

PACS: 72.30.Lh

В.А. Шаповалов

## МАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ С ИСХОДНОЙ ВЫСОКОЙ СИММЕТРИЕЙ БЛИЖАЙШЕГО ОКРУЖЕНИЯ И ВЫСОКИМ ПОРЯДКОМ СИММЕТРИИ СТРУКТУРЫ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

*Изучены свойства веществ с различными типами симметрий структур и форм потенциалов кристаллических полей методом ЭПР. В исследуемой структуре монокристалла  $Bi_{12}GeO_{20}$  обнаружены два магнитных центра, которые находятся в кислородных тетраэдрах с кубической симметрией. Один оказался Яна-Теллера центром в кристаллическом поле с многоминимумным потенциалом, форма которого является результатом искажения структуры; второй – фотохромным центром в кубическом кристаллическом поле.*

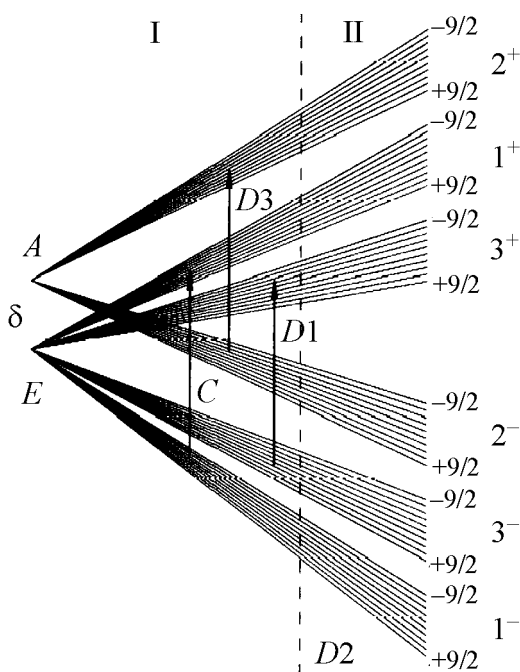
Локальные деформации приводят к проявлению эффектов различной природы. В предыдущих работах [1–11] изучено действие двух типов деформаций – динамических и статических. Динамические вызваны эффектом Яна–Теллера, статические обусловлены катионным распределением.

В настоящей работе приведены результаты исследований спектров ЭПР для двух обнаруженных центров, в одном из которых проявляется эффект Яна–Теллера, а в другом – фотохромный эффект. Изучение основного состояния, природы и механизмов образования таких центров проводили с помощью электронного парамагнитного резонанса. Исследуемые кристаллы  $Bi_{12}GeO_{20}$  представляют собой сложные окислы. Атомы  $Bi^{3+}$  и  $Ge^{4+}$  находятся в кислородном окружении.  $Bi^{3+}$  является гептакоординированным,  $Ge^{4+}$  расположен в центре правильного тетраэдра [12–14].

Показано, что форма потенциала кристаллического поля в одном и том же ближайшем окружении монокристалла зависит от природы магнитного зонда. В случае центра «polaron- $Bi^{3+}$ » потенциал кристаллического поля имеет многоминимумность как результат искажения структуры благодаря эффекту Яна–Теллера. Для «polaron- $Fe^{3+}$ » потенциал кристаллического поля кубической симметрии.

### **Центр Яна–Теллера с многоминимумным потенциалом кристаллического поля**

Данный спектр ЭПР магнитного центра «полярон- $Bi^{3+}$ » связан с ядром  $Bi^{3+}$ , имеющим ядерный спин  $I = 9/2$ . Исследуемый спектр существует в ши-



**Рис. 1.** Уровни энергии и разрешенные переходы в магнитном поле основного состояния магнитного центра «polaron-Bi<sup>3+</sup>» в монокристалле Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> с учетом инверсионного расщепления при  $H \parallel \langle 100 \rangle$

рокой области температур, в которой он претерпевает ряд преобразований. Такие температурные переходы от одного вида спектра ЭПР к другому типичны для ян-теллеровского спектра. Изучаемый спектр ЭПР со спином  $S = 1/2$  можно отнести к центру с электронной конфигурацией в виде «электронной дырки», связанной с ионом Bi<sup>3+</sup>, имеющим ядерный спин  $I = 9/2$ . Сверхтонкая структура спектра содержит 10 линий.

