

08,04

# Парамагнитные центры ванадия и железа в монокристалле $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$

© В.А. Вазенин, А.В. Фокин, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов

Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики, Россия, Екатеринбург

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 18 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 18 ноября 2022 г.

Принята к публикации 25 ноября 2022 г.

Исследовано ориентационное поведение ЭПР-переходов неконтролируемых примесных центров  $V^{4+}$  ( $S = 1/2$ ) и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) в монокристалле  $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$ , легированном хромом. Определены параметры спинового гамильтониана этих центров как в лабораторной (кристаллографической), так и в локальной системах координат. Основываясь на факте существования смешанных ванадат-фосфатов и учитывая ориентацию главной оси  $V^{4+}$  сделан вывод о замещении ванадием позиции фосфора. Обнаружена близость главных осей тензоров тонкой структуры второго и четвертого ранга центров  $\text{Fe}^{3+}$  к направлению F-F фтор-кислородного октаэдра, окружающего ион железа.

**Ключевые слова:** примесные ионы, парамагнитный резонанс, сверхтонкое взаимодействие.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54307.530

## 1. Введение

В работе [1] сообщалось о исследовании методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) монокристалла  $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$  (NAPF), легированного хромом. Авторами были обнаружены интенсивные спектры трехзарядных ионов хрома, детектированы переходы ионов ванадия и сигналы не идентифицированных центров. Параметры тонкой структуры ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , заместивших ионы  $\text{Al}^{3+}$  в триклинных позициях, первоначально были определены в системе координат, оси которой связаны с кристаллографическими осями. В найденной локальной системе координат спектры этих центров описываются спиновым гамильтонианом (СГ) ромбической симметрии.

Ранее авторами работ [2–5] были проведены исследования кристаллической структуры и ионной проводимости (за счет переноса ионов натрия) соединений  $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Na}_5\text{GaF}_2(\text{PO}_4)_2$ . В обоих кристаллах был обнаружен структурный переход при  $\sim 545$  К. Величина ионной проводимости этих соединений ( $\sim 10^{-7}$  S/cm при 293 К) увеличивается с ростом температуры, достигая значения  $\sim 10^{-4}$  S/cm при 600 К [4]. Структурные данные, приведенные в работах [2,3] очень близки по своим значениям, но  $z$ -координаты атомов отличаются знаком. База Springer Materials ссылается на [2], и мы используем эти структурные данные.

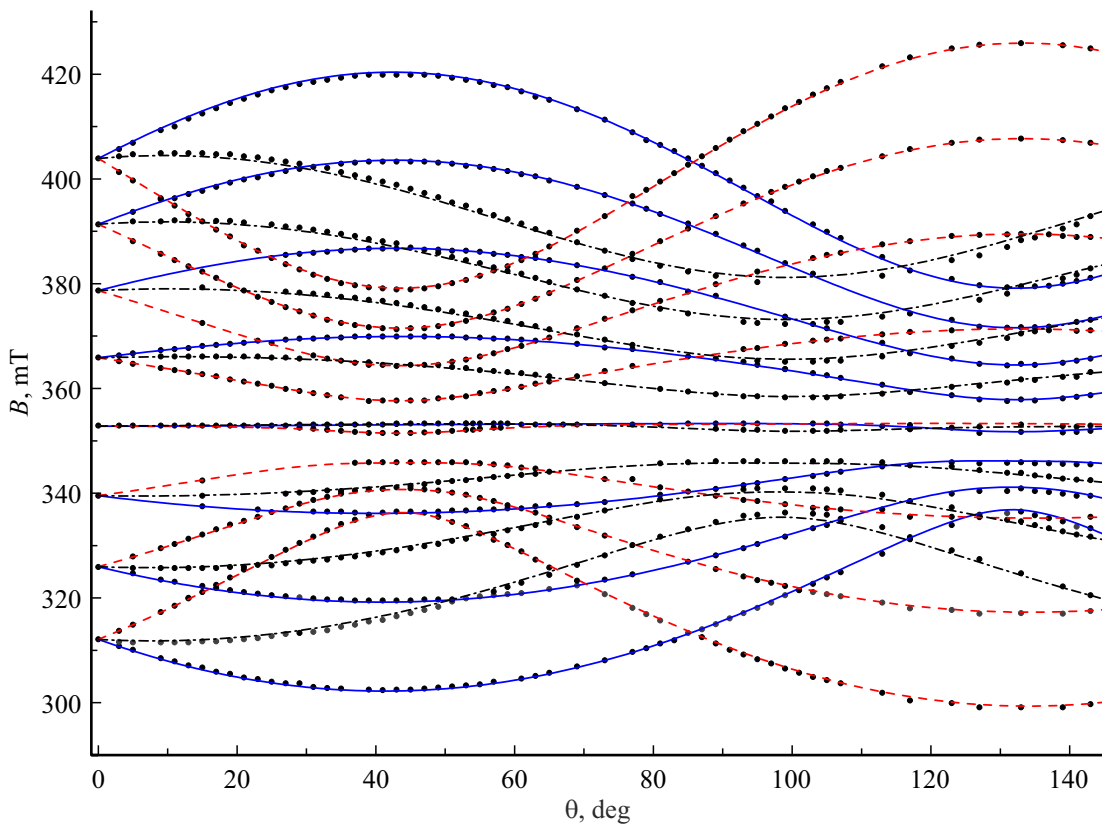
Настоящая работа представляет исследование ориентационных зависимостей ЭПР-спектра кристалла NAPF с целью определения параметров СГ центров ванадия, и описания не идентифицированных ранее в работе [1] примесных центров как в кристаллографической, так и в локальной системах координат.

