

DOI: 10.18721/JPM.13101

УДК 539.21÷539.219, 538.9 ÷ 538.915

АНОМАЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ g -ФАКТОРА ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ ЖЕЛЕЗА В РЕШЕТКЕ ТОПАЗА С СИЛЬНЫМ ТЕТРАГОНАЛЬНЫМ ИСКАЖЕНИЕМ

**Е.Г. Апушкинский, Б.П. Попов, В.П. Савельев,
В.К. Соболевский, Л.П. Круковская**

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Российская Федерация

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) примесных центров железа в решетке фторосиликата алюминия $Al_2SiO_4(OH,F)_2$ – топаза. Обнаружены характерные дефекты системы, приводящие к появлению линий с аномально большими значениями g -факторов (4,33 и 2,66) в спектрах ЭПР. Результаты эксперимента обсуждаются в рамках ранее разработанной модели с дефектом при участии примесного иона железа, замещающего ион Al^{3+} или Si^{4+} . Модель « Fe^{3+} – кислородная вакансия» является частным случаем модели комплексов с сильным тетрагональным искажением. В работе приведен расчет g -факторов с учетом ковалентного характера химической связи.

Ключевые слова: спектр ЭПР, симметрия центров, топаз, спин-гамильтониан, g -фактор, тетрагональное искажение

Ссылка при цитировании: Апушкинский Е.Г., Попов Б.П., Савельев В.П., Соболевский В.К., Круковская Л.П. Аномальное значение g -фактора парамагнитных центров железа в решетке топаза с сильным тетрагональным искажением // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2020. Т. 13. № 1. С. 7–13. DOI: 10.18721/JPM.13101

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

THE ANOMALOUS g -FACTOR VALUE OF PARAMAGNETIC IRON CENTERS IN THE TOPAZ LATTICE WITH STRONG TETRAGONAL DISTORTION

**E.G. Apushkinskiy, B.P. Popov, V.P. Saveliev,
V.C. Sobolevskiy, L.P. Krukovskaya**

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation

The theoretical and experimental results of analyzing the electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of iron impurity paramagnetic centers in the topaz (aluminum fluorosilicate) lattice are presented. Characteristic defects of the system exhibiting some lines with abnormally large values of g -factor (4.33 and 2.66) in the EPR spectra have been found. The experimental results were discussed within the framework of a previously developed model describing a defect involving an impurity iron ion replacing the Al^{3+} or Si^{4+} ion. The " Fe^{3+} – an oxygen vacancy" model is a special case of the complexes with strong tetragonal distortion. The g -factors were calculated taking into account the covalent nature of the bonds.

Keywords: EPR spectrum, center symmetry, Hamiltonian, g -factor, topaz, tetragonal distortion

Citation: Apushkinskiy E.G., Popov B.P., Saveliev V.P., Sobolevskiy V.C., Krukovskaya L.P., The anomalous g -factor value of paramagnetic iron centers in the topaz lattice with strong tetragonal distortion, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 13 (1) (2020) 7–13. DOI: 10.18721/JPM.13101

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Топаз представляет собой фторосиликат алюминия с химической формулой $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$. Структура топаза состоит из групп SiO_4 , соединяющих октаэдрические цепи $\text{Al}[\text{O}_4(\text{F}, \text{OH})_2]$. Четыре из шести анионов, окружающих ион Al^{3+} , принадлежат кислороду O^{2-} , а остальные два – иону фтора F^- или гидроксильной группе OH^- .

Параметры решетки топаза следующие, Å:

$$a = 4,6499, b = 8,7969, c = 8,3909.$$

Окрашивание кристаллов топаза возможно ввиду включения примесей переходных металлов или в результате облучения [1]. Однако происхождение окрашивания топаза не совсем понятно. Облучение генерирует образование сложных дефектов, которые нестабильны. Присутствие в алюмосиликатах элементов переходной группы железа предотвращает образование центров, возникающих под действием ионизирующего излучения. В связи с этим фтористые алюмосиликаты могут рассматриваться как перспективные материалы для радиационной дозиметрии и защитных покрытий от радиации. Интерес к исследованию алюмосиликатов с примесями переходной группы железа связан также с поиском новых материалов для лазерной техники, так как соединения Al_2SiO_4 обладают хорошими люминесцентными свойствами [2]. Кроме того, исследование примесных центров в топазе имеет и чисто научный интерес. Сильные внутренние электрические поля позволяют находиться примесному иону в различных зарядовых состояниях [3, 4]. В наших ранних работах, при исследовании собственных дефектов в алюмосиликатах, наблюдался необычный спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1, 5]. Были обнаружены три типа центров, связанных с железом: один центр (Fe(I)) в S -состоянии (электронная конфигурация $3d^5$) со значением $g = 2,004$ и два типа центров (Fe(II) и Fe(III)) с аномальными значениями g -фактора $g = 4,33$ и $2,66$. Спектры ЭПР были получены при комнатной температуре для

