

- [1] Cheville R.A., Halas N.J. Phys. Rev. **B45**, 8, 4548 (1992).
 [2] Bazhenov A.V., Gorbunov A.V., Timofeev V.B. Proc. of Anharmonic Properties of High- T_c Cuprates / Ed. D. Mihailovic, G. Ruani, E. Kaldis, K.A. Muller. World Scientific (1994)
 [3] Баженов А.В., Горбунов А.В., Волкодав К.Г. Письма в ЖЭТФ **60**, 5, 326 (1994).
 [4] Dick D., Wei K., Jeglinski S. et al. Phys. Rev. Lett. **73**, 20, 2760 (1994)
 [5] Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М. (1963) 494 с.
 [6] Matus V., Kuzmany H., Sohmen E. Phys. Rev. Lett. **68**, 18, 2822 (1992).
 [7] Hosoya M., Ichimura K., Wang Z.H. et al. Phys. Rev. **B49**, 7, 4981 (1994)

Физика твердого тела, том 38, № 5, 1996
 Solid State Physics, vol. 38, N 5, 1996

ЭПР ИОНОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В КРИСТАЛЛЕ LiSrAlF_6

© Р.Ю.Абдулсабиров, И.И.Антонова, С.Л.Кораблева,
 Н.М.Низамутдинов, В.Г.Степанов, Н.М.Хасанова

Казанский государственный университет,
 420008 Казань, Россия
 (Поступило в Редакцию 14 июля 1995 г.
 В окончательной редакции 10 ноября 1995 г.)

В монокристаллах LiSrAlF_6 (пространственная группа $R\bar{3}1c$, $Z = 2$), выращенных в Лаборатории магнитной радиоспектроскопии КГУ, изучены спектры ЭПР ионов Fe^{3+} при комнатной температуре и температуре жидкого гелия на спектрометре ЭПР X -диапазона в полях до 5.5 kG.

Монокристалл LiSrAlF_6 активированный ионами Fe^{3+} в количестве 0.5 at.%, выращивался методом Бриджмена–Стокбаргера в печи сопротивления в графитовом тигле в атмосфере особо чистого аргона при давлении $\approx 1.5 \cdot 10^5$ Па. Составные компоненты LiF , SrF_2 , AlF_3 в стехиометрическом соотношении проплавились во фторирующей атмосфере, а затем выдерживались в течение 5–7 h при температуре плавления для более полного проведения твердофазового синтеза. Полученное соединение служило основой шихты для выращивания кристаллов. В шихту добавлялось примесное соединение в виде FeF_3 в количестве ≈ 0.5 at.%. Выращивание лешированного кристалла осуществлялось при температуре 850 °C со скоростью протяжки тигля ≈ 1 mm/h.

На рис. 1 показана проекция структуры кристалла на плоскость ab . Для детального исследования был выбран кристалл с хорошо развитыми гранями (0001) и (1012). При изучении спектров ЭПР Fe^{3+} в монокристалле LiSrAlF_6 в ориентации $\mathbf{H} \parallel C_3$ и по снятой угловой зависимости было обнаружено, что а) спектр обусловлен единственным типом центра иона Fe^{3+} и описывается спин-гамильтонианом тригональной симметрии, а ось C_3 является осью z электрического поля тригональной симметрии, действующего на ион Fe^{3+} ; б) спектр имеет тонкую и хорошо разрешенную суперсверхтонкую структуру (ССТС), обусловленную взаимодействием иона с шестью ионами фтора ближайшего окружения в первой координационной сфере. Запись спектра

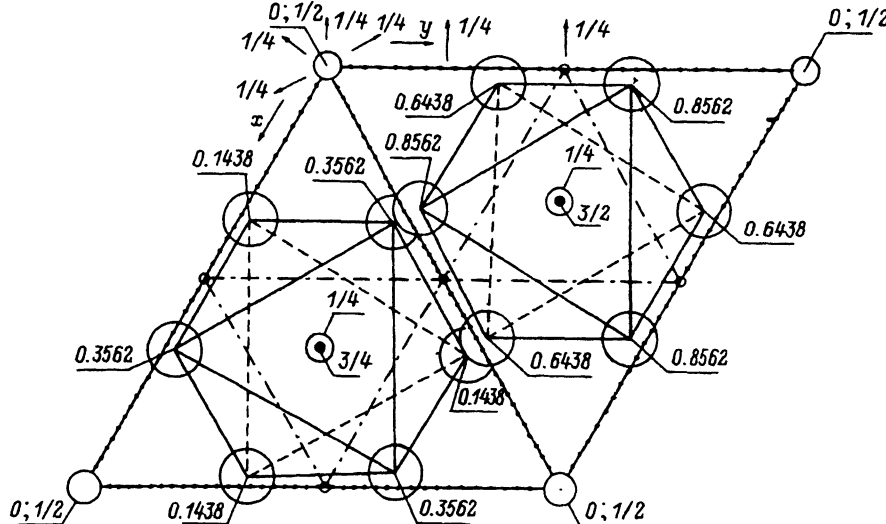


Рис. 1. Проекция элементарной ячейки LiSrAlF_6 на плоскость $[001]$.

приведена на рис. 2. Для интерпретации исследуемых спектров ЭПР четных изотопов Fe^{3+} ($I = 0$, $S = 5/2$), находящихся в электрическом поле тригональной симметрии, используется спин-гамильтониан вида

$$H = g\beta\mathbf{H}\mathbf{S} + B_{20}T_{20} + B_{40}T_{40} + B_{43}T_{43} + \Sigma ST_i I_i, \quad (1)$$

где B_{20} , B_{40} — диагональные тензоры кристаллического поля второго и четвертого ранга соответственно, B_{43} — недиагональный тензор четвертого ранга.

