

УДК 534.8, 538.222

©1993

АКУСТИЧЕСКИЙ ЭПР И РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПЕРЕХОДЫ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ИАГ

*И.Ш.Ахмадуллин, В.А.Голенищев-Кутузов,
С.А.Мизгачев, М.В.Коржик*

Методом акустического электронного парамагнитного резонанса (АЭПР) исследованы кристаллы $Y_3Al_5O_{12} : Fe, Nd$. Впервые в данном соединении обнаружено парамагнитное поглощение акустической энергии ионами Fe^{3+} , Fe^{2+} , Nd^{3+} . Исследованы угловые зависимости спектров АЭПР. Для ионов Fe^{2+} определены параметры спинового гамильтониана ($g_{||} = 4.815 \pm 0.08$, $S = 1$, $D > 10 \cdot cm^{-1}$), предложена схема энергетических спиновых уровней в магнитном поле. Определены эффективные константы спин-фононного взаимодействия $G_{эфф}$, составляющие $G^{Fe^{3+}} = 0.84$, $G^{Fe^{2+}} = 150$, $G^{Nd^{3+}} = 0.43 \text{ см}^{-1}/\text{ед.деформации}$.

Исследованы переходы ионов $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ под действием рентгеновского облучения.

Примесные ионы с переменной валентностью играют важную роль в термо-, фото- и радиационно-стимулированных изменениях физических свойств твердых тел. Однако до настоящего времени нет полной ясности, какие именно валентные состояния ионов ответственны за подобные процессы. В частности, какие ионы железа (Fe^{2+} или Fe^{4+} , как это предполагалось в работе [1]) участвуют в радиационно-стимулированных переходах, возникающих при облучении кристаллов иттрий-алюминиевого граната (ИАГ).

Кроме того, уменьшение концентрации трехвалентного железа при восстановительном отжиге кристаллов может протекать с образованием кислородных вакансий V_0



Другой механизм уменьшения концентрации трехвалентных ионов может быть предложен по аналогии с оксидным кристаллом — рубином ($Al_2O_3 : Cr^{3+}$), где при облучении образуются ионы Cr^{2+} и Cr^{4+} [2,3], т.е.



Первая реакция зависит от атмосферы отжига, поэтому именно ей отводилась главная роль при анализе данных по термическому отжигу [4].

Реакция (2) не зависит очевидным образом от атмосферы отжига, поэтому она не учитывалась ранее. Однако (2) не отличается от реакции образования пар Fe^{2+} , Fe^{4+} при световом облучении, поэтому прямое наблюдение образования ионов Fe^{4+} при термическом отжиге или ионизирующем облучении является актуальным.

Обычно используемый для идентификации парамагнитных ионов метод ЭПР в данном случае малоэффективен, поскольку для некрамерсовых ионов с четным числом электронов (Fe^{2+} , Fe^{4+}) существуют запреты на возбуждение переходов радиочастотным полем. Более эффективным является применение акустического ЭПР (АЭПР), для которого несущественно указанное выше ограничение. К тому же в АЭПР идентификация ионов может производиться не только по их спектрам, но и по интенсивности спин-фононного взаимодействия.

Поэтому именно метод акустического ЭПР был использован нами в качестве основного для исследования индуцированной трансформации ионов железа в ИАГ.

Методика и результаты экспериментов

В основном методика экспериментов соответствовала работе [5] с учетом следующих замечаний.

При исследовании крамерсовых ионов методом АЭПР необходимо учитывать присутствие на образцах наряду с акустической еще и электромагнитной компоненты СВЧ-поля. Дело в том, что применяемые для возбуждения гиперзвука резонаторы и волноводно-коаксиальные переходы в силу конструктивных особенностей не являются системами с сосредоточенными параметрами и создают электромагнитные поля, выходящие за их габариты. К тому же в АЭПР-экспериментах используются значительные по интенсивности СВЧ-поля, что обусловлено существенными потерями преобразования электрической энергии в акустическую. Так, на частотах ~ 10 ГГц преобразование энергии СВЧ-поля в акустическую энергию с учетом потерь на отражение, рассеяние и основное затухание в образце приводит к потере $\sim 50 \div 60$ дБ мощности даже для высококачественных пьезопленок. Поэтому возбуждение акустических колебаний ведется обычно электромагнитными импульсами с помощью $R_{\text{имп}} \approx 0.1 \div 10$ Вт. Одновременное воздействие на образец резонансных акустического и электромагнитного полей может приводить к искажению формы линий крамерсовых ионов [6].

