

УДК 537.611.43 : 539.28 : 537.635

© 1991

СПЕКТР ЭПР ИОНОВ Fe^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$

Б. В. Падляк

Методом ЭПР показано, что для всех монокристаллов $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$, как номинально чистых, так и активированных $3d^n$ -ионами и ниобием, полученных по методу Чохральского, характерна примесь ионов Fe^{3+} в концентрациях порядка 10^{-3} ат.%. На основании исследований угловых зависимостей в кристаллографических плоскостях (110) и (100) установлено, что примесные ионы Fe^{3+} локализованы только в октаэдрических [a]-позициях решетки. Спектр ЭПР ионов Fe^{3+} в [a]-позициях решетки $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ описан спин-гамильтонианом для октаэдрического кристаллического поля, искаженного вдоль тригональной оси с константами: $g=2.0022$, $D=-327.8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $(a-F)=-109.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ при 293 К и $g=2.0022$, $D=-351.0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $(a-F)=112.9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ при 77 К.

Известно, что в двухкатионных алюминиевых и галлиевых гранатах, а также в ферромагнитном железо-иттриевом гранате (пространственная группа симметрии гранатов $O_h^{10} (Ia3d)$) ионы Fe^{3+} ($3d^5$, $^6S_{5/2}$) одновременно занимают как октаэдрические [a]-позиции (локальная симметрия C_{3v}), так и тетраэдрические (d)-позиции (локальная симметрия S_4) структуры [1-4]. Для трехкатионных германиевых гранатов состава $Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ (где $M=Al^{3+}$, Ga^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+} , Lu^{3+}), полученных из раствора в расплаве, характерно вхождение примесных ионов Fe^{3+} только в октаэдрические позиции решетки [5, 6]. Методом ЭПР в работах [7-9] было показано, что в монокристаллах кальций-галлий-германиевого граната (КГГГ), как номинально чистых, так и активированных элементами группы железа (Cr, Mn, Co) и ниобием, выращенных из расплава по методу Чохральского, характерна неконтролируемая примесь ионов Fe^{3+} . Концентрация неконтролируемой примеси ионов Fe^{3+} во всех исследованных кристаллах по оценкам, проведенным методом ЭПР, составляла величину порядка 10^{-3} ат.%. В настоящей работе изложены результаты ЭПР-спектроскопии ионов Fe^{3+} в номинально чистых монокристаллах КГГГ, в которых спектры других парамагнитных примесей в интервале температур 77—293 К не наблюдались.

Исследования проводились на монокристаллах $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$, полученных из расплава по методу Чохральского.

Регистрация спектров ЭПР производилась по обычной методике на серийном радиоспектрометре X-диапазона типа РЭ-1306 ($\nu=9.4$ ГГц) в режиме высокочастотной (100 кГц) модуляции магнитного поля при температурах 77 и 293 К. Ориентация образцов осуществлялась по габитусу и рентгенодифракционным методом с точностью $\pm 0.5^\circ$. Образцы для измерений имели форму цилиндра с ориентированным основанием диаметром 3 и высотой 5 мм. Спектры ЭПР исследовались при вращении магнитного поля в кристаллографических плоскостях (110) и (100).

Отметим, что исследование угловых зависимостей спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в решетке граната осложнено тем, что в произвольных ориентациях образца в магнитном поле только, например, от парамагнитных центров (ПМЦ), локализованных в [a]-позициях, наблюдается 40 линий от разрешенных по электронному спину переходов ($\Delta M_s = \pm 1$). Это обуслов-

лено наличием восьми магнитно-неэквивалентных положений ионов Fe^{3+} в октаэдрических позициях решетки граната. В спектрах ЭПР ионов Fe^{3+} ($S=5/2 > 2$) различаются $[a]$ -позиции двух типов: $[a]_{(1)}$ и $[a]_{(2)}$, обусловленные характерным для структуры граната поворотом кислородных октаэдров относительно направлений типа $\langle 111 \rangle$ на углы $\pm \alpha$. Для

