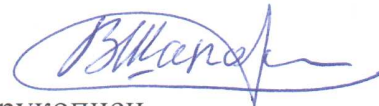


Министерство образования и науки  
Донецкой Народной Республики

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ДОНЕЦКИЙ ФИЗИКО-  
ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А. А. ГАЛКИНА»



На правах рукописи

ШАПОВАЛОВ Владимир Антонович

МАГНИТОРЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ  
С НЕЦЕНТРАЛЬНЫМИ ИОНАМИ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА,  
ОБУСЛОВЛЕННЫЕ УПРУГИМИ ДЕФОРМАЦИЯМИ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Научный консультант –  
доктор физико - математических  
наук, профессор  
Дьяконов Владимир Петрович

*Идентичность  
всех экземпляров  
диссертации  
заверяю  
Учредитель секретарь  
диссертационного  
совета Я 01.015.01*

Донецк - 2017



*М. Н. Дьяченко/*  
*Каменский*

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                              | Стр.      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Введение.....                                                                                                                                                                                | 4         |
| <b>РАЗДЕЛ 1 ПРИРОДА БЛИЖАЙШЕЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСА С МАГНИТНЫМ ИОНОМ.....</b>                                                                                                                 | <b>29</b> |
| 1.1. Причины возникновения многоминимумности потенциала кристаллического поля в монокристаллах.....                                                                                          | 29        |
| 1.2. Модель кристаллического поля и формализм спинового гамильтониана.....                                                                                                                   | 37        |
| 1.3. Волновые функции и вероятности переходов для энергетических уровней $3d^n$ – ионов.....                                                                                                 | 46        |
| 1.4. Методика измерений спектров ЭПР и ФМР.....                                                                                                                                              | 49        |
| 1.5. Магнитные зонды ионов группы железа в высокосимметричных монокристаллах шпинелей.....                                                                                                   | 51        |
| 1.5.1. ЭПР ионов группы железа в монокристаллах шпинелей.....                                                                                                                                | 51        |
| 1.5.2. Двенадцатиминимумность потенциала кристаллического поля литий - галлиевой шпинели, допированной ионами хрома, $LiGa_5O_8 + Cr^{3+}$ .....                                             | 53        |
| 1.5.3. Центры трех типов. Четырехминимумность и двенадцатиминимумность потенциала кристаллического поля литий - галлиевой шпинели, допированной ионами кобальта, $LiGa_5O_8 + Co^{2+}$ ..... | 59        |
| 1.5.4. Центры двух типов. Многоминимумность потенциала кристаллического поля в литий - галлиевой шпинели, допированной ионами никеля, $LiGa_5O_8 + Ni^{2+}$ .....                            | 66        |
| 1.5.5. Многоминимумность потенциала кристаллического поля в литий - галлиевой шпинели, допированной ионами марганца, $LiGa_5O_8 + Mn^{2+}$ .....                                             | 69        |
| 1.6. Одноминимумность потенциала кристаллического поля в монокристаллах моноклинных вольфраматов, допированных ионами переходных групп.....                                                  | 78        |
| Выводы к Разделу 1.....                                                                                                                                                                      | 80        |
| <b>РАЗДЕЛ 2 МАГНИТНЫЕ ЗОНДЫ ИОНОВ <math>Cu^{2+}</math> В СОЕДИНЕНИЯХ С ВЫСОКОЙ СИММЕТРИЕЙ СТРУКТУРЫ. ЭФФЕКТ МНОГОМИНИМУМНОГО ПОТЕНЦИАЛА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ.....</b>                       | <b>84</b> |
| 2.1. Трехминимумность потенциала кристаллического поля цинк - алюминиевой шпинели, как результат упругой деформации комплекса с магнитным ионом $Cu^{2+}$ .....                              | 84        |
| 2.2. Трехминимумность потенциала кристаллического                                                                                                                                            |           |

|          |                                                                                                                                                                                 |     |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|          | поля в литий - галлиевой шпинели $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Cu}^{2+}$ в результате проявления эффекта Яна – Теллера. Высота барьера потенциала кристаллического поля..... | 94  |
|          | 2.3. Магнитные зонды в монокристалле $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , допированном ионами $\text{Fe}^{3+}$ и самодопированном ионами $\text{Bi}^{3+}$ .....                    | 106 |
|          | Выводы к Разделу 2.....                                                                                                                                                         | 122 |
| РАЗДЕЛ 3 | МАГНИТНЫЕ ЗОНДЫ ИОНОВ $\text{Fe}^{3+}$ В СОЕДИНЕНИЯХ С НИЗКОЙ СИММЕТРИЕЙ СТРУКТУРЫ. ЭФФЕКТ МНОГОМИНИМУМНОГО ПОТЕНЦИАЛА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ.....                               | 124 |
|          | 3.1. Натриевая соль.....                                                                                                                                                        | 126 |
|          | 3.2. Полианилин, допированный $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .....                                                                                                          | 136 |
|          | 3.3. Поли-пара-фенилен, допированный хлоридом железа.....                                                                                                                       | 148 |
|          | 3.4. Композиты сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанокристаллами каолинита и монтмориллонита.....                                                                          | 158 |
|          | 3.5. Рентгеноструктурные исследования композитов сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанокристаллами каолинита и монтмориллонита.....                                        | 160 |
|          | 3.6. Спектр ЭПР ионов $\text{Fe}^{3+}$ в монтмориллоните.....                                                                                                                   | 164 |
|          | 3.7. Спектр ЭПР ионов $\text{Fe}^{3+}$ в каолините.....                                                                                                                         | 167 |
|          | 3.8. Композит сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанокристаллами каолинита при высоких давлениях.....                                                                       | 173 |
|          | Выводы к Разделу 3.....                                                                                                                                                         | 192 |
| РАЗДЕЛ 4 | МАНГАНИТОВЫЕ И ФЕРРИТ - ГРАНАТОВЫЕ ПЛЕНКИ ПРИ УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЯХ. МАГНИТОСТРИКЦИЯ ПЛЕНКИ И ЕЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ.....                                                         | 198 |
|          | 4.1. Ферромагнитный резонанс в плёнке манганита $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ и влияние упругих деформаций на поверхностную моду.....                          | 199 |
|          | 4.2. Спин-волновой резонанс в плёнке манганита.....                                                                                                                             | 221 |
|          | 4.3. Магнитострикция феррит - гранатовых пленок.....                                                                                                                            | 240 |
|          | Выводы к Разделу 4.....                                                                                                                                                         | 268 |
|          | ОБЩИЕ ВЫВОДЫ .....                                                                                                                                                              | 272 |
|          | ПРИМЕЧАНИЕ.....                                                                                                                                                                 | 274 |
|          | ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....                                                                                                                                              | 275 |
|          | СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....                                                                                                                                           | 277 |

## ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие физики конденсированного состояния вещества невозможно без экспериментальных исследований свойств и характеристик материалов. Поэтому диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию магниторезонансных свойств соединений, обусловленных упругими деформациями. Методы исследования: электронный парамагнитный ЭПР и ферромагнитный ФМР резонансы, рентгеноструктурный анализ, квантово-химический расчёт структуры, метод низкочастотной восприимчивости.

