

ЭПР ИОНА Sm^{3+} В КРИСТАЛЛЕ KMgF_3

Р.Ю.Абдулсабиров, С.Л.Кораблева, М.Л.Фалин

Кристаллы типа перовскита KMgF_3 являются удобными модельными системами для изучения оптико-магнитных свойств примесных ионов. Структура данного кристалла позволяет исследовать примесные ионы как в 6-координированной (Mg^{2+}), так и в малоизученной 12-координированной (K^+) позициях. Из редкоземельных ионов в кристаллах этого типа до настоящего времени изучены только ионы с конфигурациями $4f^7 - 4f^{13}$. Нами была предпринята попытка внедрения и исследования ионов цериевой подгруппы в данную матрицу. В предыдущей статье [1] сообщались результаты исследования иона Ce^{3+} в KMgF_3 . Настоящая работа посвящена изучению кристаллов KMgF_3 , легированных ионами Sm^{3+} методом ЭПР.

Монокристаллы KMgF_3 выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера в высокотемпературной вакуумной установке с графитовым нагревателем. Градиент температуры в зоне роста составлял $5 - 60^\circ\text{C}/\text{см}$ при температуре в "горячей" зоне $\cong 1100^\circ\text{C}$.

Выращивание кристаллов проводилось в атмосфере особо чистого аргона. Фторирование среды осуществлялось сжиганием тетрафторэтилена. Составом кристалла управляли при помощи изменения количества фтористого калия в шихте в пределах 50-52 мол. %.

Активация осуществлялась введением в шихту примесей в виде SmF_3 . Концентрация составляла 1 мол. %.

Экспериментальное исследование спектров ЭПР проводилось на спектрометре "Varian" E-12 в X-диапазоне СВЧ при $T = 4\text{K}$. Наблюдался один тип парамагнитного центра тетрагональной симметрии со следующими значениями g-факторов: $g_{\parallel} = 0.574 \pm 0.001$ и $g_{\perp} = 0.551 \pm 0.001$. В связи с малой интенсивностью линий ЭПР сверхтонкая структура этих линий не проявлялась.

Используя данные g-факторов, проведем оценку возможной позиции примесного иона.

Основным термом Sm^{3+} является $^6\text{H}_{5/2}$, который в кубическом кристаллическом поле расщепляется на дублет Γ_7 и квартет Γ_8 . Так как Sm^{3+} может замещать или Mg^{2+} , или K^+ , основным состоянием будет Γ_7 или Γ_8 соответственно. В тетрагональном кристаллическом поле Γ_8 расщепляется на дублеты Γ_6 и Γ_7 , т.е. основным состоянием будет или Γ_7 или Γ_6 . Волновые функции и выражения для g-факторов этих состояний будут иметь вид

$$|\Gamma_6\rangle = |\pm \frac{1}{2}\rangle,$$

$$g_{\parallel} = \Lambda, g_{\perp} = 3\Lambda,$$

$$|\Gamma_7\rangle = a|\pm \frac{5}{2}\rangle + b|\mp \frac{3}{2}\rangle,$$

$$g_{\parallel} = \Lambda(5a^2 - 3b^2), \quad g_{\perp} = \Lambda ab\sqrt{5},$$

где $\Lambda = \frac{2}{7}$ — фактор Ланде. Однако в рамках основного термина описать экспериментальные значения g -факторов не удалось. Из немногочисленных данных по Sm^{3+} известно, что для данного иона характерно очень большое смешивание состояний с различными J . С учетом ближайшего возбужденного состояния ${}^6\text{H}_{7/2}$ для Γ_6 волновые функции и g -фактора будут следующими:

$$|\Gamma_6 \rangle = a \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \pm b \left| \frac{7}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \pm c \left| \frac{7}{2}, \mp \frac{7}{2} \right\rangle,$$

$$g_{\parallel} = \Lambda a^2 + \frac{12}{7} \sqrt{10} ab + \Lambda' b^2 - 14 \Lambda' c^2, \quad g_{\perp} = 3 \Lambda a^2 - \frac{6}{7} \sqrt{10} ab - 8 \Lambda' b^2,$$

где $\Lambda' = 52/63$ — фактор Ланде для $J = 7/2$.

Дублет Λ_7 не рассматривался в связи с тем, что для определения волновой функции данного состояния недостаточно экспериментальных данных. Функция

$$|\Lambda_6 \rangle = 0.9790 \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \pm 0.0915 \left| \frac{7}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \pm 0.1824 \left| \frac{7}{2}, \mp \frac{7}{2} \right\rangle$$

хорошо описывает экспериментальные значения g -факторов ($\Delta g_{\parallel, \perp}^{\text{T-O}} = 0$).

Так как Γ_6 получается из квартета Γ_8 , заключаем, что Sm^{3+} замещает K^+ , т.е. находится в центре 12-координированного комплекса. Этот вывод подтверждается также данными по изучению кристалла $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+ [2]}$, где Sm^{3+} находится в 8-координированном комплексе (штарковская система уровней одинакова для 8- и 12-кратной координации) и экспериментальные значения параметров спинового гамильтониана хорошо описываются волновой функцией

$$0.992 \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \pm 0.046 \left| \frac{7}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \pm 0.115 \left| \frac{7}{2}, \mp \frac{7}{2} \right\rangle,$$

которая соответствует состоянию Γ_6 . Структурная модель комплекса предполагается аналогичной $\text{Ce}^{3+ (1) [1]}$, т.е. Sm^{3+} замещает K^+ , а зарядовая компенсация осуществляется за счет вакансий на месте ближайших к Sm^{3+} ионов K^+ , расположенных на оси C_4 .

Список литературы

- [1] Ибрагимов И.Р., Фазлижанов И.И., Фалин М.Л., Уланов В.А. // ФТТ. 1992. Т.34. № 10. С.3510-3514.
- [2] Антипин А.А., Куркин И.Р., Потворова Л.З., Шекун Л.Я. // ФТТ. 1965. Т.7. № 7. С.3209-3212.

Казанский
физико-технический институт
КНЦ РАН

Поступило в Редакцию
3 декабря 1992 г.