В случае параллельной ориентации магнитного поля уровнем энергии основного состояния магнитного центра является орбитальный синглет. Последний в магнитном поле расщепляется на дублет  $\pm 1/2$ , между уровнями которого наблюдается один переход. С учетом инверсионного расщепления получаем довольно сложный вид спектра с исходным электронным  $E$ -термом и

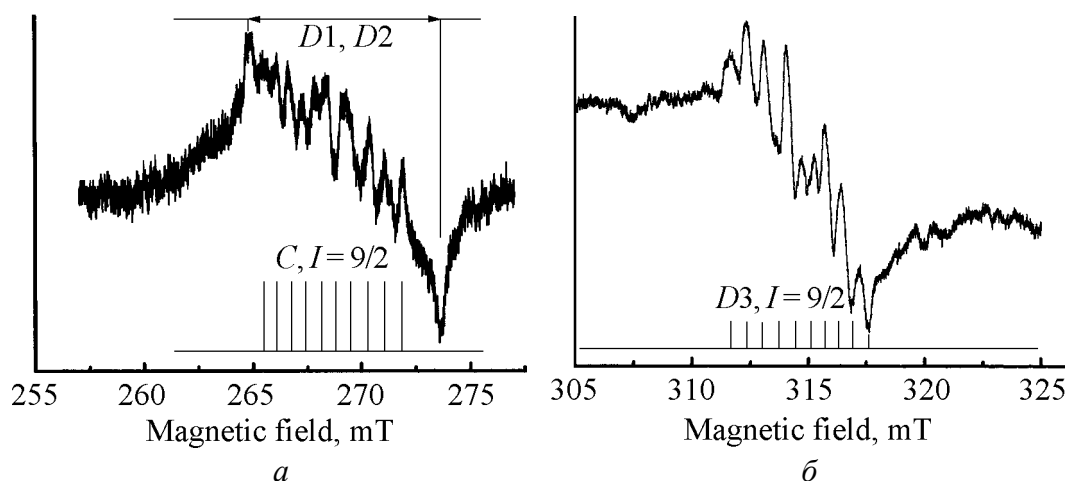
электронным спином  $S = 1/2$ . Такой спектр должен обладать характерными частотной и температурной зависимостями, что и наблюдается в данной работе.

Исследования спектра ЭПР «polaron-Bi<sup>3+</sup>» в монокристалле Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> на частоте 10 GHz при  $T = 4-300$  К позволили обнаружить весь комплекс линий, соответствующий переходам (рис. 1), описываемым с помощью теории инверсионных расщеплений [15]. При  $T = 4.2$  К наблюдается спектр, соответствующий переходу  $1^- - 1^+$  который выражается спин-гамильтонианом аксиальной симметрии с электронным спином  $S = 1/2$  и ядерным спином  $I = 9/2$ :

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y),$$

где константы спин-гамильтониана:  $g_{\parallel} = 2.4245$ ,  $A = 10.0$  Oe.

Параллельная ориентация спектра совпадает с кристаллографическим направлением  $\langle 100 \rangle$ . Спектр характеризует проявление статического эффекта Яна-Теллера, поэтому назовем его статическим (C). Интенсивность спектра C с повышением температуры падает и при  $T = 8$  К становится сравнимой с шумами. Непосредственно перед исчезновением спектра C при  $T = 6$  К появляется динамический спектр D1, соответствующий переходу  $3^- - 3^+$  (рис. 1). Спектр описывается вышеприведенным спин-гамильтонианом, константы которого при  $T = 6.5$  К составляют:  $g_{\parallel} = 2.4528$ ,  $A = 7.5$  Oe. При повышении температуры спектр D1 существует недолго – до  $T = 16$  К.