Одним из методов исследований является метод ЭПР [1-6], который позволяет обнаруживать локальные искажения кристаллической структуры, координацию магнитных ионов и их неэквивалентные позиции в решетке. Статические и динамические упругие деформации комплексов с магнитными ионами приводят к нецентральности магнитных ионов и к многоминимумности формы потенциала кристаллического поля.

До настоящего времени проявление эффекта многоминимумного потенциала благодаря эффекту Яна-Теллера наблюдалось для иона  $\text{Cu}^{2+}$ , который в группе железа имеет максимальную спин-орбитальную связь [2-6].

В отличие от иона  $\text{Cu}^{2+}$  ион  $\text{Fe}^{3+}$  находится в S-состоянии, и суммарный орбитальный момент основного состояния равен нулю. Орбитально-решеточное взаимодействие для такого иона равно нулю, и эффект Яна-Теллера проявляться не может. Тем не менее, в спектрах ЭПР веществ с ионом  $\text{Fe}^{3+}$  также проявляется многоминимумность потенциала кристаллического поля [7 – 8].

Изучение многоминимумности потенциала кристаллического поля для соединений с различной симметрией и определение высоты потенциального барьера, являющейся новой важнейшей характеристикой этих соединений,

возможны путём исследования интенсивности и формы температурных зависимостей спектров ЭПР.

Вещества, содержащие магнитные ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , имеют большое практическое значение и широко применяются. Поэтому весьма актуально исследование температурной трансформации спектров ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в S-состоянии, в веществах с различной симметрией структуры.

Металлоорганические и полимерные соединения с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  являются соединениями с низкой симметрией структуры. В таком случае магнитные и кристаллографические оси комплексов с магнитным ионом можно рассматривать только для ближайшего окружения магнитного зонда. При этом анализ экспериментальных данных весьма затруднителен ввиду ориентационного усреднения свойств центров, имеющих магнитную анизотропию.

Одноминимумность потенциала кристаллического поля в монокристалле наблюдается в случае кубической симметрии кристаллического поля, когда нет магнитно-неэквивалентных положений магнитного зонда и g-фактор изотропен. Одноминимумность потенциала кристаллического поля в монокристалле наблюдается также в случае кристаллического поля с низкой симметрией, когда  $g_x$ ,  $g_y$  и  $g_z$  сильно анизотропны.

Исследования ферромагнитного резонанса при упругих деформациях весьма актуальны для изучения свойств и магнитострикции магнитных пленок и их поверхностных слоев. Исследования ферромагнитного резонанса материалов при высоких давлениях позволили изучить свойства поверхностного слоя и определить его магнитострикцию.

Благодаря открытию электронного парамагнитного резонанса Е. К. Завойским появились широкие перспективы проникновения во внутреннее строение вещества, информацию о котором дают весьма совершенные «микронзонды» – неспаренные электроны, существующие естественно или созданные искусственно. ЭПР является важным структурным инструментом в

физических исследованиях, особенно в физике твердого тела, а также в химии, медицине и геологии. Спектр ЭПР содержит информацию о многообразных взаимодействиях в твердом теле, относящихся к основному состоянию, которое определяет свойства вещества.

Электронный парамагнитный резонанс – радиочастотный эффект Зеемана, заключающийся в квантовых переходах между энергетическими уровнями спинового мультиплета парамагнитных ионов в статическом магнитном поле; энергия перехода равна кванту электромагнитного излучения.

В случае монокристаллов метод ЭПР позволяет определить валентность магнитных ионов в кристаллической решетке, локальную симметрию кристаллического поля, в том числе искажения кубической симметрии, магнитные оси парамагнитных ионов, а также количество магнитно-неэквивалентных положений ионов и характер распределения этих ионов в решетках кристаллов. С помощью метода ЭПР возможно непосредственное наблюдение эффекта Яна-Теллера, которое проявляется в локальных искажениях ближайшего окружения магнитного иона, что недоступно другим методам исследований. Такая информация приведена в данной диссертации для случая спектров ЭПР в монокристаллах с многоминимумным потенциалом, таких как литий – галлиевая и цинк – алюминиевая шпинели и селениты.

В случае, когда исследуемое вещество не является монокристаллом, а представляет собой порошок, метод ЭПР дает информацию только о ближнем порядке. Спектр ЭПР является усредненным по спектрам от отдельных магнитных центров, и его параметры характеризуют только локальную структуру. Такие вещества с локальной структурной упорядоченностью представляют большой научный интерес. В данной диссертации изучены спектры в поликристаллических веществах, которыми являются полимерные и металлоорганические структуры, с *многоминимумным потенциалом*.



Величина интенсивности спектра ЭПР указывает на число атомных носителей магнетизма. По смещению спектра ЭПР и изменению g-фактора определяют величину вклада орбитального момента. Анизотропия g-фактора дает сведения о симметрии кристаллической решетки.

Современная теория спектров ЭПР исходит из общих модельных представлений о кристаллическом поле и теории Зееман-эффекта и не может точно предсказывать такие величины, как g – факторы, начальные расщепления, время спин-решеточной релаксации и другие. Поэтому главная роль в определении основных величин, по которым восстанавливается энергетический спектр парамагнитных ионов в кристаллических полях реальной симметрии, принадлежит эксперименту.

При понижении симметрии кристаллического поля магнитному зонду энергетически более выгодным становится его *нецентральное* положение. Ион смещается из центрального положения. Смещение может происходить вдоль одной из осей симметрии, вызывая появление магнитно-неэквивалентных положений магнитных ионов. Возможно также смещение в межузельное пространство с отклонением от осей симметрии на определенный угол.