Другой аспект заключается в том, что образец в момент резонанса поглощает энергию электромагнитного поля, что приводит к дополнительному уменьшению амплитуды электрической компоненты СВЧ-импульса на пьезопреобразователе, которое будет фиксироваться резонансным уменьшением амплитуды всей последовательности эхо-импульсов. Для некоторых крамерсовых ионов, обладающих сильным ЭПР-поглощением, такой эффект может даже многократно превосходить сигнал АЭПР, обусловленный прямым поглощением акустической энергии спин-системой. При гелиевых температурах, а именно таковые используются в экспериментах по АЭПР, эти эффекты значительны и, если не принимать специальных мер предосторожности, можно получить ошибочные результаты. Обойти эту трудность можно, регистрируя не хамплитуду одного из эхо-импульсов, а отношение амплитуд двух эхо-импульсов, обладающих различной длиной акустического пути.

Концентрация ионов железа
в исследованных образцах

Номер образца	Fe_0^{3+} , см ⁻³	Fe_0^{2+} , см ⁻³
1	$2.3 \cdot 10^{19}$	$1.6 \cdot 10^{18}$
2	$1.5 \cdot 10^{19}$	$1.2 \cdot 10^{18}$
3	$0.5 \cdot 10^{19}$	$3.2 \cdot 10^{18}$
4	$0.5 \cdot 10^{17}$	$1.6 \cdot 10^{17}$

Исследовались образцы ИАГ, выращенные методом Чохральского, при этом в шихту добавлялась окись железа Fe_2O_3 до 0.1% по весу. Образцы № 1-3 были выращены в защитно-окислительной атмосфере, образец № 4 — в вакууме. Содержание ионов Fe^{3+} в образцах, по данным ЭПР и оптической спектроскопии, приведено в таблице (концентрация ионов Fe^{2+} оценивалась по данным АЭПР с помощью изложенной ниже методики). Образцы № 1-3 содержали также ионы Nd^{3+} с обычной для лазерных кристаллов концентрацией $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Образцам придавалась форма цилиндров ($d = 3$ мм, $l = 15$ мм), угол между образующей и направлением $[111]$ кристаллов не превышал $2 - 3^\circ$.

Все эксперименты проводились при $T = 1.7 \div 4.2$ К. Измеренное по расстоянию между эхо-импульсами значение скорости звука составило $0.84 \cdot 10^6$ см/с, что свидетельствует о продольной поляризации акустических волн.

Спектр АЭПР образца № 1 для ориентации $V \parallel [100]$ приведен на рис. 1. Вверху для сравнения приведен полученный при тех же условиях спектр ЭПР.

Прежде всего обращает на себя внимание присутствие в спектре АЭПР интенсивной линии асимметричной формы с вершиной при $V_p = 1.1$ кГц. Линия имеет более резкий спад в сторону больших значений V . Как следует из рис. 1, такой линии нет в спектре ЭПР.

Для интерпретации полученных спектров АЭПР были исследованы их угловые зависимости $V_p(\theta)$, где θ — угол между V и k (k — волновой вектор акустических колебаний, его направление совпадает с $[111]$ кристалла). Вектор V поворачивался в плоскости (011) (рис. 2).

Спектр АЭПР кристалла $Y_3Al_5O_{12} \div Fe$ для $V \parallel [111]$ приведен на рис. 3. В такой ориентации наблюдаются две асимметричные линии, причем низкополевая линия достигает в этой ориентации минимума по полю при 660.5 Гс с шириной на полувысоте 75 ± 6 Гс. Высокополевая линия состоит из двух компонент, что выявляется при такой ориентации, когда вектор поля V выходит из плоскости (011) . Температурные зависимости интенсивностей всех линий АЭПР $\alpha_p(T)$ в интервале 1.7-4.2 К не обнаруживают заметных отклонений от болдмановской.

Обсуждение результатов АЭПР ионов Fe^{3+} и Nd^{3+} .