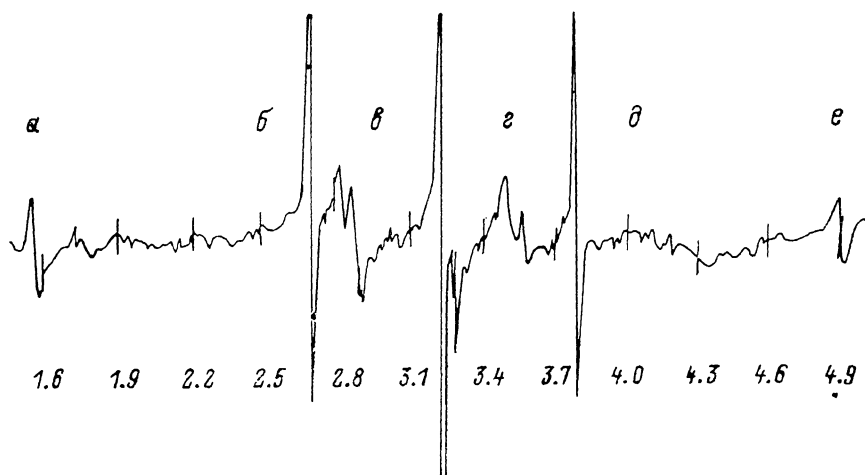


Рис. 1. Запись спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в КГТТ в ориентации $\mathbf{H} \parallel [111]$ при температуре 293 К.

а — $M_s = -3/2 \rightarrow -5/2$, б — $M_s = -1/2 \rightarrow -3/2$, в — $M_s = -1/2 \rightarrow 1/2$, г — ДФПГ, д — $M_s = 1/2 \rightarrow 3/2$, е — $M_s = 3/2 \rightarrow 5/2$.

большинства кристаллов со структурой граната величина угла α составляет примерно 28° и незначительно отличается от этой величины в гранатах различного состава [1-3].

Из приведенных выше рассуждений следует, что провести идентификацию и расшифровку спектров ЭПР ионов Fe^{3+} в решетке граната до

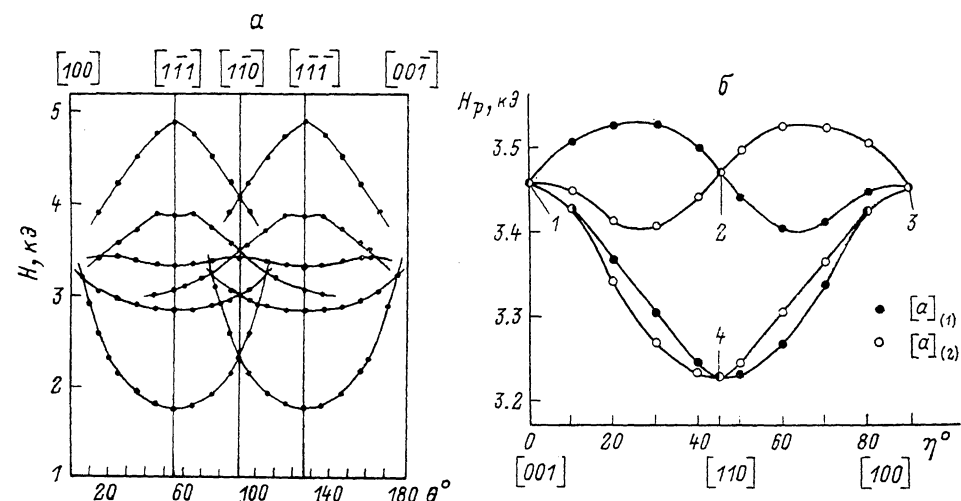


Рис. 2. Экспериментальные угловые зависимости полного спектра ЭПР ионов Fe^{3+} для двух магнитно-неэквивалентных $[a]$ -позиций в кристаллографической плоскости (110) (а) и центрального перехода ($M_s = -1/2 \leftrightarrow +1/2$) этого спектра в плоскости (100) (б) при комнатной температуре. $\theta = 54.75$ (1, 3), 35.25 (2), 90° (4).

вольно сложно. Однако, используя свойства симметрии, можно найти такие ориентации кристалла, в которых спектр существенно упрощается. На рис. 1 приведена запись спектра ЭПР ионов Fe^{3+} при ориентации земановского поля вдоль кристаллографических направлений типа $\langle 111 \rangle$.

В этой ориентации в кристаллах КГГГ отчетливо наблюдаются все пять линий тонкой структуры одного из спектров, положения которых соответствуют экстремумам угловой зависимости. Следовательно, магнитные оси наблюдаемых спектров совпадают с кристаллографическими направлениями типа $\langle 111 \rangle$. Угловая зависимость спектра ЭПР для двух из восьми магнитно-неэквивалентных $[a]$ -позиций ионов Fe^{3+} в плоскости (110) приведена на рис. 2, а. Получить полные угловые зависимости для всех магнитно-неэквивалентных $[a]$ -позиций в плоскости (110) довольно трудно, так как в ориентациях, отличающихся от $\mathbf{H} \parallel \langle 111 \rangle$, интенсивности всех переходов, кроме центрального, значительно уменьшаются по амплитуде из-за уширения линий. Поэтому, как видно из рис. 1, в интервале полей 1.8—4.6 кЭ сосредоточено большое количество малоинтенсивных линий ЭПР от остальных магнитно-неэквивалентных октаэдрических позиций.