Предположение о *нецентральности* примесных магнитных ионов высказано авторами работ [7-8]. Несмотря на ряд исследований, посвященных данному вопросу, в настоящее время имеется недостаточная ясность в понимании и объяснении результатов исследований *нецентральных* примесей [8].

Очень актуальны исследования металлоорганических комплексов с ионом железа. В подобных комплексах магнитные центры иона  $\text{Fe}^{3+}$  проявляют свойства, характерные для центров в кристаллическом поле, имеющем несколько минимумов, разделенных потенциальными барьерами. Это может проявляться в необычных особенностях магниторезонансных свойств веществ, содержащих такие магнитные центры.

Спектроскопия активированных веществ, содержащих ионы группы железа, является в настоящее время одной из важных областей физики конденсированного состояния вещества. В данной работе проведены исследования по обнаружению и изучению спектров ЭПР  $3d^n$  – ионов переходной группы железа, которые служили магнитными зондами в структурах с разным порядком симметрии структуры (в монокристаллах, металлоорганических веществах, полимерах и их композитах и др.).

Использование  $3d^n$  – ионов в качестве магнитных зондов оказалось весьма перспективным и одним из тонких и изящных средств исследований. Уникальность использования таких зондов является следствием их высокой чувствительности как к лигандному и молекулярному окружению, так и к локальным электрическим полям.

Симметрия кристаллического поля, которую можно интерпретировать с помощью ЭПР, может изменяться от ромбической до кубической, и соответственно, в спиновом гамильтониане будем иметь:

- $g_x$ ,  $g_y$  и  $g_z$  - для ромбического случая,
- $g_{//}$  и  $g_{\perp}$  - для аксиального случая,
- $g$  - для кубического случая.

Спектры ЭПР в порошках не имеют тонкой структуры, и их интерпретация очень затруднена. Это наблюдалось при исследованиях спектров ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  в системах, не имеющих дальнего порядка, – в полимерах и их композитах. Такие затруднения связаны с тем, что в случае, когда ион железа  $Fe^{3+}$  расположен в монокристалле, а симметрия кристаллического поля ниже кубической, тонкая структура спектра ЭПР состоит из 5 линий. В порошке в результате ориентационного усреднения будет наблюдаться резонансная линия, эффективный  $g$ -фактор которой совпадает с  $g$ -фактором резонансного перехода  $\pm 1/2$  и равен  $g \cong 2$ . Наблюдение резонансных линий других переходов тонкой структуры  $Fe^{3+}$  является проблематичным.



**Актуальность темы исследований** обусловлена влиянием особенностей магнитно-резонансных свойств в веществах при различного типа деформациях - статических и динамических. Исследование магниторезонансных свойств соединений с нецентральными ионами группы железа при различного типа упругих деформациях является весьма актуальным. Статические и динамические упругие деформации комплексов с магнитными ионами приводят к многомимумности формы потенциала кристаллического поля, которая имеет несколько эквивалентных минимумов, разделенных потенциальными барьерами. В этом случае соединение содержит соответствующее количество магнитно-неэквивалентных положений магнитного зонда, которые проявляются в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследования ферромагнитного резонанса (ФМР) при упругих деформациях позволяют изучать свойства и магнитострикцию магнитных пленок и их поверхностных слоев.

**Степень разработанности темы исследования.** Тема диссертационной работы соответствует основным направлениям исследований, которые выполнялись в Государственном учреждении “Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина”. Основу диссертации составляют результаты, полученные при выполнении следующих госбюджетных тем: “Исследование магнитного упорядочения сверхнизкотемпературных магнитодиэлектриков” (Часть 1) 1990 г.; “Исследование магнитного упорядочения сверхнизкотемпературных магнитодиэлектриков” (Часть 2) 1992 г.; “Магнитные и сверхпроводящие свойства ВТСП – систем типа  $\text{ReBaCuO}$ ”. 1993 г.; “Магнитные и магниторезонансные явления материалов с конкурирующими взаимодействиями”. 2000 – 2003 гг.; “Спин-спиновые и электрон-фононные (и магнитоупругие) взаимодействия в металлооксидных проводниках и диэлектриках с переходными ионами”. 2003 – 2006 гг.; “Физические свойства и кооперативные явления в магнитных системах с редкоземельными ионами и

конкурирующими взаимодействиями”. 2006 – 2009 гг.; “Поиск и исследование новых низкоразмерных структурированных сред с нелинейными свойствами”. 2009-2013 гг.

В диссертацию также вошли результаты, полученные при выполнении следующих хоздоговорных тем: “Физика ЦМД и технология доменосодержащих материалов”. № 50 – 78 от 21.11.77. Заказчик – п/я В 2836, г. Калуга. 1978 – 1979 гг.; “Исследование свойств ЦМД под влиянием внешних магнитных полей в широком температурном диапазоне”. № 20 – 62 от 09.01.78. Заказчик – п/я А 1631, г. Москва. 1978 – 1979 гг.; “Исследование влияния имплантации ионов благородных газов на физические свойства тонких магнитных пленок”. № 78 – 097 – 65. Заказчик – ДонГУ, НИС, кафедра экспериментальной физики, г. Донецк. 1979 – 1980 гг.; “Исследование условий получения перспективных доменосодержащих материалов, обеспечивающих повышение плотности записи информации и увеличение быстродействия устройств на ЦМД”. № 50- 79 от 15.08.79 г. Заказчик – п/я В 2836, г. Калуга. 1979 – 1980 гг.; “Исследование физико – технических аспектов применения структур управления ЦМД, позволяющих увеличивать плотность информации при достигнутой разрешающей способности фотолитографии”. № 6/79 от 20.06.79 г. г. Заказчик – п/я А 1631, г. Москва. 1979 – 1980 г. г.; “Исследование динамических характеристик пленок редкоземельных ферритов – гранатов”. № 79 – 098 – 110. Заказчик – ДонГУ, кафедра электротехники и радиоспектроскопии, г. Донецк. 1979 – 1980 гг.; “Исследование физических свойств ЦМД в тонких ферромагнитных пленках”. № 78 – 095 – 78. Заказчик – ДонГУ, кафедра теорфизики, г. Донецк. 1979 – 1980 гг.; “Изучение основных закономерностей поведения цилиндрических магнитных доменов в магнитоупорядоченных кристаллах”. Заказчик – Президиум АН УССР. 1979 – 1983 гг.; “Исследование структур доменных стенок ЦМД, разработка способов создания контролируемых неоднородностей для записи информации и способов считывания

информации”. № 6/80 от 01.07.80. Заказчик – п/я А 1631, г. Москва. 1980 – 1981 гг.; “Изучение основных закономерностей структуры доменных границ ЦМД и создание контролируемых неоднородностей в доменных границах решеток ЦМД с целью разработки физических основ записи и считывания информации”. Заказчик – Президиум АН УССР. 1981 - 1984 гг.