Катионы в кристаллической структуре ИАГ (пространственная группа $Ia3d(O_h^{10})$) локализуются в трех типах позиций: октаэдрической (a), кубической (a), кубической (c), тетраэдрической (d). Все три указанных

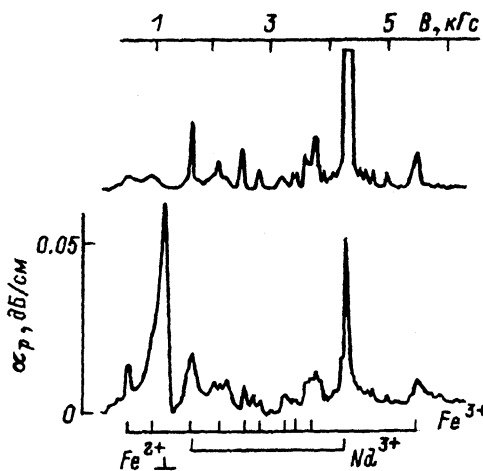


Рис. 1. Спектры парамагнитного резонанса для ориентации поля $\mathbf{B} \parallel [100]$. Вверху — спектр ЭПР, внизу — спектр АЭПР.

Рис. 2. Угловые зависимости асимметричных линий АЭПР при вращении вектора поля \mathbf{B} в плоскости $[01\bar{1}]$.

В правом верхнем углу приведена геометрия эксперимента. Для комплекса 1 ось $Z_1 \parallel [111]$, для комплекса 2 ось $Z_2 \parallel k$.

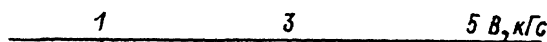
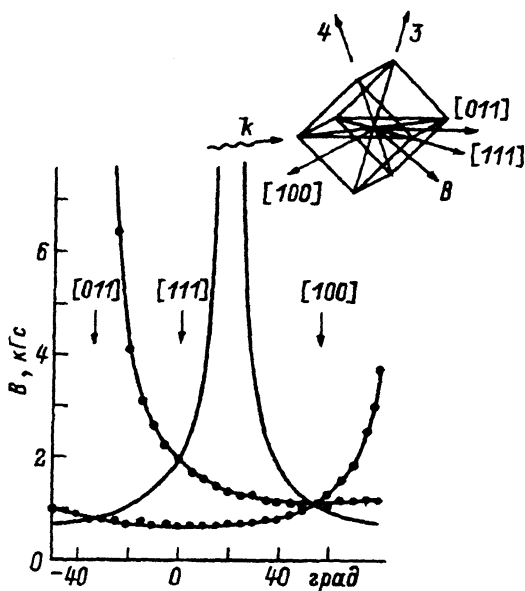


Рис. 3. Спектр АЭПР для ориентации поля $\mathbf{B} \parallel [111]$.

типа фрагментов решетки, образованных ионами O^{2-} , искажены. Локальная симметрия в месте октаэдрически-координированного иона Al^{3+} (позиция a) понижена до C_{3i} (тригональное искажение), тетраэдры имеют тетрагональное искажение (локальная симметрия S_4). Ионы группы железа обычно в структуре замещают ионы Al^{3+} (позиции a, d), редкоземельные же ионы изоморфно замещают ионы Y^{3+} (позиция c , локальная симметрия D_2) [7].

Структура ИАГ приводит к большому числу магнитно-неэквивалентных парамагнитных комплексов (для $Fe^{3+}S = 5/2$, существует 8 октаэдрических и 6 тетраэдрических комплексов; это создает в произвольной ориентации набор из 70 резонансных линий). Идентификация линий АЭПР, принадлежащих октаэдрически (O) и тетраэдрически (T) координированным ионам Fe^{3+} (электронная конфигурация $3d^5$, основной терм ${}^6S_{5/2}$), проводилась по угловым зависимостям ЭЭПР и АЭПР. На рис. 1 внизу схематически показаны положения наиболее интенсивных линий АЭПР, относящихся к ионам Fe_0^{3+} , Fe_T^{3+} . Интенсивности линий АЭПР и ЭПР существенно отличаются, что обусловлено различием правил отбора для ЭПР и АЭПР. Ширины линий в обоих случаях мало отличаются (рис. 1). Заметим, что при $B \parallel [100]$ мы могли регистрировать центральный переход $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ионов Fe_T^{3+} ($B_p \approx 3.18$ кГс), хотя для данного случая, согласно [8], АЭПР-переходы запрещены. Впрочем, интенсивность его невелика и вероятной причиной расхождения является невыполнение условия сильного поля в наших экспериментах.