X -полосы (частота $\nu \approx 9,4$ ГГц) с помощью спектрометра Bruker ER 220D и приведены в работах [1, 5]. Большая интенсивность наблюдаемых спектров для образцов при комнатной температуре указывала на высокую концентрацию примеси железа ($n \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Была предложена модель центров, которые могут образовываться с участием железа.

Прежде всего это центр с g -фактором, равным $2,004$. Такой ион железа занимает позицию алюминия и оказывается в октаэдрическом кислородном окружении – центр Fe(I) . Три своих электрона атом железа отдает на образование связи, и он приобретает электронную конфигурацию $3d^5$ (ион Fe^{3+}), основное состояние 6S . Положение энергетических уровней, их угловая зависимость и расчет g -фактора этого центра представлены в работе [5]. Угловые зависимости спектров ЭПР центров Fe(II) и Fe(III) свидетельствуют о тетраэдрической симметрии центров. Центры образуются при замещении ионов кремния ионами железа. Центр Fe(II) с g -фактором, равным $2,66$, представляет собой комплекс железо – вакансия кислорода: $\text{Fe}^5 - V_{\text{O}}$. Замещающий ион Fe^{3+} ($3d^5$), вследствие взаимодействия с вакансией кислорода, смещается из своего положения равновесия на расстояние $d = 0,544L \cdot \text{tg}\varphi$ в направлении $\langle 110 \rangle$. Из анализа угловой зависимости спектра ЭПР Fe(II) было установлено, что угол φ равен 6° . В результате центр Fe(II) смещен на $0,17 \text{ \AA}$ от центра тетраэдра.

Центр Fe(III) с $g = 4,33$ образован ионом железа Fe^{4+} в состоянии $3d^4$, замещающим кремний в позиции Si^{4+} . Однако теоретического расчета аномальных значений g -фактора в работе [5] выполнено не было.

В данной статье предложен расчет аномальных значений g -фактора центров железа Fe(II) и Fe(III) в сильном кристаллическом поле с учетом ковалентности связи.

Теоретический расчет спектров ЭПР

Рассмотрим теорию парамагнитного резонанса иона железа в кубическом поле,

следуя классической работе А. Абрагама и Б. Блини [6, 7]. Как следует из угловой зависимости спектров ЭПР [1], локальные парамагнитные центры Fe(II) и Fe(III) находятся в кристаллическом поле тетраэдрической симметрии. Экспериментальные результаты показывают, что энергия связи электронов с кристаллическим полем превосходит их энергию взаимодействия друг с другом. В этом случае правило Хунда нарушается, и ион находится в конфигурации с низким спином. Схемы расщепления уровней энергии ионов железа в тетраэдрическом кристаллическом поле с учетом спин-орбитальной связи и тетрагонального искажения кристаллической решетки показаны на рис. 1.

Для описания спектра ЭПР мы используем эквивалентный спиновый гамильтониан. В отличие от спин-гамильтониана, использованного в работе [5], мы учитываем искажение кубической симметрии внутрикристаллического поля ввиду ее осевого искажения [8, 9] вдоль тетрагональной оси; при этом величина

искажения определяется параметром D тонкой структуры спектра. В данном случае спиновый гамильтониан H записывается в следующем виде:

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

где \mathbf{H} – приложенное магнитное поле; S – полный спин центра, S – его квантовое число; \mathbf{L} – орбитальный момент, L – квантовое число полного орбитального момента; β – магнетон Бора; a , D – параметры кристаллического поля, определяющие тонкую структуру спектра ЭПР; λ – константа спин-орбитальной связи.

Уровни энергии разрешенных переходов вычислены в работе [5]. Учет тетрагонального искажения, характеризуемого параметром D , приводит к изменению энергий на величины $\pm 2D$, $\pm D$. Параметры спин-гамильтониана приведены в таблице.