## 2. Образцы и методика измерений

Монокристаллы  $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$  были выращены в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН методом кристаллизации из раствора-расплава [6] при температуре  $\sim 1000$  К.

Пространственная группа  $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$  при комнатной температуре  $P\bar{3}(C_{3i}^1)$ , параметры решетки:  $a = b = 10.483(1)$  Å,  $c = 6.607(1)$  Å [2],  $a = b = 10.468(3)$  Å,  $c = 6.599(2)$  Å [3]. Структура кристалла содержит шесть независимых позиций ионов натрия, имеющих координационное число шесть и точечные группы симметрии  $\bar{3}(C_{3i})$  {Na1, Na3},  $3(C_3)$  {Na5, Na6},  $\bar{1}(C_i)$  {Na2} и  $1(C_1)$  {Na4} [2–3]. Окружение разных ионов натрия как чисто кислородное {Na1, Na3}, так и смешанное — фтор-кислородное. Расстояние между натрием и фтором в последних составляет 2.33–2.45 Å. Ионы алюминия в этом кристалле имеют одну позицию с симметрией  $\bar{1}(C_i)$  и окружены четырьмя кислородами и двумя фторами, при этом октаэдр сжат в направлении фтор-фтор ( $R = 1.83$  Å вместо 1.87–1.9 Å) [2–3]. Фосфор тоже имеет только одну позицию в кислородном тетраэдре, но с локальной симметрией  $1(C_1)$  и расстояние фосфор-кислород в тетраэдрах  $\text{PO}_4$  1.522–1.549 Å, типичное для ортофосфатов [2]. Естественно, что все триклинные позиции различаются операцией симметрии  $C_3$  кристалла до трех.

Измерения проводились при комнатной температуре и 115 К на спектрометре ЭПР X-диапазона EMX Plus Bruker в полях до 1.5 Т. Образцы, ориентированные на рентгеновском дифрактометре, крепились в резонаторе спектрометра на держателе, закрепленном на штативе штатного автоматического гониометра и способном вращаться вокруг перпендикулярной штатива оси.



**Рис. 1.** Полярная угловая зависимость в плоскости  $ZX$  положений компонент сверхтонкой структуры переходов трех центров  $V^{4+}$ , связанных операциями  $C_3$ . Сплошные кривые —  $\varphi = 0^\circ$ , штриховые —  $\varphi = 120^\circ$ , штрихпунктирные черные —  $\varphi = 240^\circ$ .

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

#### 3.1. Центры $V^{4+}$

Авторы [1] сообщали о наблюдении в NAPF вблизи  $g = 2$  (рис. 2) октета узких слабых сигналов протяженностью 92 мТ. Такая сверхтонкая структура скорее всего обусловлена изотопом иона ванадия  $^{51}V$ , имеющим ядерный спин  $I = 7/2$  и естественную распространенность 99.76%. Указанные центры ванадия демонстрируют в плоскости  $ZX$  ориентационное поведение положений восьми сверхтонких компонент трех эквивалентных, но развернутых центров, приведенное на рис. 1. Используемая при этом прямоугольная лабораторная система координат (СК) следующая:  $Z \parallel c \parallel C_3$  кристалла, а ось  $Y$  повернута от кристаллографической оси  $b$  на угол  $\Delta\varphi = +12.5^\circ$ . Поскольку других электронных переходов центров ванадия с похожей сверхтонкой структурой в диапазоне магнитных полей до 1.5 Т обнаружено не было, есть основание считать, что наблюдаемая характерная полярная зависимость спектра с почти изотропным  $g$ -тензором обусловлена ионами  $V^{4+}$  с электронным спином  $S = 1/2$  в конфигурации  $3d^1$ . Центры  $V^{4+}$  с близкими параметрами зеемановского и сверхтонкого взаимодействий наблюдались авторами [7–12] в кри-

сталлах  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $KTiOPO_4$ ,  $NaTiOPO_4$ ,  $\alpha$ - $RbTiOPO_4$ .

