

DOI: 10.5862/JPM.253.2

УДК 537.226.33

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

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого;

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург;

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

## ДЕЙСТВИЕ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЗАРЯДОВОЕ И МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В СИЛЛЕНИТАХ

Исследованы кристаллы силикосилленита с различной концентрацией примесных ионов железа. Обнаружено влияние подсветки на зарядовое состояние ионов железа (переход трехвалентных в двухвалентные). Момент такого перехода фиксировался путем измерения интенсивности сигнала электронного парамагнитного резонанса трехвалентных ионов. Показано, что при перезарядке меняется характер кристаллических связей иона железа с окружающими его лигандами. Предложена непротиворечивая модель процессов оптической перезарядки и модификации магнитных свойств примесных центров железа в монокристаллах силикосилленита.

СИЛИКОСИЛЛЕНИТ, ОПТИЧЕСКАЯ ПЕРЕЗАРЯДКА, СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР, ЛИГАНД, ИОН ЖЕЛЕЗА.

### Введение

В данной работе исследованы кристаллы силико-силленита  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO), легированные ионами  $\text{Fe}^{3+}$ .

Силлениты представляют собой нецентросимметричные оксиды вида  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Si, Ge, Ti}$ ), симметрия кристаллической решетки которых соответствует пространственной группе  $I23$  [1,2]. В полностью стехиометрических кристаллах силленитов ионы элемента М четырехвалентны ( $x = 1, \delta = 0$ ). При этом атом висмута, имея конечную электронную конфигурацию  $6s^2(1)6p^3(3)6d^0(5)$  (числа в скобках указывают количество участвующих в гибридизации орбиталей, верхние индексы указывают число электронов на них), в решетке силленита превращается в трехвалентный ион  $\text{Bi}^{3+}$ , что позволяет ему отдавать три электрона трех своих  $6p$ -орбиталей на создание химических связей с окружающими лигандами (ионами кислорода)[3]. При этом в кристаллической решетке он является гептакоординирован-

ным (координационное число равно 7) (рис. 1) [2].

Описанные координационное и зарядовое состояния висмута означают, что три из его семи химических связей долж-

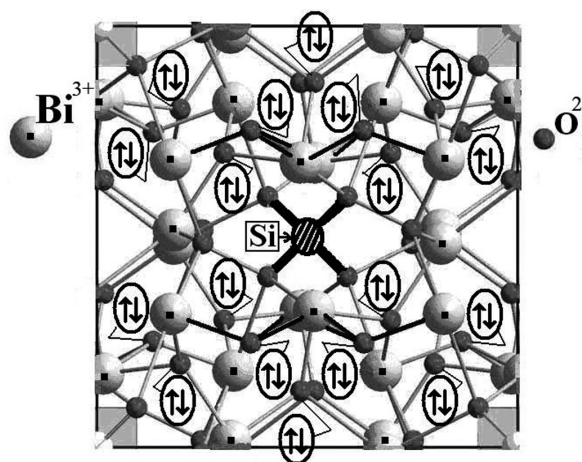


Рис. 1. Кристаллическая ячейка монокристалла силикосилленита  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . Парными стрелками показаны 18 неподеленных электронных пар

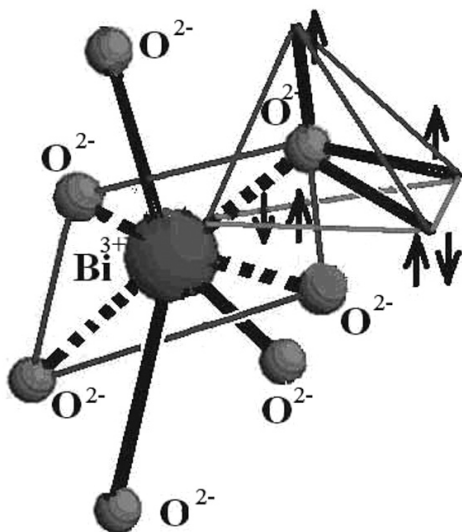


Рис. 2. Химические связи иона висмута с ионами кислорода в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . Сигма-связи показаны сплошными линиями, донорно-акцепторные – пунктиром

ны быть сигма-связями с ионами кислорода. Остальные четыре связи являются донорно-акцепторными (координационными). Таким образом, ион  $\text{Bi}^{3+}$  находится в решетке силленита в состоянии  $6p^3(3)6d^0(4)$ -гибридизации. При этом орбитали ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$ , связанных с ионом  $\text{Bi}^{3+}$ , вынужденно находятся в  $2s^2(1)2p^4(3)$ -гибридизованных состояниях, в которых они имеют возможность отдать с одной гибридной орбитали электронную пару на вакантную орбиталь висмута для создания координационной связи (рис. 2).

