

08,04

Субмиллиметровые спектры ЭПР иона Fe^{2+} в кристаллах синтетического и природного бериллов

© Г.С. Шакуров¹, Р.И. Хайбуллин¹, В.Г. Томас², Д.А. Фурсенко², Р.И. Машковцев²,
О.Н. Лопатин³, А.Г. Николаев³, Б.П. Горшунов^{4,5}, Е.С. Жукова^{4,5}

¹ Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН,
Казань, Россия

² Институт геологии и минералогии СО РАН,
Новосибирск, Россия

³ Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия

⁴ Институт общей физики РАН,
Москва, Россия

⁵ Московский физико-технический институт
(Государственный университет),
Долгопрудный, Россия

E-mail: shakurov@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 14 февраля 2017 г.)

В синтетическом и природном кристаллах берилла с примесью железа в субмиллиметровом диапазоне длин волн при температуре жидкого гелия зафиксированы спектры ЭПР некрамерсового иона двухвалентного железа (Fe^{2+}). Наблюдаемые сигналы ЭПР отнесены к резонансным переходам иона Fe^{2+} из основного (синглетного) состояния на возбужденные уровни (дублета) с расщеплением между ними, равным $\Delta = 12.7 \text{ cm}^{-1}$. Экспериментальные угловые и частотно-полевые зависимости величины резонансного поля сигнала ЭПР описаны в рамках спинового гамильтониана с эффективным спином $S = 1$. Анализ данных ЭПР и оптических спектров поглощения указывает на то, что ионы Fe^{2+} находятся в тетраэдрических позициях и замещают катионы Be^{2+} в структуре берилла.

Работа поддержана РФФИ (грант № 14-02-00255) и Министерством образования и науки РФ (программа 5top100 и Госзадание № 3.9896.2017/ВУ).

DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44761.37

1. Введение

Спектроскопия ЭПР ионов Fe^{2+} в кристаллах в настоящее время представлена лишь небольшим числом работ. Имеющиеся в литературе сведения не позволяют прогнозировать возможность наблюдения спектров ЭПР Fe^{2+} в разных структурах. При использовании стандартной аппаратуры X - и Q -диапазонов, как правило, не удается наблюдать сигналы ЭПР для позиций ромбической и более низкой симметрии. Это связано с тем, что для некрамерсового иона Fe^{2+} спиновыми состояниями в этих случаях являются синглеты, энергетические интервалы между которыми превышают энергию квантов стандартных спектрометров. Такая ситуация реализуется, например, в кристаллах аммониевой туттоновой соли [1] и форстерита (Mg_2SiO_4) [2]. В случае аксиальной и кубической симметрии основной уровень энергии иона Fe^{2+} также часто является синглетным, а вырожденные уровни от него удалены достаточно далеко, чтобы можно было наблюдать на них резонанс. Примером таких систем являются $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3], ZnS [4]. Лишь в случаях, когда основное состояние вырождено в магнитном поле, как например, в кристалле MgO [5], удастся зарегистрировать сигнал ЭПР. При этом ин-

терпретация спектров на основе одного наблюдаемого перехода требует серьезного теоретического анализа.

Очевидно, что для расширения числа кристаллов, в которых возможно наблюдение спектров ЭПР иона Fe^{2+} , необходимо увеличивать резонансную частоту и соответственно магнитное поле спектрометров ЭПР. Также можно использовать перестраиваемые источники субтерагерцевого диапазона при относительно небольших магнитных полях. В этих случаях возможно наблюдение резонансных переходов с основного на возбужденные состояния иона Fe^{2+} как для низкосимметричных, так и для высокосимметричных кристаллов. Однако с увеличением частоты мощности микроволновых источников излучения падают и, кроме того, в терагерцевом диапазоне возникает дополнительное поглощение, связанное с фоновым спектром кристалла, что также ограничивает возможности для наблюдения спектров ЭПР. Таким образом, ЭПР-спектроскопия ионов Fe^{2+} в кристаллах представляет собой сложную экспериментальную задачу.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального изучения субмиллиметровых спектров ЭПР иона Fe^{2+} в кристалле синтетического берилла ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) и природного бесцветного гошенита.

Чтобы связать полученные результаты с литературными данными, были также измерены оптические спектры исследованных кристаллов.

Кристалл берилла имеет гексагональную симметрию (пр.гр. $R6/mcc$), и в его структуре катионы трехвалентного алюминия окружены кислородными анионами в форме октаэдра, а двухвалентный катион бериллия и четырехвалентный ион кремния — кислородными тетраэдрами соответственно. Точечная симметрия позиций Al, Be и Si— D_3 , D_2 и C_s соответственно. Первые работы [6,7], посвященные исследованию ионов железа в берилле методом ЭПР, появились более полувека назад. К настоящему времени опубликовано уже довольно большое число работ, посвященных главным образом иону Fe^{3+} и обменно-связанным парам $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ (см., например, [8]). Имеется лишь одно сообщение о наблюдении сигналов ЭПР от иона Fe^{2+} в структурной позиции бериллия [9].

