

ЭПР ионов железа, трехвалентного в кристалле LiCaAlF_6

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

Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 26 сентября 1996 г.)

В монокристаллах LiCaAlF_6 (пространственная группа $R\bar{3}1c$, $Z = 2$), выращенных в Лаборатории магнитной радиоспектроскопии государственного Казанского университета с примесью ионов Fe^{3+} , детально исследованы ориентационные зависимости спектров ЭПР. Спектр описан спиновым гамильтонианом тригональной симметрии со следующими параметрами: $B_{20} = 40.072 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $B_{40} = -5.799 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $B_{43} = -4.281 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_s = 24.33 \pm 1$, $A_p = 6.13 \pm 1$, $g_{\parallel} = g_{\perp} = 2.00217 \pm 0.0003$. Теоретический расчет параметров суперсверхтонкой структуры показывает, что они достаточно хорошо описываются при учете перекрытия волновых состояний парамагнитного центра и лигандов (F^-).

В настоящей работе излагаются результаты исследования спектров ЭПР ионов Fe^{3+} в кристалле LiCaAlF_6 , изоструктурном кристаллам LiSrAlF_6 . Спектры ЭПР ионов Fe^{3+} в монокристалле LiSrAlF_6 описаны нами в [1].

1. Методика эксперимента

Исследования спектров ЭПР проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона фирмы "THOMSON" (Франция). Данные записывались и обрабатывались на ЭВМ РС 386.

Монокристалл LiCaAlF_6 , активированный ионами Fe^{3+} в количестве 0.5 ат%, выращивался методом Бриджмена–Стокбаргера в печи сопротивления в графитовом тигле в атмосфере особо чистого аргона при давлении $\approx 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ и температуре 850°C со скоростью протяжки тигля 1 mm/h .

Для детального исследования спектров ЭПР был выбран кристалл с хорошо развитыми гранями (0001) и (1010). В результате исследований установлено, что спектр ЭПР иона Fe^{3+} в LiCaAlF_6 при ориентации магнитного поля параллельно тригональной оси комплекса $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}_3$ (это означает, что $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ -оси кристалла) имеет 35 хорошо разрешенных линий поглощения, объединенных в пять групп по семь линий в каждой (рис. 1). Спектр свидетельствует о наличии тонкой и сверхсверхтонкой структуры, обусловленной взаимодействием с шестью ионами F^- ближайшего окружения, причем параметр тонкой структуры сравним со сверхсверхтонким.

2. Спиновый гамильтониан и суперсверхтонкая структура

Для описания изученных спектров ЭПР ионов Fe^{3+} ($I = 0$, $S = 5/2$) в кристалле LiCaAlF_6 на основе кристаллографических данных и ориентационной зависимости использован спиновый гамильтониан вида

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

При нахождении матричных элементов, характеризующих угловую зависимость (рис. 2), мы использовали формализм работ [1,2]. Найденные параметры тонкой структуры приведены в табл. 1.

Феноменологический расчет параметров суперсверхтонкой структуры (ССТС) проведен нами так же, как в работе [1], и по таким же формулам. Полученные данные (табл. 1) показали, что параметр A_s сравним с величиной B_{20} , что усложняет изучение спектров ЭПР.

Кроме того, в рамках кластерной модели кристаллического поля с использованием метода эффективного спинового гамильтониана, развитого М.В. Ереминым, мы провели теоретический расчет параметров A_s и A_p суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ). Результаты расчета приведены в табл. 1, где A_{\perp} и A_{\parallel} ($A_{\perp} = A_s - A_p$, $A_{\parallel} = A_s + 2A_p$) — компоненты тензора ССТВ, A_s и A_p ($A_p = A_d - A_{p'}$) — изотропная и анизотропная части ССТВ соответственно, A_d ($A_d = g\beta\gamma_k h/R_{ab}$) — величина магнитного диполь-дипольного взаимодействия, R — межъядерное расстояние $\text{Fe}^{3+}-\text{F}^-$. Величина $A_{p'}$ определяется процессами переноса электрона из $2p$ -оболочки F^- в $3d$ -оболочку Fe^{3+} .

