

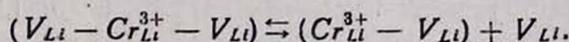
ЭПР КОМПЛЕКСОВ  $Fe^{3+}$  В  $\alpha-LiIO_3$ 

В. Э. АРУТЮНЯН, С. Г. МАЛОЯН, Э. Г. ШАРОЯН

Исследован ЭПР монокристаллов  $\alpha$ -йодата лития, легированных железом. В интервале температур от комнатной до температуры структурного фазового перехода ( $T_c = 510$  К) установлено наличие двух комплексов, обусловленных ионами  $Fe^{3+}$ , ассоциированными соответственно с двумя и одной вакансией. На основе закона действующих масс определены параметры константы равновесия между комплексами  $Fe^{3+}$ . Измерены температурные зависимости параметров спин-гамильтониана всех наблюдаемых центров. Исследованы также монокристаллы  $\alpha-LiIO_3$ , легированные двойной примесью — железом и хромом.

## 1. Введение

В работах [1, 2] нами подробно исследован новый дефектный центр — комплекс, состоящий из трехзарядного иона  $Cr^{3+}$ , ассоциированного с двумя вакансиями ( $V_{Li}-Cr^{3+}-V_{Li}$ ). Такой комплекс образуется при легировании хромом монокристаллов йодата лития гексагональной модификации ( $\alpha-LiIO_3$ ). В области высоких температур ( $T \geq 300$  К) имеет место диссоциация этого комплекса. В [1, 2] были рассмотрены возможные схемы диссоциации и определены соответствующие параметры константы равновесия обратимой квазихимической реакции



В настоящей работе приводятся результаты подробных ЭПР исследований монокристаллов  $\alpha-LiIO_3$ , легированных ионами  $Fe^{3+}$ . Ионы  $Fe^{3+}$  как и  $Cr^{3+}$ , замещают ионы  $Li^{+}$  в  $\alpha-LiIO_3$ , и при низких температурах образуются две близлежащие литиевые вакансии вдоль оси  $C$  для компенсации избытка заряда [3]. Аналогично случаю хрома при температурах выше комнатной имеет место резкое падение интенсивности сигнала ЭПР и наблюдается возникновение новых высокотемпературных центров  $Fe^{3+}$  характеризующихся другими значениями параметров спин-гамильтониана [4, 5]. В настоящей работе выяснена природа высокотемпературных центров  $Fe^{3+}$  и определены параметры константы равновесия между различными комплексами  $Fe^{3+}$ . Измерены температурные зависимости расщеплений в нулевом магнитном поле и параметры спин-гамильтониана всех наблюдаемых комплексов  $Fe^{3+}$ . Исследованы также монокристаллы  $\alpha-LiIO_3$ , легированные двойной примесью  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ .

## 2. Методика эксперимента

Монокристаллы  $\alpha\text{-LiIO}_3$  с примесью  $\text{Fe}^{3+}$  были выращены известным методом испарения растворителя на установках ВРК-2, разработанных в ИФИ АН Арм.ССР. Примесь  $\text{Fe}^{3+}$  вводилась в кислый раствор  $\alpha\text{-LiIO}_3$  ( $\text{pH} = 1,8$ ) в виде соли трехвалентного железа  $\text{FeCl}_3$ . Рост монокристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$  с примесью  $\text{Fe}^{3+}$  осуществлялся на затравках  $\alpha\text{-LiIO}_3$  со скоростью  $\sim 0,3$  мм в сутки. Концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в образцах измерялись на ЭПР-спектрометре 3см-диапазона путем сравнения с эталонным образцом  $\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ .

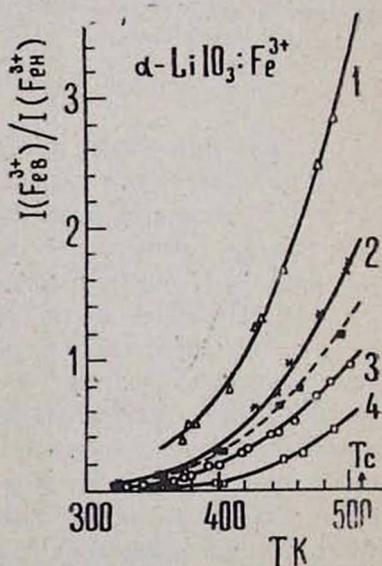
Спектры ЭПР были исследованы в X-диапазоне на спектрометрах РЭ-1301 и РЭ-1306, а также в интервале частот  $23 \div 40$  ГГц на спектрометре миллиметрового диапазона, описанном в [6].