Ион  $\text{M}$  образует четыре сигма-связи с ионами кислорода (см. рис. 1). В частности, ион  $\text{Si}^{4+}$  находится в состоянии  $3s^2(1)3p^2(3)$  и образует указанные связи. Детальное рассмотрение кристаллической решетки  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  показывает, что ион кремния окружен только четырехкоординированными ионами кислорода, тогда как гептакоординированный ион висмута окружен как четырех-, так и трехкоординированными ионами кислорода. Однако, несмотря на трехкоординированность части ионов кислорода, все они находятся в состоянии  $2s^2(1)2p^4(3)$ -гибридизации, имея по две гибридные орбитали с парой электронов на каждой из них, причем в четырехкоорди-

нированном варианте обе электронные пары заняты созданием координационных связей, тогда как в трехкоординированном варианте одна пара остается свободной (см. рис. 1).

Исследование кристаллов силленитов, легированных ионами железа, представляет особый интерес, так как железо всегда присутствует в этих соединениях в качестве фоновой примеси [4, 5]. Кроме того, легирование железом изменяет оптические, электрические и магнитные свойства силленитов таким образом, что существенно расширяет область их практического использования [6]. Однако в литературе на данный момент отсутствует устоявшееся мнение о том, является ли в кристаллах силленита ион  $\text{Fe}^{3+}$  донором с образованием иона  $\text{Fe}^{4+}$  в качестве финального состояния или же акцептором с  $\text{Fe}^{2+}$  в качестве финального состояния [7].

Настоящая работа посвящена исследованию магнитооптических свойств кристаллов силикосилленита  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , легированных ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , и рассматривает состояние ионов железа в такой кристаллической структуре.

Магнитные свойства ионов железа подробно изучены в составе многих соединений и, в частности, в гемоглобине крови. В связи с этим уместно привести некоторые сведения о магнитных свойствах гемоглобина, в формировании которых ионы железа играют важную роль, не только определяя красный цвет крови, но и обеспечивая выполнение кислородной транспортной функции эритроцитами крови. В табл. 1 представлены спиновые состояния иона железа в его различных зарядовых состояниях [8] в молекуле гемоглобина.

Итак, ион железа способен менять свое зарядовое состояние, находясь в центре октаэдрической структуры в молекуле гемоглобина [8]. В состоянии  $\text{Fe}^{3+}$  суммарный спин иона железа в геме равен  $5/2$ , так как в соответствии с правилом Хунда все пять электронов иона  $\text{Fe}^{3+}$  расположены на различных  $d$ -орбиталях. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что  $d$ -орбитали не участвуют в гибридации, хотя один из  $d$ -электронов вовлекается в формирование

Таблица 1

Магнитные состояния ионов железа в молекуле гемоглобина

Характеристика внешней электронной оболочки иона	Спиновое состояние	
	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
Электронная структура	↑	↑
	↑	↑
	↑	↑
	↑	↑
	↓↑	↑
Суммарный спин	2	5/2
Суммарный магнитный момент (в магнетонах Бора)	4	5

Примечание. Представлены магнитные состояния иона Fe<sup>2+</sup> до присоединения кислорода и иона Fe<sup>3+</sup> после присоединения молекулы угарного газа CO.

сигма-связи с молекулой угарного газа, что приводит к смене валентности иона железа с 2+ на 3+ (см. табл. 1) после присоединения молекулы CO (он имел валентность 2+ в октаэдрическом окружении до ее присоединения).

Причина того, что *d*-орбитали не участвуют в гибридизации, хотя один из *d*-электронов вовлекается в формирование связей, сводится к тому, что атомы переходных металлов обладают недостроенными 3*d*-оболочками. В частности, атом железа имеет шесть 3*d*-электронов вместо десяти. Это связано с тем, что энергия 3*d*-состояний выше, чем энергия 4*s*-состояний, поэтому 4*s*-орбитали начинают заполняться электронами раньше, чем происходит окончательное заполнение электронами 3*d*-оболочек. Данная электронная конфигурация обеспечивает 3*d*-орбитальям возможность отдавать свои электроны для создания химических связей без участия в гибридизации. В частности, для иона железа гибридные орбитали Fe-октаэдра гема строятся из 4*s*<sup>2</sup>(1)- и 4*p*<sup>0</sup>(3)-орбиталей.

В состоянии Fe<sup>2+</sup> суммарный спин иона железа может быть равен 4/2 или равен нулю, в зависимости от того, присоединен к нему или нет посторонний молекулярный комплекс. Заметим, что это свойство определяет возможность транспорта кислорода

кровью в живом организме.

В случае силленитов ион железа также способен, как показано далее в настоящей статье, менять свое зарядовое и магнитное состояние, трансформируясь из иона Fe<sup>3+</sup> в ион Fe<sup>2+</sup>, причем, в отличие от гемоглобина, без изменения геометрической структуры окружения и присоединения посторонних молекулярных комплексов.

Цели настоящей работы – выявить роль примеси железа в формировании магнитных и оптических свойств кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Fe}$  и установить влияние оптического излучения на характер кристаллических связей иона железа с окружающими его лигандами.

