

08,05

## Механизм оптической перезарядки магнитных центров в BSO : Fe

© А.В. Ильинский<sup>1</sup>, В.М. Капралова<sup>2</sup>, Р.А. Кастро<sup>3</sup>, Л.А. Набиуллина<sup>3</sup>,  
В.М. Стожаров<sup>3</sup>, Е.Б. Шадрин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shadr.solid@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 13 декабря 2017 г.)

Исследованы высокоомные фоточувствительные кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO), легированные ионами железа. Рентгеноструктурный анализ обнаруживает сжатие элементарной ячейки в кристалле BSO : Fe с ростом концентрации примеси. Метод электронного парамагнитного резонанса демонстрирует уменьшение интенсивности сигнала ЭПР при освещении кристалла BSO : Fe светом, генерирующим фотоносители.

Установлена близость характерного времени уменьшения сигнала ЭПР к величине максвелловского времени релаксации, измеренного с помощью продольного электрооптического эффекта. Обсуждается физическая модель механизма оптической перезарядки магнитных центров железа, основанная на утверждении об изменении при фотогенерации носителей характера кристаллических связей иона железа с лигандами без структурной модификации кристаллической решетки. Предложена физическая модель, согласно которой трехвалентный ион  $\text{Fe}^{+3}$  переходит в двухвалентное состояние  $\text{Fe}^{+2}$  с изменением полного спина с  $5/2$  до 2. Сжатие элементарной ячейки с ростом концентрации ионов железа в рамках обсуждаемой модели обусловлено трансформацией атомных орбиталей при замещении ионов кремния ионами железа. Процесс трансформации затрагивает незанятые железом кристаллические ячейки, что доказано отсутствием раздвоения рентгеновских рефлексов и отражает далекодействующий характер внутрикристаллических взаимодействий в силленитах.

DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46398.344

### 1. Введение

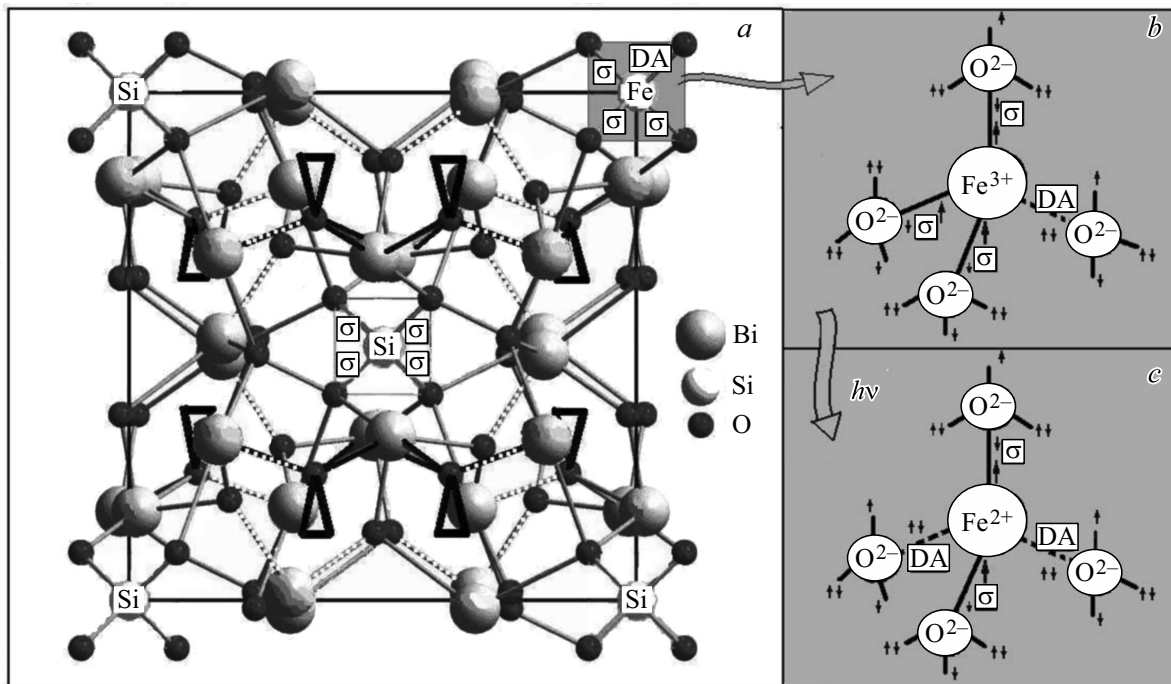
Силлениты представляют собой нецентросимметричные кристаллы, симметрия решетки которых определяется группой  $I23$  [1,2].

Каждый атом висмута, имея электронную конфигурацию  $6s^2(1)6p^3(3)6d^0(5)$  (верхние индексы указывают число электронов на орбиталях, числа в скобках — количество участвующих в гибридизации орбиталей), преобразуется в кристаллической решетке  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) в ион  $\text{Bi}^{3+}$ . При этом он отдает три электрона со своих  $6p$ -орбиталей на создание  $\sigma$ -связей с окружающими ионами кислорода [2,3]. Однако координационное число  $\text{Bi}^{3+}$  равно 7 [2]. Таким образом, три из семи химических связей висмута являются  $\sigma$ -связями, а остальные 4 связи являются координационными (донорно-акцепторными).

Ион  $\text{Si}^{4+}$  имеет  $3s^2(1)3p^2(3)$ -гибридизацию, образуя 4  $\sigma$ -связи с лигандами. Рис. 1, а показывает, что  $\text{Si}^{4+}$  соседствует исключительно с четырехкоординированными ионами  $\text{O}^{2-}$ , тогда как гептакоординированный  $\text{Bi}^{3+}$  находится в окружении как четырех-, так и трехкоординированных ионов  $\text{O}^{2-}$ . Связанные с висмутом ионы  $\text{O}^{2-}$  находятся в  $2s^2(1)2p^4(3)$ -гибридизации и отдают электронные пары на вакантные орбитали висмута, форми-

руя донорно-акцепторные связи. При этом все ионы  $\text{O}^{2-}$ , находясь в состоянии  $2s^2(1)2p^4(3)$  и, образуя четыре гибридные орбитали, распределяют по этим орбиталям 6 электронов. Отсюда следует, что две гибридные орбитали иона  $\text{O}^{2-}$  содержат по одному электрону, а две другие — по одной неподеленной электронной паре каждая. Укажем, что при четырехкоординированном окружении иона  $\text{O}^{2-}$  обе неподеленные пары электронов участвуют в создании донорно-акцепторных связей с окружением. В то же время в случае трехкоординированного окружения иона  $\text{O}^{2-}$  одна неподеленная электронная пара остается незадействованной в создании связей и свободно располагается внутри кристалла на одной из  $2s^2(1)2p^4(3)$ -гибридизованных орбиталей.