**Цели и задачи темы исследования.** Проблема: зависимость свойств координационных соединений с различной симметрией структуры от структурной и магнитной неэквивалентности ионов группы железа.

**Цель:** исследования, анализ и интерпретация результатов измерений магниторезонансных свойств соединений с нецентральными ионами группы железа при различного типа упругих деформациях.

Для достижения поставленной в диссертационной работе цели необходимо было выполнить следующие экспериментальные задачи:

- вырастить в качестве модельных объектов монокристаллы с высокой симметрией структуры, в которых эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля проявляется в результате эффекта Яна – Теллера, а также исследовать магнитные зонды, проявляющие эффект многоминимумного потенциала наиболее ярко;
- приготовить для экспериментального исследования нанокомпозиты, полимерные и металлоорганические соединения с многоминимумностью потенциала кристаллического поля;
- исследовать особенности спектров ЭПР в зависимости от температуры в полимерных и металлоорганических соединениях и в полимерах, допированных нанокристаллами;
- экспериментально обнаружить проявление многоминимумности потенциала кристаллического поля в соединениях с низкой симметрией структуры;
- получить экспериментальные данные о величине барьера потенциала кристаллического поля в исследованных материалах;

- разработать способы создания деформаций разного типа в магнитных плёнках;
- изучить влияние деформационных эффектов на поверхностную и однородную моды спин-волнового резонанса (СВР) в плёнках манганитов;
- оптимизировать метод ЭПР для определения степени ориентации нанокристаллов в полимерах.

**Объектом исследований диссертационной работы** являются координационные соединения, находящиеся под воздействием упругой деформации различной природы, с ионами группы железа.

**Предмет исследования** – особенности трансформации магнито-резонансных свойств координационных соединений с разной симметрией структуры с нецентральными ионами группы железа при изменении температуры и упругой деформации различной природы. Эти особенности изучались в полимерных и металлоорганических структурах и нанокompозитах с *многომинимумным потенциалом*:

полиортометоксианилин с магнитными зондами железа [169, 170];

монокристаллы литий-галлиевой и цинк-алюминиевой шпинелей [39-43, 171];

композиты сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанокристаллами каолинита и монтмориллонита [44, 48, 51];

полианилин, допированный  $K_3Fe(CN)_6$  [45, 47, 178];

поли-пара-фенилен, допированный хлоридом железа [46];

натриевая соль  $Na[FeO_6(C_{10}H_8N)_3]$  [46, 50, 69];

а также монокристаллы селенитов [57].

Были изучены магнитооптические и магниторезонансные свойства и магнитострикция в феррит-гранатовых и манганитовых пленках при упругих деформациях [99-103, 118, 127, 128, 130, 131, 133, 136, 137-141, 152].

**Методология и методы исследования.** Методы исследования: электронный парамагнитный и ферромагнитный резонансы,

рентгеноструктурный анализ, квантовохимический расчет структуры, метод низкочастотной восприимчивости.

Для выполнения поставленных задач были проведены экспериментальные исследования спектров электронного парамагнитного, ферромагнитного и спин-волнового резонансов на радиоспектрометре 3 см диапазона в интервале температур 4,2 – 300 К.

При анализе экспериментальных данных был использован микроскопический подход, применяемый в теории кристаллического поля, который позволил объяснить особенности резонансных спектров в соединениях с различной симметрией и с многоминимумностью потенциала кристаллического поля, вызванной упругими деформациями.

Экспериментальное исследование магнитных свойств и магнитострикции феррит – гранатовых пленок было проведено методами ферромагнитного (ФМР) и спин-волнового (СВР) резонансов, методом низкочастотной восприимчивости и магнитооптическим методом. При анализе экспериментальных данных был использован феноменологический подход, позволивший определить особенности существования доменных структур и рассчитать константы магнитострикции.

**Научная новизна полученных результатов.** Большинство результатов, полученных в диссертационной работе, являются оригинальными и новыми. Основные из них перечислены ниже:

1. Установлено, что индикатором существования многоминимумности потенциала кристаллического поля в соединениях с различной симметрией структуры является наличие высокотемпературного спектра ЭПР магнитного центра.

2. На примере иона  $\text{Fe}^{3+}$ , допированного в монокристалле  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , показано, что в случае кубической симметрии кристаллического поля многоминимумность потенциала кристаллического поля отсутствует. А в случае ян-теллеровского центра с ионом  $\text{Bi}^{3+}$  в этом же монокристалле

многоминимумность проявляется. Это происходит в результате понижения локальной симметрии кристаллического поля.

3. Впервые обнаружено, что в металлоорганических и полимерных комплексах, а также в наноккомпозитах, магнитные центры иона  $\text{Fe}^{3+}$  проявляют свойства, характерные для центров, имеющих многоминимумный потенциал кристаллического поля в монокристаллах. Исследования спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в таких материалах в температурном интервале от комнатной температуры до гелиевой показали, что наблюдаемый спектр представляет собой суперпозицию низкотемпературного (НТ) с  $g \cong 4$  и высокотемпературного (ВТ) с  $g \cong 2$  спектров ЭПР. Процесс перехода от НТ-спектра к ВТ-спектру осуществляется плавно и сопровождается перераспределением интенсивности линий спектра ЭПР.

Эти особенности центров с многоминимумным потенциалом можно представить, как суперпозицию вкладов над- и подбарьерных состояний. Подбарьерные состояния проявляются в виде спектра ЭПР с  $g \cong 4$ , который имеет максимальную интенсивность при низких (гелиевых) температурах. Надбарьерные состояния заселяются при увеличении температуры и проявляются в виде резонансной линии  $g \cong 2$ . Переход от НТ- к ВТ-спектру происходит при температуре  $T_{\text{loc}}$ , соответствующей высоте барьера потенциала кристаллического поля  $E_0 \cong kT$ , где  $k$ -постоянная Больцмана.