**Образцы и методика эксперимента**

Исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проведены на образцах кристаллов силиката висмута  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , выращенных методом Чохральского. Легирование ионами железа производилось на этапе синтеза образцов путем подмешивания в исходную шихту оксида железа (III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Размеры образцов составляли 7 × 5 × 1 мм. При измерениях использовались четыре монокристаллических образца  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  с концентрацией железа 3,0·10<sup>15</sup>, 1,7·10<sup>16</sup>, 5,6·10<sup>16</sup> и 6,0·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>.

Для регистрации спектров ЭПР исполь-

зовался модифицированный отечественный ЭПР-спектрометр (тип РЭ-1306, рабочая длина волны микроволнового излучения – 3,2 см), дополнительно снабженный системой подавления шумов, системой формирования калибровочных резонансных меток на основе монокристалла, содержащего двухвалентный марганец. Лазерное излучение вводилось через специальное отверстие в резонаторе ЭПР-спектрометра с помощью светопровода и фокусировалось на образце.

В качестве источников излучения использовались полупроводниковый лазер марки Laser 303 (длина волны – 542 нм, ширина полосы излучения – 4 нм, мощность – 200 мВт, плотность мощности –  $2,55 \cdot 10^5$  Вт/м<sup>2</sup>, диаметр луча – 0,2 см), светодиодный излучатель АЛ-112 Б (длина волны излучения в максимуме – 540 нм, ширина полосы излучения – 70 нм), а также гелий-неоновый лазер с плотностью мощности 200 мВт/см<sup>2</sup>.

### Результаты экспериментов

Калибровка интенсивности ЭПР-поглощения спектрометра позволила оценить концентрацию парамагнитных ионов железа в разных образцах.

Сигналы ЭПР на первом этапе исследования регистрировались при температуре 300 К в отсутствие внешней засветки

(рис. 3).

Абсолютная интенсивность сигналов ЭПР была прямо пропорциональна исходной концентрации ионов железа (табл.2), определяемой долей  $Fe_2O_3$  в исходной шихте при синтезе.

По полученным данным ЭПР-поглощения магнитными ионами железа  $Fe^{3+}$  в различных образцах, были построены концентрационные зависимости параметров линий ЭПР: ширины и эффективного g-фактора. Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 4.

Облучение образцов светом полупроводникового лазера марки Laser 303 и светодиодного излучателя АЛ-112Б вызывало подавление интенсивности сигнала ЭПР на 20 % от своего темнового значения. Воздействие светом гелий-неонового лазера (для образца **BSO:FeII с концентрацией ионов железа  $5,6 \cdot 10^{16}$** ) вызывало падение уровня сигнала ЭПР на 10 % от его темнового значения.

### Обсуждение результатов

Поведение интенсивности сигналов ЭПР от образцов  $Bi_{12}SiO_{20}:Fe$  соответствовало ожидаемому, а именно: с ростом концентрации магнитных ионов железа интенсивность сигнала ЭПР росла линейно. Положение линии ЭПР, обусловленной ионом  $Fe^{3+}$ , сдвигалось с ростом концентрации ионов

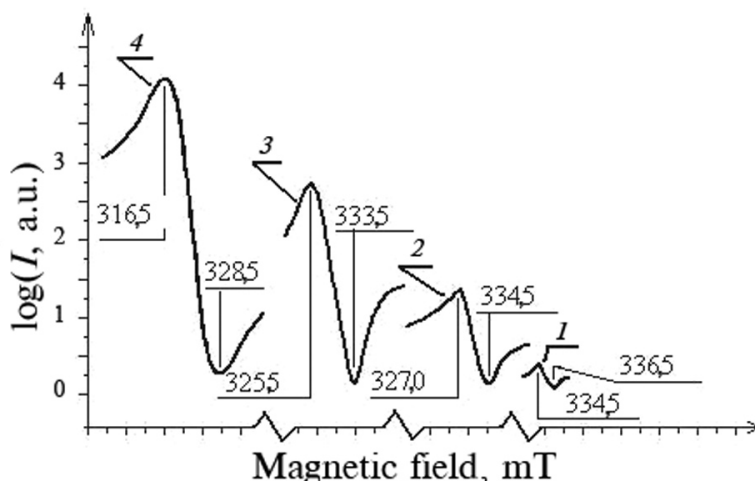


Рис. 3. Сигналы ЭПР монокристаллов BSO:Fe при различных концентрациях магнитных ионов  $Fe^{3+}$ . Номера кривых соответствуют номерам образцов, приведенных в табл. 2

Таблица 2

Значения параметров линий ЭПР-поглощения в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Fe}$  в зависимости от концентрации ионов трехвалентного железа

Номер образца	Название образца	Содержание магнитных ионов в образце	Ширина линии ЭПР, мТл	$g$ -фактор	Абсолютная интенсивность линии, отн.ед.
1	BSO:Fe	$3,0 \cdot 10^{15}$	2,0	1,988	20
2	BSO:FeI	$1,7 \cdot 10^{16}$	7,5	2,028	110
3	BSO:FeII	$5,6 \cdot 10^{16}$	8,0	2,036	360
4	$\text{BS}_{0,52}\text{OFe}_{0,48}$	$6,0 \cdot 10^{17}$	12,0	20,77	10000

Примечания. Измерения проведены при 300 К. Рабочая длина волны микроволнового излучения – 3,2 см.