Данное утверждение основано на том, что, как показано на рис. 1, трехкоординированные ионы  $\text{O}^{2-}$  не создают химических связей, расположенных в одной плоскости (как это имело бы место при плоской  $s^2(1)p^2(2)$ -гибридизации). Согласно теории молекулярных орбиталей [3], это возможно в единственном случае, а именно в случае тетраэдрической конфигурации гибридных орбиталей. Таким образом, высказанное выше предположение об объемной тетраэдрической конфигурации абсолютно всех ионов  $\text{O}^{2-}$  кристалла BSO



**Рис. 1.** Схема элементарной ячейки кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . Ионы Si, расположенные по углам выделенного черными линиями квадрата, принадлежат соседним элементарным ячейкам. В правом верхнем углу показан четырехкоординированный ион  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающий ион Si (a). Будучи трехвалентным, он образует до оптической перезарядки одну донорно-акцепторную связь и три сигма-связи (b). Имеет суммарный спин  $5/2$ . Под действием подсветки меняет свою валентность с  $+3$  на  $+2$ , спин с  $5/2$  на  $2$  и создает новую донорно-акцепторную связь взамен сигма-связи (c).

получает теоретическое обоснование. Отсюда с необходимостью следует, что если одна из  $2s^2(1)2p^4(3)$ -орбиталей иона  $\text{O}^{2-}$  не участвует в создании химической связи, но содержит неподеленную электронную пару, то эта пара должна свободно располагаться внутри кристаллической решетки. Отметим особо, что все ионы  $\text{O}^{2-}$  имеют химические связи либо с ионами  $\text{Bi}^{3+}$ , либо с  $\text{Si}^{4+}$ , но ни в одном случае не связаны друг с другом. Рис. 1, a показывает, что кристаллическая ячейка силленита содержит около десятка трехкоординированных ионов  $\text{O}^{2-}$  и, соответственно, около десятка свободных неподеленных пар электронов (отмечены треугольниками на рис. 1, a).

Поскольку в настоящей работе исследованы кристаллы силиката висмута BSO, легированные ионами железа, укажем, что свойства ионов железа, обладающие магнетизмом, требуют более подробного обсуждения. Эти свойства изучены в составе многих сложных соединений. Таких, в частности, как кристаллы BSO [4–7] и как гемоглобин крови [8].

Остановимся подробнее на свойствах иона железа в гемоглобине в связи с тем, что суммарный магнитный момент иона железа в силленитах ведет себя подобно поведению магнитного момента иона железа в гемоглобине. Ион железа в молекуле гемоглобина находится в центре октаэдрической структуры [8] и связан шестью химическими связями с ионами окружения. При этом

в двухвалентном состоянии ион железа  $\text{Fe}^{2+}$  имеет в гемоглобине  $4s^2(1)4p^0(3)4d^0(2)$ -гибридизацию. Его суммарный спин при присоединенной молекуле кислорода равен 0 [8]. В отсутствие кислорода двухвалентный ион  $\text{Fe}^{2+}$  имеет спин 2. При присоединении к гемоглобину молекулы угарного газа CO эта молекула забирает у иона железа еще один электрон ( $d$ -электрон) на создание химической связи с CO, ион железа становится трехвалентным  $\text{Fe}^{3+}$  с гибридной  $4s^2(1)4p^1(3)4d^0(2)$ , а его суммарный спин становится равным  $5/2$ . Нечто подобное имеет место в кристаллах BSO при оптической перезарядке ионов железа.

Целью настоящей работы является уточнение роли примеси железа в формировании магнитных и оптических свойств кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Fe}$  (BSO:Fe). А именно, построение физической модели оптической перезарядки магнитных центров железа, основанной на изменении характера кристаллических связей иона железа с окружающими его ионами кислорода, влияния оптического излучения на характер кристаллических связей иона железа с окружающими его лигандами и, соответственно, на трансформацию магнитного состояния иона железа под действием оптического излучения, а также сопоставление результатов такого рассмотрения с данными оптических, рентгеноструктурных и ЭПР-измерений.

## 2. Методика эксперимента

Структурная характеристика исследованных образцов производилась рентгеновскими методами на дифрактометре ДРОН-7. Кристаллическая структура была исследована с использованием эмиссионной линии  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  характеристического спектра медного излучения с длиной волны  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . Были проведены рентгенографические исследования четырех легированных ионами железа образцов BSO, а также контрольного нелегированного образца BSO. Для исследований использовались монокристаллические образцы с концентрацией атомов Fe:  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $1.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  и  $0.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  соответственно. Укажем, что образец с максимальной концентрацией ионов железа (49.6%) фактически представлял собой твердый раствор с обобщенной химической формулой  $\text{Bi}_{12}\text{Si}_{0.52}\text{Fe}_{0.48}\text{O}_{20}$ , т.е. мог быть охарактеризован как кристалл силиката-феррита висмута.

Спектры ЭПР были получены на ЭПР-спектрометре с рабочей частотой 9.375 GHz, что соответствует длине волны 3.2 см. Подсветка образца осуществлялась полупроводниковым лазером марки Laser 303 с диаметром луча 0.2 см мощностью 200 mW (плотность мощности  $2.55 \cdot 10^5 \text{ W/m}^2$ ) с длиной волны излучения 542 nm.