Особенностью кристаллической решетки берилла является наличие в ней структурных каналов, расположенных вдоль оси шестого порядка. В процессе роста в условиях гидротермального синтеза, а также в природных образцах каналы берилла могут заполняться одиночными молекулами воды, причем весовой состав воды может достигать 3% от веса кристалла. Одиночные молекулы воды в высокосимметричном кристаллическом окружении представляют собой модельную систему для изучения свойств воды в „конфайнменте“. Недавно свойства воды в берилле были исследованы нами методами диэлектрической терагерцевой спектроскопии [10,11]. В частности, было показано, что пространственно-структурированное расположение воды в каналах берилла приводит к виртуальному сегнетоэлектричеству [12]. Важным обстоятельством является также возможное влияние воды на спектры ЭПР, что описано далее. В то же время в каналы берилла могут быть введены парамагнитные ионы и комплексы [13,14]. Последнее вызывает большой интерес, поскольку ширины линий ЭПР в случае локализации парамагнитных центров в каналах чрезвычайно малы, что делает кристалл перспективным для систем квантовой памяти.

2. Эксперимент

Кристаллы синтетического берилла с примесью железа выращивались гидротермальным методом [15] в лабораторных автоклавах объемом около 200 ml путем синтеза из оксидов: синтетического кварца SiO_2 , плавного электрокорунда Al_2O_3 и реактива BeO марки хч. Рост кристаллов осуществлялся на затравочные пластины, выпиленные из синтетических бериллов параллельно {5.5. $\overline{10}$.6}. В качестве минерализатора использовались многокомпонентные кислые фторидные растворы [16]. Во избежание вхождения в кристаллы берилла примесей компонентов стали автоклава компоненты берилла, минерализатора и затравочные пластины размещались

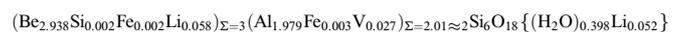
Химический состав кристаллов берилла

Оксид	Образец № 2	Образец № 2
SiO_2	66.32	66.52
BeO	13.52	13.33
Al_2O_3	18.48	18.2
Fe_2O_3	0.08	0.52
V_2O_3	0.37	0.00
Li_2O	0.30	0.00
Na_2O	0.00	0.05
K_2O	0.00	0.01
Ca_2O	0.00	0.03
п/п (H_2O)	1.32	0.88
Σ	100.39	99.54

Примечание. п/п — потери при прокаливании.

в герметично заваренной пробирке из золота объемом около 100 ml [17], в которой, собственно, и проходил ростовой процесс. Условия роста кристаллов берилла были следующими: температура $\sim 600^\circ C$, давление ~ 1.5 kbar.

Были исследованы два образца зеленого (№ 1) и голубоватого (№ 2) цвета, окраска которых обусловлена основной допирующей примесью 3d-элемента (№ 1 — V^{3+} , № 2 — $Fe^{2+,3+}$). Химический анализ составов бериллов (см. таблицу) осуществлялся методами ICP—AES (inductively coupled plasma—atomic emission spectrometry) для основных компонентов (погрешность 1%) и ICP—MS (inductively coupled plasma—mass spectrometry) для примесей (погрешность 10%). Пересчитанные по итогам анализа химические формулы образцов в предположении, что все потери при прокаливании обусловлены удалением воды из структуры берилла, имели следующий вид:



(образец № 1),



(образец № 2).

Спектры ЭПР Fe^{2+} наблюдались лишь в кристалле № 2. Чтобы изучить влияние воды на спектры ЭПР, данный образец был подвергнут высокотемпературному отжигу в условиях вакуума при температуре $1000^\circ C$ в течение 24 h. После отжига (дегидратации) образца проводилась повторная регистрация спектров ЭПР. Далее этот образец обозначен как образец № 4. Сигналы двухвалентного железа также были обнаружены на природном образце бесцветного берилла — гошенита из месторождений среднего Урала (образец № 3). Образец характеризовался высокой прозрачностью и имел бледно-голубоватый оттенок. Процентное содержание и валентное состояние примеси железа в природном образце были изучены нами ранее в работах [18,19]. Согласно элементному EDX-микрoанализу (EDX — energy dispersive X-ray

spectroscopy) и данным мессбауэровской спектроскопии, содержание примеси железа в природном кристалле было значительно меньше, чем в его синтетическом аналоге (образце № 2), и составляло величину порядка 0.15 at.%. При этом найдено, что большая часть примеси железа (~80% от общего количества) была в форме двухвалентных ионов железа, локализованных либо в октаэдрических (60%), либо в тетраэдрических (20%) узлах решетки, изоморфно замещающих катионы алюминия и бериллия соответственно (см. таблицу в работе [19]).

