

## ПРОЯВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В СПЕКТРАХ ЭПР $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} : \text{Fe}^{3+}$

В. С. Вихнин, Л. Б. Кулева, Е. И. Леонов,

В. М. Орлов

Кристалл силиката висмута является объектом, представляющим интерес как с точки зрения его физических свойств [1, 2], так и с точки зрения приложений [3, 4]. Однако до настоящего времени свойства локальных центров в силикате висмута в значительной мере оставались неизученными. Так, не исследовалась локальная динамика точечных дефектов в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .

В настоящей работе на основании исследований температурных зависимостей ЭПР спектра парамагнитного центра  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  показано, что локальная динамика рассматриваемого точечного дефекта  $\text{Fe}^{3+}$  связана с оптическими фононами матрицы. Анализ данных ЭПР позволил обнаружить в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  проявление колебаний оптического типа.

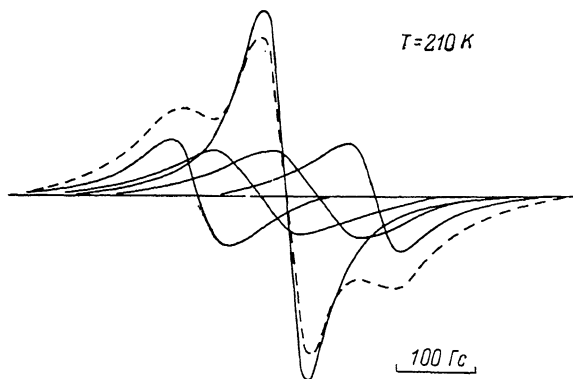


Рис. 1. Результат разложения экспериментального спектра ЭПР (штриховая линия) ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  на пять компонент ТС (сплошные линии) в ориентации  $\mathbf{H} \parallel [100]$ .

Эксперимент по изучению ЭПР парамагнитного  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S=5/2$ ) в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  проводился на спектрометре ERS-231 в X-диапазоне в области температур  $T=77 \div 250$  К и на спектрометре Jeol в области температур  $T=10 \div 77$  К. Спин-гамильтониан в рассматриваемом случае имеет вид

$$\hat{H} = g\beta\mathbf{H}\mathbf{S} + \frac{1}{6} a \left[ S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S + 1) \right], \quad (1)$$

где при  $T=10$  К,  $g=2.004 \pm 0.004$ ,  $a=(4.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$  см<sup>-3</sup>.

С ростом температуры происходит уширение частично разрешенных линий тонкой структуры (ТС) спектра и сближение его крайних компонент, при этом  $g$ -фактор не изменяется. Для определения  $a(T)$  в интервале температур  $10 \div 250$  К проводилось разложение спектра, записанного в ориентации  $\varphi=0$  ( $\varphi = \widehat{\mathbf{H}\mathbf{Z}}$ ,  $z \parallel [100]$ ) на пять линий ТС, форма которых полагалась лоренцевой. Такой выбор был связан с тем, что форма результирующей линии всего спектра в области максимального перекрытия отдельных линий ТС ( $\varphi=30^\circ$ ) близка к лоренциану. В результате разложений методом конфигураций на ЭВМ МЕРА-60 были получены значения интенсивностей, полуширины и положений компонент спектра (рис. 1). Найденная указанным способом температурная зависимость параметра расщепления кубическим полем  $a(T)$  представлена на рис. 2. Видно, что в исследуемом интервале температур  $a(T)$  меняется на 40 %.

Были рассмотрены два возможных механизма формирования температурной зависимости  $a(T)$ , позволившие достаточно хорошо (кривая на рис. 2) аппроксимировать наблюдаемую зависимость. Во-первых, изменение  $a(T)$  за счет взаимодействия рассматриваемого дефекта ( $\text{Fe}^{3+}$ ) с выделенным осциллятором, в качестве которого могут выступать квазилокальные (щелевые) колебания, или резонансные колебания в областях с малой плотностью состояний фононного спектра, либо оптические фононы решетки, обладающие слабой дисперсией. Во-вторых, изменение  $a(T)$  за счет взаимодействия с акустическими фононами (например, в рамках модели Дебая).

В первом случае эксперимент описывается выражением [5]

$$|a(T)| - |a(0)| = C_0 \left( \text{cth} \frac{h\nu_0}{2kT} - 1 \right), \quad (2)$$

где  $C'_0 = 0.18 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-1}$ ,  $h\nu_0 = 170 \pm 15 \text{ см}^{-1}$  — энергия фононной моды, взаимодействующей с дефектом  $\text{Fe}^{3+}$ . При использовании второго механизма [6]

$$|a(T)| - |a(0)| = C'_0 \frac{T^4}{\Theta_D^4} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (3)$$

получаем следующие значения параметров:  $\Theta_D = 348 \text{ К}$ ,  $C'_0 = -1.6 \times 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ . Так как полученное значение температуры Дебая  $\Theta_D$  заметно превосходит значение, найденное в [7] с использованием данных по упругости кристалла ( $\Theta_D^{(\text{упр})} = 250 \text{ К}$ ), и не может быть объяснено особенно-

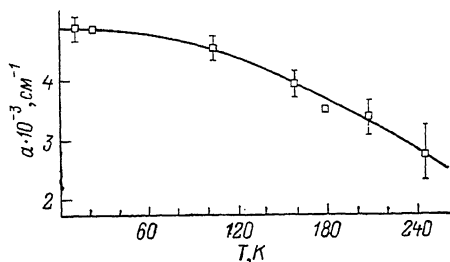


Рис. 2. Температурная зависимость параметра расщепления кубическим полем.