Для получения угловой зависимости спектров ЭПР в X-диапазоне использовался гониометрический узел, с помощью которого можно было вращать исследуемый образец в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Ориентация кристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$  задавалась углами  $\theta$  и  $\varphi$ , где  $\theta$  — угол между направлением внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}$  и осью аксиальной симметрии кристалла  $\mathbf{C}$ , а  $\varphi$  — угол вращения в плоскости, перпендикулярной оси  $\mathbf{C}$ . Шкала гониометра обеспечивала точность отсчета угла  $\theta$  не хуже  $\pm 3'$ , а угла  $\varphi$  —  $\pm 1^\circ$ .

## 3. Результаты и обсуждение

При исследовании температурного поведения спектров ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , в области температур выше комнатной обнаружены новые

Рис. 1. Температурная зависимость отношений интенсивностей высокотемпературного и низкотемпературного центров  $\text{Fe}^{3+}$  (кривые 1–4) и  $\text{Cr}^{3+}$  (пунктирная кривая) при разных значениях концентрации  $c$ :  $\triangle$  —  $9 \cdot 10^{-5}$ ,  $*$  —  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $\circ$  —  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $\square$  —  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $\blacksquare$  —  $3 \cdot 10^{-4}$ .

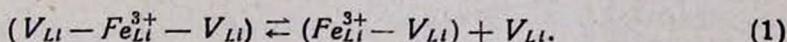


парамагнитные центры, обусловленные также ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . На рис. 1 приведена температурная зависимость отношения интегральных интенсивно-

стей сигналов ЭПР высокотемпературного  $Fe_{B}^{3+}$  и низкотемпературного  $Fe_{II}^{3+}$  центров железа в образцах  $\alpha-LiIO_3$ , при разных значениях степени легирования:  $c = 9 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  и  $2,5 \cdot 10^{-3}$  (кривые 1–3,  $c = \frac{N(Fe^{3+})}{N(Li^+)}$ ).

Аналогично случаю  $\alpha-LiIO_3:Cr^{3+}$  следует отметить полную обратимость центров  $Fe_{II}^{3+}$  и  $Fe_{B}^{3+}$  с изменением температуры. Область взаимных превращений начинается при  $T \geq 300$  К и сверху она ограничена необратимым структурным фазовым переходом кристалла йодата лития из гексагональной  $\alpha$ -модификации в тетрагональную  $\beta$ -модификацию ( $T_c = 510$  К [1]).

Как и в случае  $\alpha-LiIO_3:Cr^{3+}$ , обратимый переход между низкотемпературным и высокотемпературным центрами  $Fe^{3+}$  легко объяснить, если предположить наличие комплексов иона  $Fe^{3+}$ , ассоциированных соответственно с двумя или одной вакансией. Комплекс иона  $Fe^{3+}$ , ассоциированного с двумя вакансиями ( $V-Fe^{3+}-V$ ), соответствующий низкотемпературному центру  $F_{II}^{3+}$ , при  $T \geq 300$  К может диссоциировать, в результате чего катионная вакансия будет мигрировать по кристаллу, а соответствующий узел заместится ионом  $Li^+$ . Замещение вакансии на  $Li^+$  в комплексе ( $V-Fe^{3+}-V$ ) приведет к появлению комплекса иона  $Fe^{3+}$ , ассоциированного только с одной вакансией ( $Fe^{3+}-V$ ), который соответствует высокотемпературному центру  $Fe_{B}^{3+}$ . Этот процесс описывается следующей обратимой квазихимической реакцией:



Изменение локального окружения  $Fe^{3+}$  при замещении  $V \rightleftharpoons Li$  обуславливает скачкообразное изменение параметров спин-гамильтониана иона  $Fe^{3+}$ , в результате чего спектры ЭПР комплексов ( $V-Fe^{3+}-V$ ) и ( $Fe^{3+}-V$ ) хорошо различаются. Спектры обоих комплексов хорошо описываются спин-гамильтонианом тригональной симметрии для  $S=5/2$ :

$$H = \beta \tilde{B} g \tilde{S} + B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^3 \hat{O}_4^3, \quad (2)$$

где

$$\hat{O}_2^0 = 3 \hat{S}_z^2 - S(S+1),$$

$$\hat{O}_4^0 = 35 \hat{S}_z^4 - [30 S(S+1) - 25] \hat{S}_z^2 - 6 S(S+1) + 3 S^2(S+1)^2,$$

$$\hat{O}_4^3 = \frac{1}{4} [\hat{S}_z (\hat{S}_+^3 + \hat{S}_-^3) + (\hat{S}_+^3 + \hat{S}_-^3) \hat{S}_z].$$

В таблице представлены значения параметров спин-гамильтониана  $\alpha-LiIO_3:Fe^{3+}$ , измеренные ранее и в настоящей работе.

На рис. 2 приведена температурная зависимость расщеплений в нулевом магнитном поле  $\delta_1 = |W_{\pm 3/2} - W_{\pm 1/2}|$  и  $\delta_2 = |W_{\pm 5/2} - W_{\pm 3/2}|$  для обоих комплексов ( $V-Fe^{3+}-V$ ) и ( $Fe^{3+}-V$ ). На рис. 3 приведена

Центр	T, K	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$B_{2,2}^0$ , МГц	$B_{4,2}^0$ , МГц	$B_{4,4}^0$ , МГц	Ссылка
$Fe_n^{3+} \equiv$ ( $V-Fe^{3+}-V$ )	1,8	2,007	2,007	2592	—	—	[3]
	293	2,007 (2)	2,007 (2)	2637 (1)	-2,07 (12)	-19 (6)	[7] [8]
		2,0014 (10)	2,008 (2)	2610 (1)	-2,22 (5)	-1,68 (8)	
		2,002 (1)	2,008 (2)	2649 (1)	-3,68 (10)	$< 2$ $> -2$	
480	2,002 (2)	2,008 (4)	2524 (2)	-2,86 (10)	$< 2$ $> -2$	настоящая работа	
$Fe_n^{3+} \equiv$ ( $Fe^{3+}-V$ )	480	2,002 (2)	2,008 (4)	2667 (2)	$\pm 3,33$ (10)		$< 2$ $> -2$

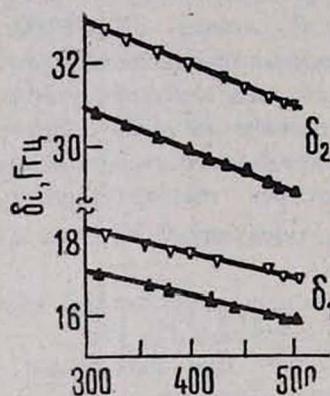


Рис. 2.

Рис. 2. Температурная зависимость расщеплений в нулевом магнитном поле комплексов  $Fe^{3+}$  в  $\alpha-LiIO_3$ :  $\blacktriangle$  — ( $V-Fe^{3+}-V$ ),  $\nabla$  — ( $Fe^{3+}-V$ ).

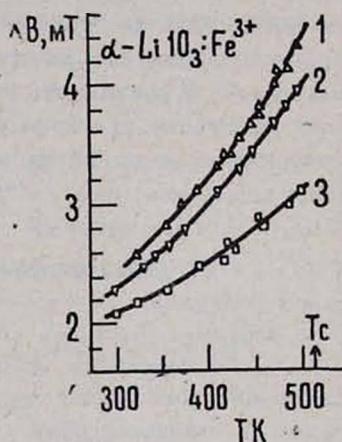


Рис. 3.

Рис. 3. Температурная зависимость ширины линий ЭПР переходов комплексов  $Fe^{3+}$  при  $\theta = 0^\circ$  и  $\varphi = 0^\circ$ : кривая 1 — переход  $|-3/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$  комплекса ( $Fe^{3+}-V$ ); кривая 2 — переход  $|-3/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$  комплекса ( $V-Fe^{3+}-V$ ); кривая 3 — переход  $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$  комплексов ( $V-Fe^{3+}-V$ ) и ( $Fe^{3+}-V$ ).