Измерение спектров ЭПР выполнено на широкополосном ЭПР-спектрометре, использующем в качестве источников микроволновой мощности лампы обратной волны. Подробное описание конструкции спектрометра приведено в работе [20]. Все измерения выполнены при температуре жидкого гелия.

Оптические спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре SHIMADZU UV-3600 в диапазоне длин волн 185–3200 nm при комнатной температуре.

3. Результаты

3.1. ЭПР в субмиллиметровом диапазоне. Спектры ЭПР, идентифицированные нами как принадлежащие ионам двухвалентного железа, наблюдались в частотном диапазоне 350–401 GHz. На рис. 1 они представлены для разных частот при ориентации кристалла $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{c}$, где \mathbf{B}_0 — индукция постоянного магнитного поля, а \mathbf{c} — главная ось симметрии кристалла берилла. В образце № 2 линия ЭПР имела неразрешенную структуру, состоящую по крайней мере из двух линий. В образце № 3 регистрировалась лишь слабая широкая линия, положение которой совпадало с положением наиболее интенсивной линии образца № 2. На основании частотно-полевой зависимости для образца № 2 (рис. 2) был сделан вывод о том, что наблюдаются резонансные переходы типа синглет–дублет с расщеплением в нулевом поле (РНП) между ними ~12.7 см⁻¹, причем уровни дублета в свою очередь также разделены небольшим энергетическим зазором. При этом на рисунке представлена лишь интенсивная линия структуры. Измерить прямым методом величины РНП не удалось из-за малой мощности генератора СВЧ в этой области. В области частот, больших, чем РНП, на низкополевом участке спектра в образце № 2 регистрировалась слабая линия, которая связана с резонансным переходом синглет–синглет. Из-за малого отношения сигнал/шум она подробно не изучалась. На рис. 1 эта линия обозначена стрелкой. Ее удалось измерить лишь на нескольких частотах, и эти значения также нанесены на частотно-полевую зависимость (рис. 2). Угловая зависимость резонансного перехода синглет–дублет иона Fe²⁺ в берилле (рис. 3) измерялась в плоскости (10 $\bar{1}$ 0). В плоскости (0001) сигналы ЭПР не регистрировались. Угловая зависимость не выявила наличия магнитно-

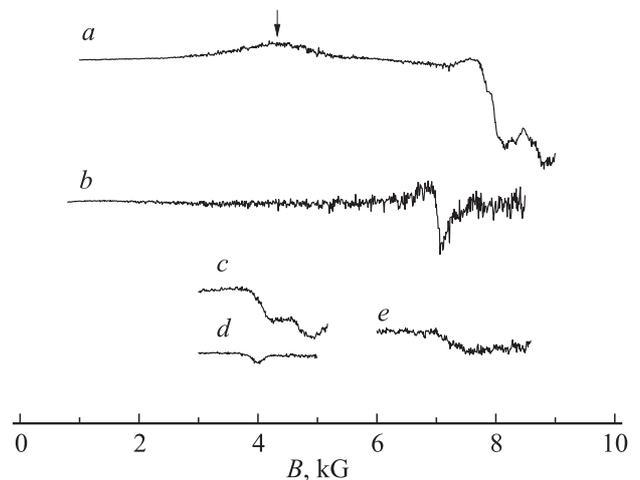


Рис. 1. Спектры ЭПР иона Fe²⁺ в кристаллах берилла: образец № 2 (a, c), образец № 4 (b, d), образец № 3 (e). Стрелкой обозначена слабая широкая линия перехода синглет–синглет в образце № 2. Частоты, GHz: a — 401.5, b, e — 399.5, c — 391.2, d — 391. Ориентация $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{c}$.

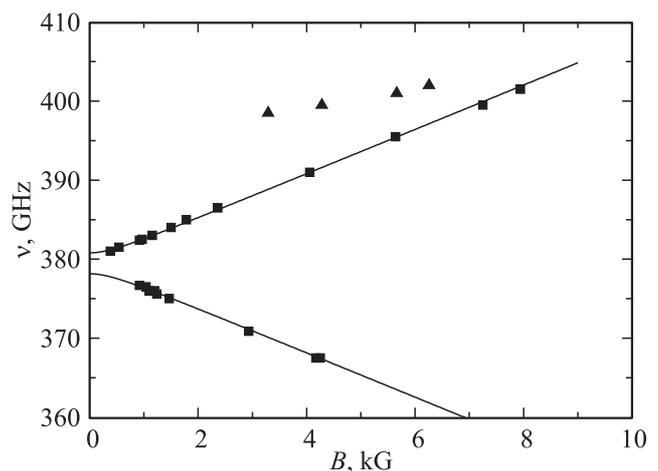


Рис. 2. Частотно-полевая зависимость резонансных переходов иона Fe²⁺ в берилле (образец № 2). Точки — эксперимент (нанесены положения наиболее интенсивной линии структуры), линии — расчет. Треугольники — резонансный переход синглет–синглет.