Спектры пропускания образцов силленитов с различной степенью легирования были получены на компьютеризированном спектрометре СДЛ-1.

Контроль темновой проводимости и фоточувствительности образцов осуществлялся путем измерения максвелловского времени релаксации  $\tau_M = \epsilon\epsilon_0/\sigma$ . Данный метод контроля был выбран ввиду того, что образцы BSO имеют очень низкую темновую проводимость  $\sigma$  и низкую фотопроводимость  $\sigma + \Delta\sigma$ , которые незначительно менялись при легировании кристаллов. Поэтому большую точность и надежность характеристики образцов дают измерения  $\tau_M$ . Для его измерения использовалась оптическая схема, представленная на рис. 2.

В основе измерений  $\tau_M$  лежит продольный электрооптический эффект — эффект Поккельса. Кристаллическая структура — ориентированный кристаллический образец с диэлектриком на его поверхности — помещалась между прозрачными электродами и скрещенными поляризаторами, а к структуре прикладывалось внешнее электрическое напряжение и вдоль направления поля пропускалось зондирующее излучение. С течением времени в результате транспорта заряда в кристалле свободными электронами происходило вытеснение электрического поля в диэлектрик, а электрическое напряжение, падающее на образце, уменьшалось. Одновременно менялась поляризация и интенсивность света, зондирующего структуру. С целью повышения точности измерений перед анализатором устанавливался кварцевый клин, который формировал полосы в интерференционной картине прошедшего зондирующего света. Это позволяло судить о времени релаксации падающего на образце напряжения не по скорости изменения

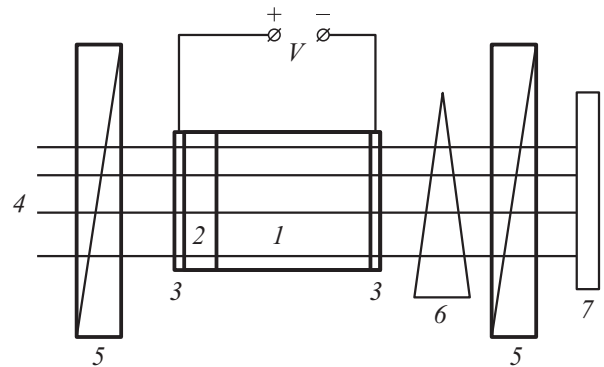


Рис. 2. Оптическая схема измерения времени релаксации электрического поля с помощью продольного электрооптического эффекта Поккельса. 1 — кристалл BSO, 2 — диэлектрик, 3 — прозрачные электроды  $\text{SnO}_2$ , 4 — зондирующий красный свет, 5 — пленочные поляризаторы, 6 — кварцевый клин, 7 — видеокамера.

интенсивности прошедшего света, а по времени сдвига интерференционных полос на 2/3 от величины максимально возможного сдвига. При этом если эффективная толщина диэлектрика  $b = d_i\epsilon/\epsilon_i$  оказывалась больше толщины кристалла  $d$ , то время релаксации падающего на образце напряжения и являлось максвелловским временем релаксации  $\tau_M$  [9].

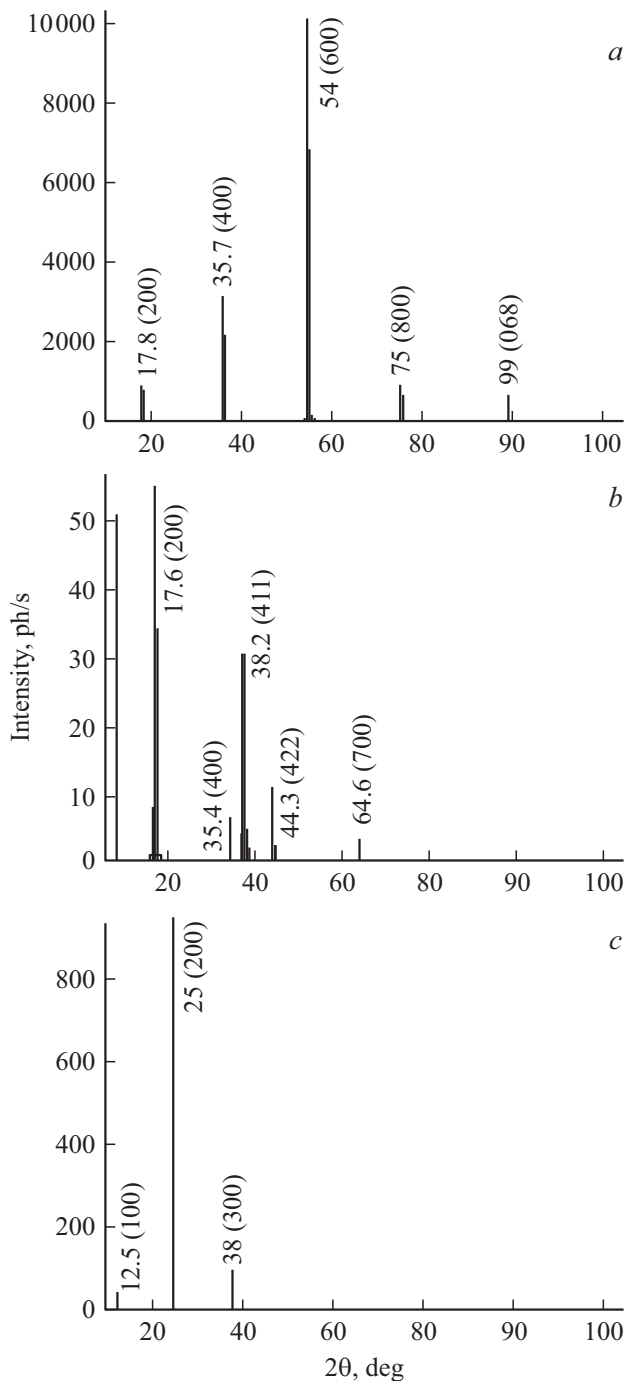
## 3. Результаты экспериментов

Рентгеноструктурный анализ нелегированных образцов BSO показал, что они представляют собой блочные кристаллы кубической сингонии с параметром кристаллической решетки  $a = 10.7 \text{ \AA}$  и со средним размером кристаллических блоков 140 nm. При легировании кристаллов BSO ионы железа, независимо от их концентрации, не изменяют типа кристаллической структуры, оставляя ее кубической, но влияют на кристаллографические параметры решетки.