Спектр ванадия и его ориентационное поведение описывались спиновым гамильтонианом

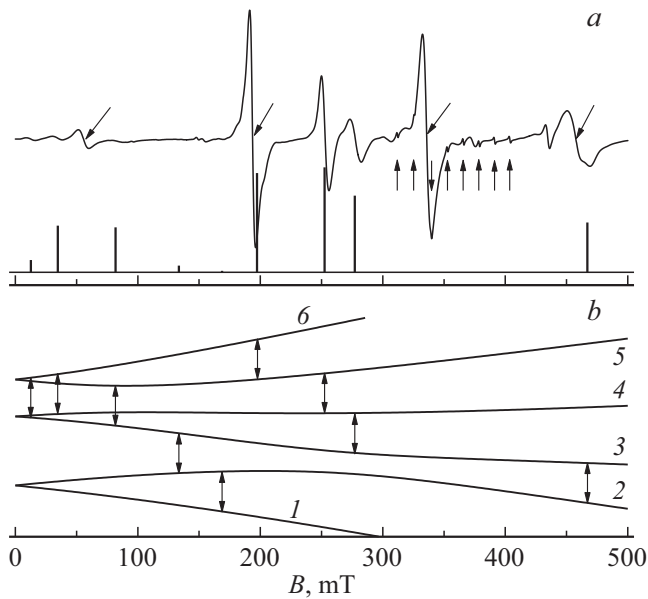
$$H_{sp} = \beta(\mathbf{BgS}) + \mathbf{SAI} + g_N\beta_N\mathbf{BI}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{g}$  — электронный  $g$ -тензор,  $\mathbf{A}$  — тензор сверхтонкого взаимодействия,  $\beta$  — магнетон Бора,  $\mathbf{B}$  — индукция магнитного поля. В расчетах использовалось табличное значения ядерного  $g_N$ -фактора ванадия ( $\beta_N$  — ядерный магнетон), ядерное квадрупольное взаимодействие не учитывалось ввиду малости [8].

В результате минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных и экспериментальных частот переходов с использованием 679 их резонансных положений и комплексной матрицы энергии 16-го порядка  $\{(2 \cdot S + 1) \cdot (2 \cdot I + 1)\}$  были получены компоненты  $\mathbf{g}$ - и  $\mathbf{A}$ -тензоров (где  $A_{ik}$  в МГц):

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} 1.9499 & -0.0497 & -0.0236 \\ 0.0383 & 1.9536 & 0.0269 \\ 0.0034 & -0.0438 & 1.9509 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 228.7 & -36.3 & 244.5 \\ 21.1 & 116.4 & 244.8 \\ 23.4 & -124.0 & 338.9 \end{pmatrix}.$$



**Рис. 2.** ЭПР-спектр (первая производная сигнала поглощения)  $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$  с примесью хрома при  $B \parallel C_3$  на частоте 9844 МГц, а также расчетные положения и интегральные интенсивности переходов центров  $\text{Fe}^{3+}$ . (а) наклонные стрелки указывают на сигналы  $\text{Cr}^{3+}$ , вертикальные — на переходы  $\text{V}^{4+}$ , (б) уровни энергии (1–6) и переходы центров  $\text{Fe}^{3+}$ .

Только при учете всех приведенных выше компонент тензоров  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{A}$  удалось достаточно хорошо описать экспериментальную полярную зависимость (среднеквадратичное отклонение = 4.6 МГц), показанную на рис. 1, что обусловлено низкой симметрией ванадиевых центров.

В результате диагонализации тензоров  $\mathbf{g}^2$  и  $\mathbf{A}^2$  [13–14] получены следующие параметры ( $A_{ik}$  в МГц) и матрицы направляющих косинусов, связывающих лабораторную СК и системы главных осей

$$g_{xx} = 1.9358, \quad g_{yy} = 1.9584, \quad g_{zz} = 1.9619,$$

$$\begin{pmatrix} 0.6016 & -0.7183 & -0.3494 \\ 0.4863 & 0.6764 & -0.5532 \\ 0.6336 & 0.1629 & 0.7563 \end{pmatrix},$$

$$A_{xx} = 165.2, \quad A_{yy} = 174.5, \quad A_{zz} = 510.2,$$

$$\begin{pmatrix} 0.2924 & 0.7433 & 0.6016 \\ 0.6537 & -0.6145 & 0.4415 \\ -0.6979 & -0.2642 & 0.6657 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Следовательно, можно считать, что симметрия (псевдосимметрия) центров  $\text{V}^{4+}$  в NAPF приблизительно ромбическая, но с различными направлениями главных осей  $g$ - и  $A$ -тензоров. Следует заметить, что слабая анизотропия  $g$ -тензора может приводить к большим погрешностям в величинах компонент матрицы косинусов.

Возврат в лабораторную систему используя полученные диагональные  $g$ - и  $A$ -тензоры, а также матрицы

направляющих косинусов приводит к следующему, естественно симметричному, виду тензоров

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} 1.9506 & -0.0059 & -0.0096 \\ -0.0059 & 1.9541 & -0.0085 \\ 0.0096 & -0.0085 & 1.9514 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 295.2 & 87.4 & 136.3 \\ 87.4 & 236.0 & 102.9 \\ 136.3 & 102.9 & 318.7 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Эти тензоры описывают экспериментальные зависимости со среднеквадратичным отклонением 13.6 МГц. Проведение оптимизации только диагональных компонент тензоров уменьшает указанное отклонение до 8.6 МГц, при этом получаются следующие их значения:

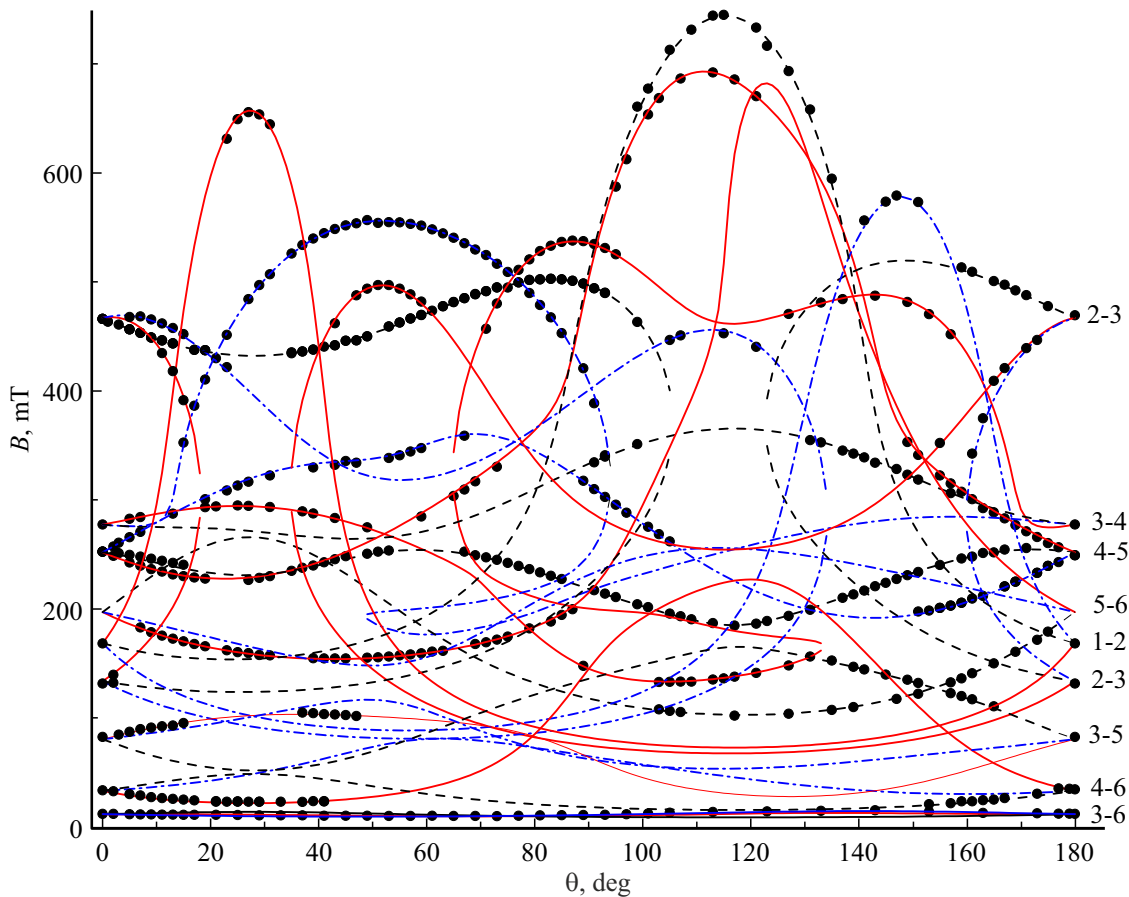
$$g_{xx} = 1.9507, \quad g_{yy} = 1.9541, \quad g_{zz} = 1.9514,$$

$$A_{xx} = 288.0, \quad A_{yy} = 247.4, \quad A_{zz} = 316.3 \text{ МГц}. \quad (5)$$

Возможно, что в связи с низкой симметрией центров  $\text{V}^{4+}$  в NAPF  $g$ - и  $A$ -тензоры содержат антисимметричные вклады и поэтому используемая процедура симметризации тензоров приводит к некоторым погрешностям.

Вопрос о локализации иона  $\text{V}^{4+}$  в структуре NAPF обсуждался в работе [1], рассматривалась возможность замещения позиций алюминия и натрия. Однако, скорее всего, ион ванадия локализуется в позиции атома фосфора, на что указывает свидетельство [15] о существовании смешанных ванадат-фосфатов в системах  $M\text{Zr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  (где  $M$  — щелочной металл). Каркас таких соединений со структурой минерала коснарита построен из статистически заселенных атомами ванадия и фосфора тетраэдров, а также  $\text{ZrO}_6$ -октаэдров [15]. Правда в этой работе речь идет о пятизарядном ионе ванадия, но существование в кристалле NAPF анионных вакансий может приводить к перезарядке ванадия. В пользу локализации иона  $\text{V}^{4+}$  в позиции фосфора говорит также и отсутствие у центров ванадия суперсверхтонкой структуры от фтора (рис. 2 [1] при ширине сигналов 1.4 мТ), не наблюдается суперструктура и при 115 К при ширине сигналов 1.2 мТ. Это естественно поскольку расстояние до ближайших ионов фтора от позиций фосфора  $\sim 3.5 \text{ \AA}$ , что много больше, чем от позиций алюминия.