неэквивалентных центров, однако диапазон углов при измерениях оказался неполным. В данном случае имели место ограничения, связанные с наличием структурной воды в каналах берилла. Ранее [10,11] нами было установлено, что молекулы воды интенсивно поглощают субмиллиметровые волны в поляризации $\mathbf{E}_1 \perp \mathbf{c}$, (\mathbf{E}_1 — напряженность электрического поля излучения). Спектры ЭПР наблюдались при условии $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}_0$, при этом в спектрометре использовалась геометрия Фогта, т.е. $\mathbf{k} \perp \mathbf{B}_0$, где \mathbf{k} — волновой вектор падающей на образец плоской волны. Поэтому при отклонении от ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{c}$ ($\mathbf{E}_1 \parallel \mathbf{c}$) к ориентации $\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{c}$ ($\mathbf{E}_1 \perp \mathbf{c}$), кроме уширения линии из-за уменьшения эффективного g-фактора

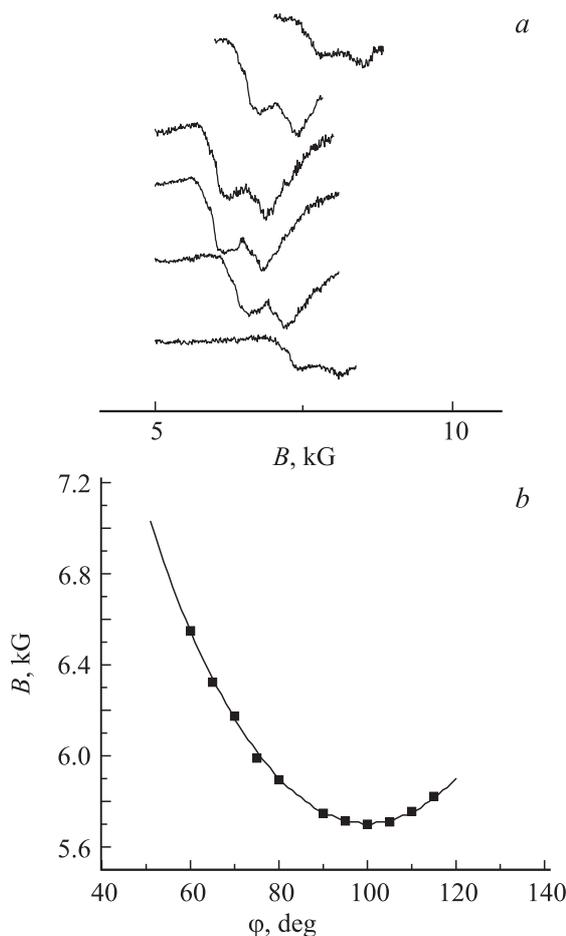


Рис. 3. а) Вид спектров ЭПР иона Fe^{2+} в кристалле берилла (образец № 2, вращение в плоскости ac с шагом 20°). Спектры в минимальном магнитном поле соответствуют ориентации, близкой к $B_0 \parallel c$. б) Угловая зависимость резонансного перехода синглет–дублет иона Fe^{2+} в берилле (образец № 4). Частота 395.5 GHz.

вследствие нарастания поглощения, связанного с водой в каналах, уменьшалась микроволновая мощность, проходящая через образец. Совокупность этих факторов привела к ограниченному диапазону углов при измерении угловой зависимости спектров. Чтобы устранить влияние поглощения, вызванного водой, мы подвергли кристалл дегидратации. После отжига кристалл приобрел молочно-белый цвет из-за большого количества микротрещин и широкополосное поглощение в области наблюдения сигналов ЭПР в поляризации $E_1 \perp c$ исчезло. Однако одновременно с этим трансформировались и спектры ЭПР. Во-первых, линии ЭПР сузились и исчезла их структура, во-вторых, интенсивность сигнала ЭПР уменьшилась, что не позволило расширить диапазон углов в ориентационной зависимости. На рис. 1 для сравнения представлены спектры ЭПР до и после дегидратации.

3.2. Оптическая спектроскопия. На рис. 4 представлены спектры поглощения трех различных об-

разцов берилла. По своей конфигурации и положению наблюдаемых полос поглощения они идентичны спектрам, описанным ранее в ряде литературных источников при исследовании оптических свойств как беспримесных, так и железо- или ванадийсодержащих бериллов [21–23].