**Рис. 2.** Спектры ЭПР магнитного центра «polaron-Bi<sup>3+</sup>» в монокристалле Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> для параллельной ориентации при  $T = 6.5$  К (а) и  $T = 300$  К (б)

Вид спектра для параллельной ориентации, совпадающей с осью  $\langle 100 \rangle$ , приведен на рис. 2,а. В диапазоне температур  $T = 16\text{--}180$  К спектр  $D2$  в виде одиночной линии существует самостоятельно. И только при  $T = 180$  К на этой линии рождается четкая сверхтонкая структура спектра  $D3$ , соответствующая переходу  $2^- - 2^+$ . Спектр ЭПР  $D2$ , представляющий собой широкую линию, является динамическим и соответствует области II (см. рис. 1). С изменением температуры от гелиевой до комнатной величина его  $g$ -фактора изменяется от 2.1 при гелиевой температуре до 2.45 при комнатной.

С повышением температуры при  $T = 180$  К рождается спектр  $D3$ , соответствующий возбужденному синглету  $A$  с переходом  $2^- - 2^+$ , который существует до комнатных температур (рис. 2,б). Изучение угловой зависимости положения линий спектра ЭПР «polaron-Bi<sup>3+</sup>» в плоскостях  $\{110\}$ ,  $\{100\}$  и  $\{111\}$  при  $T = 300$  К показало, что спектр описывается вышеприведенным спин-гамильтонианом аксиальной симметрии с электронным спином  $S = 1/2$  и ядерным спином  $I = 9/2$ . Параллельная ориентация спектра ЭПР  $D3$  совпадает с кристаллографическим направлением  $\langle 100 \rangle$ . Константы спин-гамильтониана:  $g_{\parallel} = 2.0943$ ,  $A = 6.5$  Ое;  $g_{\perp} = 2.0421$ ,  $B = 0$ . Спектр  $D3$  при  $T = 300$  К не становится изотропным, так как вибронные уровни, на которых он наблюдается, еще не стали надбарьерными.

Наиболее яркое проявление эффекта Яна–Теллера связано с электронной конфигурацией магнитного центра «polaron-Bi<sup>3+</sup>». Ответственными за такое проявление эффекта являются электроны  $d\gamma$ , производящие большое искажение Яна–Теллера. Величина эффекта зависит от внутренней асимметрии магнитного иона, заключающейся в смещении его из центрального положения. В нашем случае электронная дыра не может занимать центральное положение, поскольку в центре находится магнитный ион. Таким образом, внутренняя асимметрия исследуемого магнитного центра является довольно значительной.

«Электронную дыру», расположенную за пределами полностью заполненной электронной оболочки, можно рассмотреть как заряд. Тогда получим полностью заполненную электронную оболочку плюс один заряд, что аналогично, например, полностью заполненной  $3d$ -оболочке плюс один заряд ( $3d^1$ ). В то же время известно, что для случая  $3d^1$  в тетраэдре основные уровни энергии иона аналогичны основным уровням энергии иона  $3d^9$  в кристаллическом поле октаэдрической симметрии. Для последних наблюдается наиболее яркое проявление эффекта Яна–Теллера и в достаточной мере разработана теория инверсионных расщеплений.

### Фотохромный центр в кубическом кристаллическом поле монокристалла $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

Фотохромный эффект связан с существованием центров, изменяющих свое состояние под влиянием света. Причем эти центры должны быть сопряжены друг с другом таким образом, чтобы с помощью фотонов света можно было изменять структуру одного центра за счет другого [16].