На рис. 1 также представлен спектр АЭПР относящийся к ионам $Nd^{3+}(4f^3, {}^4I_{9/2})$. В данной ориентации спектр Nd^{3+} состоит из счетверенной высокополевой и сдвоенной низкополевой линий (маскируется более интенсивной линией трехвалентного железа). Большое число линий меньшей интенсивности вблизи 3.5–5 кГс обусловлено сверхтонкой структурой от обладающих ненулевым спином ядер ${}^{143}Nd$ и ${}^{145}Nd$. Интенсивности линий АЭПР ионов Nd^{3+} в наших экспериментах по облучению сохранялись неизменными, что позволяло использовать данное обстоятельство для контроля чувствительности измерений.

Идентификация линий АЭПР ионов Fe^{3+} и Nd^{3+} , наблюдавшихся в данном соединении впервые, не вызвала принципиальных затруднений, так как спектры ЭПР достаточно изучены [7,9], а наблюдавшиеся нами угловые зависимости не содержали существенных различий в случаях обычного и акустического ЭПР.

Оценка компонент тензора магнитоупругой связи, определяющего силу спин-фононных взаимодействий, в нашем случае затруднена из-за большого числа независимых констант (для иона Fe, локализованного в октаэдрическом окружении, их 10). Следуя работе [10], можно определить из эксперимента усредненное значение для переходов с $\Delta M = \pm 1$

$$G_{эфф}^{Fe^{3+}} = \left[\frac{12(G_{11} - G_{12}) + \sqrt{8}G_{25}}{g} \right]^2 + \left(\frac{8}{9}G_{16} + \frac{\sqrt{8}}{9}G_{14} \right)^2 \right]^{1/2} = 0.84 \text{ см}^{-1}/\text{ед.деформации.}$$

Это свидетельствует о том, что величина магнитоупругой связи близка к таковой для ионов Fe^{3+} в Al_2O_3 и MgO [6].

Ситуация дополнительно усложняется для иона Nd^{3+} , локализованного в поле более низкой симметрии. Для него из наших данных можно только рассчитать величину $G_{\text{эфф}} \approx 0.43 \text{ см}^{-1}/\text{ед. деформации}$, представляющую собой усредненное по всем направлениям значение.

АЭПР ионов Fe^{2+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Уже упоминавшееся присутствие в спектрах АЭПР асимметричных линий ($B_p = 0.6605 \text{ кГц}$ и $\approx 1.9 \text{ кГц}$ при $\mathbf{B} \parallel [111]$; $B_p = 1.1 \text{ кГц}$ при $\mathbf{B} \parallel [100]$), отсутствующих в спектрах ЭПР, свидетельствует о принадлежности последних к некрамерсовым ионам; дополнительным подтверждением тому является характерная форма линий.

Было установлено, что угловые зависимости асимметричных линий АЭПР $B_p(\theta)$ лучше всего аппроксимируются кривыми вида $B_p = B_0(\cos \theta_i)^{-1}$, где $B_0 = 660.5 \text{ Гс}$, а θ_i — углы между \mathbf{B} и направлениями вида $\{111\}$ кристалла (рис. 2). Данные направления в кристалле были выбраны в качестве осей Z_i магнитных комплексов. Тогда при повороте вектора поля \mathbf{B} оси Z_i двух комплексов (1 и 2 на рис. 2) находятся в плоскости (011), а для двух других (3 и 4) они описывают конические поверхности с углом при вершине, равным углу между пространственными диагоналями куба, т.е. 70.5° . Рассчитанные из этих предположений зависимости приведены на рис. 2 (сплошные кривые). Все это означает, что указанные линии принадлежат центрам, локализованным в позициях с тригональной симметрией (a) в октаэдрической координации.

Особо следует подчеркнуть, что в экспериментах наблюдалось резонансное поглощение звука только комплексами, для которых \mathbf{k} не параллелен Z_i .

Поскольку примесный ион замещает Al^{3+} , то, исключая маловероятные аномальные зарядовые состояния Y и Nd , можно прийти к заключению, что мы имеем дело с ионами железа, т.е. Fe^{2+} либо Fe^{4+} .

