_{-1/2},\\ &W_{1/2}\to\psi_4=-\sin\psi_{-3/2}+\cos\psi_{1/2}. \end{aligned} \tag{36}$$

Рассчитаем вероятности переходов между уровнями энергий в случае, когда микроволновое магнитное поле направлено вдоль оси x. С учетом того, что $\hat{S}_x = \frac{1}{2}\left(\hat{S}_+ + \hat{S}_-\right)$ [11], вероятность перехода $W_{-3/2} \leftrightarrow W_{-1/2}$ будет следующей:

$$\left\langle \psi_2 \left| g_x \beta H \hat{S}_x \right| \psi_3 \right\rangle = \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle \cos\alpha \left| -\frac{3}{2} \right\rangle + \sin\alpha \left| \frac{1}{2} \right\rangle \left| \hat{S}_x + \hat{S}_- \right| \sin\alpha \left| \frac{3}{2} \right\rangle + \cos\alpha \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right\rangle =$$

$$= \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle \cos\alpha \left| -\frac{3}{2} \right\rangle + \sin\alpha \left| \frac{1}{2} \right\rangle \right| 2\cos\alpha \left| \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{3}\sin\alpha \left| \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{3}\cos\alpha \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \right\rangle =$$

$$= \frac{1}{2} g_x \beta H \left[\sin\alpha \left(2\cos\alpha - \sqrt{3}\sin\alpha \right) + \sqrt{3}\cos^2\alpha \right]. \qquad (37)$$

Интенсивность этого перехода

$$I_3 = \frac{1}{4}\left(g_x \beta H\right)^2 \left[\sin\alpha \left(2\cos\alpha - \sqrt{3}\sin\alpha \right) + \sqrt{3}\cos^2\alpha \right]^2 =$$

$$= \frac{1}{4}\left(g_x \beta H\right)^2 \sin\alpha \left(2\cos\alpha + \sqrt{3}\sin 2\alpha \right)^2. \qquad (38)$$

Расчет вероятностей и интенсивностей других переходов аналогичен. В случае выполнения условия сильного поля интенсивности переходов будут следующие:

– для $W_{-1/2} \leftrightarrow W_{1/2}$

$$I_2 = \frac{1}{4}\left(g_x \beta H\right)^2 \left(\cos\alpha - \sqrt{3}\cos\alpha\sin\alpha \right)^2, \qquad (39)$$

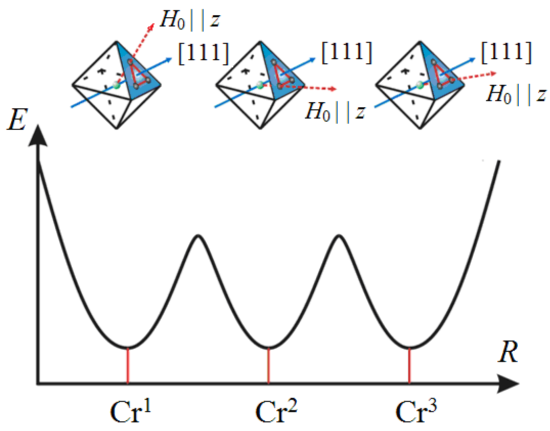
– для $W_{1/2} \leftrightarrow W_{3/2}$

$$I_1 = \frac{1}{4}\left(g_x \beta H\right)^2 \left(\sin 2\alpha + \sqrt{3}\cos 2\alpha \right)^2. \qquad (40)$$

В предельном случае сильного магнитного поля $\alpha \to 0$ и разрешены только эти три перехода, обусловливающие тонкую структуру спектра ЭПР иона Cr^{3+} с относительными интенсивностями $3:4:3$. Результаты эксперимента, представленные в таблице, при T = 290 K дают хорошее совпадение с рассчитанными относительными интенсивностями.