Согласно матрице косинусов (3) угол между главными осями тензора сверхтонкого взаимодействия иона  $\text{V}^{4+}$  в лабораторной и локальной системах координат равен  $\sim 48^\circ$ , тогда как аналогичный угол для  $g$ -тензора составляет  $\sim 40^\circ$ . А направление от атома фосфора на одну из вершин кислородного тетраэдра отстоит от  $Z \parallel c$  на  $\sim 44^\circ$ . Учитывая структурные различия в расстояниях фосфор-кислород (см. разд. 2) и углах между направлениями на вершины тетраэдра ( $105\text{--}112^\circ$ ) можно считать полученное несоответствие совершенно естественным.



**Рис. 3.** Ориентационное поведение в плоскости ZX положений переходов между указанными уровнями энергии (рис. 2, b) трех центров  $\text{Fe}^{3+}$ , точки — эксперимент, кривые — расчет с параметрами таблицы, сплошные —  $\varphi = 0^\circ$ , штриховые —  $\varphi = 120^\circ$ , штрихпунктирные —  $\varphi = 240^\circ$ .

### 3.2. Центры $\text{Fe}^{3+}$

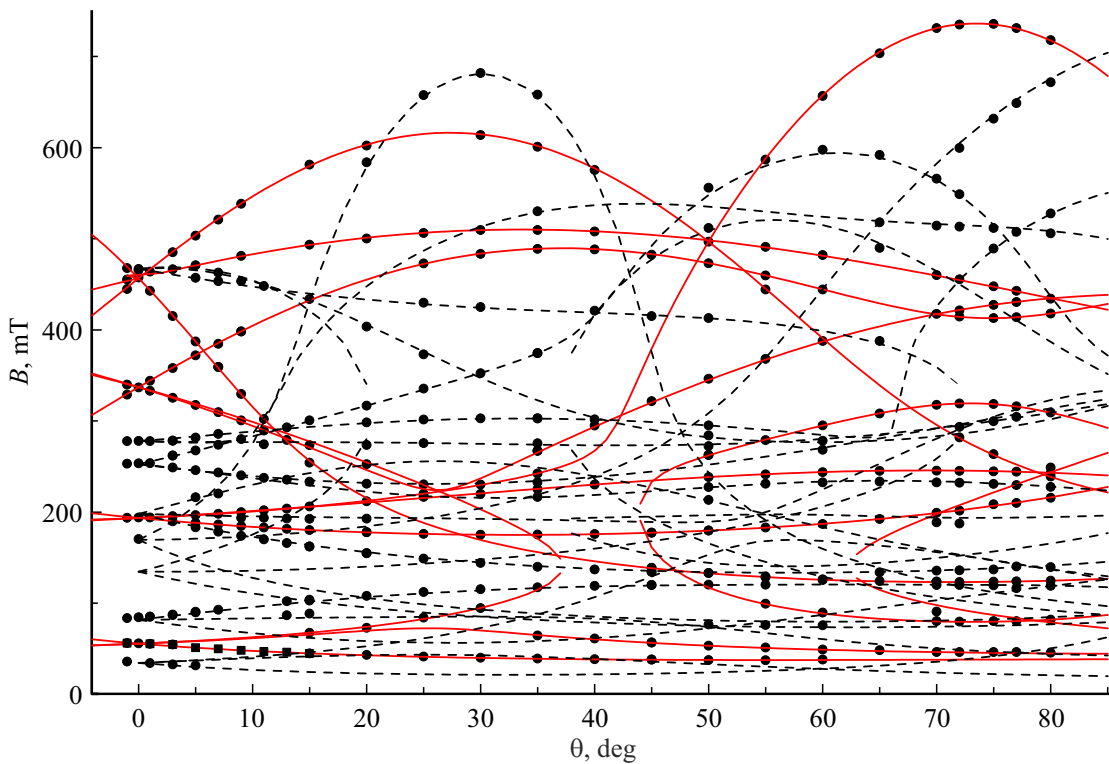
На рис. 2 работы [1] и рис. 2, a этой статьи видно, что кроме спектра ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{V}^{4+}$  в NAFB наблюдаются другие не идентифицированные ЭПР-сигналы. Группу сигналов, включающую наиболее интенсивные переходы (рис. 2, a настоящей статьи), нам удалось описать спиновым гамильтонианом триклинной симметрии [16] с электронным спином  $S = 5/2$ :

$$H_{\text{sp}} = \beta(\mathbf{B}\mathbf{g}\mathbf{S}) + \frac{1}{3} \cdot \sum_m (b_{2m}O_{2m} + c_{2m}\Omega_{2m}) + \frac{1}{60} \cdot \sum_m (b_{4m}O_{4m} + c_{4m}\Omega_{4m}), \quad (6)$$

где  $\mathbf{S}$  — электронный спиновый оператор,  $b_{nm}$ ,  $c_{nm}$  — параметры тонкой структуры,  $O_{nm}$ ,  $\Omega_{nm}$  — косинусоидальные и синусоидальные спиновые операторы Стивенса. Экспериментальное и расчетное ориентационное поведение положений переходов этого центра приведено на рис. 3. Учитывая величину спина этого центра и факт наблюдения его при комнатной температуре при отсутствии сверхтонкой структуры можно утверждать,

что указанный центр является ионом  $\text{Fe}^{3+}$ . Так как примесные ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , как и центры  $\text{Cr}^{3+}$ , в структурах корунда, граната, хризоберилла, перовскита, шпинели, галлата лантана занимают октаэдрически координированные позиции алюминия, титана или галлия, то наблюдаемые центры определенно локализованы в позиции  $\text{Al}^{3+}$  с кислородно-фторовым окружением и локальной симметрией  $\bar{1}(C_3)$ . Операция симметрии  $C_3$  кристалла размножает эту позицию до трех. Большая ширина сигналов (рис. 2, a) не позволяет детектировать суперсверхтонкую (от  $^{19}\text{F}$  с ядерным спином  $I = 1/2$ ) структуру.