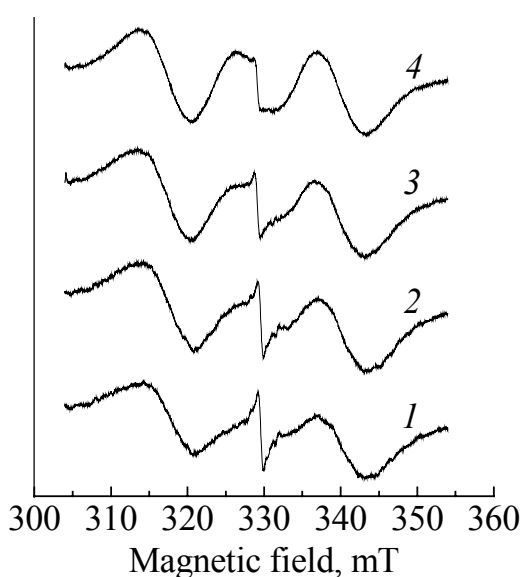
Ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , вводимые в виде примеси к основной матрице, замещают ионы  $\text{Ge}^{4+}$  [17]. Катионный радиус ионов  $\text{Fe}^{3+}$  близок к катионному радиусу ионов  $\text{Ge}^{4+}$ . Необходима только зарядовая компенсация в виде «электронной дыры». Вот такой полярон и проявляет себя после облучения светом. Волновая функция этого полярона вытянута вдоль направления  $\langle 100 \rangle$ .

Нами изучены монокристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с примесью ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , прошедшие технологическую обработку, в результате которой образцы были приведены в основное состояние без воздействия света. Спектр ЭПР таких монокристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с примесью  $\text{Fe}^{3+}$  описан в работе [17], где было показано, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Ge}^{4+}$ , находящиеся в кислородном тетраэдре. Ион  $\text{Fe}^{3+}$  находится в электрическом кристаллическом поле кубической симметрии.

С целью изучения свойств примесей, индуцированных светом, кристалл  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с примесью  $\text{Fe}^{3+}$  был подвергнут воздействию зеленым светом (с длиной волны  $l = 500 \text{ nm}$ ) в течение 15 min при  $T = 300 \text{ K}$ .

Угловая зависимость положения линий спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  от магнитного поля аналогична угловой зависимости, описанной в работе [17]. Параллельная ориентация спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  расположена вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ . При  $T = 4.2 \text{ K}$  был обнаружен новый спектр, который в случае параллельной ориентации представляет собой узкую линию, совпадающую с линией спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  перехода  $(-1/2) \rightarrow (+1/2)$ . С ростом температуры интенсивность нового спектра уменьшается и при  $T = 4.6 \text{ K}$  становится сравнимой с шумами.

Образец монокристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с примесью  $\text{Fe}^{3+}$  подвергли воздействию зеленым светом такой же длины волны, но в течение 30 min при  $T = 300 \text{ K}$ . Однако новый спектр в данном случае существует уже в более широком



**Рис. 3.** Спектр ЭПР «polaron-Fe<sup>3+</sup>» в монокристалле Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> при  $H \parallel \langle 100 \rangle$  при различных температурах  $T$ , К: 1 – 4.2, 2 – 5.6, 3 – 6.0, 4 – 7.1