Таблица

Параметры спин-гамильтониана парамагнитных центров железа в кристаллической решетке топаза

| Центр | g -фактор | a , 10^{-2} см $^{-1}$ | D , 10^{-2} см $^{-1}$ |
|-------------------------|-------------|----------------------------|----------------------------|
| Fe(II) $\{3d^5 - V_o\}$ | 2,66 | 6,2 | 3,2 |
| Fe(III) $\{3d^4\}$ | 4,33 | 7,0 | 3,5 |

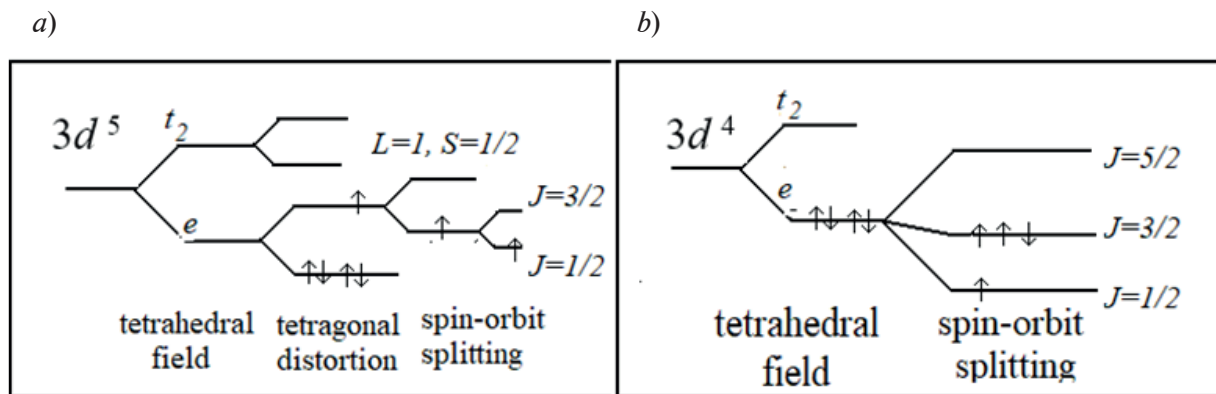


Рис. 1. Схемы энергетических уровней ионов железа Fe $^{3+}$ в электронной конфигурации $3d^5$ (a) и Fe $^{4+}$ в конфигурации $3d^4$ (b) в сильных кристаллических полях тетраэдрической симметрии при наличии тетрагонального искажения решетки (a) и спин-орбитального взаимодействия (a, b)

Структура центра Fe(II) (включает ион Fe³⁺) определяется тем, что в кристаллическом поле тетраэдрической симметрии уровень энергии *d*-электронов расщепляется на нижний дублет (*e*-состояния) и верхний триплет (*t₂*-состояния) с энергетически интервалом, обозначаемым как $10Dq$ (см. рис. 1). Положение резонансных переходов в спектре ЭПР центра Fe(II) свидетельствуют о том, что энергия в кристаллическом поле больше энергии связи спинов, т. е. $D \gg g\beta H$. В поле лигандов с тетрагональным искажением нижний дублет расщепляется на орбитальный триплет с эффективным моментом импульса $l = 1$, $S = 1/2$. Под действием спин-орбитальной связи триплет расщепляется на серию уровней с эффективным полным моментом

$$J_{eff} = S + 1, J, S - 1.$$

Схема расщепления энергетических уровней в кристаллическом поле тетраэдрической симметрии с учетом аксиального искажения приведена на рис. 1, *a*. Для элементов переходной группы железа в сильном кристаллическом поле полагают [1], что

$$\lambda^2 / D \approx 1 \text{ см}^{-1}.$$

В этом случае энергетический интервал между подуровнями с эффективным моментом J_{eff} описывается эффективным *g*-фактором g_{eff} , который определяется выражением, эквивалентным множителю Ланде g [6]:

$$g_{eff} = \frac{1}{2}(g_s + g_l) + \frac{l(l+1) \pm s(s+1)}{2J(J+1)(g_s - g_l)}. \quad (2)$$

Подставляя значения $g_l = 1$ и $g_s = 2$ в формулу

$$g_{eff} = \frac{4}{3}g_l + \frac{2}{3}g_s,$$

получим значение $g_{eff} = 2,67$, что хорошо соответствует эксперименту.

Схема расщепления энергетических уровней в кристаллическом поле тетраэдрической симметрии с учетом спин-орбитального взаимодействия приведена на рис. 1, *a*.