Параметры тонкой структуры центров  $\text{Fe}^{3+}$ , полученные в результате процедуры минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных частот от экспериментальных (лучшее значение 44 МГц) с учетом 431 положения переходов трех центров, связанных операцией  $C_3$ , приведены в таблице.  $\mathbf{g}$ -тензор считался изотропным с значением 2.00, а использованная при расчетах система координат описана в начале разд. 3.1. Значительная величина среднеквадратичного отклонения обусловлена большой шириной сигналов центров  $\text{Fe}^{3+}$  и ошибкой в углах  $\theta$ , проявляющейся, естественно,



**Рис. 4.** Полярная угловая зависимость положений переходов центров  $\text{Cr}^{3+}$  (сплошные кривые) и  $\text{Fe}^{3+}$  (штриховые кривые) при вращении магнитного поля вокруг кристаллографической оси  $b$ .

Параметры тонкой структуры триклинных центров  $\text{Fe}^{3+}$  в NAPF в лабораторной системе координат и в главных осях тензора второго ранга. Знак  $b_{20}$  не определялся

Параметры, в MHz	$Z \parallel c$	В главных осях тензора второго ранга
$b_{20}$	680	-4280
$b_{21}$	9740	0
$b_{22}$	-4300	1330
$c_{21}$	860	0
$c_{22}$	-360	0
$b_{40}$	40	-50
$b_{41}$	240	200
$b_{42}$	40	70
$b_{43}$	2000	-570
$b_{44}$	340	-800
$c_{41}$	-250	-410
$c_{42}$	-360	70
$c_{43}$	280	-960
$c_{44}$	-70	-180

сильней всего на участках кривых с большими  $dB/d\theta$  (рис. 3). Также в таблице приводятся параметры спинового гамильтониана в главных осях тензора второго ранга, полученные в результате максимизации величины  $b_{20}$ . Как видно тензор второго ранга СГ в главных осях становится диагональным, то есть ромбическим.

Данная СК связана с лабораторной системой XYZ углами Эйлера  $\alpha_{21} = 197.5^\circ$ ,  $\beta_{21} = 64.4^\circ$ ,  $\gamma_{21} = 210.6^\circ$  (первая цифра в нижнем индексе — ранг тензора тонкой структуры, вторая нумерует магнитно-неэквивалентные центры). Системы координат двух других магнитно-неэквивалентных центров получаются дополнительным поворотом на 120 градусов вокруг оси  $C_3$  кристалла:  $\alpha_{22} = 317.5^\circ$ ,  $\beta_{22} = 64.4^\circ$ ,  $\gamma_{22} = 210.6^\circ$ ,  $\alpha_{23} = 77.5^\circ$ ,  $\beta_{23} = 64.4^\circ$ ,  $\gamma_{23} = 210.6^\circ$ .

На рис. 3 работы [1] приведены угловые зависимости положений переходов центров  $\text{Cr}^{3+}$  при вращении магнитного поля вокруг кристаллографической оси  $b$ , показывающие, что качество описания спектра при изменении азимутального угла не ухудшается. С такой же целью (тестирование азимутальной зависимости спектра) на рис. 4 приводится расчетное и экспериментальное ориентационное поведение положений резонансов центров  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  при  $\varphi = -12.5^\circ$  лабораторной СК. Чтобы не усложнять рисунок положение переходов центров  $\text{V}^{4+}$  не приводится.

В работе [1] уже говорилось, что невозможно однозначно сопоставить данную локальную систему с определенным октаэдром, содержащим ион  $\text{Cr}^{3+}$ , то есть определить какой парамагнитный центр кристаллической структуры обуславливает данный спектр со связанными с ним главными осями. И, следовательно, нельзя определить направление деформации октаэдра, содержащего ион  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Cr}^{3+}$ .