железа в сторону меньших магнитных полей ( $g$ -фактор возрастал). Общепринятое объяснение этому явлению сводится к тому,

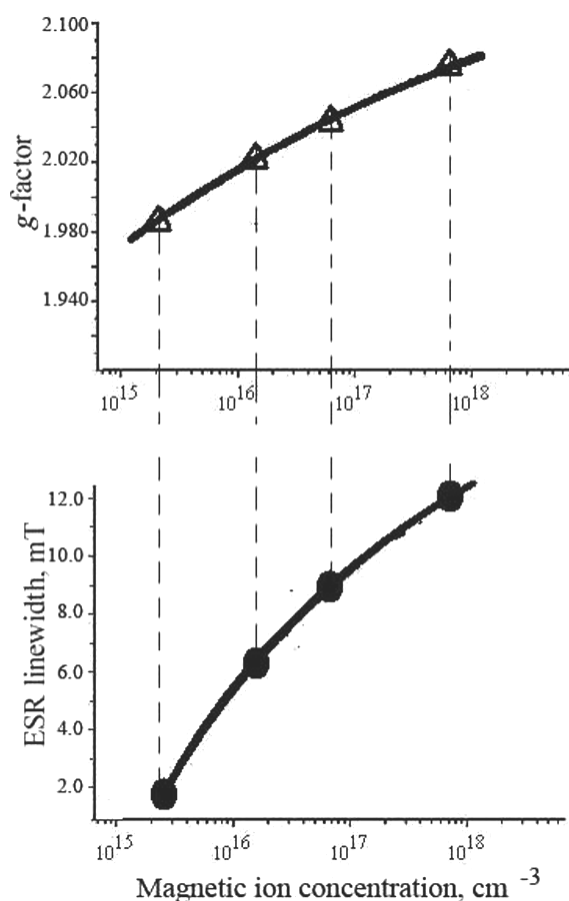


Рис. 4. Зависимости параметров линий ЭПР-поглощения от числа магнитных ионов в образце

что ионы железа, являясь классическими ферромагнетиками и взаимодействуя между собой, формируют внутри кристалла внутреннее магнитное поле, которое, складываясь с внешним, обеспечивает магнитный резонанс при меньших внешних полях. Об усилении взаимодействия магнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с ростом концентрации железа в образцах свидетельствует также рост ширины линии ЭПР (см. рис. 4). Вероятно, с ростом концентрации увеличивается интенсивность спин-решеточной релаксации, то есть укорачивается ее характерное время. Нельзя также исключать и рост вклада неоднородного уширения линии ЭПР при увеличении концентрации магнитных центров.

Принимая массу моля кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  равной 2856 г, плотность кристалла равной 8,8 г/см<sup>3</sup> [1], получим, что 1 моль силиката висмута имеет объем 324,5 см<sup>3</sup>. С учетом этого, проведенный нами гравиметрический анализ дает результат, который показывает, что исследованные образцы кристаллов состава  $\text{BiSi}_{0,52}\text{OFe}_{0,48}$ , обладая в среднем объемом 0,035 см<sup>3</sup>, содержат около  $10^{18}$  магнитных ионов железа. Данные ЭПР дают с точностью до 15–20 % ту же численную оценку. Таким образом, как гравиметрические данные, так и данные ЭПР указывают на то, что ионы железа в решетке  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  замещают ионы кремния и являются тем самым тетракоординированными.

Поэтому в основном трехвалентном со-



стоянии ион железа  $\text{Fe}^{3+}$ , имея, по данным ЭПР, суммарный спин  $5/2$ , должен иметь гибридизацию  $4s^2(1)4p^1(3)$ , хотя электронная конфигурация нейтрального атома железа на  $4p$ -орбиталях электронов не содержит. Таким образом, в кристалле BSO при тетракоординированном положении иона железа этот ион делегирует своему окружению три валентных электрона (один из которых является  $d$ -электроном) для создания трех сигма-связей с тремя лигандами (ионами кислорода). При этом четвертая гибридная орбиталь иона железа, будучи пустой, образует донорно-акцепторную связь с одним из  $2s^2(1)2p^4(3)$ -гибридизованных ионов кислорода. Таким образом, на этапе синтеза кристалла при формировании кристаллической решетки силленита создается ситуация, при которой атом кислорода, присоединяясь к атому железа, «вытягивает» с внутренних  $d$ -орбиталей атома железа один из шести  $3d$ -электронов нейтрального атома железа и помещает его при формировании химической связи на одну из четырех гибридных орбиталей  $4s^2(1)4p^1(3)$  иона  $\text{Fe}^{3+}$  (точно такая же ситуация реализуется в трехвалентном ионе железа в молекуле гемоглобина). Электронная конфигурация внешней электронной оболочки иона железа такова, что указанный вариант гибридизации оказывается единственным возможным в условиях одновременного соблюдения следующих условий:

четырёхкоординированность иона железа  $\text{Fe}^{3+}$ ;

трехвалентность иона железа  $\text{Fe}^{3+}$ ;

наличие у иона железа  $\text{Fe}^{3+}$  суммарного спина  $5/2$ .

