

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

А. М. Воротинов^{a*}, С. Г. Овчинников^a, В. В. Руденко^a, О. В. Воротинова^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 20 октября 2015 г.

Методом магнитного резонанса исследован ряд изоструктурных диамагнитных соединений ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{In}$) с малыми добавками иона Cr^{3+} ($S = 3/2$), достаточными для наблюдения одноионных спектров. Показано, что резонансные спектры для изолированных ионов Cr^{3+} могут быть с хорошей точностью описаны обычным аксиальным спиновым гамильтонианом для $3d$ -ионов в октаэдрическом кислородном окружении. Определены параметры спинового гамильтониана. Установлено, что ионы Cr^{3+} в данных кристаллах характеризуются анизотропией типа «легкая ось».

DOI: 10.7868/S0044451016040131

1. ВВЕДЕНИЕ

Бораты переходных металлов с химической формулой ABO_3 ($A = \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ti}$) привлекают внимание в связи с разнообразием физических свойств, проявляющихся в этом изоструктурном ряду соединений [1]. Однако ряд боратов $3d$ -металлов ABO_3 , за исключением FeVO_3 , остается малоизученным. Так, например, экспериментальные исследования магнитной анизотропии из всего ряда $3d$ -боратов к настоящему времени проведены только для FeVO_3 [2].

В настоящей работе методом электронного парамагнитного резонанса проведено экспериментальное исследование анизотропных свойств ионов Cr^{3+} в диамагнитных матрицах изоструктурных соединений боратов ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{In}$). Выбор иона Cr^{3+} в данном случае обусловлен необычными магнитными свойствами изоструктурного кристалла CrVO_3 [3]. В работе [4] было показано, что магнитные свойства кристалла CrVO_3 могут быть описаны на основе простой модели коллинеарного двухподрешеточного антиферромагнетика с магнитными моментами, лежащими вдоль оси третьего порядка. Авторы работы [3] на основе статических магнитных измерений высказали предположение, что, напротив, бо-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки кристаллов ABO_3 (данные работы [6])

ABO_3	Эффективный ионный радиус r , Å	Параметры элементарной ячейки, Å		c/a
		a	c	
Sc	0.745	4.759	15.321	3.22
In	0.800	4.823	15.456	3.21
Lu	0.861	4.915	16.211	3.30

Примечание. Эффективный ионный радиус Cr^{3+}
 $r = 0.615$ Å.

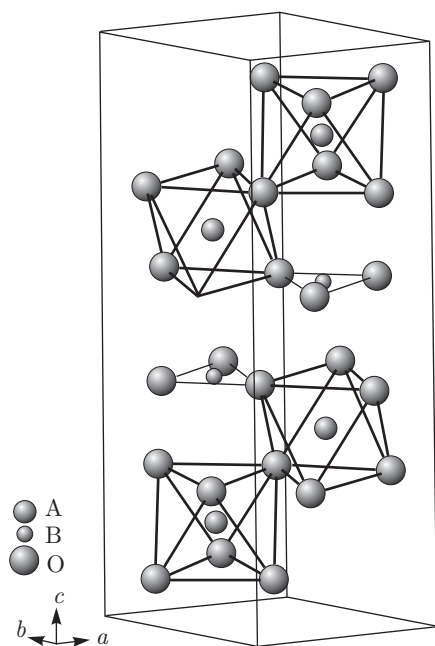
лее вероятно то, что вектор антиферромагнетизма CrVO_3 лежит в плоскости, близкой к базисной.

Мы предполагаем, что исследования электронного парамагнитного резонанса в диамагнитных кристаллах ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{In}$) позволят определить тип анизотропии ионов Cr^{3+} в данных соединениях.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{In}$) с малыми (около 5 ат. % от A) добавками Cr^{3+} выращены по техно-

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

Рис. 1. Кристаллическая структура ABO₃

логии аналогичной [5]. Ион Cr³⁺ при этом замещает ионы А. Были получены монокристаллы в виде тонких пластин размером до 2×2 мм² и толщиной около 0.1 мм с гладкой блестящей поверхностью светло-зеленого оттенка.

Изоструктурные кристаллы ABO₃ (A = Sc, Lu, In) имеют тригональную элементарную ячейку с симметрией $R\bar{3}c$, точечная группа симметрии иона А — ($-3m$). Параметры элементарной ячейки представлены в табл. 1 [6] для Sc, In, Lu. Ось C_3 кристалла расположена нормально к плоскости пластины образца (ось c на рис. 1).