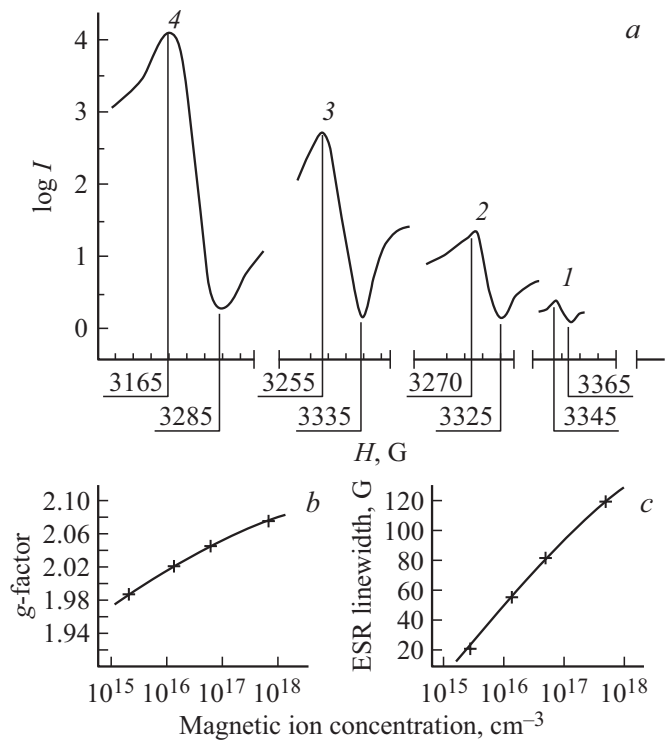
Для легированных образцов дифракционная картина меняется. Так, легирование образцов ионами железа с малой концентрацией практически не влияет на положение малоугловых дифракционных рефлексов, но положение дифракционных рефлексов при больших углах дифракции изменяется заметным образом. А именно, высокоугловые рефлексы смещаются с ростом концентрации Fe в сторону больших углов дифракции, что соответствует уменьшению постоянной решетки. Смещение пропорционально концентрации ионов железа (рис. 3). Подчеркнем, что рентгеновские рефлексы не демонстрируют признаков раздвоения.

Особенно заметно изменение дифракционной картины в кристалле силиката-феррита висмута  $\text{Bi}_{12}\text{Si}_{0.52}\text{Fe}_{0.48}\text{O}_{20}$ . Это выражается в сильном сдвиге высокоугловых рефлексов, что обусловлено существенным уменьшением (в 1.5 раза) параметра „a“

кубической решетки, составляющей  $7.1 \text{ \AA}$  для кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{Si}_{0.52}\text{Fe}_{0.48}\text{O}_{20}$ . Одновременно с этим в 1.5 раза уменьшается средний размер кристаллических блоков, который становится равным  $90 \text{ nm}$ .



**Рис. 3.** Рентгеновская дифрактограмма кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  с различной концентрацией ионов Fe: *a* — специально нелегированный образец; *b* — с концентрацией  $1.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ; *c* — с концентрацией  $0.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $\text{Bi}_{12}\text{Si}_{0.52}\text{Fe}_{0.48}\text{O}_{20}$ ). Четко прослеживается трансформация рентгеновских спектров с ростом концентрации ионов Fe. Раздвоение рефлексов отсутствует виду дальнедействующего характера воздействия примеси на кристаллографические параметры.



**Рис. 4.** *a* — спектры ЭПР кристаллов BSO для различных концентраций ионов железа:  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (1),  $1.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (2),  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (3) и  $0.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (4); *b* — зависимость эффективного  $g$ -фактора от концентрации ионов железа в образце; *c* — зависимость ширины линий ЭПР от концентрации ионов железа в образце.

На рис. 4, *a* представлены полученные при отсутствии подсветки спектры ЭПР для температуры  $300 \text{ K}$ . С увеличением концентрации ионов железа линии спектра ЭПР смещаются в сторону меньших значений напряженности магнитного поля, а интенсивность сигналов ЭПР оказывается прямо пропорциональной концентрации ионов железа. Концентрационные зависимости ширины и эффективного  $g$ -фактора приведены в табл. 1 и на рис. 4, *b, c*. Облучение образцов светом с длиной волны  $542 \text{ nm}$  вызывало подавление интенсивности сигнала ЭПР на 20% от своего темнового значения для всех образцов с различной концентрацией ионов железа. При прекращении освещения наблюдается возврат сигнала ЭПР к своему первоначальному значению за время около  $4 \text{ s}$ .

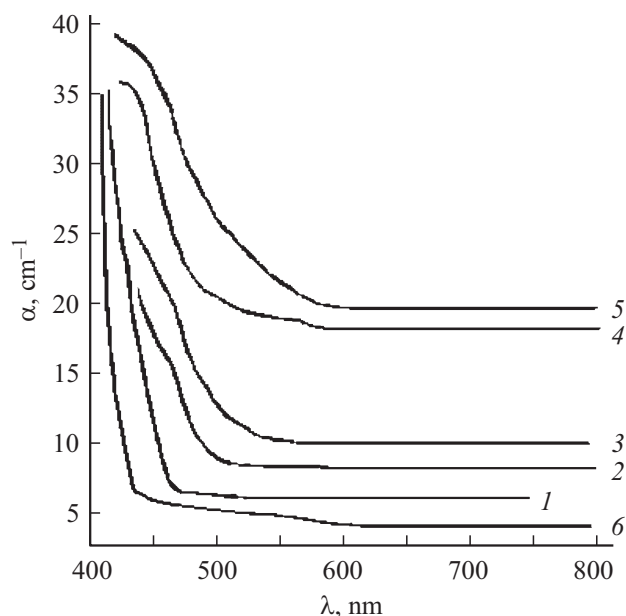
С целью сравнения времен релаксации интенсивности ЭПР-сигнала с максвелловским временем при различных уровнях облучения было предпринято описанное в методическом разделе измерение времени максвелловского времени релаксации в легированных и специально нелегированных кристаллах BSO, которое дало следующие результаты. Для нелегированных кристаллов темновое  $\tau_M = 20 \text{ s}$ , для кристаллов с примесями Al  $\tau_M$  возрастает более чем на порядок  $\tau_M = 300 \text{ s}$ , а кристаллы с примесью железа имеют темновое  $\tau_M = 25 \text{ s}$ .