Поскольку интенсивность линий пропорциональна разности населенностей соответствующих уровней, по различию температурной зависимости интенсивностей различных переходов можно идентифицировать относительное расположение уровней и определить знак константы D. Знак D был определен из сравнения интенсивностей первой и третьей линий тонкой структуры для $H_0 \parallel z$ при T = 4.2 и 290 K. При T = 4.2 K интенсивность третьей линии вдвое больше интенсивности первой линии, что говорит о положительном знаке константы D.

На рис. 3 проиллюстрирована форма потенциала кристаллического поля для $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ + 0.1% Cr^{3+} в месте расположения иона трехвалентного хрома вокруг кристаллографической оси [111]. Приведены три минимума для каждой оси. Наблюдается двенадцатиминимумность потенциала кристаллического поля исследуемой шпинели. Магнитное поле H_0 параллельно главной магнитной оси z иона. Расстояние R отложено в относительных единицах, так как концентрация ионов хрома мала и расстояния между ионами в элементарных ячейках различны.



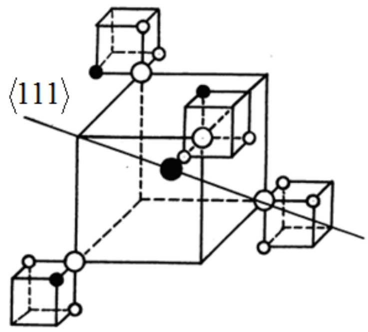


Рис. 3. Форма потенциала кристаллического поля E шпинели $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ + 0.1% Cr^{3+} в местах расположения трехвалентного хрома вблизи кристаллографической оси типа [111]

Рис. 4. Первое и второе окружения иона Cr^{3+}, находящегося в тетраузле монокристалла $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$: ○ – ионы Ga^{3+}, ● – Li^+, ◯ – ионы кислорода. Масштаб кубов второго окружения уменьшен

Ближайшее окружение магнитного иона Cr^{3+} в шпинели $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ состоит из первой координационной сферы в виде ионов кислорода (рис. 4). Это окружение создает поле кубической симметрии, в которое вносятся аксиальные искажения ионами Ga^{3+} и Li^+ во второй координационной сфере.

Полученные результаты являются неожиданными, поскольку предполагалось наличие 4 магнитно-неэквивалентных положений ионов Cr^{3+} в элементарной ячейке шпинели согласно четырем осям типа [111]. Тонкая структура спектра ЭПР иона Cr^{3+} для одной позиции состоит из трех линий согласно спину $S = 3/2$. Поэтому ожидался спектр ЭПР, состоящий из 12 линий. Однако наблюдался спектр из 36 линий. Дополнительный спектр связан с дополнительными магнитно-неэквивалентными положениями ионов Cr^{3+} в элементарной ячейке литийгаллиевой шпинели (всего 12) из-за второй координационной сферы (рис. 4).

Заключение

Описанная самоорганизация в элементарной ячейке монокристалла шпинели и самораспределение допируемых ионов хрома Cr^{3+} по неэквивалентным положениям происходят во время роста монокристалла в результате предпочтения иона занимать определенное положение в элементарной ячейке относительно кристаллографических осей. Магнитные ионы Cr^{3+} располагаются в 12 минимумах потенциала кристаллического поля и равномерно распределяются по образцу (см. рис. 3).

При введении ионов Cr^{3+} в матрицу $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ последние занимают октаэдрические узлы, так как спектр легко наблюдается при комнатной температуре, анизотропия g-фактора очень мала. Эти факты говорят о том, что низшим уровнем энергии является орбитальный синглет. Поскольку нижним уровнем энергии является орбитальный синглет, а расстояние до вышележащего триплетного уровня достаточно велико ($\sim 10^4$ cm^{-1}), то предполагалось, что спектр будет наблюдаться при довольно высоких температурах, а анизотропия фактора спектроскопического расщепления будет небольшой.

