

04,08

## Примесные парамагнитные центры в $\text{LiCaAlF}_6 : \text{Cr}$

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

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

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 25 июня 2024 г.

В окончательной редакции 25 июня 2024 г.

Принята к публикации 26 июня 2024 г.

В монокристаллах  $\text{LiCaAlF}_6 : \text{Cr}$  обнаружены спектры парамагнитного резонанса изолированных центров  $\text{Cr}^{3+}$  и неконтролируемых примесей  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$  в нескольких образцах с различной концентрацией хрома. Определены параметры спиновых гамилтонианов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ . Вблизи сигналов центров  $\text{Cr}^{3+}$  наблюдались слабые спутники, отнесенные к переходам взаимодействующих пар ионов хрома.

**Ключевые слова:**  $\text{LiCaAlF}_6$ , неконтролируемые примеси, парамагнитный резонанс.

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58600.166

### 1. Введение

Изоструктурные кристаллы  $\text{LiMAlF}_6$  ( $M$  — Ca, Sr, Ba) типа колкирита, имеющие высокую прозрачность, большую ширину запрещенной зоны [1] и не страдающие гигроскопичностью [2], позволяют проводить их активацию как ионами группы железа, так и редкими землями. Соединения  $\text{LiCaAlF}_6$  (LiCAF) и  $\text{LiSrAlF}_6$  (LiSAF), легированные хромом, проявляют сочетание лазерных и оптических свойств, делающее их уникальными перестраиваемыми средами в ближнем инфракрасном диапазоне [3,4]. Другой их особенностью является наличие в составе соединений легкого изотопа лития  ${}^6\text{Li}$ , способного поглощать нейтроны, что открывает возможность использования данных материалов в качестве нейтронного детектора, легирование которых (например, европием) позволяет оптимизировать их параметры [2].

Парамагнитный резонанс (ЭПР) ионов  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3d^3$ , электронный спин  $S = 3/2$ ) в LiCAF и LiSAF исследован авторами [3,5], наблюдаемые в LiCAF центры  $\text{Cr}^{3+}$  были описаны тригональным спиновым гамилтонианом [3]. В работе [6] параметры центров  $\text{Cr}^{3+}$  ( $g$  и  $D$ ) получены методом полной диагонализации энергетической матрицы на основе модели двух спин-орбитальных параметров. Результаты вычислений показывают, что наблюдаемые положения оптических полос и три параметра спин-гамилтониана (два  $g$ -фактора и расщепление в нулевом поле  $D$ ) можно разумно объяснить только с помощью четырех регулируемых параметров [6]. Авторы [3,5,6] приходят к заключению, что ионы  $\text{Cr}^{3+}$  замещают позиции алюминия.

Настоящая работа представляет исследование методом ЭПР парамагнитных центров, реализующихся в  $\text{LiCaAlF}_6 : \text{Cr}^{3+}$ .

### 2. Образцы и методика эксперимента

Исследовались три монокристалла  $\text{LiCaAlF}_6$ , легированные хромом и выращенные методом Бриджмена–

Стокбаргера в лаборатории магнитной радиоспектроскопии Казанского государственного университета. Выращивание велось в печи сопротивления (в новом графитовом тигле и в атмосфере особо чистого аргона) [7].

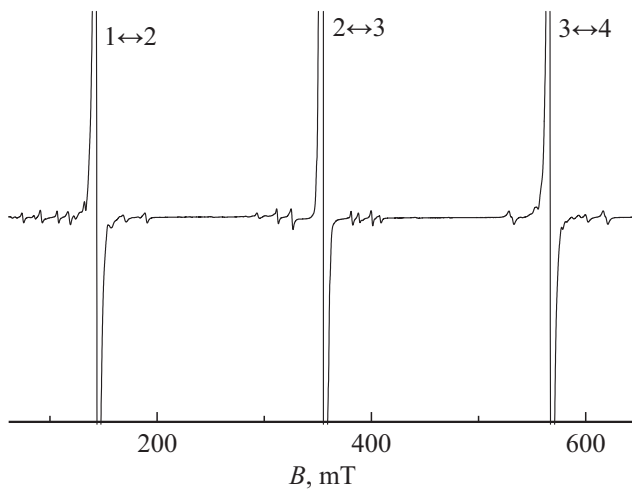
Первый исследованный образец („первый“) с концентрацией хрома примерно 1 at.% имел форму параллелепипеда  $6 \times 2 \times 2$  мм с осью  $C_3$  вдоль длинного размера. Концентрацию хрома в двух других, бесформенных образцах („втором“ и „третьем“) оценили по величине интегральных интенсивностей ЭПР низкополевого перехода центров  $\text{Cr}^{3+}$  (45 : 100 : 1) соответственно.

Пространственная группа кристаллов  $\text{LiCaAlF}_6$  и  $\text{LiSrAlF}_6$  согласно работам [8,9] — ( $\text{No } 163$ )  $P\bar{3}1c$  ( $D_{3d}^2$ ),  $a = b = 0.5007$  nm,  $c = 0.9641$  nm,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Октаэдрические позиции лития и алюминия имеют симметрию  $32$  ( $D_3$ ), точечная группа симметрии октаэдрических позиций кальция или стронция —  $\bar{3}$  ( $C_{3i}$ ), симметрия позиций ионов фтора —  $1$  ( $C_1$ ) [8,9].

Ориентационное поведение положений ЭПР-переходов центров  $\text{Cr}^{3+}$  измерялось при вращении магнитного поля в плоскости, содержащей ось  $C_3 \parallel z$  (полярная зависимость) на спектрометре X-диапазона EMX Plus Bruker при комнатной температуре в магнитных полях до 1.4 Т. Образец в резонаторе спектрометра крепился к держателю, закрепленному на штанге штатного автоматического гониометра и способному вращаться вокруг оси перпендикулярной штанге.