В настоящей работе рассчитаны также два вклада в параметры A_s и A_p , обусловленные перекрытием орбит парамагнитного центра и лигандов. Первый вклад соответствует случаю, когда электронные конфигурации парамагнитного центра и лигандов остаются неизменными (одноконфигурационное приближение), а второй вклад обусловлен делокализацией плотности заряда, т. е. ковалентностью.

Рассчитанные с помощью хартри-фоковских функций [3,4] интегралы перекрытия приведены в табл. 2 для межъядерного расстояния $\text{Fe}^{3+}-\text{F}^-$. На основе экспериментальных данных мы также вычислили параметр ковалентности. Он оказался равным $\gamma_{3d,ns} = 0.0036$ ($3d$ — оболочки парамагнитного центра, ns — оболочки фтора).

Аналогичные результаты получены и для кристалла LiSrAlF_6 , активированного ионом Fe^{3+} .

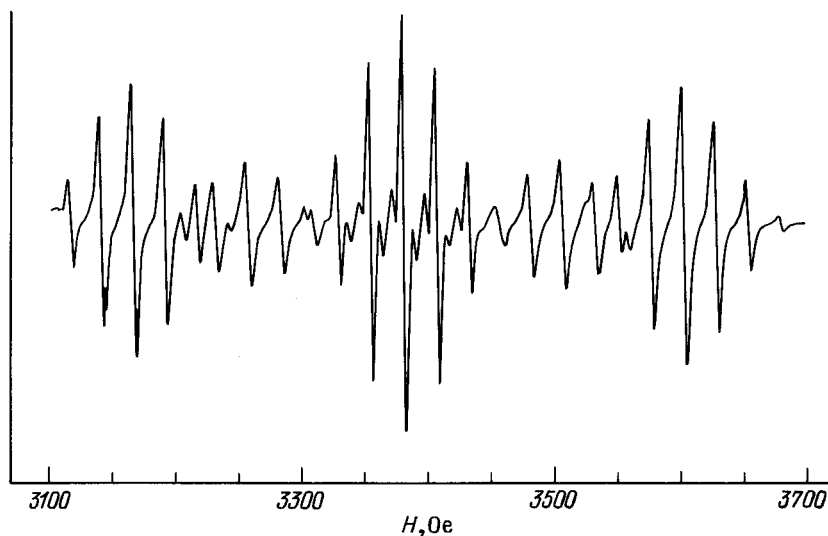


Рис. 1. Спектр ЭПР Fe^{3+} в монокристалле LiCaAlF_6 ($T = 290 \text{ K}$, $\nu = 9.4 \text{ GHz}$) для ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$.