**Таблица 1.** Зависимость численных значений параметров линий ЭПР от концентрации ионов трехвалентного железа в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Fe}$  ( $T = 300\text{ K}$ ,  $\lambda = 3.2\text{ cm}$ )

Номер образца	Название образца	Концентрация магнитных ионов в образце, $\text{cm}^{-3}$	Ширина линии ЭПР, G	$g$ -фактор	Абсолютная интенсивность линии, отн. ед.
1	BSO: Fe	$3.0 \cdot 10^{15}$	20	1.988	20
2	BSO: Fe I	$1.7 \cdot 10^{16}$	55	2.028	110
3	BSO: Fe II	$1.5 \cdot 10^{17}$	80	2.036	360
4	$\text{Bi}_{12}\text{Si}_{0.52}\text{Fe}_{0.48}\text{O}_{20}$	$0.6 \cdot 10^{18}$	120	2.077	10000

При непрерывном освещении кристаллов в условиях подсветки, указанных выше,  $\tau_M$  уменьшается: BSO нелегированный — 4 s, BSO: Al — 60 s, BSO: Fe — 4 s. Для нашей модели актуален вариант значения максвелловского времени  $\tau_M$  непосредственно после выключения подсветки. Только в этом случае возможно сравнение времени релаксации ЭПР-сигнала с максвелловским временем релаксации. Сравнение показало, что численные значения  $\tau_M$ , измеренные электрооптическим методом, в пределах ошибок эксперимента совпадают с измеренными временами релаксации ЭПР сигналов при облучении кристаллов BSO светом различной интенсивности.

На рис. 5 приведены спектры поглощения исследованных образцов силиката висмута, имевших различные концентрации легирующей примеси железа. Обращает на себя внимание уменьшение пропускания с ростом



**Рис. 5.** Спектры поглощения образцов силленитов: BSO нелегированный — 1, BSO: Fe ( $3.0 \cdot 10^{15}$ ) — 2, BSO: Fe (I) ( $1.7 \cdot 10^{16}$ ) — 3, BSO: Fe (II) ( $5.6 \cdot 10^{16}$ ) — 4,  $\text{Bi}_{12}\text{Si}_{0.52}\text{Fe}_{0.48}\text{O}_{20}$  ( $0.6 \cdot 10^{18}$ ) — 5. В скобках указаны концентрации ионов железа в единицах  $\text{cm}^{-3}$ . Для сравнения приведен спектр поглощения BSO, легированного алюминием — 6.

концентрации ионов железа в видимой области, а также наличие плеча поглощения в области 480–500 nm, которое присутствует во всех образцах, в том числе в максимально прозрачном в этой области образце BSO с алюминием.

#### 4. Обсуждение результатов

Вначале будет рассмотрен процесс формирования состояния иона железа  $\text{Fe}^{3+}$  в кристалле BSO в условиях отсутствия подсветки кристалла — п. 1, а затем механизм перезарядки иона  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  в условиях освещения — п. 2.

1. Согласно предлагаемой в настоящей работе модели, ионы железа в решетке BSO замещают ионы кремния и являются, тем самым, тетракоординированными [10]. Трехвалентный ион железа  $\text{Fe}^{3+}$ , замещая четырехвалентный ион  $\text{Si}^{4+}$ , имеет гибридизацию  $4s^2(1)4p^1(3)$ , хотя электронная конфигурация нейтрального атома железа не содержит электронов на  $4p$ -орбиталях [11]. Предлагаемая модель утверждает, что электрон на  $4p$ -орбитали является  $d$ -электроном, проникшим на  $4p$ -орбиталь благодаря корреляционным эффектам при синтезе кристалла BSO: Fe. Таким образом, в кристалле BSO при тетракоординированном окружении иона железа этот ион делегирует своему окружению три валентных электрона для создания трех  $\sigma$ -связей с тремя лигандами (ионами кислорода). При этом четвертая гибридная орбиталь иона  $\text{Fe}^{3+}$ , будучи пустой, образует донорно-акцепторную связь с одним из  $2s^2(1)2p^4(3)$ -гибридизованных ионов кислорода. Это означает, что на этапе синтеза кристалла при формировании кристаллической решетки атом кислорода, присоединяясь к атому железа, „вытягивает“ с внутренних  $d$ -орбиталей атома железа один из шести  $3d$ -электронов атома железа и помещает его при формировании химической связи на одну из четырех гибридных орбиталей  $4s^2(1)4p^1(3)$  иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Оставшиеся пять электронов располагаются по одному на пяти различных  $d$ -орбиталях (согласно первому правилу Хунда [11]), что приводит к значению суммарного спина 5/2. Рис. 1, *b* иллюстрирует исходное состояние  $\text{Fe}^{3+}$  в BSO с  $4s^2(1)4p^1(3)$ -гибридизацией. Здесь для орбитали  $4p^0(3)$  нейтрального атома Fe индекс „0“

**Таблица 2.** Расчетные глубины выхода рентгеновского излучения из толщи кристалла BSO ( $\theta$  — угол брэгговской дифракции,  $H$  — глубина выхода)

$\theta$ , deg	8.7623	17.7364	27.1766	37.5523	49.6498	66.1765
$H$ , $\mu\text{m}$	0.024	0.048	0.072	0.096	0.12	0.144

заменен индексом „1“, что символизирует собой „вытягивание“ одного электрона с одной из недостроенных  $3d^6(5)$ -орбиталей при синтезе кристалла и помещение его на изначально пустую у нейтрального атома орбиталь  $4p^0$ .