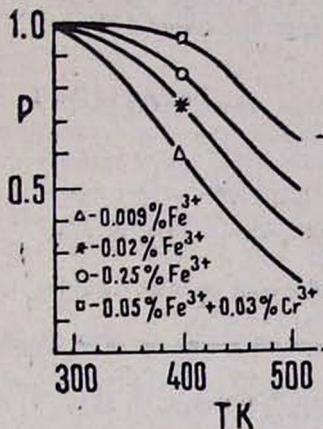
температурная зависимость ширины линий ЭПР обоих центров  $Fe^{3+}$  для переходов  $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$  и  $|-3/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ . Как видно из рисунка, в интервале 300–500 К имеет место значительное уширение с повышением температуры. Ширины линий вышеупомянутых переходов комплекса ( $V-Fe^{3+}-V$ ) при температурах ниже комнатной меняются незначительно и при 77 К составляют 1,9 мТ для обоих переходов.

Перейдем к определению параметров константы равновесия квазихимической реакции (1). Применяя закон действующих масс к (1), имеем

$$\frac{cP}{[c(1-P)]^2} = K(T), \quad (3)$$

где  $P$  — доля ионов  $Fe^{3+}$ , связанных с двумя вакансиями,  $cP$  и  $c(1-P)$  — молярные концентрации комплексов  $(V-Fe^{3+}-V)$ ,  $(Fe^{3+}-V)$  и вакансий; константа равновесия  $K(T) = k_0 \exp(\Delta H/kT)$ , где  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель и  $\Delta H$  — энтальпия ассоциации.

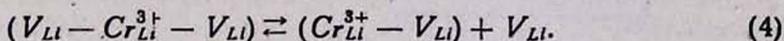
На основании кривых рис. 1 определены значения  $P(T)$  при различных концентрациях  $Fe^{3+}$  в  $\alpha-LiIO_3$



(рис. 4). Из линейных анаморфоз уравнения (3) для  $c = 9 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  и  $2,5 \cdot 10^{-3}$  получены соответственно значения:  $\Delta H = (0,38 \pm 0,04)$  эВ,  $(0,46 \pm 0,04)$  эВ,  $(0,50 \pm 0,04)$  эВ и  $k_0 = (6 \pm 4) \cdot 10^{-1}$ ,  $(7 \pm 4) \cdot 10^{-2}$ ,  $(6 \pm 4) \cdot 10^{-3}$ . Несколько различные значения  $\Delta H$  и  $k_0$  могут быть объяснены компенсационной зависимостью между энергией энтальпии и предэкспоненциальным множителем [10].

Рис. 4. Температурная зависимость комплексов  $(V-Fe^{3+}-V)$ .

В заключение рассмотрим случай легирования  $\alpha-LiIO_3$  двойной примесью  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ . На рис. 1 кривая 4 соответствует кристаллу, в котором  $c_{Fe^{3+}} = 5 \cdot 10^{-4}$  и одновременно  $c_{Cr^{3+}} = 3 \cdot 10^{-4}$ . В этом случае параллельно с квазихимической реакцией (1) следует рассмотреть и реакцию, обусловленную превращением комплексов хрома:



Применяя закон действующих масс, для этого случая имеем

$$\frac{c_{Fe^{3+}} P}{c_{Fe^{3+}} (1-P) [c_{Fe^{3+}} (1-P) + c_{Cr^{3+}} (1-P_1)]} = K'(T), \quad (5)$$

$$\frac{c_{Cr^{3+}} P}{c_{Cr^{3+}} (1-P_1) [c_{Fe^{3+}} (1-P) + c_{Cr^{3+}} (1-P_1)]} = K_1(T),$$

где  $P_1$  — доля ионов  $Cr^{3+}$ , ассоциированных с двумя вакансиями,  $K'(T)$  и  $K_1(T)$  — константы равновесия уравнений (1) и (4). Значения  $P(T)$  представлены на рис. 4, а  $P_1(T)$  получены на основе пунктирной кривой рис. 1, которая представляет собой отношение  $N(Cr^{3+}-V)/N(V-Cr^{3+}-V)$ . Из линейных анаморфоз уравнений (5) для комплексов железа получены значения  $\Delta H = (0,56 \pm 0,04)$  эВ,  $k_0 = (6 \pm 4) \cdot 10^{-3}$ , а для комплексов хрома —  $\Delta H = (0,48 \pm 0,04)$  эВ и  $k_0 = (3 \pm 2) \cdot 10^{-2}$ .