Принадлежность обнаруженных линий ионам Fe^{4+} маловероятна по следующим причинам. 1) Ожидаемая величина g -фактора для октаэдрической координации иона не должна существенно отличаться от 2, так как основным состоянием Fe^{4+} (терм 5D) в этом случае является дублет Γ_3 , для которого орбитальное движение заморожено. 2) Наиболее сильная спин-фононная связь для Fe^{4+} , как показывают оценки, ожидается в тетраэдрическом окружении. Наблюдаемые же в эксперименте угловые зависимости не согласуются с ожидаемыми для тетраэдрически координированных ионов.

В данном случае, по нашему мнению, мы имеем дело с ионом Fe^{2+} (электронная конфигурация $3d^6$, основной терм свободного иона 5D). Тогда полученные результаты могут быть интерпретированы на основе модели кристаллического поля, использованной в работе [5].

Основной 5D терм тригонально искаженным октаэдрическим кристаллическим полем расщепляется на орбитальный синглет и два орбитальных дублета, расположенных выше и ниже синглета. Волновые функции трех нижних орбитальных состояний имеют вид

$$|a\rangle = |0\rangle, \quad E = E_a,$$

$$\left. \begin{aligned} |b\rangle &= -p|2\rangle - q|-1\rangle \\ |c\rangle &= p|-2\rangle - q|1\rangle \end{aligned} \right\} E = E_b = E_c, \quad (3)$$

где

$$p^2 + q^2 = 1.$$

Состояние $|a\rangle$ есть орбитальный синглет, который расположен выше дублета $|b\rangle, |c\rangle$ на величину тригонального расщепления $\delta = E_a - E_b$. Амплитуды p, q определяют относительный вклад тригональной и кубической компонент.

Волновые функции верхнего дублета имеют форму, аналогичную $|b\rangle, |c\rangle$, но с другими амплитудами. В первом приближении мы им пренебрежем и спин-орбитальное взаимодействие учтем в пределах трех состояний (3). В результате три состояния (3) расщепляются на три синглета и шесть дублетов: волновые функции трех нижних состояний имеют вид:

$$\begin{aligned} |s\rangle &= F|aO\rangle + H(|b1\rangle + |c-1\rangle), \\ |d_1\rangle &= A|bO\rangle + B|a-1\rangle + C|c-2\rangle, \\ |d_2\rangle &= A|cO\rangle + B|a1\rangle + C|b2\rangle, \end{aligned} \quad (4)$$

где A, B, C, F, H зависят от δ , равно как и взаимное расположение синглета $|s\rangle$ и дублета $|d_1\rangle, |d_2\rangle$. Варьируя δ в области $-1000 \text{ см}^{-1} < \delta < 1000 \text{ см}^{-1}$ (полагая $\Delta_0 = 10\,000 \text{ см}^{-1}$ — расщепление в кубическом поле), можно найти g_{\parallel} и g_{\perp} как функции δ и согласовать эти значения с наблюдаемым g -фактором. Тогда, как и в случае с Fe^{2+} в CaCO_3 [11], наилучшее согласие с экспериментом достигается для $\delta > 0$; при этом наблюдаемому g -фактору соответствует $\delta = 520 \text{ см}^{-1}$ и основным состоянием является дублет $|d_1\rangle, |d_2\rangle$. Ближайший к нему синглет $|S\rangle$ лежит выше дублета на величину $\simeq 0.5 \cdot |\lambda|$, где константа спин-орбитального взаимодействия $\lambda = -100 \text{ см}^{-1}$ для свободного иона Fe^{2+} . Заметим, что спин-орбитальное взаимодействие смешивает дублет $|d_1\rangle, |d_2\rangle$ с верхним орбитальным дублетом, которым мы пренебрегли. Однако нетрудно показать, что результирующее расщепление дублета $|d_1\rangle, |d_2\rangle$ не равно нулю лишь в третьем порядке теории возмущений. Другой источник расщепления дублета $|d_1\rangle, |d_2\rangle$ — поля компенсирующих примесей и дефектов. Однако относительная малость ширины линии АЭП ионов Fe^{2+} по сравнению с таковой у Cr^{4+} [5] ставит под сомнение существование таких дефектов. Поэтому найденное по $g_{\text{эксп}}$ и $g_{\text{теор}}$ значение δ является достаточно надежным.