Укажем, что та же ситуация реализуется в ионе  $\text{Fe}^{3+}$  молекулы гемоглобина при присоединении к нему молекулы угарного газа: спин молекулы гемоглобина оказывается равным  $5/2$  [8].

Обратим внимание на то, что описанные электронные конфигурации ионов железа, кислорода и висмута несут дальнедействующий характер. Это обусловлено в предлагаемой модели уникальными свойствами ионов Bi, которых в ячейке BSO насчитывается 12 единиц. Уникальность состоит в аномальной величине спин-орбитального взаимодействия в атоме Bi, которая приводит не только к тому, что спин-орбитальное взаимодействие в нем во много раз больше, чем у обычных атомов ( $17000\text{ см}^{-1}$  вместо  $2000\text{ см}^{-1}$ ) [12–14], но и в том, что он способен существенно увеличивать константу спин-орбитального взаимодействия в связанном с ним атоме кислорода (в котором она и без того велика [15]). Данная способность передается соседним атомам, захватывая большие области кристалла благодаря воздействию орбитального магнитного момента иона  $\text{Bi}^{3+}$  на спиновые моменты не только своих электронов, но и электронов соседних ионов, образующих с ним химическую связь [16,17].

И, наконец, отметим, что вовлечение орбитального момента в цепочку спин-орбитальных взаимодействий наиболее эффективно происходит при наличии в составе окисного комплекса неподеленных электронных пар [17].

Именно такая ситуация реализуется в BSO, поскольку ионы кислорода в составе Bi–O-гептаэдров силленита являются четырех координированными. При этом каждый из них, находясь в состоянии  $2s^2(1)2^4(3)$ -гибридизации, обладает двумя неподеленными парами электронов. Кристаллическая ячейка BSO содержит четыре висмутовых гептаэдра с атомами кислорода [2], имеющими свободные неподеленные пары электронов.

Итак, константа спин-орбитальной связи в атоме кислорода резко увеличена за счет взаимодействия атомов кислорода с атомами висмута в составе Bi–O-гептаэдров, имеющими гигантскую константу спин-орбитальной связи [14]. Магнитные поля, обеспечивающие диполь-дипольное взаимодействие орбитальных магнитных моментов соседних атомов решетки, являясь дальнедействующими [11,17], степенным образом зависят от

константы  $\Lambda$  спин-орбитального взаимодействия. Так, для кристаллов кубической симметрии взаимодействие орбитальных моментов соседних атомов пропорционально  $\Lambda^4$  [11]. Поэтому дальнедействующий характер спин-орбитального взаимодействия в  $\text{O}^{2-}$  [18] и  $\text{Bi}^{3+}$  [14] естественным образом объясняет факт воздействия кристаллических ячеек, содержащих ион  $\text{Fe}^{3+}$  на месте иона  $\text{Si}^{4+}$ , на ячейки без такого замещения.

Заметим попутно, что описанная ситуация наводит на мысль о собственной, а не примесной природе мощного плеча (см. рис. 5) краевого оптического поглощения нелегированных силленитов. Это плечо в рамках предлагаемой модели обязано своим происхождением упомянутым выше неподеленным парам, легко отдающим свои электроны в зону проводимости под действием света.

Возвращаясь к обсуждению дальнедействия, укажем, что экспериментальным свидетельством в пользу его большой величины в кристалле BSO является наблюдавшийся в данной работе сдвиг линий ЭПР в сторону малых магнитных полей (имеет место рост эффективного  $g$ -фактора) по мере увеличения концентрации ионов железа (рис. 4), а также полученные в настоящей работе результаты рентгеноструктурного анализа кристаллов BSO (рис. 3). Последние мы интерпретируем следующим образом.

Независимость углового положения малоугловых рефлексов от концентрации ионов железа обусловлена тем, что вблизи поверхности кристалла элементарные ячейки легированных образцов практически не содержат атомов железа благодаря особенностям технологии синтеза силленитов. В противоположность этому в толще кристалла в части ячеек ионы железа замещают ионы кремния в соответствии с концентрацией Fe. Поскольку малоугловые рефлекссы зондируют поверхность кристалла BSO на глубине не более  $1.5\mu\text{m}$ , где, согласно литературным данным [19,20], практически отсутствуют примеси замещения, то положения малоугловых рефлексов не зависят от концентрации ионов Fe. Иное, сдвинутое в сторону больших углов, положение высокоугловых (нерасщепленных) рефлексов в легированных Fe кристаллах BSO говорит о том, что абсолютно все кристаллические ячейки, находящиеся в объеме, имеют меньшие и при том одинаковые параметры по сравнению с ячейками на поверхности легированного кристалла. Оценка глубин выхода рентгеновских квантов, выполненная по хорошо известной методике [21], приведена в табл. 2. Оценка глубин выхода  $H$  рентгеновских квантов в зависимости от угла Брэгга  $\theta$  производилась согласно соотношению:  $H(\theta) = (R/2) \cdot \sin \theta$ , где  $R$  — практический пробег в BSO рентгеновского кванта  $\text{CuK}\alpha_1$  с длиной волны  $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$ . Практический пробег рентгеновского кванта в BSO равен:  $R = 1/\mu_{\text{BSO}} = 0.314\mu\text{m}$ , где  $\mu_{\text{BSO}}$  — линейный коэффициент поглощения рентгеновских лучей в BSO:  $\mu_{\text{BSO}} = 31842.16\text{ см}^{-1}$ .

Итак, обнаруженное сжатие элементарной ячейки с ростом концентрации атомов железа в кристалле BSO происходит в процессе укорочения химических связей



благодаря трансформации атомных орбиталей при замещении ионов кремния ионами железа, и этот процесс имеет дальнедействующий характер. Та же причина лежит в основе процесса уменьшения размеров кристаллических блоков.

