

## ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА МАРГАНЦА В КРИСТАЛЛАХ $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12} : \text{Mn}$

Б. В. Падляк, А. Е. Носенко

УДК 537.611.43 : 539.28 : 537.635

Исследованы особенности изоморфизма примесных ионов марганца в монокристаллах кальций-галлий-германиевого граната (КГГГ). Показано, что вхождение ионов марганца в  $[a]$ - и  $\{c\}$ -позициях КГГГ в четырех- и двухвалентном состоянии определяется концентрацией активатора. Расшифрован и описан спин-гамильтоновым ромбической симметрии спектр ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\{c\}$ -позициях решетки КГГГ. Рассмотрены возможные механизмы компенсации электрического заряда при гетеровалентном замещении  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ga}_{[d]}^{3+}$  и предложено объяснение концентрационных особенностей изоморфизма марганца в КГГГ.

Структура граната (пространственная группа симметрии  $O_h^{10}$ ) [1], обладая тремя неэквивалентными позициями катионов, позволяет вводить большинство примесей ионов переходных групп в различных валентных состояниях с разными схемами изоморфизма и компенсации электрического заряда. Эффективным методом исследования микроизоморфных замещений в кристаллах, активированных ионами переходных металлов, является метод ЭПР.

Известно, что в кристаллах двухкатионных гранатов типа  $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$  (где  $\text{A}^{3+}$ -ионы редкоземельных элементов или  $\text{Y}^{3+}$  в  $\{c\}$ -позициях,  $\text{B}^{3+}$ -ионы элементов типа  $\text{Ca}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и др. распределены по  $[a]$ - и  $(d)$ -позициям) примесные ионы марганца обычно входят в двухвалентном состоянии ( $3d^5$ ,  ${}^6S_5$ ) и занимают  $\{c\}$ -,  $[a]$ - и  $(d)$ -позиции в структуре с локальной точечной симметрией  $D_2$ ,  $C_3$ , и  $S_4$  соответственно [1-3]. В частности, в [3] показано, что ионы Mn входят в решетку  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в  $\{c\}$ -,  $[a]$ - и  $(d)$ -позиции в пропорции 30 : 2 : 3, что свидетельствует о преобладающей схеме изоморфизма вида:  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Y}_{\{c\}}^{3+}$ . В гранатах с общей формулой  $\{C_3\}[A_2](D_3) \times O_{12}$  (где  $C = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $A = \text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ;  $D = \text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ) имеет место следующая схема замещения:  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{Cd}^{2+})_{\{c\}}$ , тогда как в гранате  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12} - \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mg}_{[a]}^{2+}$  [4]. В настоящей работе рассмотрен сложный изоморфизм марганца, который реализуется в кристаллах КГГГ : Mn.

В [3-7] методом ЭПР было показано, что примесные ионы марганца при концентрациях  $c = 0.0005 \div 0.05$  ат. % входят в  $[a]$ -позиции КГГГ в четырехвалентном состоянии ( $3d^3$ ,  ${}^4F_{3/2}$ ), замещая катионы  $\text{Ga}^{3+}$ . Настоящие исследования проводились на монокристаллах КГГГ : Mn, выращенных по методу Чохральского. Марганец в шихту для выращивания кристаллов вводился в виде окисла  $\text{MnO}_2$  в концентрации  $c = 0.05 \div 0.12$  ат. %. 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 комнатной температуре. Ориентация образцов осуществлялась по габитусу и рентгенодифракционным методом с точностью  $\pm 1^\circ$ . Спектры ЭПР исследовались в кристаллографических плоскостях (110) и (100).

В образцах КГГГ : Mn с концентрацией марганца  $c \geq 0.1$  ат. % кроме спектра ЭПР ионов  $\text{Mn}^{4+}$  был обнаружен другой интенсивный спектр марганца, ненаблюдаемый в образцах с меньшей концентрацией. В произ-

вольной ориентации зеемановского поля  $\mathbf{H}$  этот спектр состоит из большого количества линий в интервале примерно  $0.9 \div \text{кЭ}$ , что осложняет исследование их угловых зависимостей и идентификацию переходов. Поэтому симметрия нового спектра определялась по его кратности и направлениям магнитных осей. Исследования нового спектра ЭПР марганца в кристаллографических плоскостях (110) и (100) показали, что максимальный размах и наилучшее разрешение его наблюдается в ориентациях типа  $\mathbf{H} \parallel [110]$ . На рис. 1 приведены схематическое изображение и расшифровка всех 72-х линий спектра, наблюдаемых в ориентации  $\mathbf{H} \parallel [110]$ . Известно [5], что оси  $z_1, z_2, z_3$  и  $z_4$  аксиальных спектров парамагнитных центров  $\text{Mn}^{4+}$  в  $[a]$ -позициях КГГГ ориентированы по кристаллографическим направлениям типа  $\langle 111 \rangle$ . Поэтому при строгой ориентации  $\mathbf{H} \parallel [110]$  наблюдаются 2 сверхтонких секстета, каждый из которых является суперпозицией 2-х центральных