### 3. Результаты и обсуждение

Спектр ЭПР „первого“ образца  $\text{LiCaAlF}_6 : \text{Cr}^{3+}$  при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z} \parallel C_3$  приведен на рис. 1. Три интенсивных сигнала принадлежат разрешенным ( $\Delta M = \pm 1$ ,  $M$  — проекция электронного спина) переходам тригональных изолированных центров  $\text{Cr}^{3+}$ . В произвольных ориентациях магнитного поля ( $\theta \neq 0^\circ, 90^\circ$ ) наблюдаются еще три запрещенных перехода ( $\Delta M \neq \pm 1$ ), сравнимые по интенсивности с разрешенными. Переход  $2 \leftrightarrow 3$  при



**Рис. 1.** Спектр ЭПР (производная сигналов поглощения) „первого“ образца  $\text{LiCaAlF}_6 : \text{Cr}^{3+}$  при  $\mathbf{B} \parallel C_3$  ( $\mathbf{B}$  — индукция магнитного поля) на частоте 9810 МГц. Приведенные на рисунке номера уровней энергии для  $S = 3/2$ , между которыми происходят соответствующие переходы, пронумерованы снизу вверх.

$\theta \approx 0^\circ$  ( $\mathbf{z} \parallel C_3$ ) демонстрирует суперсверхтонкую структуру (СТС) с расстоянием между компонентами 0.6 мТ (рис. 2, а), обусловленную взаимодействием с шестью эквивалентными ядерными спинами ( $I = 1/2$ ) фтора.

Для описания ориентационного поведения положений шести переходов  $\text{Cr}^{3+}$  использовался спиновый гамильтониан (СГ) тригональной симметрии [10] без двух последних слагаемых

$$H_{\text{sp}} = \beta(\mathbf{BgS}) + \frac{1}{3} \cdot b_{20}O_{20} + \frac{1}{60} \cdot (b_{40}O_{40} + b_{43}O_{43}) + 1/1260 \cdot (b_{60}O_{60} + b_{63}O_{63} + b_{66}O_{66}), \quad (1)$$

где  $\mathbf{g}$  —  $\mathbf{g}$ -тензор  $\beta$  — магнетон Бора,  $O_{nm}$  — спиновые операторы Стивенса,  $b_{nm}$  — параметры тонкой структуры. Оптимизация (fitting) параметров СГ центров  $\text{Cr}^{3+}$  проводилась путем минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных и измеренных частот переходов в резонансных полях. Результаты оптимизации приведены в таблице, качество описания эксперимента демонстрирует рис. 3.

Измерения на частоте 37.3 GHz позволили наблюдать в районе 700 мТ полярную зависимость переходов  $1 \leftrightarrow 3$  и  $2 \leftrightarrow 4$ , положения которых хорошо описываются параметрами таблицы.

Кроме переходов тригональных центров  $\text{Cr}^{3+}$ , в спектре на рис. 1 видно множество слабых сигналов (сателлитов), окружающих переходы изолированных центров. Пиковые интенсивности первых производных линий изолированных центров примерно в сто раз больше этих сигналов. Скорее всего, указанные сигналы обусловлены ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , локализованными в позициях алюминия, но имеющими в окружении дефект, слабо изменяющий значения параметров тонкой структуры, но приводящий

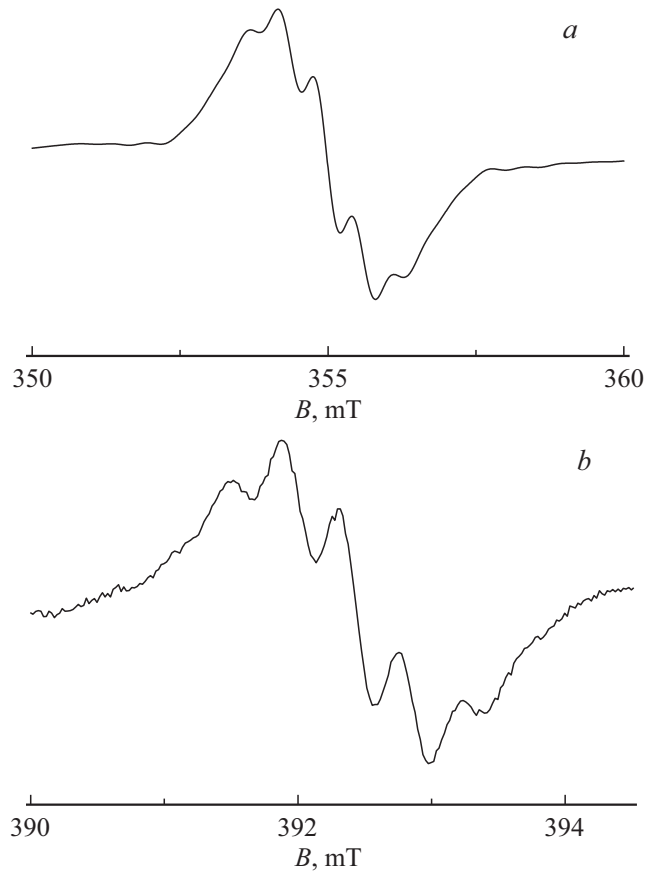
Экспериментальные и расчетные параметры СГ тригонального центра  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{LiCaAlF}_6$  при комнатной температуре.  $F$  — среднеквадратичное отклонение по  $N$  использованным экспериментальным точкам

Параметры	Эксперимент	Эксперимент [3]	Расчет [6]
$g_{\parallel}$	1.973(1)	1.974(1)	1.976
$g_{\perp}$	1.975(1)	1.974(2)	1.977
$b_{20} = D$ , МГц	-2920(10)	-3028(15)	-3058
$F(N)$ , МГц	5.2(527)	—	—