Подчеркнем, что в данном случае ни одна из пяти  $3d$ -орбиталей ни при каких условиях не может участвовать в гибридизации, так как в противном случае оставшиеся четыре  $3d$ -орбитали иона железа не в состоянии обеспечить зафиксированный экспериментально суммарный спин  $5/2$ .

Формально в приводимых нами обозначениях орбиталей иона  $\text{Fe}^{3+}$  это отражено в замене с 0 на 1 верхнего индекса при  $4p^0(3)$ -орбитали атома железа, участвующей в  $4s^2(1)4p^1(3)$ -гибридизации. Данное исходное состояние иллюстрирует рис. 5, *a*.

Для возбужденного двухвалентного, инициированного подсветкой, состояния иона железа  $\text{Fe}^{2+}$  имеет место иная гибридизация иона железа, а именно —  $4s^2(1)4p^0(3)$ , что соответствует возврату «вытянутого» кислородом электрона на одну из пяти  $3d$ -орбиталей. Одна из возможностей такого возврата состоит в том, что квант света разрывает одну из сигма-связей иона железа с ионом кислорода и возбужденный электрон, преодолевая за счет энергии кванта потенциальный барьер, возникший при образовании сигма-связи, переходит на одну из пяти  $3d$ -орбиталей иона  $\text{Fe}^{3+}$ , во-первых, понижая его валентность от значения  $3+$  до значения  $2+$  и, во-вторых, понижая суммарный магнитный момент от значения  $5/2$  для иона  $\text{Fe}^{3+}$  до значения  $4/2$  для иона  $\text{Fe}^{2+}$  (см. табл. 1) за счет спаривания пришедшего на  $d$ -орбиталь шестого электрона с одним из пяти имеющихся. Таким образом, в возбужденном подсветкой состоянии имеет место наличие двух валентных электронов для создания двух сигма-связей иона  $\text{Fe}^{2+}$  с двумя лигандами (ионами кислорода), а одна из гибридных орбиталей опустошается. В этом состоянии третья и четвертая гибридные орбитали иона железа, будучи теперь пустыми, образуют донорно-акцепторные связи с двумя  $2s^2(1)2p^4(3)$ -гибридизованными орбиталями иона кислорода (рис. 5, *b*).

Вышеизложенное означает, что у иона  $\text{Fe}^{2+}$  появляется новая донорно-акцепторная связь взамен сигма-связи, откуда следует, что и в ионе кислорода, имевшего до подсветки полноценную сигма-связь с ионом железа, также происходит в результате действия света перераспределение электронной плотности: одна из неподеленных электронных пар, до действия подсветки делегированная на одну из донорно-акцепторных связей иона  $\text{Vi}^{3+}$ , передается теперь иону  $\text{Fe}^{2+}$ , а иону висмута остается на этой связи один электрон. Это вынуждает ион  $\text{Vi}^{3+}$  также произвести перераспределение своей электронной плотности таким образом, чтобы его нарушенная координационная связь с ионом кислорода была восстановлена. Для этого ион  $\text{Vi}^{3+}$  заимствует один электрон у трех-