Ионы А располагаются в октаэдрах из ионов кислорода, связанных сильной ковалентной связью с ионами бора. Измерения электронного парамагнитного резонанса проводились на установке фирмы Bruker Elexsys E-580, работающей в X-диапазоне при температурах 300 К и 77 К.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Пример резонансного спектра иона Cr³⁺ в ScBO₃ при различных температурах для ориентации внешнего магнитного поля в базисной плоскости кристалла приведен на рис. 2. Набор слабых линий, находящихся между интенсивными одноионными линиями поглощения иона Cr³⁺ (в магнитных полях от

Таблица 2. Параметры спинового гамильтониана для одиночных ионов Cr³⁺ в матрице ABO₃ при комнатной температуре

A	g_{\parallel}	g_{\perp}	D , см ⁻¹
In	1.980(1)	1.982(1)	-0.314(1)
Sc	1.980(1)	1.982(1)	-0.402(2)
Lu	1.980(1)	1.982(1)	-0.407(3)

Примечание. Числа в скобках обозначают оценку ошибки в последнем знаке.

2000 Э до 6000 Э), принадлежит спектру пар ионов Cr³⁺-Cr³⁺ и в данной статье не обсуждается.

Угловые зависимости резонансных спектров, снятые при вращении внешнего магнитного поля в плоскости aa кристаллов ABO₃ (A = Sc, Lu, In), выявили аксиальную симметрию вокруг кристаллографической оси C_3 . Угловые зависимости резонансных полей наблюдаемых переходов в плоскости ac показаны на рис. 3. Необходимо отметить, что наблюдаемые спектры для соединения ScBO₃ имели на два порядка большую интенсивность, по сравнению со спектрами InBO₃ и LuBO, несмотря на то, что при синтезе кристаллов использовалась примерно одинаковая закладка Cr₂O₃ в шихту.

Резонансные спектры для изолированных ионов Cr³⁺ могут быть с хорошей точностью описаны аксиальным спиновым гамильтонианом для $3d$ -ионов

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

где D — аксиальная константа спинового гамильтониана, g_{\parallel} и g_{\perp} — значения g -фактора при ориентации внешнего магнитного поля параллельно и перпендикулярно оси C_3 кристалла, β — магнетон Бора; S_i , H_i — проекции спина иона Cr³⁺ и внешнего магнитного поля на ось C_3 кристалла, $S = 3/2$ — спин иона Cr³⁺.

Подгонка экспериментальных и теоретических спектров осуществлялась с использованием программы XSophe [7]. Результаты представлены в табл. 2.

Полученные значения g -факторов практически изотропны и соответствуют значениям для d^3 -ионов в октаэдрическом окружении [8]. Величина константы спинового гамильтониана D коррелирует с исследованными ранее соединениями Al₂O₃ [9], ZnGa₂O₄ [10, 11], в которых ион Cr³⁺ также находится в октаэдрической координации. Знак константы D иона Cr³⁺ в ABO₃ (A = Sc, Lu, In) определен из соот-

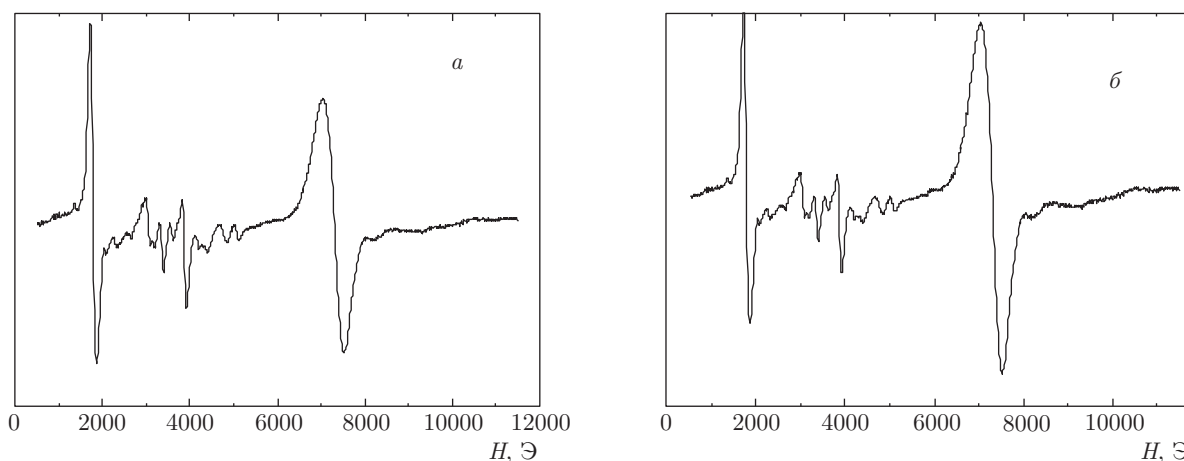


Рис. 2. Резонансные спектры иона Cr^{3+} в ScBO_3 при различных температурах. Внешнее магнитное поле приложено в базисной плоскости кристалла: а — $T = 300$ К, б — $T = 77$ К