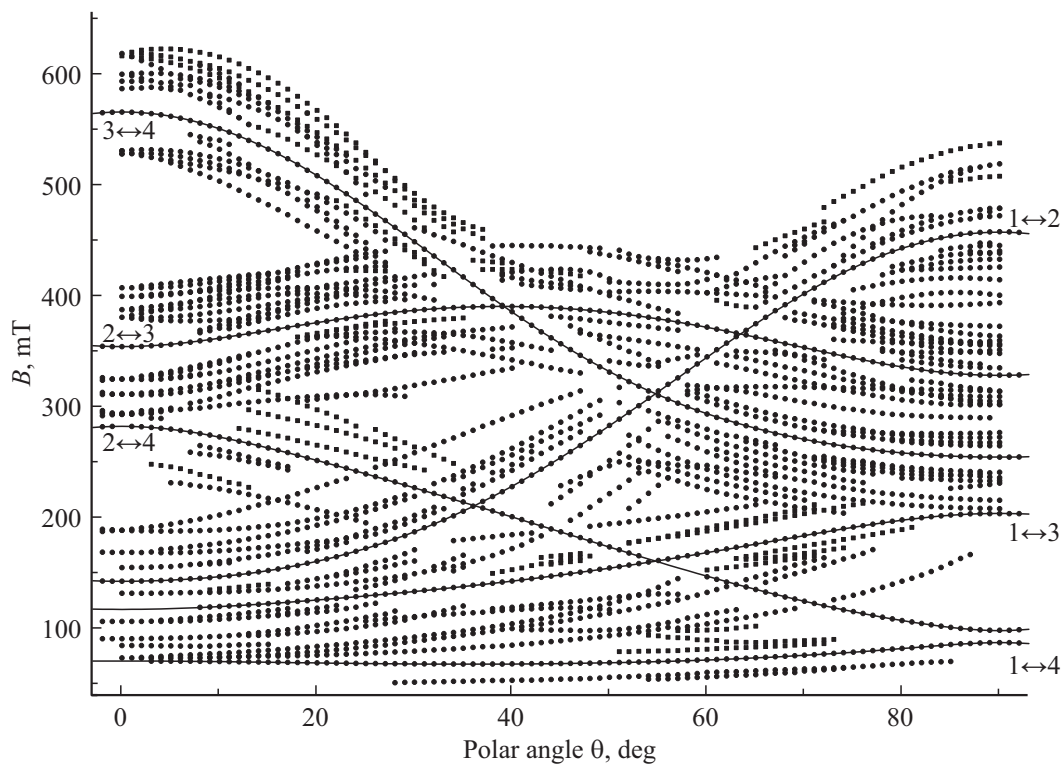
Примечание. Знак  $D$  определен в работе [3].

к понижению симметрии. Указанными дефектами могут быть вакансии, атомы хозяина в междоузлиях, атомы примесей в узлах или междоузлиях, а также дефекты перестановки (так называемые антисайт-дефекты [11,12]). Ориентационное поведение спектра указанных сателлитов показано на рис. 3.

Поскольку ионы  $\text{Cr}^{3+}$  замещают позиции алюминия изовалентно, образования зарядов, компенсирующих дефекты, не происходит, т.е. ассоциация ионов хрома возможна лишь с собственными дефектами кристалла.



**Рис. 2.** Суперсверхтонкая структура а) перехода  $2 \leftrightarrow 3$  центров  $\text{Cr}^{3+}$  „первого“ образца и б) высокополевой ( $\sim 400$  мТ) сверхтонкой компоненты перехода  $1 \leftrightarrow 3$  (см. рис. 7) центров  $\text{V}^{2+}$  „третьего“ образца  $\text{LiCaAlF}_6 : \text{Cr}^{3+}$  при  $\mathbf{B} \parallel C_3$ .



**Рис. 3.** Полярная зависимость положений переходов тригональных центров  $\text{Cr}^{3+}$  и их сателлитов в „первом“ образце  $\text{LiCAF}$ . Точки — эксперимент, кривые — расчет с параметрами таблицы.

В связи с различием зарядовых состояний катионов образование антисайтов в  $\text{LiCaAlF}_6$  также маловероятно. С другой стороны, довольно высокая концентрация в кристалле хрома делает возможным образование пар ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , связанных магнитным дипольным и обменным взаимодействиями.

Спектр ЭПР „второго“ образца аналогичен „первому“, но с бóльшими интенсивностями и ширинами сигналов. В остальном спектры „первого“ и „второго“ образцов демонстрируют постоянство ассортимента центров и сигналов.

В спектре ЭПР „третьего“ образца  $\text{LiCAF}$  кроме изолированных центров  $\text{Cr}^{3+}$  наблюдаются интенсивные сигналы ионов  $\text{Mn}^{2+}$  ( $3d^5$ ,  ${}^6S_{5/2}$ ,  $S = 5/2$ ,  $I = 5/2$  с естественной распространенностью 100%), а также надежно детектируются центры  $\text{Gd}^{3+}$  ( $4f^7$ ,  ${}^8S_{7/2}$ ,  $S = 7/2$ ) и сверхтонкий октет сигналов  $\text{V}^{2+}$  ( $3d^3$ ,  ${}^4F$ ,  $S = 3/2$ ,  $I = 7/2$ , 99.7%) (см. рис. 4 и 5). Учитывая зарядовые состояния наблюдаемых примесных центров, логично предполагать, что ионы  $\text{Gd}^{3+}$ , как и  $\text{Cr}^{3+}$ , локализуются в позициях алюминия, а ионы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{V}^{2+}$  занимают положения двухзарядного катиона кальция. В связи с тем, что протяженность тонкой структуры центров  $\text{Mn}^{2+}$  одного порядка с протяженностью сверхтонкой структуры, все компоненты которых возмущены взаимодействием с ядерными спинами фторового окружения (шаг по полю 1.5 мТ), наблюдается очень сложный спектр.