Структура центра F(III) (ион Fe⁴⁺) определяется тем, что для иона $3d^4$ в сильном

кристаллическом поле электронам энергетически выгодно занимать нижний *e*-уровень, пока это разрешено принципом Паули. Следовательно, ион Fe⁴⁺ является немагнитным и его спектр ЭПР не должен наблюдаться. Однако сильная спин-орбитальная связь может снимать вырождение по спину [9, 10]. Образуются три псевдо-*J*-мультиплета, которые характеризуются эффективными моментами

$$J_{eff} = 1/2, 3/2, 5/2.$$

Дублет с $J_{eff} = 1/2$ является основным состоянием вследствие того, что параметр $\alpha\lambda$ (параметр спин-орбитальной связи с учетом ковалентности химической связи) положителен. Схема энергетических расщеплений иона Fe⁴⁺ в электронной конфигурации $3d^4$ приведена на рис. 1, *b*. Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к изменению интервалов между энергетическими уровнями на величины

$$\Delta E \left(\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \right) = \frac{5}{2} \alpha \lambda,$$

$$\Delta E \left(\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2} \right) = \frac{3}{2} \alpha \lambda.$$

Использование эффективного полного момента импульса позволяет провести расчет *g*-фактора с помощью выражения (2) путем замены орбитального значения $g_l = 1$ на $g_l = \alpha = -3/2$ [3, 6]. Для основного состояния с $J_{eff} = 1/2$ имеем:

$$g_{eff} = \frac{5g_s - 2g_l}{3} = \frac{13}{3} = 4,33.$$

Заключение

Исследование примесных центров железа в топазе методом ЭПР-спектроскопии показывает, что сильные кристаллические поля позволяют наблюдать и идентифицировать переходные ионы в различных зарядовых состояниях даже при комнатной температуре. Ионы железа могут находиться как в позициях замещения ионов алюминия Al³⁺, так и замещения ионов кремния Si⁴⁺. Парамагнитный центр Fe(I) замещает алюминий и находится в октаэдрическом кислородном окружении; парамагнитные центры Fe(II) и Fe(III) занимают в кислородных тетраэдрах SiO₄ позиции ионов кремния Si⁴⁺. Центр Fe(II) с кислородны-



ми вакансиями V_O образуется путем замены $Fe^{3+} \rightarrow Si^{4+}$, а центр Fe (III) — путем замены $Fe^{4+} \rightarrow Si^{4+}$. Один фрагмент алюмосиликатной решетки с тетраэдрическим кислородным окружением центра железа и одной кислородной вакансией рассмотрен в нашей статье [5]. Применение процеду-

ры расчета спектра ЭПР, основанной на представлении модельного спин-гамильтониана и эффективных моментов импульса, позволило значительно упростить расчет и получить хорошее согласие экспериментальных данных с теоретическим описанием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Apushkinskaya D., Apushkinskiy E., Popov B., Romanov V., Saveliev V., Sobolevskiy V. Analysis of paramagnetic centers for threevalent iron in aluminosilicates // Journal of Physics: Conference Series. 2015. Vol. 633. P. 012115.
2. Sokolov K., Zhurikhina V., Lipovskii A., Melehin V., Petrov M. // Spatially periodical poling of silica glass // Journal of Applied Physics. 2012. Vol. 111. No. 10. P. 104307.
3. Асатрян Г.Р., Бабунц Р.А., Бадалян А.Г., Единач Е.В., Гурин А.С., Баранов П.Г., Петросян А.Г. ЭПР ионов Yb^{3+} в кристаллах алюминиевого граната // Материалы XXIV Международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». Под научной редакцией В.А. Исаева, А.В. Лебедева. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2018. С. 47–51.
4. Yakubenya S.M., Shtel'makh K.F. About anomalous g factor value of Mn-related defects in GaAs : Mn // Applied Magnetic Resonance. 2016. Vol. 47. No. 7. Pp. 671–684.
5. Apushkinskiy E., Popov B., Romanov V., Saveliev V., Sobolevskiy V. Identification of environment symmetry for iron centers in aluminosilicates // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 936. P. 012011.
6. Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. В 2 тт. Т. 1. М.: Мир, 1972. 652 с.
7. Азамат Д.В., Басун С.А., Бурсиан В.Э., Раздобарин А.Г., Сочава Л.С., Hesse H., Karphan S. ЭПР некрамерсова иона железа в $KTaO_3$ // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. Вып. 8. С. 1424–1427.
8. Плешаков И.В., Клѣхта Н.С., Кузьмин Ю.И. Исследование действия импульсного магнитного поля на сигнал ядерного спинового эха в феррите // Письма в журнал технической физики. 2012. № 18. С. 60–66.
9. Vaimova Yu.A., Rysaeva L.Kh., Rudskoi A.I. Deformation behavior of diamond-like phases: Molecular dynamics simulation // Diamond and Related Materials. 2018. Vol. 81. January. Pp. 154–160.
10. Politova G.A., Pankratov N.Yu., Vanina P.Yu., Filimonov A.V., Rudskoi A.I., Plyushin A.S., Tereshina I.S. Magnetocaloric effect and magnetostrictive deformation in Tb-Dy-Gd-Co-Al with Laves phase structure // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2019. Vol. 470. 15 January. Pp. 50–54.