На рис. 2, б приведена угловая зависимость центрального перехода спектра ЭПР ионов Fe^{3+} для всех магнитно-неэквивалентных $[a]$ -позиций в кристаллографической плоскости (100), где η — угол между вектором \mathbf{H} и направлением $[001]$ в плоскости (100), а θ — угол между вектором \mathbf{H} и осями ПМЦ магнитно-неэквивалентных позиций. Как видно из рис. 2, б, при вращении образца в плоскости (100) наблюдаются 4 спектра ЭПР от восьми магнитно-неэквивалентных положений ионов Fe^{3+} в октаэдрических позициях решетки КГГГ, так как для ПМЦ, магнитные оси которых лежат в одной плоскости, угол θ одинаковый. Раздвоение линий на угловой зависимости (рис. 2, б) соответствует наличию в решетке КГГГ позиций типа $[a]_{(1)}$ и $[a]_{(2)}$, что, как отмечалось выше, характерно для спектров ЭПР в решетке граната от ионов со спином $S > 2$ и не проявляется в спектрах ЭПР ионов с $S < 2$.

Спектр ЭПР ионов Fe^{3+} в $[a]$ -позициях решетки КГГГ описывается спин-гамильтонианом для октаэдрического кристаллического поля, искаженного вдоль тригональной оси вида

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} g \hat{S} + 1/3 D O_2^0 + (-1/180)(a - F) O_4^0 + (-\sqrt{2}/9) a O_4^3, \quad (1)$$

с константами (см. таблицу). В этой таблице для сравнения приведены константы, полученные авторами работы [5] для кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12} : \text{Fe}^{3+}$, выращенных из раствора в расплаве. Величины и знаки констант определялись по известной методике, изложенной в [1]. Константа тригонального искажения a отдельно не определялась и приведена в комбинации $(a - F)$. Как видно из таблицы, полученные константы спин-гамильтониана, описывающего спектр ЭПР ионов Fe^{3+} в КГГГ, при температуре 77 К близки к величинам, приведенным в работе [5]. Эти результаты свидетельствуют о независимости величин констант спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в октаэдрических позициях решетки КГГГ от методов получения совершенных монокристаллов.

В заключение отметим, что методом спектроскопии ЭПР ионы Fe^{3+} при максимальной чувствительности радиоспектрометра РЭ-1306 ($\sim 10^{10}$ спин/Э) в тетраэдрических (d)-позициях решетки КГГГ не обнаружены.

Константы спин-гамильтониана ионов Fe^{3+} в $[a]$ -позициях решетки КГГГ

Константа	Т, К		
	293 (наст. раб.)	77 (наст. раб.)	77 [5]
g_{\parallel}	2.0022 ± 0.0003	2.0022 ± 0.0003	2.0022
$D [10^{-4} \text{ см}^{-1}]$	$-(327.8 \pm 2.5)$	$-(351.0 \pm 2.5)$	-355.5
$(a - F)[10^{-4} \text{ см}^{-1}]$	(109.5 ± 2.5)	(112.9 ± 2.5)	112.7

Примечание. В работе [5] погрешность измерений и константы спин-гамильтониана спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в КГГГ при комнатной температуре не приводятся.

- [1] Geschwind S. // Phys. Rev. 1961. V. 121. N 2. P. 363—374.
 [2] Londolt-Börnstein J. Zahlenwerte u. Functionen aus Naturw. u. Technic. Berlin: Springer. S. III. 1978. 367 s.
 [3] Geller S. // Z. Kristallog. 1967. V. 121. N 1. S. 1—47.
 [4] Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
 [5] Novák P., Havlíček V., Mill B. V. et al. // Sol. State Commun. 1976. V. 19. P. 631—633.
 [6] Novák P., Vosica L. // Czech. J. Phys. 1983. V. B33. P. 1134—1147.
 [7] Падляк Б. В. // Материалы II конф. молодых ученых физического факультета Львовского ун-та. Львов, 1986; Деп. в УкрНИИНТИ 16.12.1986. № 2790-Ук-86 С. 52—53.
 [8] Носенко А. Е., Падляк Б. В., Кравчишин В. В. // Физ. электрон. Львов: Вища школа. 1986. В. 33. С. 73—77.
 [9] Падляк Б. В. // Автореф. канд. дис. Львов, 1989.

Львовский государственный университет
 им. И. Франко

Поступило в Редакцию
 18 мая 1990 г.
 В окончательной редакции
 11 января 1991 г.