Для шести переходов центров  $\text{Gd}^{3+}$  (центральный перекрыт интенсивными сигналами  $\text{Mn}^{2+}$ ) измерена

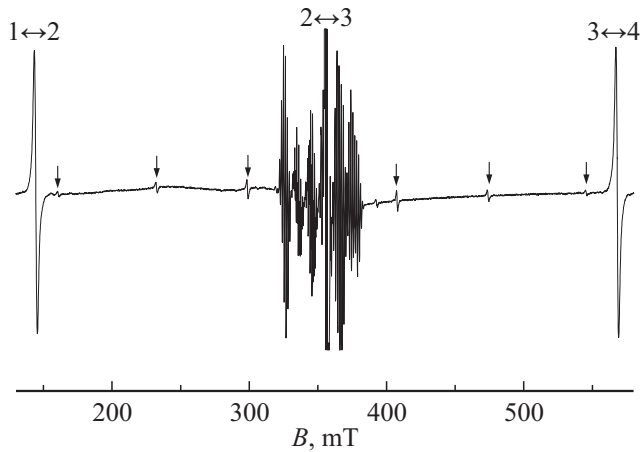
полярная угловая зависимость при неизвестном азимутальном угле  $\varphi$ . В произвольной ориентации магнитного поля у центров гадолиния наблюдалось дублетное расщепление сигналов, тогда как переходы аксиального центра  $\text{Cr}^{3+}$  такого расщепления не демонстрируют. Скорее всего, указанное расщепление обусловлено наличием в образце блоков, развернутых вокруг оси  $C_3$ , что обнаруживается в спектре только высокоспинового  $\text{Gd}^{3+}$ . Суперсверхтонкая структура на сигналах  $\text{Gd}^{3+}$  не детектировалась. Ориентационное поведение положений (при наличии дублетного расщепления использовалось среднее значение поля) хорошо описывается спиновым гамильтонианом (1) с параметрами, полученными в fitting процедуре

$$g = 1.991(1), \quad b_{20} = 856(3), \quad b_{40} = 12(3),$$

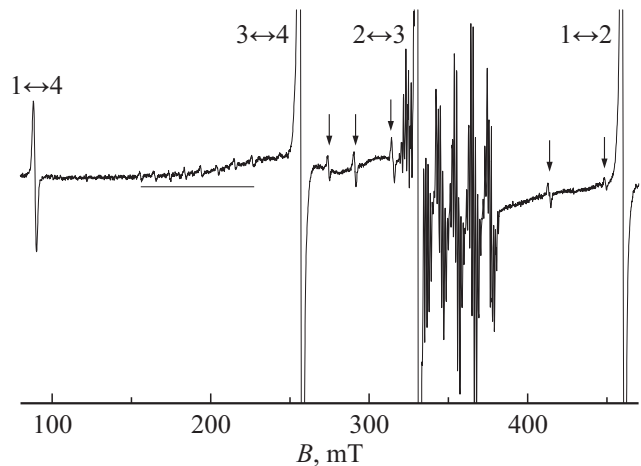
$$b_{43} = -20, \quad b_{60} = -4(2) \quad (b_{nm} \text{ в МГц}) \quad (2)$$

при среднеквадратичном отклонении  $F = 7.1 \text{ MHz}$  и учете 226 экспериментальных резонансов. Отсутствие информации об азимутальной зависимости спектра не позволяет корректно определить величину  $b_{43}$ .

Для уточнения величины тригонального параметра  $b_{43}$  была измерена амплитуда азимутальной зависимости положений переходов  $1 \leftrightarrow 2$  и  $2 \leftrightarrow 3$  центров  $\text{Gd}^{3+}$  при  $\theta = 63.5^\circ$ , при этом постоянство полярного угла обеспечивалось контролем слияния переходов  $1 \leftrightarrow 2$  и  $2 \leftrightarrow 3$  аксиального центра  $\text{Cr}^{3+}$ . Оценка параметра  $b_{43}$  из этих



**Рис. 4.** Спектр ЭПР „третьего“ образца  $\text{LiCaAlF}_6 : \text{Cr}^{3+}$  при  $\mathbf{V} \parallel C_3$ . Интенсивные сигналы в центре — пять сверхтонких секстетов тонкой структуры  $\text{Mn}^{2+}$  со фторовой структурой, стрелками помечены переходы центров  $\text{Gd}^{3+}$ .



**Рис. 5.** Спектр ЭПР „третьего“ образца  $\text{LiCaAlF}_6 : \text{Cr}^{3+}$  при  $\mathbf{V} \perp C_3$ , горизонтальная черта отмечает восьмерку сверхтонкой структуры  $\text{V}^{2+}$  (переход  $1 \leftrightarrow 2$ ), стрелками помечены переходы центров  $\text{Gd}^{3+}$ .

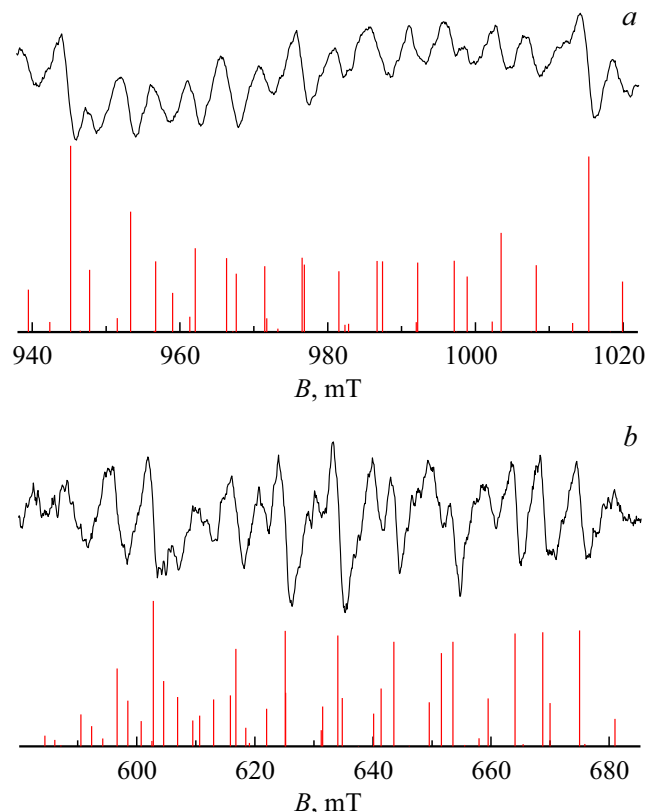
данных дает значение 130 МГц. После этого была измерена полярная зависимость положений сигналов  $\text{Gd}^{3+}$  при  $\varphi = 0^\circ$ , то есть когда в азимутальной зависимости реализуются экстремумы положений переходов. Эта полярная зависимость описывается следующим набором параметров СГ (1):

$$\begin{aligned}
 g &= 1.992(2), & b_{20} &= 857(4), & b_{40} &= 12(2), \\
 b_{43} &= 120(32), & b_{60} &= -4(2), & b_{63} &= -25(30), \\
 b_{66} &= -25(25) & (b_{nm} \text{ в МГц}). & & & (3)
 \end{aligned}$$