Обнаруженные температурные зависимости спектра ЭПР характерны для ян-теллеровских систем, обладающих многоминимумным потенциалом кристаллического поля.

4. Впервые показано, что наблюдаемые температурные переходы в спектрах ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  происходят вследствие температурного распределения центров по состояниям с различным значением низкосимметричной компоненты кристаллического поля. Это является ярким проявлением эффекта многоминимумного потенциала кристаллического поля.



5. Впервые установлено взаимодействие магнитных центров иона  $\text{Fe}^{3+}$  с электрической компонентой переменного электромагнитного поля в резонаторе. Эта особенность связана с существованием электрического дипольного момента магнитного центра, что дает основание предполагать, что возникновение нескольких минимумов потенциальной поверхности связано с явлением внутренней асимметрии магнитного иона.

6. Исследована текстура нанокристаллов каолинита и монтмориллонита с помощью как рентгеновской спектроскопии, так и методом ЭПР. В отличие от рентгеновской спектроскопии метод ЭПР оказался очень информативным и перспективным для определения ориентации нанокристаллов малых размеров, близких к параметрам элементарных ячеек, в матрице полимера.

7. Впервые в системах с низкой симметрией – в полимерах (для структуры энергетических уровней мультиплета  $S = 5/2$ ) - получена усредненная по направлениям магнитного поля результирующая форма линии, имеющая 5 максимумов согласно количеству линий тонкой структуры спектра ЭПР. Центральный максимум соответствует переходу  $1/2 \longleftrightarrow -1/2$ . Остальные максимумы соответствуют другим четырем переходам и проявляются на фоне усредненной линии, благодаря так называемой "тупой" крайности угловой зависимости спектра ЭПР. Два максимума, расположенные в высоких полях, соответствуют переходам  $1/2 \longleftrightarrow 3/2$ ,  $3/2 \longleftrightarrow 5/2$ . Два максимума, соответствующие переходам  $5/2 \longleftrightarrow 3/2$  и  $3/2 \longleftrightarrow -1/2$ , находятся вблизи друг друга в окрестности поля  $H \approx 1 \text{ кЭ}$ . Расположение максимумов на высокополевом крыле линии позволяет оценить значение параметра начального расщепления  $D \approx 0.09 \text{ см}^{-1}$  ( $D < h\nu$ ).

8. Впервые в пленках манганитов обнаружены поверхностные спиновые волны. Наблюдение двух поверхностных мод обусловлено существованием асимметричных граничных условий на поверхностях пленки. Данные о поверхностных модах согласуются с моделью

поверхностной неоднородности в теории Пушкарского, в которой поле поверхностной анизотропии воздействует на поверхностные спины.

9. Впервые в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  наблюдалось влияние линейных деформаций, возникающих в результате разности параметров решеток пленки и подложки, а также изгибных деформаций на спектр СВР. Определены константы магнитострикции пленки и поверхностного слоя.

10. Впервые разработан способ контроля локальных магнитных неоднородностей таких пленок. Предложено регулирование магнитных параметров эпитаксиальной феррит-гранатовой пленки с помощью механических деформаций в плоскости пленки всесторонним радиальным давлением величиной 0,1-5 кбар. Предложен неразрушающий метод измерения констант магнитострикции на основе измерения низкочастотной магнитной восприимчивости при осевом давлении.

Характерной особенностью данной работы является сочетание экстремальных условий эксперимента, проводимого при низких температурах, с уникальными методами исследования (электронным парамагнитным и ферромагнитным резонансами) и с целенаправленным выбором объектов исследования, каковыми являются полимерные и металлоорганические структуры, нанокристаллические композиты с ионами железа, монокристаллы селенитов, шпинелей и манганитовые и феррит - гранатовые пленки.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В диссертационной работе показаны уникальные возможности ЭПР – спектроскопии как информативного метода для исследования магнитно-резонансных свойств массивных, тонкопленочных и наноразмерных материалов.

Впервые для нанокompозитов показана возможность определения ориентирования нанокристаллов в полимерной матрице методом ЭПР – спектроскопии.

Разработаны новые экспериментальные устройства, позволяющие создавать различного типа деформации в исследуемой структуре пленка-подложка и проводить измерения ЭПР- и ФМР- образцов, находящихся в механически напряженном состоянии, при низких температурах.

Исследуемые соединения имеют широкое практическое применение. Бурное развитие техники высоких и сверхвысоких частот требует создания новых материалов, таких как ферромагнитные шпинели. Большое практическое значение, особенно для техники СВЧ, имеют монокристаллы литиевых магнитных феррошпинелей.

Монокристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  могут быть широко использованы для цветного телевидения, в голографии, в электрооптических модуляторах, лазерной технике, в ячейках оптической памяти и др., благодаря фотохромному эффекту и эффекту Яна - Теллера.

Магнитоорганическое вещество - натриевая соль  $\text{Na}[\text{FeO}_6(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N})_3]$ , известная в области производства органических красителей как "пигмент зеленый", имеет большое практическое применение, благодаря интенсивной зеленой окраске, устойчивой к свету и действию повышенных температур. Ее свойства во многом определяются наличием иона железа и его энергетическим спектром. В последнее время интерес к этому соединению обусловлен возможностью применения в элементах оптических устройств в качестве красителей для светофильтров и аккумуляторов солнечной энергии.

Повышенное внимание проявляется к системам, представляющим собой наполненные полимерные композиции, для создания которых используются минеральные наполнители. Введение минеральных наполнителей в полимер уменьшает относительную долю последнего в конечном продукте, снижая стоимость изделия и одновременно позволяя получать материалы с новым комплексом свойств. Например, композит (сверхвысокомолекулярный полиэтилен + 27% каолинита) обладает высокой износостойкостью, высокой ударной прочностью и жесткостью, высокой

радиационной и химической стойкостью по отношению к кислотам, щелочам и многим органическим растворителям. Материал является морозостойким.

Феррит – гранатовые пленки, имеющие доменные структуры с цилиндрическими магнитными доменами, используются в запоминающих устройствах.