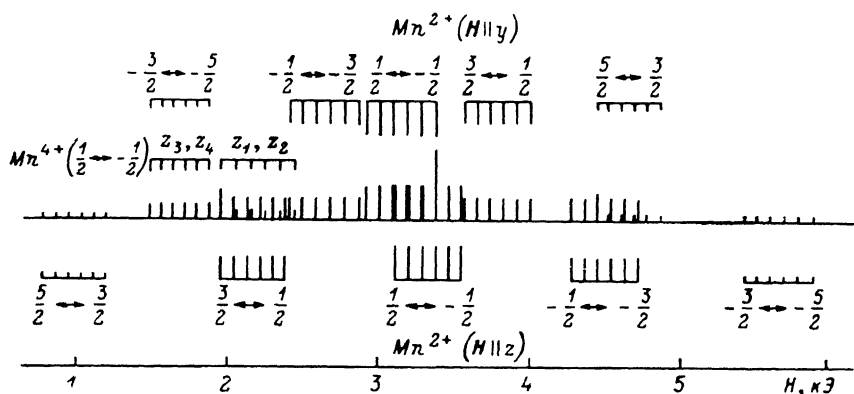


Рис. 1. Спектры ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в кристалле КГГГ в ориентации зеемановского поля  $\mathbf{H} \parallel [110]$ .

Сверху и снизу показаны идентификация переходов и расшифровка спектров.

переходов спектров ЭПР тригональных ПМЦ  $\text{Mn}^{4+}$  с осями  $z_1, z_2$  и  $z_3, z_4$  соответственно. Два других разрешенных перехода спектра ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в КГГГ из-за большой величины аксиальной константы ( $D = 0.9680 \pm \pm 0.0005 \text{ см}^{-1}$ ), в X-диапазоне не наблюдаются [5]. Используя угловые зависимости [5], были выделены 12 линий спектра ЭПР ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в ориентации  $\mathbf{H} \parallel [110]$  (рис. 1). Остальные 60 линий были отнесены к спектру ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в додекаэдрических или  $\{c\}$ -позициях решетки КГГГ.

Для интерпретации спектра ионов  $\text{Mn}^{2+}$  локальные оси  $x, y, z$  в  $\{c\}$ -позициях решетки граната были выбраны согласно [8]. Направления локальных осей и соответствующие им компоненты  $g$ - и  $A$ -тензоров для всех 6 магнитно-неэквивалентных  $\{c\}$ -позиций приведены в [1, 8]. При таком выборе осей в ориентации  $\mathbf{H} \parallel [110]$  зеемановское поле будет направлено одновременно вдоль двух локальных  $z$ - и  $y$ -осей одной из шести магнитно-неэквивалентных  $\{c\}$ -позиций. На эксперименте при этом отчетливо наблюдаются два спектра ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , соответствующих ориентациям  $\mathbf{H} \parallel z$  ( $z$ -спектр) и  $\mathbf{H} \parallel y$  ( $y$ -спектр), содержащие по 30 линий каждый (рис. 1). В ориентации  $\mathbf{H} \parallel [110]$   $y$ - и  $z$ -оси ПМЦ в остальных магнитно-неэквивалентных  $\{c\}$ -позициях ориентированы под углами  $\pm 60^\circ$  к вектору  $\mathbf{H}$  и спектры ЭПР от них не наблюдаются, потому что угол  $60^\circ$  близок углу  $\theta = \arccos(1/\sqrt{3}) \approx 54.7^\circ$ , при котором аксиальные спектры коллапсируют. Действительно, при отходе от ориентации  $\mathbf{H} \parallel [110]$  в плоскости (110) линии наблюдаемых спектров ЭПР стягиваются к центру и заметно уширяются. Эти результаты свидетельствуют о значительной величине аксиальной константы  $B_0^0$  и относительно небольших величинах ромбических констант спин-гамильтониана (СГ). В ориентациях типа  $\mathbf{H} \parallel \langle 100 \rangle$  общий вид наблюдаемого спектра ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  сильно осложняется из-за наличия большого количества наложенных линий от ПМЦ в раз-

личных магнитно-неэквивалентных положениях в сравнительно узком интервале полей. В связи с этим выделение линий X-спектра, которое сопряжено со значительными трудностями, не производилось.