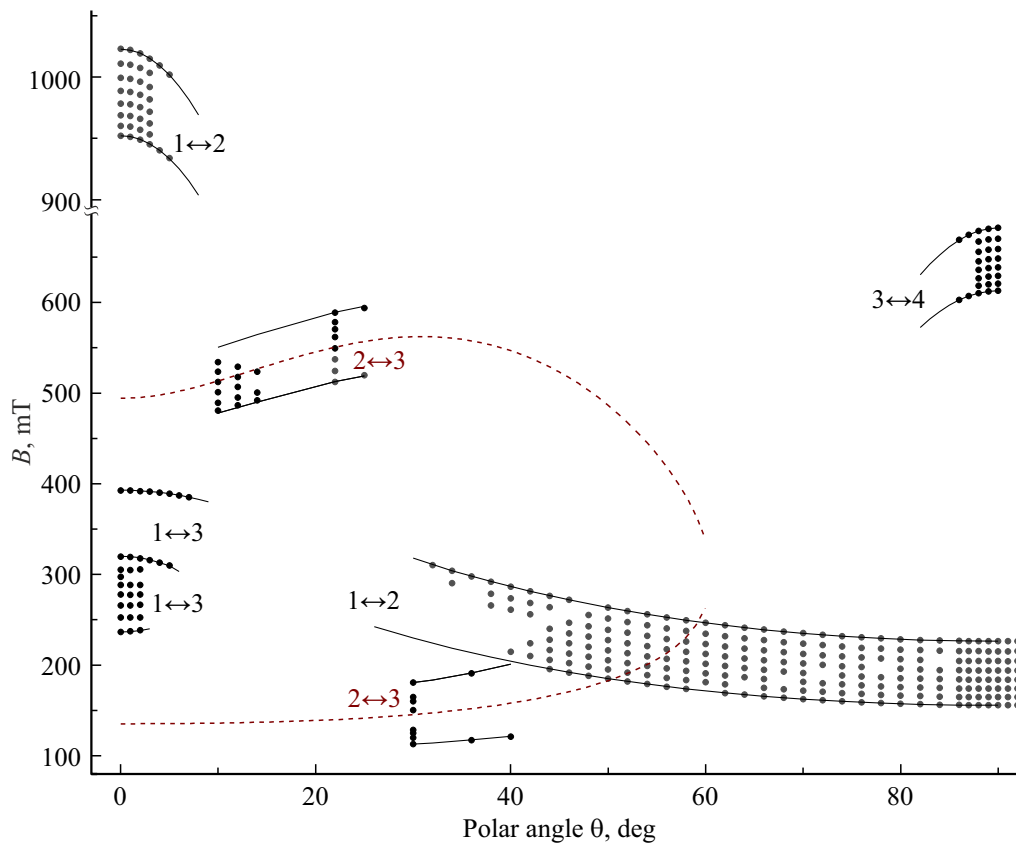
$F = 6.7$  МГц при учете 127 экспериментальных резонансов. Как видно, полученные значения  $b_{43}$  и  $b_{63}$  хорошо согласуются с оценками, следующими из измерений азимутальной зависимости.

Как видно на рис. 5, компоненты СТС ионов  $\text{V}^{2+}$  имеют малую интенсивность в сравнении с сигналами других детектированных в  $\text{LiCaAlF}_6$  центров. При уходе от ориентаций  $\theta = 0^\circ, 90^\circ$  наблюдаемая СТС сильно усложняется из-за появления запрещенных сверхтонких компонент, т. е. буквально за несколько градусов превращается в совокупность большого числа соизмеримых по интенсивности компонент (рис. 6). При этом на переходе ( $1 \leftrightarrow 2$ ) можно проследить за изменением резонансных положений восьми исходных компонент в довольно большом диапазоне углов (рис. 7).

Так как измерения спектров ЭПР проводились только при комнатной температуре, знак параметра начального расщепления для центров  $\text{V}^{2+}$ , как и для центров  $\text{Gd}^{3+}$ , определен не был. Поэтому при определении параметров СГ для  $\text{V}^{2+}$  было рассмотрено два варианта: параметры начального расщепления и сверхтонкого взаимодействия одного и разных знаков. Значения резонансных магнитных полей сверхтонких компонент, не перекрытых более интенсивными сигналами других центров, были взяты из полярной зависимости, представленной на рис. 7. Использовались только те электронные переходы и углы, где были измерены резонансные положения компонент, проистекающих из 8 исходных (соответствующих разрешенным электронно-ядерным переходам) при  $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ . Сигналы переходов  $1 \leftrightarrow 3, 2 \leftrightarrow 3$



**Рис. 6.** СТС центров  $\text{V}^{2+}$  в  $\text{LiCaAlF}_6$ : а) переход  $1 \leftrightarrow 2$  при  $\theta = 3^\circ$ , б) переход  $3 \leftrightarrow 4$  при  $\theta = 86^\circ$ . Вертикальные отрезки — расчетные положения и интенсивности компонент, полученные с параметрами СГ (4).