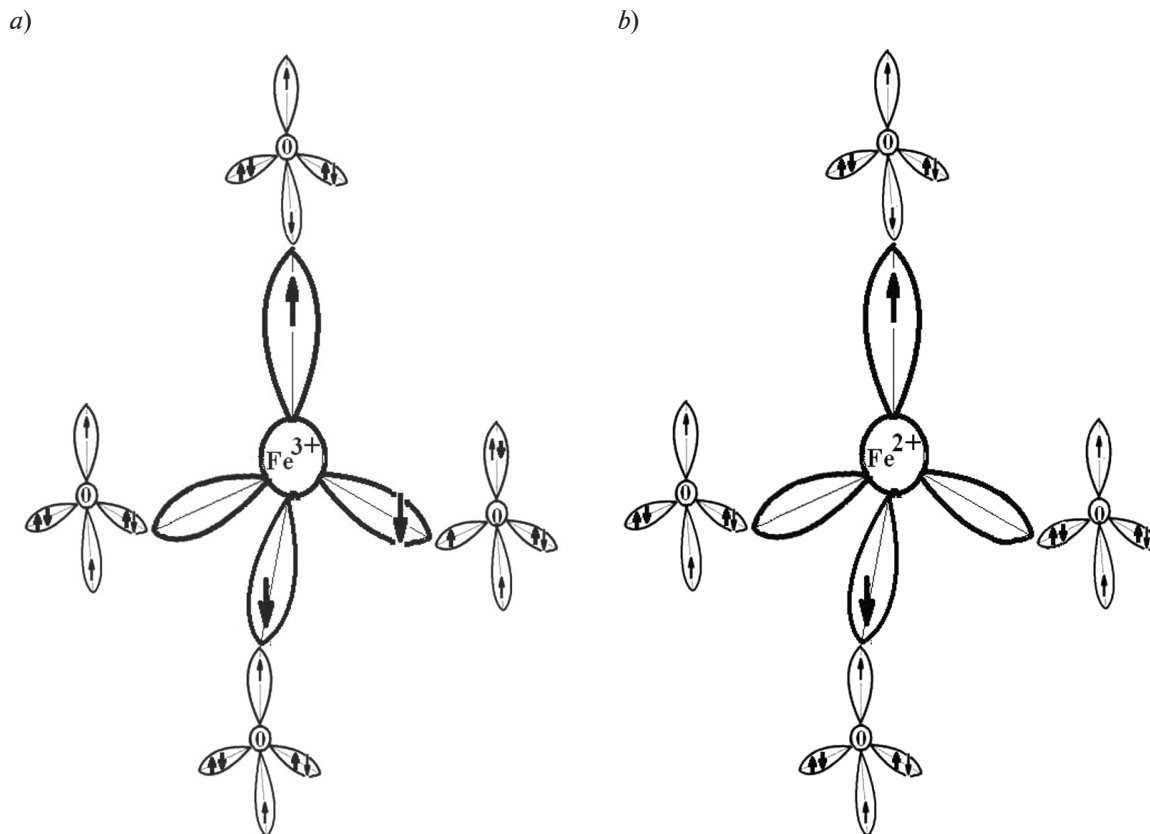


Рис. 5. Темновое (a) и модифицированное подсветкой (b) состояния иона железа и его ближайшего окружения.

Ионы  $Fe^{3+}$  (a) и  $Fe^{2+}$  (b) находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации; гибридные орбитали направлены к вершинам правильного тетраэдра

координированного иона кислорода (см. рис. 1) который, хотя и являлся трехкоординированным, тем не менее, находился в состоянии  $2s^2(1)2p^4(3)$ -гибридизации (см. рис. 1) и потому имел свободную неподделенную пару электронов, не участвовавшую в формировании химических связей в кристаллической решетке. Перераспределение электронной плотности в указанном трехкоординированном ионе кислорода создает свободную, возбужденную светом электронную вакансию (дырку) в валентной зоне кристалла, которая способна, как в любом полупроводнике, мигрировать по кристаллу. Из общефизических соображений следует, что возбуждение электронной вакансии более вероятно у трехкоординированных ионов кислорода, нежели у четырехкоординированных, так как энергия отрыва от них электронов должна быть в

целом ниже, чем энергия отрыва электрона от атома кислорода, у которого все гибридные орбитали участвуют в создании химических связей кристаллического каркаса. Из приведенного описания следует также, что валентная зона кристалла силленита должна строиться из орбиталей атомов кислорода, легко отдающих электроны, тогда как зона проводимости вероятнее всего строится из орбиталей атомов, принимающих электроны (Bi, Fe).

Вторая возможность возврата электрона на внутренние  $d$ -орбитали иона  $Fe^{3+}$  и перехода его в состояние со спином  $4/2$  состоит в том, что квант света возбуждает в кристалле неравновесный электрон и неравновесную дырку, как это обычно происходит в полупроводниковом кристалле. Свободный электрон захватывается на  $3d$ -орбиталь иона  $Fe^{3+}$ , но при этом ион железа «вытесняет»

ставший «лишним» электрон сигма-связи на ион кислорода, образуя двухвалентный ион  $\text{Fe}^{2+}$ . Отсюда следует, что конечное состояние во втором варианте процесса оптической перезарядки иона  $\text{Fe}^{3+}$  такое же, как и в первом, то есть  $\text{Fe}^{2+}$ , а не  $\text{Fe}^{4+}$ , как это заключается в работе [7].

Подчеркнем еще раз, что, по нашему мнению, все ионы кислорода в решетке силленита находятся в состоянии  $2s^2(1)2p^4(3)$ -гибридизации, несмотря на то, что в элементарной ячейке присутствуют как четырех-, так и трехкоординированные ионы кислорода. Это кажущееся противоречие, с нашей точки зрения, может быть разрешено следующим образом.

Ион кислорода в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  всегда находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. В наших обозначениях это  $2s^2(1)2p^4(3)$ . Причина такого положения состоит в том, что, как показывают рентгеновские исследования, химические связи ни у одного из ионов кислорода не лежат в одной плоскости, то есть все ионы кислорода в решетке  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  не находятся в позициях, при которых их химические связи расположены в одной плоскости под углами  $120^\circ$ , как при  $2s^2(1)2p^2(3)$ -гибридизации или по одной прямой, как при  $2s^2(1)2p^1(1)$ - или  $2s^2(1)2p^2(1)$ -гибридизациях. При этом все ионы кислорода имеют химические связи либо с висмутом, либо с кремнием, но никак не связаны друг с другом (см. рис. 1).