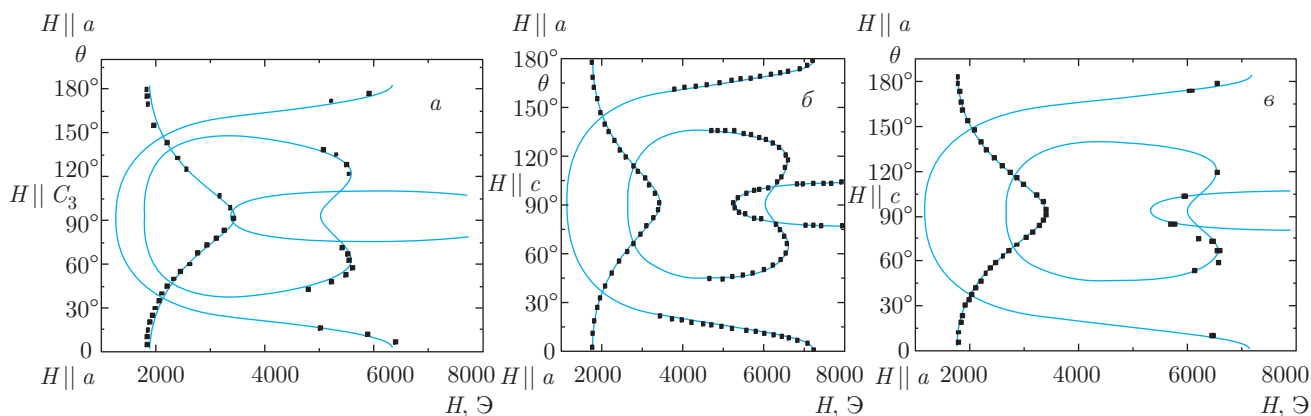


Рис. 3. Угловые зависимости резонансных полей, наблюдаемых в кристаллах ABO_3 : а — $A = \text{In}$, б — $A = \text{Sc}$, в — $A = \text{Lu}$. Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет (см. табл. 1)

ношения интенсивностей переходов $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ и $1/2 \leftrightarrow 3/2$ (см. рис. 2 и 4) при температурах 300 К и 77 К.

На рис. 4 в качестве примера представлены рассчитанные схемы энергетических уровней иона Cr^{3+} в ScBO_3 .

Величина D в соединении InVO_3 заметно отличается от значений для ScBO_3 и LuVO_3 , что плохо коррелирует с изменением параметров решетки (см. табл. 1). Такое поведение может объясняться, на наш взгляд, скорее всего, как различной степенью ковалентных связей иона Cr^{3+} в диамагнитных матрицах ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{In}$), так и различной степенью гибридизации электронных орбиталей ионов матрицы.

Таким образом, в результате исследования одноионных спектров магнитного резонанса ионов Cr^{3+} в диамагнитных матрицах ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{In}$) определены параметры одноосного спинового гамильтониана и показано, что ионы Cr^{3+} в данных кристаллах характеризуются анизотропией типа «легкая ось».

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Б. Иванова, В. В. Руденко, А. Д. Балаев, Н. В. Казак, В. В. Марков, С. Г. Овчинников, И. С. Эдельман, А. С. Федоров, П. В. Аврамов, ЖЭТФ **121**, 1 (2002).
2. G. V. Bondarenko, S. G. Ovchinnikov, V. V. Rudenko, V. M. Sosnin, V. I. Tugarinov, and A. M. Vortynov, J. Magn. Magn. Mat. **335**, 90 (2013).