Как показано на рис. 4, *a*, интенсивность сигналов ЭПР от образцов BSO: Fe линейно увеличивается с ростом концентрации магнитных ионов железа. Перемещение данной линии в направлении слабых магнитных полей с ростом концентрации  $Fe^{3+}$  соответствует увеличению эффективного  $g$ -фактора (рис. 4, *b*), поскольку ионы железа эффективно взаимодействуют друг с другом благодаря дальнедействующему характеру магнитных взаимодействий [12], создавая внутреннее магнитное поле тем большее, чем выше их концентрация. Складываясь с внешним, оно обеспечивает магнитный резонанс при тем меньших внешних полях, чем выше концентрация ионов  $Fe^{3+}$ . Увеличение ширины линии ЭПР (рис. 4, *c*) также указывает на усиление взаимодействия ионов  $Fe^{3+}$  между собой с ростом их концентрации. Дело в том, что с ростом концентрации ионов  $Fe^{3+}$  увеличивается интенсивность спин-решеточной релаксации, что вызывает уширение линий ЭПР. Не исключен также рост вклада неоднородного уширения в общую ширину линии ЭПР при росте концентрации  $Fe^{3+}$ .

Отметим далее, что гравиметрический расчет, основанный на том, что при массе моля BSO 2856 г, плотности кристалла  $8.8 \text{ г/см}^3$  [1] один моль BSO занимает объем  $324.5 \text{ см}^3$ , это показывает, что образец состава, например,  $\text{BiSi}_{0.52}\text{Fe}_{0.48}\text{O}_{20}$  габаритами  $3 \times 3 \times 3 \text{ мм}$  содержит приблизительно  $10^{18}$  ионов железа, что хорошо согласуется с результатами ЭПР измерений. Отсюда можно сделать вывод о том, что ионы железа замещают в BSO, как и предполагалось, ионы  $\text{Si}^{4+}$ . Тем самым, согласно гравиметрическим данным, ионы  $Fe^{3+}$  являются тетракоординированными, оставаясь трехвалентными.

Итак, мы полагаем, согласно предлагаемой модели, что в кристалле исходное состояние иона железа  $Fe^{3+}$ , спин которого равен  $5/2$ .

2. При подсветке кристалла BSO: Fe лазерным излучением с длиной волны  $542 \text{ нм}$  происходит, как указывалось, уменьшение сигнала ЭПР. Согласно предлагаемой модели, уменьшение может происходить по следующим причинам.

2.1. При подсветке кристалла фотоактивным светом у иона железа возникает  $4s^2(1)4p^0(3)$ -гибридизация, которая отражает факт ухода электрона с  $4p^0$ -орбитали и возврата его на  $3d$ -орбиталь иона железа.

Одна из возможностей возврата электрона заключается в том, что фотон разрывает одну из  $\sigma$ -связей иона железа с ионом кислорода, и возбужденный электрон „падает“ на  $3d$ -орбиталь  $Fe^{3+}$ . В этом процессе понижается валентность иона железа от значения  $3+$  до значения  $2+$ .

Таким образом, в результате подсветки одна из гибридных орбиталей иона железа опустошается, хотя два

оставшихся валентных электрона по-прежнему участвуют в создании двух  $\sigma$ -связей иона  $Fe^{2+}$  с двумя ионами кислорода. Третья и четвертая гибридные орбитали  $Fe^{2+}$ , будучи теперь пустыми, образуют донорно-акцепторные химические связи с двумя неподеленными парами ионов кислорода окружения, гибридизованных по схеме  $2s^2(1)2p^4(3)$  (рис. 1, *c*).

У иона  $Fe^{2+}$  взамен  $\sigma$ -связи появляется новая донорно-акцепторная (ДА) связь за счет захвата лишнего электрона у кислорода окружения. Отсюда следует, что и в ионе кислорода, имевшего до подсветки среди прочих связей полноценную  $\sigma$ -связь с  $Fe^{3+}$ , также вынужденно происходит перераспределение электронной плотности под действием света. Одна из неподеленных электронных пар, делегированная ранее при синтезе кристалла на создание одной из донорно-акцепторных связей иона  $Bi^{3+}$ , в результате подсветки передается иону  $Fe^{2+}$ , а у иона  $Bi^{3+}$  остается на этой связи лишь один электрон.

Это, в свою очередь, вызывает изменение электронной конфигурации  $Bi^{3+}$  в том направлении, чтобы уничтоженная подсветкой координационная связь  $Bi^{3+}$  с  $O^{2-}$  восстановилась. Для этого  $Bi^{3+}$  „забирает“ один электрон у трехкоординированного иона кислорода, находившегося до подсветки в конфигурации тетраэдра с четырьмя гибридными  $2s^2(1)2p^4(3)$ -орбиталями (рис. 1, *b, c*). Такая конфигурация позволяла ему иметь до воздействия света свободную неподеленную пару электронов, не создававшую химических связей. Поскольку для восстановления связи ион  $Bi^{3+}$  заимствует у кислорода под действием света лишь один электрон, то на  $O^{2-}$  возникает свободная, инициированная светом электронная вакансия (дырка). Справедливость описанного механизма подтверждается тем, что подсветка инициирует, наряду с электронной, рост дырочной проводимости [13]. Поэтому из описанной схемы следует, что валентная зона кристалла силленита обязана своим происхождением орбиталям атомов кислорода, „безболезненно“ делегирующих электроны, тогда как зона проводимости вероятнее всего формируется орбиталями атомов  $Bi$  и  $Fe$ , акцептирующих электроны.

2.2. Иной вариант возврата электрона на  $d$ -орбиталь атома железа, замещающего кремний в BSO, и изменения спина от значения  $5/2$  до значения  $2$  может реализовываться в том случае, если подсветка изначально порождает неравновесные носители заряда в соответствующих энергетических зонах. Образовавшийся при подсветке свободный электрон „проваливается“ в потенциальную яму на  $3d$ -орбиталь иона железа. Выделяющейся при этом энергии достаточно для того, чтобы превратить одну из  $\sigma$ -связей иона железа с ионом кислорода в донорно-акцепторную, вызывая выброс с нее одного электрона и запуская описанную выше цепочку реформатирования электронных конфигураций атомов кислорода и связанного с ним висмута. Валентность иона железа понижается до значения  $2+$ , а спин — до значения  $2$ .