Как видно из рисунка, во всех представленных спектрах наблюдается поглощение в ультрафиолетовом диапазоне (УФ) длин волн в области 250–350 nm, которое объясняется переносом заряда лиганд→металл в полиэдрах FeO_n (где $n = 6$ или 4). И хотя в литературе существуют определенного рода разночтения по поводу интерпретации тех или иных полос поглощения в УФ-области, все исследователи сходятся в этом вопросе в одном: коротковолновое поглощение в спектрах бериллов в основном определяется переносом заряда $O^{2-} \rightarrow Fe_{VI}^{3+}$. В меньшей степени вклад в УФ-поглощение вносят полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe_{IV}^{3+}$, Fe_{IV}^{2+} (при изоморфном вхождении ионов трех- и двухвалентного железа в бериллиевые тетраэдры структуры). Таким образом, наличие более интенсивного коротковолнового поглощения в оптических спектрах синтетических образцов № 1 и 2, чем в случае природного образца, предполагает, что большая часть примеси железа в этих образцах находится в трехвалентном состоянии и изоморфно замещает катионы алюминия или бериллия.

Особый интерес представляет оптический отклик от некрамерсового иона Fe^{2+} . Принято считать, что ионы двухвалентного железа в спектре берилла проявляются в виде широкой полосы в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн с пиком поглощения при 820 nm. Возникновение такой полосы связано с электронными переходами ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в энергетическом спектре иона Fe_{VI}^{2+} , изоморфно замещающего алюминий в октаэдрических позициях структуры [22]. Отметим, что данная полоса поглощения, край которой простирается в длинноволновую

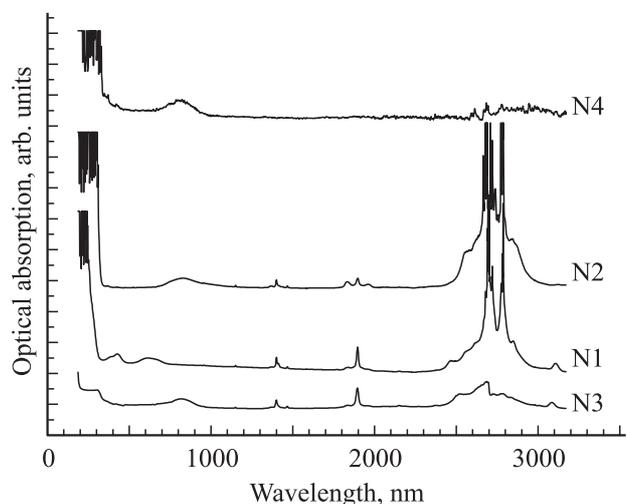


Рис. 4. Оптические спектры поглощения различных образцов берилла.

„красную“ область видимого диапазона, обуславливает голубые оттенки в цветовой гамме берилла. Как следует из рис. 4, данная полоса присутствует как в спектрах синтетического образца № 2 с голубоватым оттенком, так и в спектре природного берилла, что указывает на наличие в них ионов двухвалентного железа. Эта полоса полностью отсутствует в спектре окрашенного в зеленый цвет образца № 1. Для него, напротив, оптический спектр характеризуется наличием двух других ярко выраженных полос поглощения. Первая из них, коротковолновая, расположена в районе 420–425 nm, тогда как максимум интенсивности второй полосы поглощения приходится на интервал длин волн 560–580 nm. Согласно литературным данным [23], присутствие в оптическом спектре зеленого берилла полос поглощения при 425 и 580 nm указывает на наличие в этом образце ионов трехвалентного ванадия, занимающих октаэдрические позиции алюминия в структуре кристалла, а именно описываемые полосы поглощения объясняются электронными переходами ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ и ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$ соответственно в ионах V_{VI}^{3+} [23].

Помимо описанных выше в представленных на рисунке спектральных зависимостях присутствуют еще три полосы поглощения, лежащие в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне длин волн, характерные для природных и выращенных гидротермальным способом кристаллов берилла. Первые две из них, проявляющиеся в форме узких структурированных полос поглощения при 1400 и 1898 nm соответственно, обусловлены высшими обертонами в колебательном спектре молекул воды, заключенной в структурном канале берилла [24]. Дополнительные полосы поглощения, располагающиеся при длинах волн 1836 и 1960 nm, относятся к поглощению воды первого типа (электрический дипольный момент молекул воды первого типа расположен перпендикулярно, а второго типа — параллельно оси шестого порядка) в структурных каналах берилла. Третья (наиболее интенсивная и широкая) полоса поглощения в диапазоне длин волн от 2500 до 3000 nm вызвана бесструктурными колебаниями воды, которая находится в различных газовой-жидких включениях в берилле. В результате высокотемпературного отжига происходит обезвоживание (дегидратация) кристалла берилла и его частичное разрушение на микроуровне. Линии поглощения от структурной воды в канале в отожженном образце № 4 полностью исчезают, а широкая полоса ИК-поглощения от газовых включений за счет их роста и микроразрушений структуры сдвигается в длинноволновую область спектра вплоть до предельной в наших оптических измерениях длины волны 3200 nm. При этом большое количество микротрещин приводит к существенному росту оптической плотности кристалла во всем исследуемом диапазоне длин волн. Здесь важно отметить, что в результате отжига наиболее интересная для наших ЭПР измерений полоса поглощения при 820 nm от ионов двухвалентного железа также существенно уширяется.