Статья поступила в редакцию 06.03.2020, принята к публикации 20.03.2020.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АПУШКИНСКИЙ Евгений Геннадиевич — доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой экспериментальной физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
apushkinsky@hotmail.com

ПОПОВ Борис Петрович — доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
popov_bp@spbstu.ru

САВЕЛЬЕВ Владимир Павлович — старший преподаватель кафедры экспериментальной физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
saveliev@tuexph.stu.neva.ru

СОБОЛЕВСКИЙ Владимир Константинович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры экспериментальной физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
sobolevskiy@physic.spbstu.ru

КРУКОВСКАЯ Лидия Петровна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры экспериментальной физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
lidia.ks@mail.ru

REFERENCES

1. **Apushkinskaya D., Apushkinskiy E., Popov B., et al.**, Analysis of paramagnetic centers for threevalent iron in aluminosilicates, *Journal of Physics: Conference Series*. 633 (2015) 012115.
2. **Sokolov K., Zhurikhina V., Lipovskii A., et al.**, Spatially periodical poling of silica glass, *Journal of Applied Physics*. 111 (10) (2012) 104307.
3. **Asatryan G.R., Babunts R.A., Badalyan A.G., et al.**, EPR ionov Yb^{3+} v kristallakh alyuminiyevogo granata [ESR of Yb^{3+} ions in the aluminium garnet crystals], *Proceedings of the 24-th International Conference: "Optics and Spectroscopy of Condensed Matter"*, Kuban State University, Krasnodar, September 22–28 2018, Pp. 47–51.
4. **Yakubenya S.M., Shtel'makh K.F.**, About anomalous g factor value of Mn-related defects in GaAs : Mn, *Applied Magnetic Resonance*. 47 (7) (2016) 671–684.
5. **Apushkinskiy E., Popov B., Romanov V., et al.**, Identification of environment symmetry for iron centers in aluminosilicates, *Journal of Physics: Conference Series*. 936 (2017) 012011.
6. **Abragam A., Bleaney B.**, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Clarendon Press, Oxford, 1970.
7. **Azamat D.V., Basun S.A., Bursian V.É., et al.**, EPR of a non-Kramers iron in KTaO_3 , *Physics of the Solid State*. 41 (8) (1999) 1303 – 1306.
8. **Pleshakov I.V., Klekhta N.S., Kuzmin Yu. I.**, The effect of a pulsed magnetic field on the nuclear spin echo signal in ferrite, *Technical Phys. Letters*. 38 (9) (2012) 853–855.
9. **Baimova Yu.A., Rysaeva L.Kh., Rudskoi A.I.**, Deformation behavior of diamond-like phases: Molecular dynamics simulation, *Diamond and Related Materials*. 81 (January) (2018) 154–160.
10. **Politova G.A., Pankratov N.Yu., Vanina P.Yu., et al.**, Magnetocaloric effect and magnetostrictive deformation in Tb-Dy-Gd-Co-Al with Laves phase structure, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 470 (15 January) (2019) 50–54.

Received 06.03.2020, accepted 20.03.2020.

THE AUTHORS

APUSHKINSKIY Evgeniy G.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
apushkinskiy@hotmail.com

POPOV Boris P.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
popov_bp@spbstu.ru

SAVELIEV Vladimir P.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
saveliev@tuexp.h.stu.neva.ru

SOBOLEVSKIY Vladimir S.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
sobolevskiy@physic.spbstu.ru

KRUKOVSKAYA Lidia P.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
lidia.ks@mail.ru