**Рис. 7.** Ориентационное поведение резонансных положений компонент СТС центров  $\text{V}^{2+}$ : точки — эксперимент, кривые — расчет с параметрами (4). Сплошные кривые — положения крайних сверхтонких компонент, штриховые — поведение перехода  $2 \leftrightarrow 3$  без учета сверхтонкого взаимодействия. Электронные уровни пронумерованы снизу вверх.

очень слабые и были уверенно детектированы только с использованием накопления.

Расчет положений сигналов при оптимизации параметров двух первых членов спинового гамильтониана (1) со слагаемыми ( $\text{SAI}$ ) и  $g_N \beta_N (\text{BI})$ , но без слабого ядерного квадрупольного взаимодействия [13], проводился путем диагонализации комплексной матрицы энергии 32-го порядка  $\{(2S + 1) \cdot (2I + 1)\}$ . Получены следующие результаты:

$$g_{\parallel} = 1.9572, \quad g_{\perp} = 1.9552, \quad b_{20} = \pm 8622.7,$$

$$A_{\parallel} = \mp 275.4, \quad A_{\perp} = \mp 274.8, \quad F = 4 \quad (4)$$

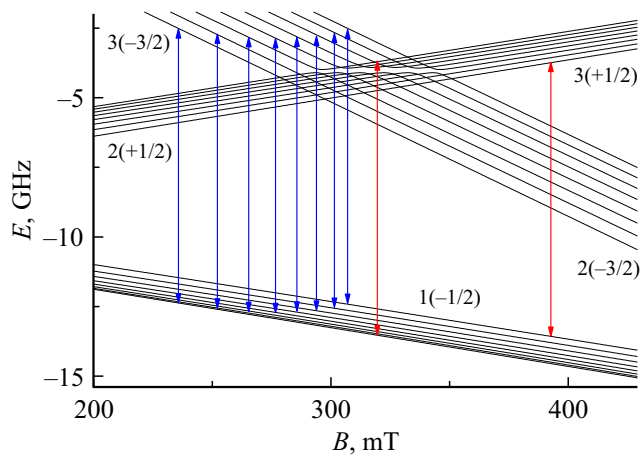
( $b_{20}$ , параметры сверхтонкого взаимодействия —  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  и  $F$  — в МГц, количество использованных положений сигналов 294). Следует отметить, что указанное значение  $F$  реализуется лишь при приведенном соотношении знаков  $b_{20}$  и  $A$ , в предположении их одинаковых знаков величина  $F$  вырастает более чем вдвое. Качественное описание СТС  $\text{V}^{2+}$  параметрами (4), определенными из резонансных положений 8 разрешенных сверхтонких компонент на разных переходах, демонстрируют расчетные кривые на рис. 7 и расчетная многокомпонентная СТС в произвольных ориентациях (рис. 6).

Аналогичный результат (т.е. разные знаки параметров) получен авторами [13] для центров  $\text{V}^{2+}$  в кристаллах  $\text{CsMgX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Отрицательный знак параметра сверхтонкого взаимодействия  $\text{V}^{2+}$  в указанных соединениях предсказывается в [14], а в кристаллах  $\text{MCl}$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ),  $\text{MO}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}$ ) и  $\text{CsCdCl}_3$  в [15], [16] и [17] соответственно. Спектры ЭПР центров  $\text{V}^{2+}$  также исследованы в  $\text{ZnO}$  [18] и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [19], но знаки параметров в них не определялись.

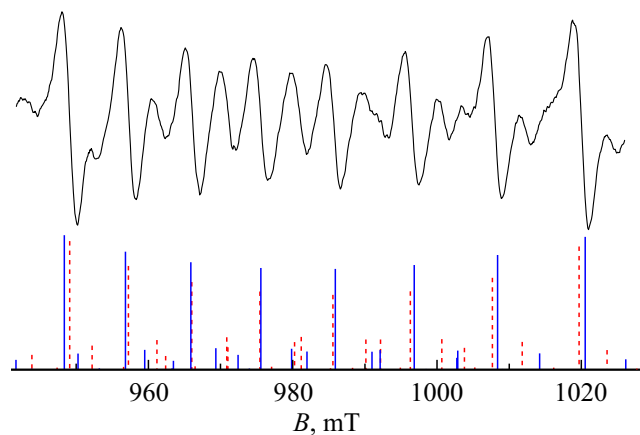
На рис. 7 видно, что ориентационное поведение резонансных положений компонент СТС некоторых электронных переходов центров  $\text{V}^{2+}$  имеет особенности, которые в значительной мере обусловлены пересечением в области наблюдаемых переходов электронных уровней с  $|\Delta M| = 2$ . Уровни энергии ионов  $\text{V}^{2+}$  при  $\theta = 0$ , рассчитанные с параметрами (4), поясняющие наблюдаемую СТС перехода  $1 \leftrightarrow 3$  (рис. 7), показаны на рис. 8. Отсутствие средних компонент в верхней по полю восьмерке СТС и высокополевой компоненты в нижней (рис. 7) обусловлено их перекрытием интенсивными сигналами центров  $\text{Mn}^{2+}$ .

На рис. 8 видно, что в области пересечения электронных состояний  $1/2$  и  $-3/2$  сверхтонкие подуровни этих состояний ведут себя по-разному, а именно: большинство проходят область пересечения, претерпевая расталкивание (anticrossing), а некоторые остаются линейными.





**Рис. 8.** Расчетные уровни энергии и компоненты СТС центров  $V^{2+}$  в LiCAF при  $\theta = 0^\circ$ . В диапазоне полей 320–380 мТ в „третьем“ образце наблюдаются интенсивные сигналы ионов  $Mn^{2+}$  (см. рис. 4).



**Рис. 9.** СТС перехода между уровнями  $1 \leftrightarrow 2$  при  $\theta = 2^\circ$ . Вертикальные отрезки — положения и интенсивности компонент, рассчитанные с параметрами  $b_{20} > 0, A > 0$  (сплошные синие) и  $b_{20} > 0, A < 0$  (пунктирные красные).