Уширение полосы поглощения при 820 nm предполагает, что при нагревании образца происходило искажение октаэдрической позиции в берилле и всей его структуры за счет термического расширения при тепловом воздействии.

4. Обсуждение

Согласно данным химического анализа (см. таблицу), примесь железа присутствовала в обоих образцах синтетического берилла (образцы № 1 и 2), поэтому необходимо понять причину отсутствия сигнала в образце № 1. На наш взгляд, это связано с меньшей (в 7 раз) концентрацией примеси. Кроме того, образец № 1 выращен при более высоком окислительном потенциале, в результате чего доля Fe^{3+} в нем может быть существенно выше, чем в образце № 2, что еще более уменьшает долю ионов Fe^{2+} . С учетом невысокого отношения сигнал/шум для образца № 2 отсутствие сигнала ЭПР в образце № 1 вполне объяснимо. В то же время сигнал ЭПР, обнаруженный в гошените, свидетельствует о том, что даже в условиях низких концентраций железа, если примесь в основном находится в двухвалентном состоянии, возможна ее регистрация.

Поскольку спектры ЭПР трехвалентного железа и обменных пар $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ известны и не могут объяснить сигналы, наблюдаемые в субмиллиметровом диапазоне, можно сделать вывод, что наблюдаемые спектры принадлежат изолированным ионам Fe^{2+} (электронная конфигурация d^6 , основной терм 5D). Для определения типа кристаллографической позиции, в которую входят ионы двухвалентного железа, примем во внимание наличие расщепления между уровнями дублета. Это обстоятельство свидетельствует о ромбической составляющей локальной симметрии, т. е. октаэдрическую координацию с симметрией D_3 с большой долей вероятности можно исключить. Тетраэдрические позиции допускают расщепление дублета, но для кремний-кислородных тетраэдров замещение $Si^{4+} \rightarrow Fe^{2+}$ требует компенсации заряда, что должно приводить к появлению сопряженных спектров, причем магнитные оси направляются на компенсаторы под „косыми“ углами. В случае бериллиевого тетраэдра также должны существовать магнитно-неэквивалентные центры, однако для изовалентного замещения магнитные оси центров должны быть направлены вдоль $\langle 2\bar{1}10 \rangle$, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ и $[0001]$. При этом, поскольку в эксперименте не удается получить спектры ЭПР при направлении магнитного поля перпендикулярно оси c кристалла, наблюдаемый одиночный спектр можно объяснить при условии, что оси Z наблюдаемых центров направлены вдоль оси шестого порядка. Дальнейшее обсуждение основано на предположении, что ион Fe^{2+} замещает бериллий в тетраэдре. Если это так, то основным орбитальным состоянием в кубическом поле является дублет G_3 . Под действием низкосимметричных составляющих кристаллического поля дублет расщепляется и ос-

новным орбитальным состоянием должен быть синглет, пятикратно вырожденный по спину. Спин-орбитальное взаимодействие во втором порядке снимает спиновое вырождение и приводит к системе спиновых подуровней, характеризующейся спином $S = 2$ [25]. В рамках такого подхода описаны, например, экспериментальные результаты дальней ИК-спектроскопии в соединении $Fe(SPh)_4^{2-}$ [26]. В то же время ранее экспериментально и теоретически изучено расположение низколежащих уровней энергии центров Fe^{2+} в неискаженных тетраэдрах с симметрией T_d (ZnS , $CdTe$, $MgAl_2O_4$) [4,27], где основной вклад в расщепление орбитального дублета вносит спин-орбитальное взаимодействие второго порядка. В этих соединениях обнаружено пять эквидистантных уровней энергии с симметрией Γ_1 , Γ_4 , Γ_3 , Γ_5 , Γ_2 , причем основной синглет (Γ_1) отделен от возбужденного триплета (Γ_4) энергетическим интервалом 15 cm^{-1} в $ZnS : Fe^{2+}$, 10 cm^{-1} в $CdTe$ и 13 cm^{-1} в $MgAl_2O_4$. Недавние измерения спектров ЭПР в $ZnSe : Fe^{2+}$ позволили нам дополнить этот ряд и измерить расщепление между синглетом и триплетом, которое оказалось равным примерно 15.5 cm^{-1} [28]. Сравнивая эти величины с РНП в берилле (12.7 cm^{-1}), можно отметить близость измеренных величин. Кроме того, регистрация в нашем случае слабой широкой дополнительной линии с РНП, превышающим РНП дублета, может быть связана с расщеплением в ромбическом поле триплета на дублет и синглет. Отметим, что расщепление между уровнями дублета в нашем случае мало, а наличие синглет-синглетного перехода с РНП, близким к РНП синглет-дублетного перехода, не вписывается в схему уровней со спином $S = 2$. Можно предположить, что система уровней Fe^{2+} в берилле примерно та же, что и в кубических кристаллах, а действие низкосимметричных компонент кристаллического поля является возмущением. Подобная схема уровней реализуется, например, в гексагональном $GaN : Fe^{2+}$ [29], где возбужденный триплет Γ_4 расщепляется тригональным полем на дублет Γ_3 и синглет Γ_2 .