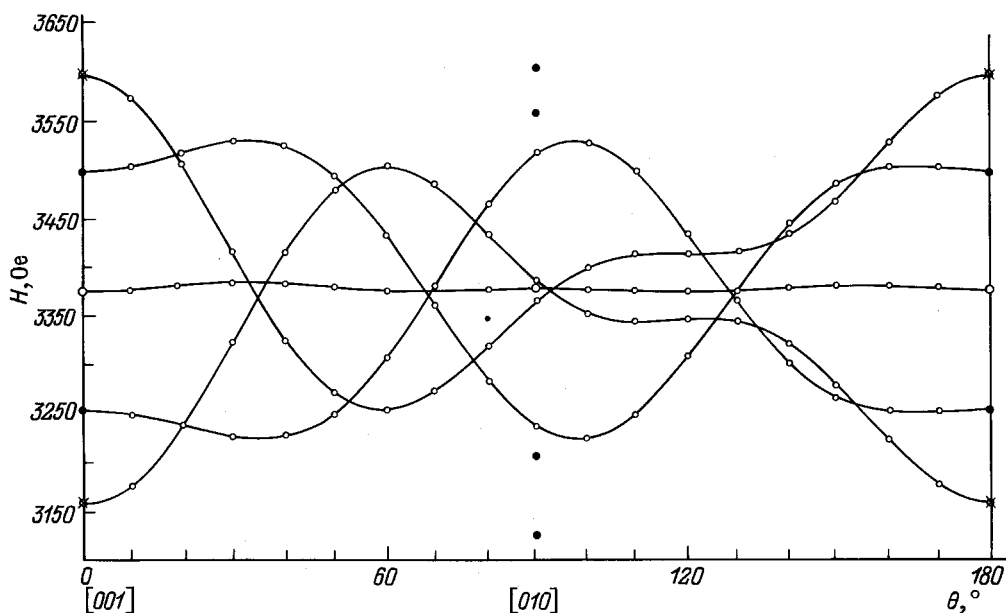


Рис. 2. Угловая зависимость спектра ЭПР Fe^{3+} в монокристалле LiCaAlF_6 . θ — угол между осью \mathbf{c} и \mathbf{H} . Сплошные линии — расчет, точки — эксперимент.

Таблица 1. Параметры спинового гамильтониана для иона Fe^{3+} в монокристалле LiCaAlF_6 (в 10^{-4} cm^{-1})

Кристалл	Постоянные решетки, Å		B_{20}	B_{40}	B_{43}	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_s	A_d	$A_{p'}$	A_p
LiCaAlF_6	$a = 4.99$	$c = 9.64$	40.072 ± 0.2	-5.799 ± 0.2	4.281 ± 0.5	39.25	20.87	25.687	0.4681	6.884	6.9

Это объясняется тем, что при расчете интегралов перекрытия межъядерное расстояние парамагнитный ион-лиганд и используемые хартри-фоковские функции сохраняются, а параметры кристаллов LiCaAlF_6 и LiSrAlF_6 с примесью иона Fe^{3+} различаются в десятых долях после запятой [1].

Анализ полученных нами результатов, приведенных в табл. 1, 2, указывает на следующее.

- 1) Кубическая компонента кристаллического поля B_{40} на порядок превышает аксиальную B_{20} , и они имеют разные знаки.
- 2) Недиагональная компонента B_{43} сравнима с диагональной B_{40} .

Таблица 2. Рассчитанные значения интегралов перекрытия $S_{3d,ns}$ для пары $Fe^{3+}-F^{1-}$ в кристалле $LiCaAlF_6$

$S_{3d,ns} (R = 1.8 \text{ \AA})$	
$S_{3d,ns}$	0.0509119
$S_{3d,\sigma}$	0.0964577
$S_{3d,\pi}$	0.107657

3) Проведенный теоретический расчет параметров ССТС показывает, что параметр ковалентности в кристаллах $LiCaAlF_6$ и $LiSrAlF_6$ с примесью иона Fe^{3+} мал ($\gamma_{3d,ns} = 4\%$), экспериментальные результаты хорошо объясняются в одноконфигурационном приближении. Следовательно, при теоретических расчетах констант ССТС A_s и A_p для иона Fe^{3+} в кристаллах $LiCaAlF_6$ и $LiSrAlF_6$ эффектами ковалентности можно пренебречь.

4) Можно сделать вывод о том, что кристаллы $LiCaAlF_6$ и $LiSrAlF_6$ с примесью иона Fe^{3+} можно считать ионными для данного парамагнитного комплекса с незначительной примесью ковалентности.

5) Предложенная нами в [1] модель исследуемого парамагнитного комплекса FeF_6 , локализованного в положении AlF_6 для кристалла $LiSrAlF_6$, подтверждена и для кристалла $LiCaAlF_6$.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17509a) и Международного научного фонда и правительства России (грант N J 11100).

Список литературы

- [1] Р.Ю. Абдулсабиров, И.И. Антонова, С.Л. Кораблева, Н.М. Низамутдинов, В.Г. Степанов, Н.М. Хасанова. ФТТ **38**, 5, 1620 (1996).
- [2] Н.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова, Г.Р. Булка, В.М. Гармаш, Н.И. Павлова. Кристаллография **32**, 695 (1987).
- [3] М.В. Еремин. Деп. в ВИНТИ, рег. № 4371-В90. Казань (1990). 19 с.
- [4] М.В. Еремин. В сб.: Спектроскопия кристаллов / Под ред. А.А. Каплянского. Наука, Л. (1989). С. 30–40.