Спектр ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в {c}-позициях решетки КГГГ описан СГ ромбической симметрии для электронного спина  $S=5/2$  и ядерного спина  $J=5/2$

$$\mathcal{H} = \beta H_g S + \sum_{n=2,4} \sum_{m=0,2,4} B_n^m O_n^m + \hat{J} A \hat{S}.$$

Величины констант кристаллического поля  $B_n^m$  и компонент g- и A-тензоров, определенные по известной методике [9], приведены в таблице.

Константы спин-гамильтониана спектра ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в {c}-позициях решетки КГГГ и ряда гранатов других составов

Константы СГ	Состав граната				
	$Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$	$Y_3Al_5O_{12}$	$Ca_3Sc_2Ge_3O_{12}$	$Cd_3Ga_1Ge_3O_{12}$	$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$
$g_y$	1.999 (1)	2.001 (1)	$\approx 2$	$\approx 2$	$\approx 2$
$g_z$	1.999 (1)	2.001 (1)	$\approx 2$	$\approx 2$	$\approx 2$
$B_2^0$	181.5 (4)	-97.5 (4)	177 (2)	178 (2)	113 (2)
$B_2^2$	-6.7 (2)	-146.8 (6)	16 (5)	49 (5)	15 (5)
$B_4^0$	-0.011 (3)	-0.006 (3)			
$B_4^2$	0.620 (3)				
$B_4^4$	-0.064 (5)				
$B_4^2 + B_4^4$	0.556 (4)	0.09 (4)			
$A_y$	-85.4 (5)	-85.9 (6)	85 (1)	86 (2)	86 (1)
$A_z$	-82.3 (5)	-85.1 (6)	85 (1)	86 (2)	86 (1)
T, K	295	295	77	77	77
Литературный источник	Настоящая работа	[3]	[4]	[4]	[4]

Примечание. Величины констант кристаллического поля  $B_n^m$  и СТВ ( $A_y, A_z$ ) приведены в единицах  $[10^{-4} \text{ см}^{-1}]$ . Знаки констант  $B_n^m$  для кристаллов КГГГ относительные.

Рассчитанные с помощью констант, приведенных в таблице, переходы в пределах погрешности измерений хорошо совпадают с экспериментальными переходами как z-, так и y-спектров.

Как видно из таблицы, g-факторы ионов  $Mn^{2+}$  в {c}-позициях всех приведенных гранатов в пределах погрешности измерений изотропны и равны  $\approx 2$ , что характерно для ионов переходных групп в S-состоянии. Константы сверхтонного взаимодействия (СТВ) также почти одинаковы во всех рассматриваемых гранатах. В КГГГ, как и в иттрий-алюминиевом гранате (ИАГ), обнаружена небольшая анизотропия константы СТВ ионов  $Mn^{2+}$  ( $A_y > A_z$ ), тогда как для других гранатов, приведенных в таблице, анизотропия величины A, очевидно, меньше точности ее измерений. Аксиальная константа кристаллического поля  $B_2^0$  для ионов  $Mn^{2+}$  в КГГГ почти в 2 раза больше, чем в ИАГ и  $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$ , тогда как в ряду гранатов наиболее близких по составу ( $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ ,  $Ca_3Sc_2Ge_3O_{12}$ ,  $Cd_3Sc_2Ge_3O_{12}$ ) она почти одинакова. Ромбическая константа  $B_2^2$  для КГГГ имеет минимальное значение в ряду рассматриваемых гранатов, причем она примерно в 20 раз меньше величины  $B_2^2$  в кристаллах ИАГ. Для трехкатионных гранатов, близких по составу, величины константы  $B_2^2$  ионов  $Mn^{2+}$  больше, чем в КГГГ всего в несколько раз (см. таблицу).

Из представленных результатов следует, что вхождение ионов марганца в [a]- и {c}-позиции КГГГ в четырех- и двухвалентном состояниях соответственно определяется концентрацией активатора в шихте при оди-

наковых условиях выращивания кристаллов. Локализация примесных парамагнитных центров ионов  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{2+}$  в решетке КГГГ показана на рис. 2. Как видно из рис. 2 для ионов Mn схема изоморфного гетеровалентного замещения имеет вид:  $Mn^{4+} \rightarrow Ga_{[a]}^{3+}$ . Такое замещение требует компенсации избыточного положительного заряда, тогда как вхождение ионов  $Mn^{2+}$  в КГГГ происходит без компенсации заряда согласно схеме:  $Mn^{2+} \rightarrow Ce_{[c]}^{3+}$ . Такая особенность изоморфизма марганца в КГГГ, по нашему мнению, связана с механизмом компенсации заряда при замещении  $Mn^{4+} \rightarrow Ga_{[a]}^{3+}$ . Как отмечалось в [5, 7], компенсация избыточного заряда при замещении  $Mn^{4+} \rightarrow Ga_{[a]}^{3+}$  может осуществляться как за счет образования вакансий катионов  $Ge^{4+}$  в (*d*)-позициях (известно, что  $GeO_2$  — наиболее летучая компонента расплава), так и антиструктурных (антиузельных) дефектов типа  $Ga_{[d]}^{3+}$  — ионы  $Ga^{3+}$  — в (*d*)-позициях решетки КГГГ вместо ионов  $Ge^{4+}$ . Эти механизмы компенсации взаимо-