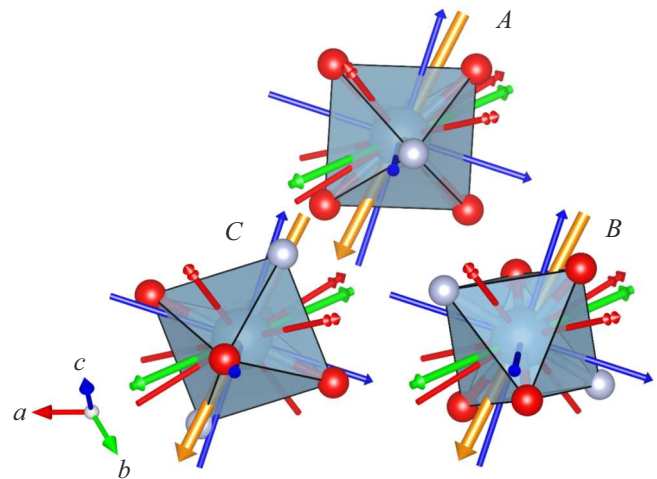
Было замечено, что в лабораторной системе координат центров  $\text{Fe}^{3+}$  (см. таблицу) на фоне остальных параметров  $b_{4m}$  и  $c_{4m}$  наблюдается большая величина  $b_{43}$ , что может говорить о близости оси  $z$  этой СК к псевдотригональной оси искаженного октаэдра с ионом железа. В случае их примерного совпадения можно ожидать минимума суммы квадратов параметров  $b_{41}$ ,  $b_{42}$ ,  $b_{44}$ ,  $c_{41}$ ,  $c_{42}$ ,  $c_{44}$  [17,18].

Действительно, сумма квадратов параметров четвертого ранга ( $Q_{43}$ ), не включающая  $b_{43}$  и  $b_{40}$ , в системе координат, определяемой углами Эйлера  $\alpha_1(43) = 319.3^\circ$ ,  $\beta_1(43) = 17.2^\circ$ ,  $\gamma_1(43) = 47.8^\circ$  (относительно лабораторной СК,  $\beta$  — угол между осями  $Z$  и  $z_1$ ) демонстрирует минимум со значением  $Q_{43} \sim 8 \cdot 10^4 \text{ МГц}^2$  и параметрами СГ (в МГц):  $b_{44} = 79.3$ ,  $b_{43} = 2428.2$ ,  $b_{42} = 235.9$ ,  $b_{41} = 151.9$ ,  $b_{40} = 86.0$ ,  $c_{41} = -31.2$ ,  $c_{42} = -11.3$ ,  $c_{43} = 0$ ,  $c_{44} = 60.0$ . Как видно отношение  $b_{43}/b_{40} = 28.2$  при этом близко к величине  $20 \cdot \sqrt{2}$ , которая характерна для кубического центра с  $z \parallel C_3$  [19].

Имеются другие минимумы суммы  $Q_{43}$  с значением  $\sim 8 \cdot 10^4 \text{ МГц}^2$ , оси  $z_i(43)$  которых составляют с  $z_1(43)\{\alpha_1(43), \beta_1(43), \gamma_1(43)\}$  углы близкие (разность  $\leq 4^\circ$ ) к каноническим углам между тригональными осями правильного октаэдра ( $70.6^\circ$  и  $109.4^\circ$ ). Отношение  $b_{43}/b_{40}$  в этих минимумах меняется в пределах 22–31, то есть они практически эквивалентны. Можно считать, что оси  $z_i(43)$  указанных минимумов примерно соответствуют направлениям тригональных осей искаженного фтор-кислородного октаэдра  $C$  на рис. 5, пренебрегая при этом различием в сорте лигандов. Как видно, у двух других октаэдров ( $A$  и  $B$ ) найденные направления  $z_i(43)$  далеки от псевдотригональных осей.

Сумма квадратов параметров четвертого ранга ( $Q_{44}$ ) центров  $\text{Fe}^{3+}$ , не включающая  $b_{44}$  и  $b_{40}$ , демонстрирует один минимум со значением  $Q_{44} \sim 1.4 \cdot 10^4 \text{ МГц}^2$  и  $b_{44}/b_{40} \sim \pm 10$   $\{\alpha_1(44) = 200.1^\circ$ ,  $\beta_1(44) = 47.6^\circ$ ,  $\gamma_1(44) = 161.1^\circ\}$ . Углы между  $z_1(44)$  и  $z_i(43)$  находятся в пределах  $56$ – $59^\circ$ , что несколько превышает угол  $54.7^\circ$ , соответствующий минимальному углу между тетрагональной и тригональной осями правильного октаэдра.

Главную ось указанного минимума, отстоящую от оси Al-F на угол  $\sim 8^\circ$ , логично связать в октаэдре с единственным псевдотетрагональным направлением фтор-фтор (рис. 5), также следует заметить, что для иона в тетрагонально искаженном октаэдре отношение  $b_{44}/b_{40}$  может отличаться от  $\pm 5$  [19], которое реализуется лишь для кубической симметрии. Кроме того, имеются минимумы с  $Q_{44} \sim 8.2 \cdot 10^4 \text{ МГц}^2$  и  $b_{44}/b_{40} \sim 3.7$ , оси  $z_i(44)$  которых, согласно их углам Эйлера, примерно ортогональны оси  $z_1(44)$  и близки к направлениям на ионы кислорода (рис. 5). Таким образом, можно утверждать, что тензор тонкой структуры четвертого ранга центров  $\text{Fe}^{3+}$  в NAPF является квазитетрагональным и его оси неплохо отражают элементы структуры фтор-кислородного октаэдра. Тензор второго ранга оказывается ромбическим, а его главная ось отклонена от



**Рис. 5.** Фтор-кислородные октаэдры структуры NAPF, переходящие друг в друга при повороте на  $\pm 120^\circ$  вокруг оси  $c$ . Красные, тонкие, с двойными наконечниками стрелки — направления, соответствующие минимумам  $Q_{43}$ ; синие, тонкие, с одинарными наконечниками — направления, соответствующие минимумам  $Q_{44}$ ; желтые, толстые — главные оси второго ранга  $\text{Fe}^{3+}$ ; зеленые, средней толщины, с двусторонними наконечниками — главные оси второго ранга  $\text{Cr}^{3+}$ .