диапазоне температур  $T = 4.2-9$  К. Его проявление в спектре ЭПР более ярко. На рис. 3 представлены два спектра ЭПР: 1) иона Fe<sup>3+</sup>, состоящего из трех линий [17], и 2) магнитного центра «polaron-Fe<sup>3+</sup>». Первый существует в широком диапазоне температур – от  $T = 4.2$  К до комнатной. Положение спектра нового центра совпадает с переходом  $(-1/2) \rightarrow (+1/2)$  иона Fe<sup>3+</sup>. Интенсивность этого спектра при понижении температуры до 4.2 К непрерывно возрастает, а интенсивность спектра ЭПР перехода  $(-1/2) \rightarrow (+1/2)$  иона Fe<sup>3+</sup> непрерывно уменьшается. При  $T = 7.1$  К интенсивность линии ЭПР перехода  $(-1/2) \rightarrow (+1/2)$  иона Fe<sup>3+</sup> немного меньше интенсивностей переходов  $(\pm 3/2) \rightarrow (\pm 1/2)$  и  $(-3/2) \rightarrow (-5/2)$  и больше интенсивности линии спектра ЭПР нового центра «polaron-Fe<sup>3+</sup>». При 5.6 К линия перехода  $(-1/2) \rightarrow (+1/2)$  иона Fe<sup>3+</sup> еле видна, а при  $T = 4.2$  К ее интенсивность становится нулевой. Таким образом, видно влияние спектра ЭПР нового центра «polaron-Fe<sup>3+</sup>» не только на центральный переход иона Fe<sup>3+</sup>, но и на весь его спектр.

Обнаруженный при облучении светом новый спектр является изотропным и описывается спин-гамильтонианом:  $H = g\beta HS$  с эффективным электронным спином  $S = 1/2$  и ядерным спином  $I = 0$ . При  $T = 4.2$  К его  $g$ -фактор (2.0001) близок к  $g$ -фактору свободного электрона. Переход  $(-1/2) \rightarrow (+1/2)$  этого спектра совпадает с аналогичным переходом иона Fe<sup>3+</sup>. Такой спектр можно отнести к центру, представляющему собой слабосвязанный с Fe<sup>3+</sup> полярон, т.е. оба центра сосуществуют вместе и связаны друг с другом, что видно из спектров ЭПР на рис. 3. Их взаимосвязь возрастает с увеличением дозы облучения светом. Такая связь относится к переходу  $(-1/2) \rightarrow (+1/2)$  иона Fe<sup>3+</sup>, интенсивность которого при понижении температуры резко падает. Тем не менее эта связь между центрами оказывает влияние и на интенсивность переходов  $(\pm 3/2) \rightarrow (\pm 1/2)$  и  $(\pm 3/2) \rightarrow (\pm 5/2)$  ионов Fe<sup>3+</sup>.

Магнитный центр, возникший в результате обработки монокристалла Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> с примесью ионов Fe<sup>3+</sup> светом с определенной дозой и длиной волны, является фотохромным. В тетраэдрическом центре происходит преобразование интенсивности спектра ЭПР ионов Fe<sup>3+</sup> в спектр ЭПР нового магнитного центра, и наоборот.