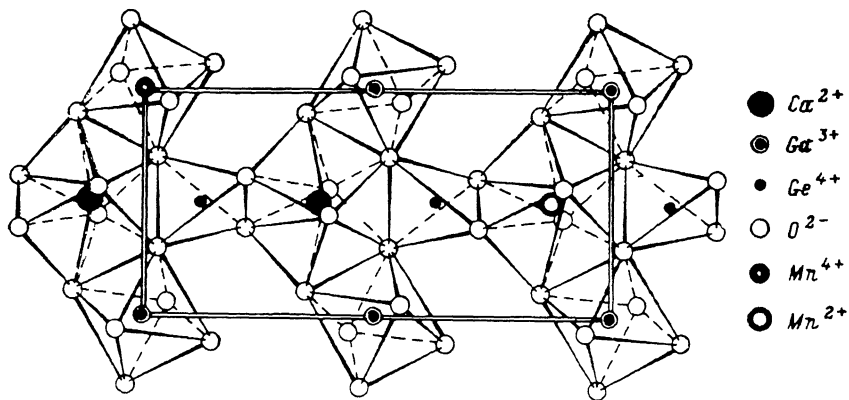


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры КГГГ с примесными парамагнитными центрами  $Mn^{4+}$  в октаэдрических позициях и  $Mn^{2+}$  в додекаэдрических позициях решетки.

связаны, так как процесс образования вакансий германия при росте кристаллов  $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$  влечет за собой захват в (*d*)-позиции некоторой части избыточных ионов  $Ga^{3+}$ , имеющих в расплаве из-за вхождения ионов  $Mn^{4+}$  в октаэдрические комплексы. Очевидно, что предлагаемые механизмы компенсации электрического заряда довольно быстро выходят на концентрационное насыщение, чем, вероятно, объясняется тот факт, что при концентрациях  $c \geq 0.1$  ат. % доминирующая схема изоморфизма марганца в КГГГ имеет вид  $Mn^{2+} \rightarrow Ca_{[c]}^{2+}$ .

В заключение отметим, что не исключена также возможность вхождения некоторой части ионов марганца в октаэдрические позиции решетки КГГГ в трехвалентном состоянии. Однако, так как нижний орбитальный дублет  $\Gamma_3$  ионов  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ,  ${}^5D_0$ ) немагнитный, то он не расщепляется ни спин-орбитальным взаимодействием, ни кристаллическим полем тригональной симметрии [2]. Следовательно, обнаружить ионы  $Mn^{3+}$  в [*a*]-позициях решетки КГГГ методом ЭПР при условии отсутствия эффекта Яна—Теллера невозможно.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] *Londolt-Börnstein J. Zahlenwerte u. Functionen aus Naturw. u. Fechnic*, Berlin: Springer, S. III, 1978, 367 с.
- [2] *Алтышуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. М.: Наука, 1972. 672 с.
- [3] *Hodges J. A., Dormann J. L., Makram H.* Phys. St. Sol. (b), 1969, vol. 35, N 1, p. 53—61.
- [4] *Novák P., Vosica L.* Czech. J. Phys., 1983, vol. B 33, p. 1134—1147.
- [5] *Носенко А. Е., Падляк Б. В., Кравчишин В. В.* ФТТ, 1985, т. 27, № 11, с. 3455—3458.
- [6] *Носенко А. Е., Абрамов А. П., Бильый А. И., Костык Л. В., Падляк Б. В.* В кн.: VIII Всес. феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активиро-

ванных ионами редкоземельных и переходных металлов. Тез. докл., ч. I, Свердловск, УПИ, 1985. 69 с.

- [7] *Падляк Б. В.* В кн.: Матер. 2-й конф. молодых ученых физ. фак. Львов. университета, Львов, 24—25 апр., 1986. Львов, 1986, с. 52—53. (Рукопись деп. в УкрНИИНТИ 16.12.1986 г., № 2790-Ук-86).
- [8] *Hutchings M. T., Wolf W. P.* J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, p. 617—621.
- [9] *Винокуров В. М., Заринов М. М., Степанов В. Г.* ФТТ, 1964, т. 6, № 4, с. 1130—1137.

Львовский государственный  
университет им. И. Франко  
Львов

Поступило в Редакцию  
10 ноября 1987 г.  
В окончательной редакции  
8 февраля 1988 г.

---