Все ионы кремния гибридинизованы обычным образом ( $4s^2(1)3p_x^1(1)3p_y^1(1)3p_z^0(1)$ ), то есть образуют с ионами кислорода обычные сигма-связи, тогда как ионы висмута расположены в гептаэдрическом окружении и, будучи трехвалентными, но образуя семь связей, требуют каждый по четыре неподеленные электронные пары для образования координационных связей. Если бы ионы кислорода не пребывали в состоянии с двумя неподеленными парами, то висмут (ввиду своей трехвалентности) был бы, как показывает простой анализ, не в состоянии образовать необходимые иону висмута в гептаэдре семь химических связей, так как только три из семи этих связей (ввиду трехвалентности  $\text{Bi}^{3+}$ ) могут быть полноценными сигма-связями.

Такое объяснение подтверждается рентгеновскими исследованиями кристаллической решетки силикосилленита, которые показывают направления валентных связей ионов кислорода, из чего следует, что часть ионов кислорода (в частности, те, что связаны с кремнием обычной сигма-связью), образуя с соседями только три связи (см. рис. 1), но находясь в состоянии  $sp^3$ -гибридизации с двумя неподеленными парами, расходуют на координационные связи только одну из неподеленных пар, а другая свободно располагается внутри кристалла.

Идея о наличии свободных неподеленных пар в кристаллах силленитов высказывалась и ранее [9,10], но без детального объяснения возможности их появления. Приведенный нами в настоящей работе анализ показывает, что кристаллическая ячейка силленита содержит более десятка таких свободных пар электронов (см. рис. 1).

Описанная ситуация наводит на мысль, что плечо интенсивного оптического поглощения вблизи края фундаментального поглощения силленитов, которое, с нашей точки зрения, имеет собственную, а не примесную природу, с большой вероятностью обязано своим происхождением упомянутым неподеленным парам, легко отдающим свои электроны в зону проводимости.

Заметим также, что локальное фотовозбуждение, которое может быть легко реализовано в кристаллах силленитов, помимо возникновения локальных электрических полей за счет эффекта Дембера, приведет, как следует из результатов настоящей работы, к локальному изменению валентности и магнитного состояния иона железа в освещенной области кристалла. Такое изменение, в свою очередь, приведет к дополнительному локальному профилированию магнитных и электрических полей в кристалле силленита. Последнее должно происходить за счет изменения локального кристаллического поля, вызываемого изменением типа и соответственно энергии химических связей при смене валентности иона железа. Данный эффект может быть использован на практике при записи опти-



ческой информации на кристаллах силленитов, а, с учетом их высоких электрооптических коэффициентов, и считывания электрооптического рельефа поляризованным светом, а также магнитного рельефа магниточувствительным зондом.

### Заключение

Таким образом, действие оптического излучения на зарядовое и магнитное состояния ионов железа в силленитах приводит, во-первых, к изменению валентности иона железа от величины  $3+$  до величины  $2+$ ,

во-вторых, к изменению суммарного магнитного момента иона железа от значения  $5/2$  до значения  $4/2$  и, в-третьих, к перестройке характера связей между элементами кристаллической решетки. Укажем, что такая перестройка не приводит к структурным изменениям кристаллической решетки силленита в отличие от перестройки структуры окружения иона железа в молекуле гемоглобина, где такая перестройка сопровождается выходом иона Fe из плоскости основания октаэдра при смене валентности от значения  $3+$  до значения  $2+[1]$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В. и др. Акустические кристаллы. Справочник. Под ред. М.П. Шаскольской. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.-ры, 1982, 632с.
- [2] Skorikov V.M., Kargin Y.F., Egorysheva A.V., et al. Growth of crystal with sillenite structure // Inorg. Mater. 2005. Vol. 41.No. 1.Pp. 24–46.
- [3] Боум А. Квантовая механика: основы и приложения. Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 720 с.
- [4] Ahmad I., Marinova V., Vrielinck H., et al. A photosensitive  $\text{Cr}^{3+}$  center in photorefractive  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  crystals co-doped with chromium and phosphorus // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109. No. 8. P. 083506.
- [5] Briat B., Fabre J.C., Topa V. Optical properties in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Fe}$  single crystals // Defects in Insulating Materials. Proc. of the 12<sup>th</sup> Intern. Conf. O. Kanert and J.M. Spaeth, eds. London: World Scientific, 1993. Vol. 2. 1160 p.
- [6] Castro R.A., Nabiullina L.A., Shadrin E.B. Dielectric relaxation in sillenite crystals  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Fe}$  // Journal of Physics: Conference Series. 2014. Vol. 572. P. 012020.
- [7] Porwal N.K., Kadam R.M., Babu Y., et al. Electron paramagnetic resonance studies of photorefractive crystals II:  $\text{Fe}^{3+}$  doped  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  with copper vapour laser illumination in 10 – 100 K range // Pramana. Journal of Physics. 1997. Vol. 48. No. 4. Pp. 929–935.
- [8] Блюменфельд Л.А. Гемоглобин // Социологический образовательный журнал. 1998. №4. С. 33–38.
- [9] Wiehl L., Friedrich A., Hauss E., et al. Structural compression and vibrational properties of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  sillenite from experiment and theory // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. Vol. 22. No. 50. P. 505401.
- [10] Rever H., Hellwig U., Tieman O. Optically detected magnetic resonance in bismuth-on-metal-site intrinsic defects in photorefractive sillenite crystals // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. No. 10. Pp. 5638–5645.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**КАПРАЛОВА Виктория Маратовна** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры интегральной электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
kapralova2006@yandex.ru