Поскольку положение линий синглет–синглет определялось с большой погрешностью и количество измеренных точек было недостаточным для расчета, то для теоретического описания мы использовали только резонансные переходы типа синглет–дублет. Расчет сделан в приближении эффективного спина $S = 1$. Спиновый гамильтониан имел вид:

$$H = g_{\parallel}\beta B_z S_z + g_{\perp}\beta(B_x S_x + B_y S_y) + D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2).$$

Нахождение параметров гамильтониана производилось в два этапа. Вначале на основе экспериментальной частотно-полевой зависимости (рис. 2) были найдены величины $g_{\parallel} = g_c = 2.0 \pm 0.1$, $D = 379.5\text{ GHz}$, $E = 1.3\text{ GHz}$. Для определения перпендикулярного g -фактора мы воспользовались угловой зависимостью,

измеренной на частоте 355.5 GHz , и получили значение $g_{\perp} = 3.7 \pm 0.5$. Расчетные кривые, полученные с помощью программы на языке МАТЛАБ, представлены на рис. 2 и 3 сплошными линиями. Хотя согласие вполне удовлетворительное, необходимо отметить, что точность определения g_{\perp} невысока из-за того, что зеемановская энергия вносит лишь небольшой вклад в энергию резонансного перехода и погрешность в определении частоты ($\pm 0.5\text{ GHz}$) в данном случае оказывается существенной. Подробно этот вопрос рассмотрен в работе [30].

Ранее сообщалось о наблюдении линии ЭПР, принадлежащей иону Fe^{2+} , в железосодержащих образцах, выращенных флюсовым методом с недостатком в исходной шихте BeO [9]. Прежде всего необходимо отметить, что необычным является факт наблюдения спектров ЭПР иона Fe^{2+} при комнатной температуре. В этой работе зарегистрирована линия с $g_c = 3.773$, которую авторы связали с резонансным переходом $-1 \leftrightarrow +1$ иона Fe^{2+} в позиции Be^{2+} в рамках модели, в которой спиновые подуровни описываются полным спином $S = 2$. Хотя угловую зависимость измерить полностью также не удалось, была обнаружена магнитная кратность ($K_M = 3$) спектров, тогда как мы не наблюдали магнитно-неэквивалентных центров. Таким образом, можно сделать вывод, что в нашем случае мы имеем дело с другим центром. Поскольку наша интерпретация входит в противоречие с результатами работы [9], окончательно вопрос идентификации спектров Fe^{2+} можно будет решить при условии наблюдения других возбужденных уровней.

Необходимо отметить, что, хотя пересчитанная формула образца № 2 не содержит железа в бериллиевой позиции, точность метода химического анализа недостаточна, чтобы полностью его исключить. С учетом того что сигналы ЭПР очень слабы, это противоречие можно не принимать во внимание.

Причина структуры линии ЭПР не установлена. При измерении частотно-полевой зависимости спектров ЭПР оказалось, что расстояние между компонентами не изменяется и каждая компонента должна иметь свое значение расщепления в нулевом магнитном поле. Это означает, что в кристалле есть несколько кристаллографических позиций, занимаемых ионом двухвалентного железа с незначительным изменением в ближайшем окружении. Поскольку после дегидратации кристалла структура линий исчезла, можно сделать вывод, что молекулы воды влияют на кристаллическое поле лигандов, окружающих ионы Fe^{2+} , т.е. молекулы воды в канале либо слегка деформируют кристаллическую матрицу, либо за счет большого электрического дипольного момента вносят искажение в потенциал кристаллического поля, действующего на ион Fe^{2+} . Необходимо отметить, что исследования примесных ионов в берилле методом ЭПР ведутся давно и о таком влиянии воды в литературе ранее не сообщалось. Однако в выполненных исследованиях большие величины РНП не измерялись, и эффекты, вызванные существованием

слегка различающихся центров в случае использования стандартных ЭПР-спектрометров, могут укладываться в ширину линий. В природном гошените хотя и имеются характерные линии воды в каналах (рис. 4), отношение сигнал/шум спектра ЭПР Fe^{2+} слишком мало, чтобы можно было анализировать форму линии.

5. Заключение

В синтетическом кристалле $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} : \text{Fe}$ и природном гошените идентифицированы центры Fe^{2+} ромбической симметрии. Сделан вывод, что ион двухвалентного железа изовалентно замещает бериллий в позиции кислородного тетраэдра. Определен набор спектральных параметров, позволяющих получить согласие теории и эксперимента. Для установления причины изменения формы линий ЭПР после дегидратации необходимо отдельное исследование.