Для описания матричных элементов и нахождения выражений для угловой зависимости параметров спин-гамильтониана мы использовали неприводимые тензоры T_{lm} и формализм работы [1]. Расчет параметров спинового гамильтониана проводился по экспериментальным спектрам ЭПР ориентациях $\mathbf{H} \parallel z$ и $\mathbf{H} \perp z$, а также по снятым угловым зависимостям в двух плоскостях: $z \parallel x$ и $z \perp y$. Они равны: $B_{20} = -323.77 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $B_{40} = -6.04 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $B_{43} = -4.50 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g_{\parallel} = g_{\perp} = 2.0022$, $A_s = (24.76 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Анализ параметров показывает следующее.

1) Аксиальная компонента кристаллического поля B_{20} на порядок больше B_{40} , обе компоненты одного знака. Определение знака B_{20} проводилось путем сравнения интенсивности переходов $(5/2 \rightarrow 3/2)$ и $(-5/2 \rightarrow -3/2)$ при температуре жидкого гелия, когда сказывается существенно разная заселенность уровней энергии от температуры.

2) Аксиальная компонента на полтора порядка превышает кубическую диагональную B_{40} и кубическую недиагональную B_{43} . Следует отметить, что инвариантная сумма фторового окружения $S_{4A} = S(B_4, [\text{FeF}_6]) = B_{40}^2 + 2B_{43}^2$, вычисленная на основании данных параметров, оказалась равной $77.17 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-2}$. Для кислородного окружения $S(B_4, [\text{FeO}_6]) = 1235.10 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-2}$ [2]. Их отношение равно 16, что является следствием отношения зарядов лигандов ближайшего окружения четвертой степени. Этот результат подтверждает механизм Ватанабе для расщепления основного состояния иона [3].

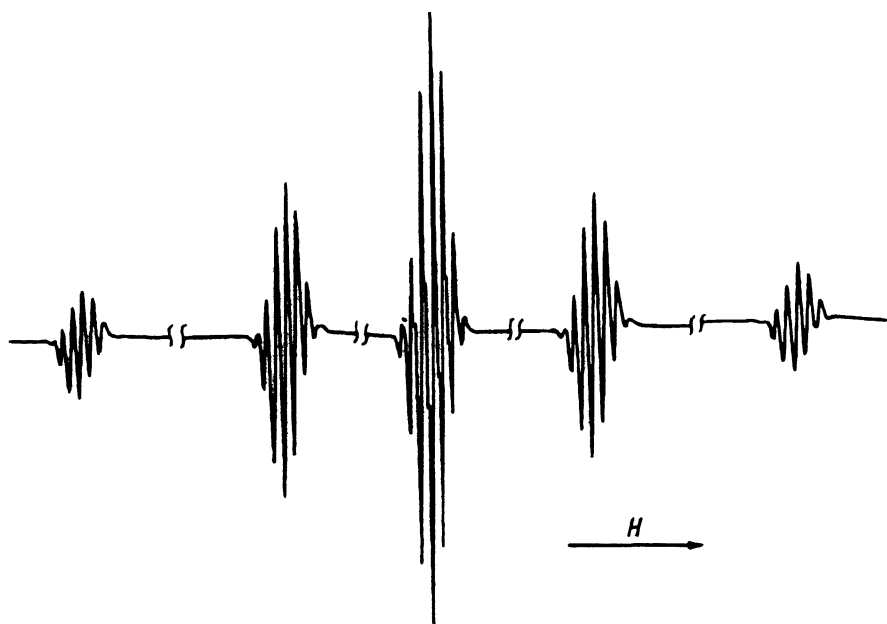


Рис. 2. Спектр ЭПР Fe^{3+} в LiSrAlF_6 при $H \parallel c$; $\nu = 9.4$ кМГц, $T = 290$ К.

Кроме того, в рамках кластерной модели кристаллического поля с использованием метода эффективного спинового гамильтониана, развитого Ереминым [4,5], мы провели теоретический расчет параметров ССТС A_s и A_p суперсверхтонкого взаимодействия. Оценочный теоретический расчет параметров ССТС от шестикоординированных фторов полностью подтвердил феноменологический расчет и полученные спектры. Отметим, что изотропная часть ССТС существенно превышает анизотропную.

Анализ полученных параметров спинового гамильтониана приводит к выводу о том, что моделью исследуемого парамагнитного комплекса является комплекс FeF_6 , локализованный в положении AlF_6 .

Работа выполнена при частичной поддержке российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17509а), а также Международного научного фонда и российского правительства (грант № g11100).

Список литературы

- [1] Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М., Булка Г.Р., Гармаш В.М., Павлова Н.И. Кристаллография **32**, 695 (1987).
- [2] Аккерман В.А., Булка Г.Р., Вайнштейн Д.И., Винокуров В.М., Галлеев А.А., Ермаков Г.А., Любченко В.М., Маркелов А.А., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М. ФТТ **34**, 3, 743 (1992).
- [3] Watanabe H. Prog. Theor. Phys. **18**, 405 (1957).
- [4] Еремин М.В. Деп. в ВИНТИ, рег. № 4371-В90. Казань (1990). 19 с.
- [5] Еремин М.В. В сб.: Спектроскопия кристаллов / Под ред. А.А.Каплянского. Л. (1989). С. 30-40.