Манганитовые пленки являются перспективными для применения в качестве датчиков давления, магниторезистивных сенсоров, датчиков магнитного поля с хорошей линейностью до 4 Тесла, датчиков контроля утечки тока. Последние могут быть использованы в угледобывающей промышленности в системах аварийного отключения питания. Разработка таких сенсоров проводится в Государственном учреждении “Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина”.

**Положения, выносимые на защиту.** Решение проблемы температурной трансформации спектров ЭПР нецентральных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с различным орбитально-решеточным взаимодействием в координационных соединениях с разной симметрией структуры (монокристаллы, порошки, полимеры и др.).

Новый параметр (высота барьера потенциала кристаллического поля в месте нахождения магнитного иона) аттестации соединений, характеризующий природу ближайшей структуры комплекса с магнитным ионом.

Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в координационных соединениях различных классов принадлежат одному центру, а особенности спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  обусловлены проявлением многоминимумности потенциала кристаллического поля.

Аномальная (обратная) температурная зависимость ширины линий спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  связана с многоминимумным характером потенциала кристаллического поля.

Проявление поверхностной моды в спектре спин-волнового резонанса в магнитных пленках, обусловленное упругой деформацией.

Новый параметр аттестации магнитных пленок – константа магнитострикции поверхностного слоя этих пленок.

Метод измерения константы магнитострикции пленок на основе измерения низкочастотной магнитной восприимчивости с повышенной на порядок точностью измерения.

**Степень достоверности результатов диссертации.** Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационного исследования определяется большим количеством экспериментов с использованием современных магниторезонансных методов, отвечающих поставленным в работе задачам, а также целенаправленным подбором образцов – координационных соединений различных классов, содержащих наномасштабные комплексы с железом и медью. Обработка экспериментальных результатов проводилась с использованием современных компьютерных программ. Дополнительным подтверждением достоверности результатов служит их воспроизводимость и согласие с данными, полученными другими методами исследования и с рядом теоретических моделей, опубликованных в литературе другими авторами.

**Личный вклад автора.** Основные результаты диссертации получены лично автором в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина НАН Украины и отображены в приведенном списке опубликованных трудов.

Личный вклад соискателя в работах, опубликованных совместно с соавторами, заключается в выборе научного направления диссертационной работы, конкретизации поставленных задач, систематизации и обобщении полученных результатов. Лично соискателем разработана методика исследования многоминимумности потенциала кристаллического поля в веществах с различными типами симметрий методом ЭПР-спектроскопии. Соискателем проведены все экспериментальные исследования магнитных свойств пленок. Личный вклад соискателя заключается в написании и подготовке к публикации статей, докладов и авторских свидетельств.

В работах [169, 170] лично автору принадлежит постановка задач, проведение экспериментов на радиоспектрометре с частотой 10 гигагерц в интервале температур от  $T=4.2\text{K}$  до  $300\text{K}$ , обработка полученных результатов

эксперимента и ответы рецензенту. В работах [39, 171] лично автору принадлежит формулировка поставленных задач, активное участие в обсуждении теоретической интерпретации спектров ЭПР с использованием модифицированной теории кристаллического поля и проведение экспериментов на радиоспектрометре с частотой 10 гигагерц и обработка полученных результатов эксперимента. В работах [40-44, 47, 48, 51, 46, 49, 50, 99-103] лично автору принадлежит определение поставленных задач, проведение экспериментов на радиоспектрометре с частотой 10 гигагерц в интервале температур от  $T=4.2\text{K}$  до  $300\text{K}$  и обработка полученных результатов эксперимента. В работах [45, 69, 176] лично автору принадлежит постановка задач, предоставление экспериментальных результатов по исследованию спектров ЭПР для установления особенностей структуры изучаемых комплексов. В работах [57, 118] лично автору принадлежит постановка задач, проведение экспериментов на радиоспектрометре с частотой 10 гигагерц в интервале температур от  $T=4.2\text{K}$  до  $300\text{K}$  и обработка полученных результатов эксперимента. В работе [135] лично автору принадлежит постановка задачи, активное участие в обсуждении теоретической и экспериментальной интерпретации изменения параметра решетки монокристалла подложки, пленки и константы одноосной анизотропии от деформации. В работах [131, 133, 136] лично автору принадлежит постановка задач, проведение экспериментов на магнитооптической установке. В работах [138, 139] лично автору принадлежит постановка задач, проведение экспериментов на магнитооптической установке в планарном поле, обработка результатов и оформление статей. В работе [127] лично автору принадлежит постановка задачи и проведение измерений методом низкочастотной магнитной восприимчивости.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты, представленные в диссертационной работе, прошли апробацию среди широкого круга специалистов как в Украине, так и за ее границами, на международных

конференциях. Результаты работы докладывались на научных международных и республиканских конференциях:

7th International Conference on ferrites (Bordeaux, France, 3-6 September 1996); International symposium: Radiospectroscopy of condensed materials (17-18 June 1998. Kiev: NAN Ukraine); First Regional Conference on Magnetic and Superconducting Materials (MSM-99) Sharif University of Technology (Teheran, Iran. 27-30 September, 1999); II Asia-Pasific EPR/ESR Symposium ( APES'99) Zhejiang University Hangzhou China (31 October - 4 November, 1999); Fock School on Quantum and Computational Chemistry. 21-25 May, 2001. Novgorod; Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions. 24-28 September, 2001, Kazan; 7th International conference "High Pressures 2002, Fundamental and Applied Aspects" (Donetsk, Ukraine, October 14-18, 2002); 4-th International Conference "Electronic Processes in Organic Materials" (Lviv, Ukraine, June 3-8, 2002); VIII International Conference on Crystal Chemistry of intermetallic compounds (Lviv, Ukraine, September 25-28, 2002); The European Conference " Physics of Magnetism' 02 " (Poznań, Poland, July 1-5, 2002); Международная конференция. Высокие давления – 2004. 20-22 сентября 2004 г. Донецк. Украина; 5-th International Conference Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-5) May 24 – 29, 2004. Kyiv. Ukraine; 6-th International Conference Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON'04), July 6-9, 2004, Cracow, Poland); 5<sup>th</sup> International Conference on Solid State Crystals, 20-24 May, 2007, Zakopane, Poland; International conference functional Materials, Crimea, Ukraine, October 5 – 10, 2009; «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (ICEPOM-8), May 17 – 22, 2010, Residence Synyogora, Ivano-Frankivsk, Ukraine; Вторая международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика" 12-14 сентября 2012 года, Донецк, ГВНЗ «ДонНТУ».