Укажем, что обсуждаемая модель совпадает с моделью распределения электронной плотности в молекуле гемоглобина в отсутствие кислорода [8]. В этом случае у иона железа также формируется спин 2 при валентности  $2+$ . Однако „мягкая“ молекула гемоглобина меняет свою симметрию и структурную конфигурацию при описанном переформатировании, теряя кислород и переходя в состояние со спином 2, тогда как в „жестком“ кристалле BSO происходит лишь перераспределение электронных плотностей ионов без изменения симметрии решетки.

В нелегированном кристалле BSO имеются неконтролируемые примеси, в том числе примеси железа. В спектрах ЭПР наблюдаются при этом 3 линии вместо 5 (две другие не разрешаются [5,6]). При подсветке нелегированного специальным образом кристалла BSO ионы  $Fe^{+3}$  переходят, возможно, в состояние  $Fe^{+2}$  или  $Fe^{4+}$  с полным спином 2. Все три линии ЭПР уменьшаются при подсветке по интенсивности более чем на порядок [5]. Спиновое вырождение, как принято считать, снимается внутренним кристаллическим полем. Поэтому сигналы ЭПР  $Fe^{2+}$  в магнитном поле, соответствующем  $g = 2$ , при незначительной концентрации ионов железа в обычном ЭПР-спектрометре не наблюдаются.

В нашем случае, т.е. в специально легированном железом кристалле BSO, когда концентрация центров железа достаточно велика (5–50%), в спектре ЭПР для иона  $Fe^{3+}$  вместо 5 линий наблюдается только одна интенсивная линия (рис. 4). Мы полагаем, что все 5 линий „сливаются“ в одну широкую линию. При освещении кристалла интенсивность этой линии уменьшается при росте интенсивности подсветки. Один из вариантов интерпретации этого результата можно свести к тому, что при увеличении интенсивности освещения кристалла часть ионов железа переходит в „невидимое“ состояние  $Fe^{2+}$ , поэтому сигнал ЭПР, связанный с  $Fe^{3+}$ , уменьшается в соответствии с этой исчезающей частью ионов железа.

## 5. Заключение

В работе показано, что при синтезе кристаллов силленитов, содержащих примесь железа, атомы железа замещают атомы кремния, ионы железа имеют валентность  $+3$ , координационное число 4 и суммарный спин  $5/2$ . Оптическое излучение влияет на зарядовое и магнитное состояния ионов Fe: валентность иона уменьшается от  $Fe^{+3}$  до  $Fe^{+2}$  и суммарный спин иона железа уменьшается от величины  $5/2$  до значения 2. Кроме того, происходит изменение типа химических связей между ионами железа и окружающими его лигандами, при которых, однако, не совершается структурных изменений решетки кристалла. В то же время из-за наличия дальнего действия цепочка описанных в статье трансформаций типов химических связей приводит к сжатию кристаллических ячеек по всему кристаллу при его легировании ионами

железа (причем как ячеек, содержащих ион Fe, так и не содержащих его).

## Список литературы

- [1] Справочник „Акустические кристаллы“, Наука, М. (1982). 631 с.
- [2] V.M. Skorikov, Y.F. Kargin, A.V. Egorysheva, V.V. Volkov, M. Gospodinov. *Inorg. Mater.* **41**, 1, 24 (2005).
- [3] А. Боум. Квантовая механика: основы и приложения / Пер. с англ. Мир, М. (1990). 720 с.
- [4] N.K. Porwal, R.M. Kadam, Y. Babu, M.D. Sastry, M.D. Aggarwal, P. Venkatesvarlu. *Pramana-J. Phys.* **48**, 4, 929 (1997).
- [5] M.G. Janiand, L.E. Halliburton. *J. Appl. Phys.* **64**, 4, 2022 (1988).
- [6] H.J. Bardelebe. *J. Phys. D* **16** (1983), 29 (1983).
- [7] В.М. Капралова, А.В. Ильинский, А.Р. Кастро, Л.А. Набиуллина, Е.Б. Шадрин. *НТВ СПбГПУ. Физ.-мат.науки*, 4 (253), 22 (2016).
- [8] Л.А. Блюменфельд. Гемоглобин. *Соросовс. образоват. журн.* **4**, 33 (1998).
- [9] А.В. Ильинский, М.Б. Мельников. *Автоматрия* **4**, 79 (1991).
- [10] Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Высш. шк., М. (1973). 655 с.
- [11] А.С. Давыдов. Квантовая механика. БХВ-Петербург, СПб (2011). 372 с.
- [12] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [13] П.С. Киреев. Физика полупроводников. Наука, М. (1975). 586 с.
- [14] A.S. Moskvina, A.V. Zenkov. *Solid. State Commun.* **80**, 9, 739 (1991).
- [15] F.L. Sheikha, N. Dalal, H. Moussab, Z. Ahmed, C. Luigi, T. Kazuhiro. *J. Chem. Phys.* **144**, 13, 134702 (2016).
- [16] Справочник химика. Наука, М. (1985). 1220 с.
- [17] Н.М. Эмануэль, М.Г. Кузьмин. Экспериментальные методы химической кинетики. Гл. Электронный парамагнитный резонанс. Изд-во Московского ун-та, М. (1985).
- [18] Б.Ф. Минаев, Л.Б. Ящук. *Оптика и спектроскопия* **95**, 4, 596 (2003).
- [19] И. Голошапов, Л.Б. Кулева, Е.И. Леонов, В.М. Орлов. *Изв. АН СССР. Сер. неорганич. материалы* **24**, 5, 868 (1988).
- [20] S. Wittekoek, T.J.A. Popma, J.M. Robertson, P.F. Bongers. *Phys. Rev. B* **12**, 7, 2777 (1975).
- [21] Г.В. Павлинский. Основы физики рентгеновского излучения. Физматлит, М. (2007). 240 с.

Редактор Ю.Э. Кутаев