указанной квазитетрагональной оси на угол  $\sim 17^\circ$  (см. рис. 5), что связано с его более сильной зависимостью от искажений октаэдра.

Можно предположить, что характер искажений фтор-кислородного октаэдра слабо зависит от находящегося в нем примесного иона, и тогда направления главных осей тензоров второго ранга центров  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  должны быть близкими. Однако, как видно на рис. 5 направления главных осей тонкой структуры центров хрома во всех фтор-кислородных октаэдрах скорее близки к квазитригональным осям, чем к направлению фтор-фтор октаэдра. Отсюда можно сделать вывод, что различные примесные дефекты вызывают существенно разные искажения ближайшего окружения.

## 4. Заключение

В кристалле  $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2 : \text{Cr}$  обнаружены и исследованы случайные примесные центры  $\text{V}^{4+}$  ( $S = 1/2$ ) и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ ). Измерение ориентационного поведения положений ЭПР переходов трех центров  $\text{V}^{4+}$ , связанных операцией  $C_3$  кристалла, позволило определить параметры СГ этих центров как в лабораторной, так и в главной системах координат, где тензор сверхтонкого взаимодействия становится ромбическим. Учитывая ориентацию главной оси  $\text{V}^{4+}$  сделан вывод о замещении ванадием позиции фосфора. В результате сравнения ориентаций осей локальных систем координат тензоров тонкой структуры второго и четвертого ранга центров  $\text{Fe}^{3+}$  с псевдоосями искаженного октаэдра обнаружена близость главных

осей к направлению F-F фтор-кислородного октаэдра, окружающего ион железа.

### Благодарности

Авторы благодарны Б.К. Севастьянову и В.Ф. Тарасову за предоставление образцов, Г.С. Шакурову за интерес к работе, В.А. Шустову за ориентацию кристаллов на рентгеновском дифрактометре.

### Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации, тема № FEUZ-2023-0017 с использованием оборудования УЦКП „Современные нанотехнологии“ УрФУ (рег. № 2968), поддержанным Минобрнауки РФ (Проект 075-15-2021-677).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов. ФТТ **63**, 11, 1915 (2021).
- [2] J. Arlt, M. Jansen, H. Klassen, G. Schimmel, G. Heymer. Z. Anorg. Allg. Chem. **547**, 179 (1987).
- [3] D.M. Poojary, A. Clearfield, V.A. Timofeeva, S.E. Sigaryov. Solid State Ionics **73**, 75 (1994).
- [4] А.К. Иванов-Шиц, С.Е. Сигарёв, В.А. Тимофеева. ФТТ **32**, 2, 624 (1990).
- [5] А.К. Ivanov-Shits, S.E. Sigaryov. Solid State Ionics **40/41**, 76 (1990).
- [6] В.А. Тимофеева. Рост кристаллов из растворов-расплавов. Наука, М. (1978). 267 с.
- [7] John Lambe, Chihiro Kikuchi. Phys. Rev. **118**, 1, 71 (1960).
- [8] H.J. Gerritsen, H.R. Lewis. Phys. Rev. **119**, 3, 1010 (1960).
- [9] Chihiro Kikuchi, Inan Chen, William From, Paul B. Dorain. J. Chem. Phys. **42**, 1, 181 (1965).
- [10] И.Н. Гейфман, П.Г. Нагорный, А.Н. Усов, Фам за Нгы. ФТТ **33**, 9, 2716 (1991).
- [11] И.Н. Гейфман, П.Г. Нагорный, М.В. Ротенфельд. ФТТ **36**, 12, 3550 (1994).
- [12] И.Н. Гейфман, И.С. Головина, П.Г. Нагорный. ФТТ **40**, 3, 534 (1998).
- [13] Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР. Мир, М. (1975). 547 с.
- [14] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1973). 347 с.
- [15] В.И. Петьков, М.В. Суханов, А.С. Шипилов, В.С. Куражковская, Е.Ю. Боровикова, Н.В. Сахаров, М.М. Ермилова, Н.В. Орехова. Журн. неорган. химии **58**, 9, 1139 (2013).
- [16] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 121.
- [17] R.L. White, G.F. Herrmann, J.W. Carson, M. Mandel. Phys. Rev. **136**, 1A, 231 (1964).
- [18] Н.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова, Г.Р. Булка, В.М. Винокуров, И.С. Рез, В.М. Гармаш, Н.И. Павлова. Кристаллография **32**, 3, 695 (1987).
- [19] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). С. 109.

Редактор К.В. Емцев