**Публикации.** Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе, опубликованы в 32 научных статьях в



специализированных научных журналах, которые соответствуют требованиям ВАК, и в 5 авторских свидетельствах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 разделов, заключения и списка использованных источников из 178 библиографических наименований. Объем диссертации составляет 295 страницы. Диссертация содержит 99 иллюстраций и 7 таблиц.

Учитывая разнообразие тематики исследований в диссертации, а также для краткости и ясности изложения, сведения из литературы, необходимые для понимания оригинальной части каждой главы и ее места в проблеме физики конденсированного состояния, помещены непосредственно перед изложением ее результатов. Сведения о современном состоянии тематики диссертации содержатся во введении.

Во **Введении** отмечена актуальность тематики диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, обоснован выбор объектов. Изложена научная новизна, а также практическое значение полученных результатов. Представлены сведения о связи работы с научными программами Донецкого физико-технического института НАНУ и об апробации результатов работы на научных конференциях.

**Раздел 1** представляет собой литературный обзор. В нем рассмотрена природа ближайшей структуры комплекса с магнитным ионом, природа многоминимумности потенциала кристаллического поля и особенности спектров ЭПР на примере монокристаллов литий – галлиевой шпинели с примесями ионов группы железа. Показано проявление трех-, четырех- и двенадцати- минимумных потенциалов кристаллического поля. Приведены примеры исследований веществ, в которых количество минимумов изменяется от 1 до 12. Последнее приводит к появлению соответствующих магнитно - неэквивалентных позиций и соответствующего количества спектров ЭПР [4, 7, 8, 29, 30, 31, 33, 34, 37].

Обсуждена методика измерений спектров ЭПР и ФМР при температурах  $T = 4.2 - 300\text{K}$  и упругих деформациях на ЭПР - спектрометре трехсантиметрового диапазона.

**Второй раздел посвящен решению задачи 1** - экспериментальным исследованиям температурных зависимостей спектров ЭПР соединений с высокой симметрией структуры – монокристаллов шпинелей с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  с целью определения высоты барьера потенциала кристаллического поля.

Представлены результаты исследований спектров ЭПР в монокристаллах шпинелей, допированных ионами меди:  $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 + \text{Cu}^{2+}$ . Показано, что механизмы динамики спектра ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  аналогичны. Эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля в монокристаллах шпинелей, допированных ионами меди,  $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Cu}^{2+}$  и  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 + \text{Cu}^{2+}$  проявляется: в виде трех магнитно-неэквивалентных положений иона и соответственно трех минимумов потенциала кристаллического поля. Поэтому наблюдаются три анизотропных спектра ЭПР. Изотропный высокотемпературный спектр ЭПР наблюдается от переходов  $\pm 1/2$  в результате ориентационного усреднения искаженных комплексов с ионом  $\text{Cu}^{2+}$ .

Модельные представления, описывающие спектры ЭПР в изученных монокристаллах шпинелей с Ян – Теллеровским ионом  $\text{Cu}^{2+}$  в предыдущем разделе натолкнули нас на мысль использования этих представлений для анализа спектров ЭПР в соединениях с низкой симметрией структуры в разделе 3.

Изучены спектры ЭПР в монокристалле селенита  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , допированном ионом  $\text{Fe}^{3+}$  и самодопированном ионом  $\text{Bi}^{3+}$ . Результаты исследования спектров ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  и магнитного центра "положительно заряженной вакансии (ПЗВ) – иона  $\text{Bi}^{3+}$ " важны для изучения природы ПЗВ, использующихся в мультиферроиках.

**В третьем разделе диссертации** представлены результаты исследований, целью которых было обнаружение проявления эффекта

многоминимумного потенциала кристаллического поля в спектрах ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в соединениях с низкой симметрией структуры (натриевая соль, полианилин, поли-пара-фенилен) и в композитах сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанокристаллами каолинита и монтмориллонита. Температурная эволюция спектров ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в полимерных, металлоорганических и нанокристаллических структурах изучена в интервале температур  $T = 4.2 \div 300 \text{ K}$ .

Обнаружено, что в металлоорганических и полимерных комплексах магнитные центры иона  $\text{Fe}^{3+}$  проявляют свойства, характерные для центров, имеющих многоминимумный потенциал в монокристаллах. В случае соединений с низкой симметрией структуры с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля проявляется в спектрах ЭПР в результате ориентационного усреднения хаотически ориентированных комплексов с ионом  $\text{Fe}^{3+}$ .

Установлено, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  принадлежат одному центру, а особенности их спектра ЭПР обусловлены проявлением многоминимумности потенциала кристаллического поля. Это проявление заключается в перераспределении интенсивности линии низкотемпературного спектра ЭПР в интенсивность линии высокотемпературного спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Такое перераспределение определяется высотой барьера потенциала кристаллического поля  $E_0 \cong kT$ , величина которого зависит от вида матрицы. Высота барьера между потенциальными минимумами многоминимумного потенциала кристаллического поля натриевой соли  $E_0 \cong 4 \text{ см}^{-1}$ .

Показано, что эффект многоминимумного потенциала позволяет объяснить аномальную (обратную) температурную зависимость интенсивности и ширины линий спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в соединениях натриевой соли, полианилине, поли-пара-фенилене и каолините.

В случае, когда магнитные центры находятся в низкосимметричном кристаллическом поле наряду с линией с  $g \cong 2$  наблюдается линия с эффективным  $g$ -фактором, равным 4.3. Значения  $g$ -факторов обеих

резонансных линий, температурная зависимость интенсивности резонансной первой линии и температурная зависимость ширины обеих линий спектра ЭПР позволяют сделать вывод, что ион  $\text{Fe}^{3+}$  при низкой температуре находится под действием сильно анизотропного кристаллического поля, создаваемого ближайшим окружением. При высокой температуре, наоборот, анизотропия кристаллического поля мала. Эти результаты отличаются от результатов работ [9, 10, 167, 168 и др.], в которых для объяснения одновременного существования обеих линий в спектре ЭПР веществ с ближним порядком симметрии ошибочно предполагалось наличие двух центров иона  $\text{Fe}^{3+}$ .