Для расчета коэффициента поглощения звука заметим, что, поскольку синглет $|s\rangle$ лежит много выше дублета $|d_1\rangle, |d_2\rangle$, при энергиях кванта звука, используемых в эксперименте, переходы между $|d\rangle$ и $|s\rangle$ невозможны. Структура же компонент $|d_1\rangle$ и $|d_2\rangle$ такова, что выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \langle d_1 | L_z | d_2 \rangle &= \langle d_1 | L_{\pm} | d_2 \rangle = 0, \\ \langle d_1 | L^2 \pm | d_2 \rangle &\neq 0, \end{aligned} \quad (5)$$

где L_z, L_{\pm} — операторы углового момента. Соотношения (5) приводят к важным следствиям. Так, если вектор \mathbf{k} звука параллелен оси Z_i октаэдрического комплекса, то, как следует из [8], оператор $V_{\text{ак}}$ акустического возмущения имеет вид

$$V_{\text{ак}}/\varepsilon \sim L_z^2$$

(где ε — амплитуда акустической деформации) и, согласно (5), не имеет ненулевых матричных элементов между компонентами дублета $|d_{1,2}\rangle$. Следовательно, октаэдрические комплексы не поглощают звук, если ось тригонального искажения $\{111\}$ параллельна волновому вектору \mathbf{k} звука. Если же вектор \mathbf{k} не параллелен оси Z_i комплекса, то $V_{\text{ак}}$ примет вид

$$V_{\text{ак}}^{(2)}/\varepsilon = V_1 L_z^2 + V_2 (L_z L_x + L_x L_z) + V_3 (L_x^2 - L_y^2), \quad (6)$$

где константы V_1, V_2, V_3 зависят от угла между \mathbf{k} и осью Z_i комплекса. Как видно из (5)–(6), $V_{\text{ак}}^{(2)}$ возбуждает лишь переходы $\Delta M = \pm 2$ (третье слагаемое в (6)) между компонентами дублета $|d_{1,2}\rangle$. Таким образом, акустическое поглощение имеет место в том случае, если волновой вектор звука \mathbf{k} неколлинеарен оси Z_i комплекса.

Так же как и для Fe^{3+} , была проведена оценка силы магнитоупругой связи. Для переходов с $\Delta M = \pm 2$ имеем

$$G_{\text{эфф}}^{\text{Fe}^{2+}} = \left[\left(G_{11} - G_{12} - \frac{1}{\sqrt{2}} G_{25} \right)^2 + \left(2G_{16} - \frac{1}{\sqrt{2}} G_{14} \right)^2 \right]^{1/2} =$$

$$= 150 \text{ см}^{-1}/\text{ед. деформации}.$$

Имеющиеся для иона Fe^{2+} в литературе данные весьма немногочисленны, что позволяет отметить, что найденная величина магнитоупругой связи наиболее близка к значению в кубическом MgO [6].

Полученные выше результаты позволяют описать основное состояние ионов Fe^{2+} в ИАГ спиновым гамильтонианом вида

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta H_x S_x - D(S_z^2 - 2/3)$$

с эффективным спином $S = 1$, $g_{\parallel} = 4.815 \pm 0.08$, $g_{\perp} (0.1D) 10 \text{ см}^{-1}$.

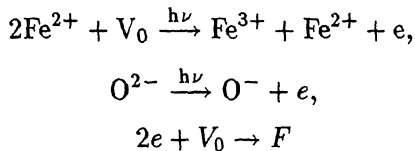
Энергетический спектр ионов Fe^{2+} в тетраэдрической координации в противоположность октаэдрической имеет обратный знак константы кубического расщепления V_4 : В результате орбитальный дублет Γ_3 является основным (в октаэдрах нижним является триплет Γ_5) и тетрагональное поле расщепляет его на два синглета. Поэтому спин-фононная связь в этом случае будет слабее и возможность наблюдения акустического поглощения будет ограничиваться чувствительностью аппаратуры.