В октаэдрических узлах ионы Cr^{3+} вероятнее всего замещают ионы Ga^{3+}, а не ионы Li^+ по следующим соображениям:

1) имеет место близость характеристических расстояний ионов Cr^{3+} и Ga^{3+};

2) не требуется зарядовой компенсации;

3) симметрия электрического кристаллического поля для ионов Li^+ является аксиальной, а для Ga^{3+} – ромбической.

В соответствии с указанными соображениями можно также считать, что при замещении ионов Ga^{3+} ионами Cr^{3+} не должно происходить заметного искажения решетки и что данные кристаллического поля, в котором находится ион Cr^{3+}, довольно близки к истинному кристаллическому полю в октаузле Ga^{3+} в монокристаллах упорядоченной шпинели $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-19-00-745.

Выражаем глубокую благодарность руководящему и преподавательскому составу организации «Математика для Америки» (Math for America), в особенности профессору Джону Эвингу (Prof. John Ewing) как вдохновителю, мисс Кортни Эллисон (Ms. Courtney Allison) и мистеру Майклу Дрискиллу (Mr. Michael Driskill) за поддержку.

1. *Е.В. Гольева*, Дис. … канд. хим. наук, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург (2017).
2. *С.С. Князева*, Дис. … канд. хим. наук, Национальный исследовательский Нижегородский гос. университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород (2015).
3. *L. Maigny, M. Dupont*, Spinels: Occurrences, Physical Properties and Applications, Nova Science Publishers, Inc, New York, USA (2013).
4. *I. Ganesh*, Int. Mater. Rev. **58**, 63 (2013).
5. *Y. Zou, S. Gréaux, T. Irifune, B. Li, Y. Higo*, J. Phys. Chem. **C117**, 24518 (2013).
6. *M. Li, D. Li, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi*, Chem. Rev. **114**, 1343 (2014).
7. *S. Chen, Y. Wu, P. Cui, W. Chen, X. Chen, Z. Wu*, J. Phys. Chem. **C117**, 25019 (2013).
8. *А. Абрагам, Б. Блини*, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, Т. 1, Мир, Москва (1972).

9. *М.М. Зарипов, Л.Я. Шекун*, в сб.: Парамагнитный резонанс, Изд-во Казан. ун-та, Казань (1964), вып. 2, с. 5.
10. *J.W. Orton*, Electron Paramagnetic Resonance, London (1968).
11. *В. Лоу*, Парамагнитный резонанс в твердых телах, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).

V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov, V.I. Valkov, V.G. Shavrov, V.V. Koledov, Yu.A. Sluzhbin, O.N. Potapskaya

SELF-ORGANIZATION OF THE SINGLE-CRYSTAL SPINEL OF $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ AND THE DISTRIBUTION OF $3d^3$-IONS OF CHROMIUM

Self-organization is demonstrated in a unit cell of 12 structurally and magnetically non-equivalent positions and self-distribution of magnetic ions of chromium over these positions according to the minima of the crystal field potential in single-crystal lithium-gallium spinel $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ is described. It is found that magnetically non-equivalent positions of a magnetic ion are revealed in the spectra of electron paramagnetic resonance (EPR).

Keywords: electron paramagnetic resonance, single-crystal spinel, complexes with magnetic ions

Fig. 1. Angular dependence of the EPR spectrum of Cr^{3+} with the spin $S = 3/2$ in $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ in $\{z–y\}$ plane for a single position at $T = 290$ K, $\nu = 36200$ MHz

Fig. 2. Location of magnetic axes x, y, z of Cr^{3+} in $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ with respect to crystallographic axes [111], [110], [112]

Fig. 3. Shape of the crystal field potential E in $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ + 0.1% Cr^{3+} at the location of three-valence chromium in the vicinity of crystallographic axis [111]

Fig. 4. The first and the second neighbors of Cr^{3+} ion located in a tetra-node of single-crystal $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$: ○ – ions of Ga^{3+}, ● – Li^+, ◯ – oxygen ions. The scale of the cubes of the second neighborhood is reduced