**ИЛЬИНСКИЙ Александр Валентинович** – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики фазовых переходов в твердых телах Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
jenyasha@yandex.ru

**КАСТРО Арата Рене Алехандро** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники РГПУ им. А.И. Герцена.

191186, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48  
recastro@mail.ru

**НАБИУЛЛИНА Лилия Ансафовна** – аспирант кафедры физической электроники Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена

191186, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48  
lia-nabiullina@yandex.ru

**ШАДРИН Евгений Борисович** – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физики фазовых переходов в твердых телах Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
shadr.solid@mail.ioffe.ru

*Kapralova V.M., Il'insky A.V., Castro A.R., Nabiullina L.A., Shadrin E.B.*  
AN EFFECT OF OPTICAL RADIATION ON CHARGE AND MAGNETIC STATES OF THE IRON IONS IN THE SILLENITES.

The silico-sillenite single crystals with various concentration of impurity iron ions have been studied. An effect of light on the charge state of iron ions was found involving the transition of Fe<sup>3+</sup> to Fe<sup>2+</sup>. The transition was recorded by means of ESR signal intensity measurement. The parameters of the ESR absorption lines were obtained and analyzed. The nature of chemical bonds between iron ions and surrounding ligands was shown to be changed by the laser-induced recharge. A consistent model for optical recharge process and magnetic properties modification of iron impurity centers in the silico-sillenite single crystals was suggested.

SILICO-SILLENITE, OPTICAL RECHARGE, ESR SPECTROSCOPY, LIGAND, IRON ION.

REFERENCES

- [1] A.A. Blistanov, V.S. Bondarenko, N.V. Perelomova, et al., Akusticheskiye kristally [Acoustic crystals], Reference book, Moscow, Nauka, 1982.
- [2] V.M. Skorikov, Y.F. Kargin, A.V. Egorysheva, et al., Growth of crystal with sillenite structure, Inorg. Mater. 41 (1) (2005) 24–46.
- [3] A. Bohm, Kvantovaya mekhanika: osnovy i prilozheniya [Quantum theory: foundations and applications], Moscow, Mir, 1990.
- [4] I. Ahmad, V. Marinova, H. Vrielinck, et al., A photosensitive Cr<sup>3+</sup> center in photorefractive Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> crystals co-doped with chromium and phosphorus, J. Appl. Phys. 109 (8) (2011) 083506.
- [5] B. Briat, J.C. Fabre, V. Topa, Optical properties in Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>:Fe single crystals, Defects in Insulating Materials, Proc. of the 12<sup>th</sup> Intern. Conf., O. Kanert and J.M. Spaeth, eds, London, World Scientific Vol. 2, 1160 p, (1993). In O. Kanert and J.M. Spaeth, editors, Defects in Insulating Materials, World Scientific (1993) S 1160.
- [6] R.A. Castro, L.A. Nabiullina, E.B. Shadrin, Dielectric relaxation in sillenite crystals Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>:Fe, Journal of Physics: Conference Series 572 (2014) 012020.
- [7] N.K. Porwal, R.M. Kadam, Y. Babu, et al., Electron paramagnetic resonance studies of photorefractive crystals II: Fe<sup>3+</sup> doped Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> with copper vapour laser illumination in 10 – 100 K range, Pramana, Journal of Physics. 48(4) (1997) 929–935.
- [8] L.A. Blyumenfeld, Gemoglobin [Haemoglobin], Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal, No. 4 (1998) 33–38.
- [9] L. Wiehl, A. Friedrich, E. Hauss, et al., Structural compression and vibrational properties of Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> sillenite from experiment and theory, J. Phys.:Condens. Matter. 22 (50) (2010) 505401.
- [10] H. Rever, U. Hellwig, O. Tieman, Optically detected magnetic resonance in bismuth-on-metal-site intrinsic defects in photorefractive sillenite crystals, Phys. Rev. B. 47 (10) (1993) 5638–5645.

THE AUTHORS

**KAPRALOVA Victoriya M.**

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University  
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
kapralova2006@yandex.ru

**IL'INSKY Aleksander V.**

*Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Sciences*  
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation  
jenyasha@yandex.ru

**CASTRO Arato Rene A.**

*Herzen State Pedagogical University of Russia*  
48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russian Federation  
addressworken  
recastro@mail.ru

**NABIULLINA Liliya A.**

*Herzen State Pedagogical University of Russia*  
48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russian Federation  
lia-nabiullina@yandex.ru

**SHADRIN Eugeniy B.**

*Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Sciences*  
26, Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation  
shadr.solid@mail.ioffe.ru