1. *V. Shapovalov, H. Szymczak, S. Piechota, M. Borowiec, V. Djakonov*, Molec. Phys. Rep. No 5, 256 (1995).
2. *В.П. Дьяконов, В.Н. Васюков, Е.И. Аксиментьевна, В.А. Шаповалов, H. Szymczak, S. Piechota*, ФТВД **8**, № 4, 60 (1998).
3. *В.В. Шаповалов, В.Н. Васюков, В.П. Дьяконов, В.А. Шаповалов, H. Szymczak, S. Piechota, М.М. Лукина*, ФТВД **10**, № 2, 37 (2000).
4. *В.Н. Васюков, В.П. Дьяконов, В.А. Шаповалов, Е.И. Аксиментьева, H. Szymczak, S. Piechota*, ФНТ **26**, № 4, 63 (2000).
5. *V.N. Vasyukov, V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov, V.P. Dyakonov, O.I. Aksimentyeva, H. Szymczak, S. Piechota*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **384**, 13 (2002).
6. *V.N. Vasyukov, V.V. Shapovalov, S.A. Schwarz, M.H. Rafailovich, J.C. Sokolov, V.A. Shapovalov*, J. Magn. Resonance **154**, 15 (2002).
7. *V.N. Vasyukov, V.A. Shapovalov, V.P. Dyakonov, A.F. Dmitruk, E.I. Aksimentyeva, H. Szymczak, S. Piechota*, International Journal of Quantum Chemistry **88**, 425 (2002).
8. *V.V. Shapovalov, S.A. Schwarz, V.A. Shapovalov, V.A. Beloshenko, Z.A. Samoilenko, M.H. Rafailovich, J.C. Sokolov, E.I. Aksimentyeva, Nan-Loh Yang, Min-Hui Cui*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **388**, 21 (2004).
9. *O.I. Aksimentyeva, B.R. Tszih, O.I. Konopelnik, A.M. Ukrainets, V.A. Shapovalov*, Nanosystems. Nanomaterials. Nanotechnologies **5**, No 1, 293 (2007).
10. *O. Aksimentyeva, O. Konopelnyk, V. Yurkiv, G. Martynyuk, V. Shapovalov*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **468**, 309 (2007).
11. *V.V. Shapovalov, S.A. Schwarz, V.A. Shapovalov, E.E. Zubov, V.A. Beloshenko, S.F. Myronova, O.I. Aksimentyeva, M.H. Rafailovich, V.I. Kozlov*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **468**, 245 (2007).
12. *А.И. Сафонов, С.А. Барышев, Т.И. Никуфорова, Г.Н. Антонов, С.А. Федулов*, Кристаллография **13**, 914 (1968).
13. *S.C. Abrahams, P.B. Jamieson, J.L. Bernstein*, J. Chem. Phys. **47**, 4034 (1967).
14. *J.L. Bernstein*, J. Cryst. Growth **1**, 45 (1967).
15. *И.Б. Берсукер*, ЖЭТФ **43**, 1315 (1962).
16. *W. Wardzynski, T. Kukasiwicz, J. Zmija*, Optics Communications **30**, 203 (1979).
17. *W. Wardzynski, M. Baran, H. Szymczak*, Physica **B111**, 47 (1981).

*В.А. Шаповалов*

### МАГНІТНІ ЦЕНТРИ З ПОЧАТКОВОЮ ВИСОКОЮ СИМЕТРІЄЮ НАЙБЛИЖЧОГО ОТОЧЕННЯ І ВИСОКИМ ПОРЯДКОМ СИМЕТРІЇ СТРУКТУРИ

Вивчено властивості речовин з різними типами симетрій структур і форм потенціалів кристалічних полів методом ЕПР. У досліджуваній структурі монокристала  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  виявлено два магнітні центри, які знаходяться в кисневих тетрадрах з кубічною симетрією. Один виявився ян-телеровським центром в кристалічному полі з багатомінімунним потенціалом, форма якого є результатом скривлення структури; другий – фотохромним центром в кубічному кристалічному полі.

*V.A. Shapovalov*

### MAGNETIC CENTRES WITH THE INITIAL HIGH SYMMETRY OF NEAREST ENVIRONMENT AND STRUCTURE SYMMETRY OF HIGH ORDER

Properties of substances possessing structure symmetry and crystalline-field potential shape of different types have been studied by EPR method. In the studied structure of  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  single crystal there are two magnetic centres located at hydrogen tetrahedrons of the cubic symmetry. One of them is a Jahn-Teller centre in the crystalline field with multiminimum potential with the shape resulting from structure distortion, the other is a photochromic centre in the cubic crystalline field.

**Fig. 1.** Energy levels and allowed transitions in magnetic field of «polaron- $\text{Bi}^{3+}$ » magnetic-centre ground state in  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  single crystal in view of inversion splitting for  $H \parallel \langle 100 \rangle$

**Fig. 2.** EPR spectra of magnetic centre «polaron- $\text{Bi}^{3+}$ » in  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  single crystal for parallel orientation for  $T = 6.5$  K (a) and  $T = 300$  K (b)

**Fig. 3.** EPR spectrum of «polaron- $\text{Fe}^{3+}$ » in  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  single crystal for  $H \parallel \langle 100 \rangle$  at different temperatures  $T$ , K: 1 – 4.2, 2 – 5.6, 3 – 6.0, 4 – 7.1