Сплошная линия — совпадающие зависимости  $a(T)$ , рассчитанные по модели Эйнштейна (2) и Дебая (3).

стями реального спектра акустических фононов (которые соответствуют частотам меньшим  $k\Theta_D^{(\text{упр})}/h$ ), следует сделать вывод, что аппроксимация (3) не находит объяснения при разумных значениях параметров. С другой стороны, величина частоты фононной моды  $h\nu_0 = 170 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ , найденная из (2), близка по частоте оптического фонона  $\Gamma$ -симметрии  $h\nu_1 = 172.8 \text{ см}^{-1}$  [8]. Это позволяет предположить, что рассматриваемый выделенный осциллятор обязан либо такому оптическому фонону, либо квазилокальному (резонансному) колебанию, сформированному благодаря взаимодействию дефекта с этим оптическим фононом. В обоих случаях изменение  $a(T)$  будет существенно связано с колебаниями лигандов, окружающих примесный ион.

Таким образом, исследование ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  позволило обнаружить вклад оптических фононов матрицы в динамические свойства локального центра.

Авторы благодарны Л. С. Сочаве за полезные обсуждения.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Wardzynski W., Lukaszewicz T., Zmija J. Opt. Commun., 1979, vol. 30, N 2, p. 203—205.
- [2] Grabmier B. C., Oberschmid R. Phys. St. Sol. (a), 1986, vol. 96, N 1, p. 199—210.
- [3] Петров М. П., Шлягин М. Г., Шалаевский Н. О., Петров В. М., Хоменко А. В. ЖТФ, 1985, т. 55, № 11, с. 2247—2249.
- [4] Петров М. П., Степанов С. И., Хоменко А. В. Фоточувствительные электрооптические среды в голографии и оптической обработке информации, гл. 2, § 5. Л.: Наука, 1983.

- [5] Wardzynski W., Baran M., Szynizak H. *Physica*, 1981, vol. 111B, N 1, p. 47—50.  
 [6] Mülen K. A., Berlinger W., Albers J. *Phys. Rev. B*, 1985, vol. 32, N 9, p. 5837—5844.  
 [7] Кудзин А. Ю., Волнянский М. Д., Антоненко А. М. Сб. научных трудов. «Физика активных диэлектриков», Днепропетровск: ДГУ, 1980, с. 107—119.  
 [8] Леонов Е. И., Семенов А. Е., Щербakov А. Г. *ФТТ*, 1986, т. 28, № 5, с. 1590—1592.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
11 декабря 1987 г.

УДК 538.971

*Физика твердого тела*, том 30, в. 5, 1988  
*Solid State Physics*, vol. 30, № 5, 1988

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Tb—Co

А. С. Андреенко, Лин Жанда<sup>1</sup>

В последние годы интенсивно исследуются физические свойства аморфных сплавов редкоземельных элементов с переходными  $3d$ -металлами. Одной из важнейших характеристик металлических сплавов является их электронная структура, определяющая важнейшие магнитные и электрические свойства сплавов. Электронная структура большинства кристаллических соединений поддается теоретическому анализу на основе достаточно достоверных моделей. В аморфных же материалах ввиду отсутствия периодичности в структуре и статистического распределения окружения

ионов теоретический расчет сильно затруднен. В то же время в некоторых работах [1, 2] различия в таких магнитных свойствах как температура Кюри, величина магнитного момента  $3d$ -металла и т. д. в кристаллических и аморфных материалах объясняются изменениями в электронной структуре. Поэтому большое значение имеют экспериментальные

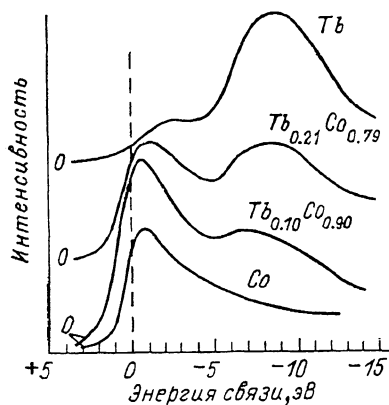


Рис. 1. Фотоэмиссионные спектры поликристаллических Tb, Co и аморфных сплавов  $Tb_xCo_{1-x}$ .

работы, в которых непосредственно исследуется электронная структура данных соединений. В настоящей работе представлены результаты исследования методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (XPS) электронной структуры аморфных сплавов  $Tb_xCo_{1-x}$  в области температур 300—900 К.

Аморфные сплавы Tb—Co были получены методом ионного напыления. Методика получения аморфных пленок Tb—Co и их характеристики подробно описаны в [3].

Исследования рентгеновских фотоэмиссионных спектров были проведены в области температур 300—900 К на установке ESCA—LAB-5.

В качестве источника рентгеновских лучей использовалась мишень из Mg. Разрешение по энергиям было лучше, чем 0.8 эВ. Для очистки поверхности образцов применялась бомбардировка иона аргона.

На рис. 1 представлены XP спектры, снятые при комнатной температуре в области зоны проводимости в аморфных сплавах  $Tb_xCo_{1-x}$  и хими-

<sup>1</sup> Институт физики АН КНР, Пекин.