Очевидно, что если бы была возможность экспериментально исследовать частотно-полевою зависимость резонансных положений сверхтонких компонент в области пересечения (рис. 8), то часть компонент имела бы линейную зависимость, а другая — нелинейную и с сильной зависимостью интенсивности. Такие зависимости были получены в работе [20] для центров  $Mn^{2+}$  в  $Pb_5Ge_3O_{11}$  около пересечения уровней  $+1/2$  и  $-3/2$ , а именно: для перехода  $-1/2 \leftrightarrow 3/2$  в сходящихся электронных уровнях (для перехода  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  — в расходящихся электронных уровнях) линейная частотно-полевою зависимость реализовалась для двух нижних (верхних) по магнитному полю компонент СТС, как представлено на рис. 8.

Безусловно, описанный выше способ определения относительных знаков параметров является для ионов  $V^{2+}$  в LiCAF чисто гипотетическим, т.к. экспериментального

исследования вида частотно-полевою зависимости проведено не было вследствие невозможности изменения резонансной частоты в необходимом для наблюдения эффекта диапазоне.

Подтверждение относительных знаков параметров  $b_{20}$  и  $A$  в (4) было получено при описании сложной многокомпонентной СТС переходов центров  $V^{2+}$  в ориентациях магнитного поля  $\theta \neq 0^\circ, 90^\circ$ . Для примера на рис. 9 показан вид СТС перехода в уровнях 1–2 (рис. 7) при  $\theta = 2^\circ$ . Видно, что число наблюдаемых компонент в интервалах между 8-ю интенсивными (исходными) разным. Также представленные на рис. 9 результаты расчета СТС с разными знаками параметров СГ однозначно свидетельствуют, что экспериментальная СТС с учетом ширины компонент описывается параметрами начального расщепления  $b_{20}$  и сверхтонкого взаимодействия  $A$  разных знаков.

В спектре „третьего“ образца практически исчезают спутники в окрестности перехода  $2 \leftrightarrow 3$  изолированного  $Cr^{3+}$ , хорошо наблюдаемые в спектрах „первого“ и „второго“ (рис. 1). Этот факт не удивителен, поскольку концентрация хрома в этом образце, согласно интегральной интенсивности  $Cr^{3+}$ , меньше, чем в „первом“, примерно в 45 раз (см. разд. 2). Измерение и анализ ЭПР-спектра „второго“ образца  $LiCaAlF_6 : Cr^{3+}$  показали, что увеличение концентрации хрома примерно в два раза (см. разд. 2) привело к удвоению отношения интегральных интенсивностей спутников и изолированных центров хрома. Таким образом, отношение интегральных интенсивностей спутников и сигналов отдельных ионов хрома растет с концентрацией примерно линейно, что является признаком димерной природы спутников.

В структуре  $LiCaAlF_6$  наиболее близко расположенные позиции  $Al^{3+}$ , которые могут заместить пары ионов хрома, имеют следующие параметры:

$$R_1 = 0.5 \text{ nm}, \quad \theta_1 = 90^\circ, \quad C_1, \quad \alpha_1 \approx 400 \text{ MHz};$$

$$R_2 = 0.562 \text{ nm}, \quad \theta_2 = 30.9^\circ, \quad C_1, \quad \alpha_2 \approx 300 \text{ MHz};$$

$$R_3 = 0.964 \text{ nm}, \quad \theta_3 = 0^\circ, \quad \text{симметрия } C_3,$$

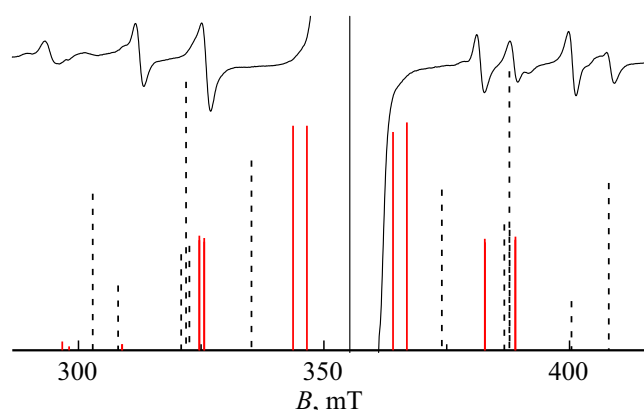
$$\alpha_3 = g^2 \beta^2 / r^3 \approx 60 \text{ MHz}.$$

Димеры ионов хрома с точечной группой симметрии  $C_1$  размножаются операцией  $C_3$  кристалла до трех, что и наблюдается на рис. 3 в произвольной ориентации магнитного поля, сигналы третьей пары при уходе от  $\mathbf{V} \parallel C_3$  расщепляться не должны.

С целью определения параметров спиновых гамильтонианов наблюдаемых парных комплексов была измерена полярная угловая зависимость (см. рис. 3). Для расчетов использовался спиновый гамильтониан пары ионов  $Cr^{3+}$  следующего вида:

$$H = H_1 + H_2 + \alpha(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - 3S_{1z}S_{2z}) + J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2),$$

где  $H_i$  — гамильтониан отдельного иона,  $\alpha$  — параметр дипольного взаимодействия,  $J$  — обменный интеграл.



**Рис. 10.** Экспериментальный спектр, а также расчетные положения и интенсивности сигналов второй (черные штриховые отрезки) и первой (красные сплошные) пар ионов  $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$  в окрестности перехода  $2 \leftrightarrow 3$  изолированного иона при  $\mathbf{B} \parallel C_3$ .

Построение комплексной матрицы 16-го порядка, ее диагонализация, определение положений и интенсивностей переходов димеров  $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$  показало, что сигналы третьей пары располагаются в основном на крыльях линий изолированных ионов, сильно уширенных взаимодействием с фторовым окружением, и скорее всего, поэтому не детектируются.