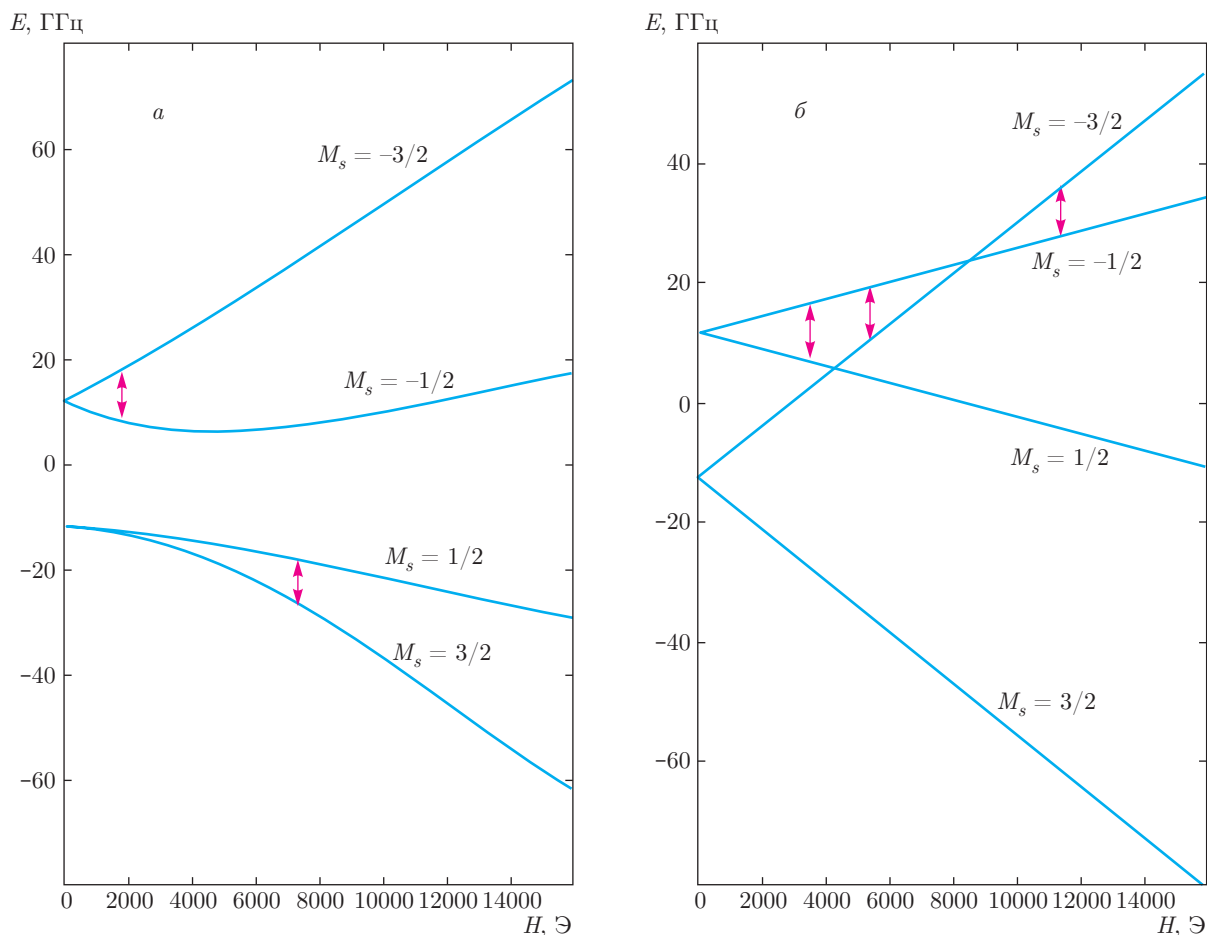


Рис. 4. Рассчитанные схемы энергетических уровней иона Cr^{3+} в ScBO_3 : *a* — внешнее магнитное поле параллельно базисной плоскости кристалла, *b* — внешнее магнитное поле параллельно оси C_3

3. А. Д. Балаев, Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, С. Г. Овчинников, В. В. Руденко, В. М. Соснин, ФТТ **45**, 273 (2003).
4. T. A. Bither, Carol G. Frederick, T. E. Gier, J. F. Weiher, and H. S. Young, Sol. St. Comm. **8**, 109 (1970).
5. В. В. Руденко, Неорган. матер. **34**, 1483 (1998).
6. Tom A. Bither and Howard S. Yang, J. Sol. St. Chem. **6**, 502 (1973).
7. 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).
8. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, Наука, Москва (1972).
9. M. J. Berggren, G. F. Imbusch, and P. L. Scott, Phys. Rev. **188**, 675 (1969).
10. J. C. M. Henning, J. H. Den Boeff, and G. G. P. Van Gorkom, Phys. Rev. B **7**, 1825 (1973).
11. G. L. McPherson and Wai-ming Heung, Sol. St. Comm. **19**, 53 (1976).