Изложенный выше анализ, очевидно, показывает, что параметры констант равновесия реакций типа (1) и (4) существенно зависят от общего числа всех примесей, ассоциированных с вакансиями, в том числе, конечно, и не парамагнитных, которые не наблюдаются в спектрах ЭПР. Следует указать также на зависимость параметров константы равновесия от степени однородности легирования. Зависимость, эквивалентная увеличению концентрации, наблюдалась нами в образцах с большими неоднородностями распределения примеси, где локальная концентрация комплексов  $Fe^{3+}$  значительно превышает среднюю ( $c_{лок} \gg \bar{c}$ ). Этому же случаю соответствует образец  $\alpha-LiIO_3$ , легированный одновременно  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ .

Институт физических исследований  
АН АрмССР

Поступила 20.III. 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Э. Арутюнян и др. Препринт ИФИ 78—74, Аштарак, 1978.
2. E. G. Sharoyan et al. Proc. XX. Congress AMPERE, Tallin, 1978, p. 303.
3. А. Броер, Д. М. Дараселия. ФТТ, 19, 1250 (1977).
4. Э. Г. Шароян, В. Э. Арутюнян. Материалы Научной сессии по ЭПР, Тбилиси, 1977, стр. 52.
5. К. Н. Кочарян, А. А. Мирзаханян. Материалы Научной сессии по ЭПР, Тбилиси, 1977, стр. 32.
6. К. Н. Кочарян, А. А. Мирзаханян. Изв. АН АрмССР, Физика, 11, 484 (1976).
7. W. Karthe. Acta Phys. Pol., A 47, 533 (1975).
8. V. O. Martirosyan et al. Phys. Stat. Sol. (b), 72, 441 (1975).
9. А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов, Изд. ИЛ, М., 1962.
10. Э. Г. Шароян, В. Э. Арутюнян. Тезисы 4-го Кировоаканского научно-технического совещания по выращиванию и исследованию кристаллов, 1981.

#### $\alpha-LiIO_3$ - ՈՒՄ $Fe^{3+}$ -ի ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԷՊՌ-Ն

Վ. Ջ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ս. Գ. ՄԱԼՈՅԱՆ, Է. Գ. ՇԱՐՈՅԱՆ

ԷՊՌ-ի մեթոդով ուսումնասիրված են  $Fe^{3+}$ -ի խոնուրդով  $\alpha$ -լիթիում յոդատի միաբյուրեղները, Գտնված է, որ սենյակայինից մինչև ստրուկտուրալ ֆազային անցման ( $T_c=510$  K) շրմաստիճանային տիրույթում գոյություն ունեն երկու և մեկ վականսիաներով ասոցացված  $Fe^{3+}$  իոնների երկու կոմպլեքսներ: Կիրառելով գործող զանգվածների օրենքը, որոշված են  $Fe^{3+}$ -ի կոմպլեքսների հավասարակշռության հաստատունի պարամետրերը: Գիտարկված են նաև  $Fe^{3+}$  և  $Cr^{3+}$  կրկնակի խոնուրդով և անհամասեռ բաշխված խոնուրդով միաբյուրեղների դեպքերը:

#### ESR OF $Fe^{3+}$ COMPLEXES IN $\alpha-LiIO_3$

V. Z. HARUTYUNYAN, S. G. MALOYAN, E. G. SHAROYAN

The ESR of a  $Fe^{3+}$  ion is investigated in the temperature range from 300 K to the structural phase transition temperature of 510 K. The existence of two complexes due to  $Fe^{3+}$  ions associated respectively with one and two vacancies is established. Using the mass action law the parameters of the equilibrium constant for the reversible reaction between the two  $Fe^{3+}$  complexes are determined. The cases of double doping of single crystals with  $Fe^{3+}$  and  $Cr^{3+}$  impurities are considered.