Результаты расчетов переходов первой и второй пар ионов  $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$  с параметрами  $\alpha_1 \approx 400$ ,  $J_1 = -400$  и  $\alpha_2 \approx 300$ ,  $J_2 = -200$  MHz соответственно, приведены на рис. 10 вблизи перехода  $2 \leftrightarrow 3$ . Как видно, расчетные положения переходов пар приблизительно попадают в диапазон наблюдаемых сигналов-сателлитов. Этот факт является важным аргументом в пользу отнесения указанных сигналов к переходам парных комплексов хрома. К сожалению, нам не удалось отождествить детектируемые сигналы с переходами определенной пары и, следовательно, определить параметры СГ. Лишь учитывая концентрационную зависимость интенсивности сигналов-сателлитов, можно утверждать, что указанные резонансы около перехода  $2 \leftrightarrow 3$  обусловлены парными комплексами  $\text{Cr}^{3+}$ .

Вблизи переходов изолированных ионов  $\text{Cr}^{3+}$   $1 \leftrightarrow 2$ ,  $3 \leftrightarrow 4$  „третий“ образец демонстрирует сигналы, похожие на резонансы „первого“, в связи с чем их нельзя относить к переходам парных комплексов  $\text{Cr}^{3+}$ . Скорее всего, эти сигналы принадлежат переходам изолированных ионов, ассоциированных с дефектами кристалла и имеющих триклинную симметрию. К сожалению, невозможность проследить ориентационное поведение указанных сигналов в достаточном диапазоне углов не позволяет определить их параметры СГ.

#### 4. Заключение

Исследован ЭПР-спектр трех образцов  $\text{LiCaAlF}_6$ , содержащих различную концентрацию ионов хрома. В об-

разцах со средней и большой концентрацией хрома наряду со спектром изолированных ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , параметры тонкой структуры которых были нами определены, наблюдались слабые сигналы-сателлиты. В результате расчета спектра пар ионов, связанных магнитным дипольным взаимодействием, и анализа концентрационной зависимости интенсивности указанные сателлиты отнесены к парным комплексам  $\text{Cr}^{3+}$ .

В слаболегированном хромом образце  $\text{LiCaAlF}_6$ , кроме интенсивных сигналов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , обнаружены слабые спектры тригональных центров  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{V}^{2+}$ , для которых определены параметры спиновых гамильтонианов. Сравнимые протяженности тонкой, сверхтонкой и суперсверхтонкой структур ионов  $\text{Mn}^{2+}$  привели к очень сложному для анализа спектру. Высказываются соображения о локализации наблюдаемых парамагнитных центров.

#### Благодарности

Авторы признательны Г. Шакурову за предоставление образцов и постоянный интерес к работе.

#### Финансирование работы

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

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] V.A. Pustovarov, I.N. Ogorodnikov, S.I. Omelkov, D.A. Spas-sky, L.I. Isaenko. *J. Opt. Soc. Am. B* **31**, 8, 1926 (2014).
- [2] M. Buryi, V. Babin, V. Laguta, Y. Yokota, H. Sato, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl. *J. Alloys Comp.* **858**, 158297 (2021).
- [3] M. Yamaga, B. Henderson, K. Holliday, T. Yosidak, M. Fukui, K. Kindo. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 50, 10499 (1999).
- [4] R. Martinez Vázquez, M.T. Santos, F.J. López, D. Bravo, E. Diéguez. *J. Crystal Growth* **237–239, Part 1**, 894 (2002).
- [5] A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, F.G. Gandra, T. Catunda, A. Cassanho. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 36, 8435 (2001).
- [6] L.-R. Yang, C.-F. Wei, Y. Mei, W.-C. Zheng. *J. Fluorine Chem.* **189**, 39 (2016).
- [7] Р.Ю. Абдулсабиров, И.И. Антонова, С.Л. Кораблева, Н.М. Низамутдинов, В.Г. Степанов, Н.М. Хасанова. *ФТТ* **39**, 3, 488 (1997).
- [8] Y. Yin, D.A. Keszler. *Chem. Mater.* **4**, 3, 645 (1992).
- [9] S. Kuze, D. Du Boulay, N. Ishizawa, N. Kodama, M. Yamaga, B. Henderson. *J. Solid State Chem.* **177**, 10, 3505 (2004).
- [10] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп.* Наука, М. (1972). С. 121.

- [11] Г.Р. Асатрян, Д.Д. Крамущенко, Ю.А. Успенская, П.Г. Баранов, А.Г. Петросян. *ФТТ* **56**, 6, 1106 (2014). [G.R. Asatryan, D.D. Kramushchenko, Yu.A. Uspenskaya, P.G. Baranov, A.G. Petrosyan. *Phys. Solid State* **56**, 6, 1150 (2014)].
- [12] A.B. Muñoz-García, Z. Barandiaran, L. Seijo. *J. Mater. Chem.* **22**, 37, 19888 (2012).
- [13] G.L. McPherson, R.C. Koch, G.D. Stucky. *J. Chem. Phys.* **60**, 4, 1424 (1974).
- [14] X.-Y. Gao, S.-Y. Wu, W.-H. Wei, W.-Z. Yan. *Z. Naturforsch.* **60a**, 3, 145 (2005).
- [15] F. Van Steen, M. Vanhaelst, P. Matthys, E. Boesman, D. Schoemaker. *Phys. Status Solidi B* **103**, 1, 345 (1981).
- [16] S.-Y. Wu, H.-N. Dong. *Z. Naturforsch.* **59a**, 10, 689 (2004).
- [17] W.-C. Zheng, S.-Y. Wu. *Spectrochim. Acta Part A* **58**, 1, 79 (2002).
- [18] P. Schreiber, A. Hausmann. *Z. Physik* **251**, 1, 71 (1972).
- [19] В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, М.Ю. Артёмов. *ФТТ* **62**, 11, 1882 (2020). [V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, G.R. Asatryan, M.Yu. Artyomov. *Phys. Solid State* **62**, 11, 2116 (2020)].
- [20] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.П. Потапов. *ФТТ* **28**, 7, 2043 (1986).

*Редактор Е.В. Толстякова*