Радиационно-стимулированные переходы железа

Образец № 1 был подвергнут рентгеновскому облучению (трубка БСВ-6 — мишень Fe, 35 кВ, 5 мА) дозой $2 \cdot 10^3 \text{ Рн}$, в результате которого возникло уменьшение интенсивности линий Fe^{2+} до уровня $0.72 \pm \pm 0.04$ от исходной с одновременным ростом интенсивностей линий Fe^{3+} на величину около 5%. Этот процесс сопровождался изменением окраски кристалла, наблюдавшимся ранее [12] и обусловленным образованием центров окраски дырочного типа. Наведенные изменения сохранялись при комнатной температуре в темноте длительное время (более 30 дней). При нагревании кристалла до $T \simeq 600 \text{ К}$ радиационно-стимулированная окраска пропадала и одновременно восстанавливалось первоначальное соотношение интенсивностей между линиями ЭПР Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Образование ионов Fe^{3+} в кристаллах ИАГ должно сопровождаться появлением зарядовых компенсаторов. В их качестве могут выступать неконтролируемая примесь в виде четырехвалентных ионов либо вакансии кислорода (V_0). Во втором случае при выращивании кристалла образование кислородной вакансии сопровождается появлением двух электронов, локализующихся на ионах Fe^{3+} с образованием двух ионов Fe^{2+} . Такой процесс также происходит при термообработке кристаллов ИАГ в восстановительной атмосфере [4]. Облучение ультрафиолетом с длинами волн 200–300 нм приводило в таких кристаллах к росту концентрации ионов Fe^{3+} , сопровождавшемуся увеличением оптического поглощения в диапазоне 200–280 нм [13]. Однако в настоящей работе впервые прямым методом наблюдались радиационно-индуцированные переходы $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$.

Полученные результаты, на наш взгляд, могут быть объяснены наличием в кристаллах кислородных вакансий V_0 в качестве зарядовых компенсаторов, которые служат ловушками возбужденных при облучении электронов



с образованием F -центров, что согласуется с работой [4].

В результате появилась возможность оценить исходную концентрацию ионов Fe_0^{2+} , которая составила для образца № 1 величину $C \leq 1.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Исходя из этого, можно получить значение концентрации ионов Fe_0^{2+} , которое составляет $1.2 - 3.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для образцов № 1–3 и $1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для образца № 4. Хотя наш эксперимент дает максимальное возможное значение концентрации двухвалентных ионов, результат достаточно неординарен, так как условия роста для образцов № 1–3 способствуют образованию трехвалентных ионов железа и не вполне ясны причины столь высоких концентраций ионов Fe^{2+} .

Авторы благодарны И.М. Котелянскому за приготовление пьезопреобразователей, Б.И. Минкову за предоставленные кристаллы и В.А. Шустову за облучение образцов, М.М. Зарипову за полезные обсуждения результатов.

Список литературы

- [1] Минков Б.И., Николова Э.П., Тиман Б.Л. // Тез. докл. VIII Всес. симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами переходных металлов. Свердловск, 1985. С. 62.
- [2] Guermer R., Joffrin J., Levelut A., Penne J. // Phys. Rev. 1969. V. 187. N 3. P. 1153–1159.
- [3] Golenishev-Kutuzov V.A., Migachev S.A., Shamukov N.A. // Proceed. Conf. Radio and Microwave Spectroscopy. Poznan, 1977. P. 15–22.
- [4] Ахмадуллин И.Ш., Бухараев А.А., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Миронов С.П. // Хим. физика. 1989. Т. 8. N 8. С. 1050–1055.
- [5] Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Охримчук А.Г., Шестаков А.В. // ФТТ. 1991. Т. 33. N 9. С. 2546–2553.
- [6] Голенищев-Кутузов В.А., Самарцев В.В., Соловаров Н.К., Хабибуллин Б.М. Магнитная квантовая акустика. М.: Наука, 1977. 200 с.
- [7] Geshwind S. // Phys. Rev. 1961. V. 121. N 2. P. 363–374.
- [8] Альтшулер С.А., Козырев Б.М. ЭПР соединений промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.

- [9] Watts R.K., Holton W.C. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 2. P. 873-881.
[10] Leviner J., Meijer P.H.E. // Phys. Rev. B. 1974. V. 1. N 7. P. 2950-2960.
[11] Мещеряков В.Ф., Гречушников Б.Н., Калинкина И.Н. // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. № 5. С. 1870-1876.
[12] Минков Б.И., Николова Э.П., Тиман Б.Л., Гегузина С.Я., Корниенко В.А. // ЖПС. 1984. Т. 41. С. 1041-1044.
[13] Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Миронов С.П., Коржик М.В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 2. С. 588-596.

Казанский
физико-технический институт
КНЦ РАН

Поступило в Редакцию
15 декабря 1992 г.