Список литературы

- [1] R. Doerfler, G.R. Allan, B.W. Davis, C.R. Pidgeon, A. Vass. *J. Phys. C* **19**, 3005 (1986).
- [2] G.S. Shakurov, T.A. Shcherbakova, V.A. Shustov. *Appl. Magn. Reson.* **40**, 135 (2011).
- [3] B.R. Anderson, L.J. Challis. *J. Phys. C* **6**, L266 (1973).
- [4] G.A. Slack, S. Roberts, F.S. Ham. *Phys. Rev.* **155**, 170 (1967).
- [5] W. Low, M. Weger. *Phys. Rev.* **118**, 1130 (1960).
- [6] М.М. Зарипов, Ю.Я. Шамонин. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **20**, 1220 (1956).
- [7] M. Dvir, W. Low. *Phys. Rev.* **119**, 1587 (1960).
- [8] A. Edgar, D.R. Hutton. *Solid State Commun.* **41**, 195 (1982).
- [9] В.П. Солнцев, Г.В. Букин, Г.Г. Лохова, Н.С. Вейс. *Тр. ИГиГ СО РАН. Вып. 610*, 128 (1985).
- [10] B.P. Gorshunov, E.S. Zhukova, V.I. Torgashev, V.V. Lebedev, G.S. Shakurov, R.K. Kremer, E.V. Pestrjakov, V.G. Thomas, D.A. Fursenko, M. Dressel. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2015 (2013).
- [11] E.S. Zhukova, B.P. Gorshunov, V.I. Torgashev, V.V. Lebedev, G.S. Shakurov, R.K. Kremer, E.V. Pestrjakov, V.G. Thomas, D.A. Fursenko, M. Dressel. *J. Chem. Phys.* **140**, 224317 (2014).
- [12] B.P. Gorshunov, V.I. Torgashev, E.S. Zhukova, V.G. Thomas, M.A. Belyanchikov, C. Kadlec, F. Kadlec, M. Savinov, T. Ostapchuk, J. Petzelt, J. Prokleska, P.V. Tomas, E.V. Pestrjakov, D.A. Fursenko, G.S. Shakurov, A.S. Prokhorov, V.S. Gorelik, L.S. Kadyrov, V.V. Uskov, R.K. Kremer, M. Dressel. *Nature Commun.* **7**, 12842 (2016).
- [13] Р.И. Машковцев, Е.С. Стоянов, В.Г. Томас. *ЖСХ* **45**, 59 (2004).
- [14] Р.И. Машковцев, Л.В. Кулик, В.П. Солнцев. *ЖСХ* **51**, 903 (2010).
- [15] К.-Т. Вильке. *Выращивание кристаллов. Недра, Л.* (1977). 600 с.
- [16] В.А. Кляхин, А.С. Лебедев, А.Г. Ильин, Д.А. Фурсенко. *А.с. СССР № 126565* (1979).
- [17] В.Г. Томас, В.А. Кляхин. В сб.: *Минералообразование в эндогенных процессах / Под ред. Н.В. Соболева. Наука, Новосибирск* (1987). С. 60.
- [18] О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин, Ф.Г. Вагизов, В.В. Базаров, А.И. Бахтин, И.Б. Хайбуллин. *Зап. ВМО* **4**, 122 (2001).
- [19] R.I. Khaibullin, O.N. Lopatin, F.G. Vagizov, V.V. Bazarov, A.I. Bakhtin, I.B. Khaibullin, B. Aktas. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **206**, 277 (2003).
- [20] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. *Appl. Magn. Reson.* **2**, 571 (1991).
- [21] А.Н. Платонов, М.Н. Таран, В.С. Балицкий. *Природа окраски самоцветов. Недра, М.* (1984). 197 с.
- [22] А.Н. Платонов, М.Н. Таран, Э.В. Польшин, О.Е. Минько. *Изв. АН СССР. Сер. геол.* **10**, 54 (1979).
- [23] А.Н. Платонов, А.Н. Тарашан. *Конституция и свойства минералов* **7**, 75 (1973).
- [24] D.L. Wood, K. Nassau. *Am. Mineral.* **53**, 777 (1968).
- [25] А. Абрагам, Б. Блини. *Мир, М.* (1972). Т. 1. 651 с.
- [26] P.M. Champion, A.J. Sievers. *J. Chem. Phys.* **66**, 1819 (1977).
- [27] G.A. Slack, F.S. Ham, R.M. Chrenko. *Phys. Rev.* **152**, 376 (1966).
- [28] G.S. Shakurov, D.S. Pytalev, V.I. Kozlovsky, Yu.V. Korostelin. *Modern development of magnetic resonance. Abstr. of the Int. Conf. Kazan, Russia.* (2015). P. 131.
- [29] E. Malguth, A. Hoffmann, X. Xu. *Phys. Rev. B* **74**, 165201 (2006).
- [30] Г.С. Шакуров, А.Г. Аванесов, С.А. Аванесов. *ФТТ* **51**, 2160 (2009).