В методе ЭПР информация о магнитном центре обычно определяется по значениям резонансных полей и выражается в форме спинового гамильтониана. При изучении магнитных центров с многоминимумным потенциалом этой информации недостаточно. Например, информация о высоте потенциальных барьеров и характере распределения магнитных центров по энергетическим состояниям отражается в интегральной интенсивности резонансных линий спектра ЭПР. Энергетические состояния, энергия которых больше высоты барьера (надбарьерные состояния) практически изотропны. Подбарьерные состояния имеют анизотропию промежуточную. Ее величина зависит от величины энергии состояния. Чем больше энергия, тем слабее магнитный ион связан с деформациями кристаллического окружения и тем меньше анизотропия этого состояния. Эти особенности центров с многоминимумным потенциалом проявлялись в том, что спектр ЭПР можно представить как суперпозицию вкладов над- и подбарьерных состояний. Подбарьерные состояния проявляются в форме спектра ЭПР, который имеет максимальную интенсивность при низких (гелиевых) температурах. Надбарьерные состояния заселяются при увеличении температуры и проявляются в форме одной изотропной резонансной линии, которая имеет максимальную интенсивность при высоких (комнатных) температурах.

Спектроскопические исследования нанокристаллов монтмориллонита и каолинита методами Электронного Парамагнитного Резонанса и рентгеновской спектроскопии показали уникальную возможность метода ЭПР для исследования текстуры нанокристаллов.

Приведены результаты исследований по взаимодействию магнитных центров иона  $\text{Fe}^{3+}$  с электрической компонентой переменного электромагнитного поля в резонаторе. Они дают основание предполагать, что причина возникновения нескольких минимумов потенциальной поверхности связана с явлением внутренней асимметрии магнитного иона.

**В третьем разделе были решены задачи:**

**Задача 2** - Экспериментальные исследования температурных зависимостей спектров ЭПР соединений с низкой симметрией с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  с целью определения высоты барьера потенциала кристаллического поля.

**Задача 3** - Экспериментальные исследования температурных зависимостей спектров ЭПР соединений с низкой симметрией с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  с целью доказательства того, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  принадлежат одному центру в элементарной решетке соединения. Общепринятое утверждение заключалось в том, что в элементарной решетке соединений – 2 центра ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Задача 4** - Экспериментальные исследования температурных зависимостей спектров ЭПР соединений с низкой симметрией с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  с целью возможности объяснения аномальной (обратной) температурной зависимости ширины линий спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

**В четвертом разделе** диссертации представлены результаты экспериментальных исследований магнитных и резонансных свойств феррит – гранатовых и манганитовых пленок при упругих деформациях [18 - 34].

Прежде чем исследовать объемную и поверхностную магнитострикцию в пленках изучались особенности магнитных свойств феррит – гранатовых пленок и особенности спектров ФМР и СВР в манганитовых пленках. Ранее для неразрушающего измерения констант магнитострикции широко использовали метод ферромагнитного резонанса (ФМР), который основан

на измерении сдвига резонансной линии под действием приложенного к пленке механического напряжения. Этот метод обладает существенными недостатками. Поэтому разработан новый метод измерения констант магнитострикции, который основан на измерении полевой зависимости низкочастотной магнитной восприимчивости при перемагничивании феррит – гранатовых пленок при осевом давлении.

Он заключается в одновременном воздействии на магнитную пленку радиочастотного магнитного поля, механических напряжений и поля перемагничивания. При определенных значениях напряженности подмагничивающего поля наблюдаются особенности на кривой полевой зависимости дифференциальной низкочастотной магнитной восприимчивости. Увеличение точности измерения константы  $\lambda$  в методе низкочастотной восприимчивости обеспечивается сужением полосы заметных изменений  $\chi(H)$  по сравнению с шириной линии ФМР. Метод позволяет увеличить на порядок точность измерения константы магнитострикции по сравнению с ранее применяемыми методами.

В магнитоупорядоченных веществах резонансное поглощение электромагнитной энергии приводит к возникновению коллективных возбуждений всей магнитной системы и появлению спин - волнового резонанса. Обнаружена поверхностная мода в спектре спин-волнового резонанса в пленках манганитов при упругих деформациях.

Характер напряженного состояния поверхностного слоя пленки обусловлен напряжениями, возникающими на границе пленка-подложка, и градиентом напряжений по толщине пленки.

Показано, что изгибная деформация пленки приводит к многократному увеличению интенсивности поверхностной моды. На основе проведенных экспериментов рассчитана магнитострикция поверхностного слоя пленки, которая существенно больше магнитострикции пленки.

В исследованных пленках  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенных на подложках ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$ , алюмината лантана  $\text{LaAlO}_3$  и титаната стронция

$\text{SrTiO}_3$ , присутствует поверхностная мода СВР, по смещению которой впервые определена константа магнитострикции поверхностного слоя. Величина механического напряжения пленки зависит от разности параметров элементарных ячеек подложки и пленки. В случае подложки  $\text{SrTiO}_3$  в переходном слое возникают напряжения растяжения, а в случае подложки  $\text{LaAlO}_3$  - напряжения сжатия.

Константа магнитострикции  $\lambda_{\text{пленки}}$  меньше константы магнитострикции  $\lambda_{\text{surface}}$ , по-видимому, потому, что кристаллическая структура поверхностного слоя пленки отличается от кристаллической структуры всего объема пленки тем, что с нижней стороны поверхностный слой пленки примыкает к объему пленки, а с верхней стороны он является границей материала. Поверхностный слой пленки является более магниточувствительным по сравнению с объемом пленки.

**В четвертом разделе были решены задачи:**

Задача 5 - Экспериментальные исследования температурных зависимостей спектров ФМР в соединениях с целью обнаружения проявления поверхностной моды в спектре спин-волнового резонанса в пленке манганита при упругих деформациях.

Задача 6 – Экспериментальные исследования соединения при упругой деформации методом низкочастотной магнитной восприимчивости с целью увеличения точности измерения константы магнитострикции по сравнению с ранее применяемыми методами.



## РАЗДЕЛ 1. ПРИРОДА БЛИЖАЙШЕЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСА С МАГНИТНЫМ ИОНОМ

В настоящем разделе 1 проводится литературный обзор эффекта многоминимумного потенциала кристаллического поля и проявления его при исследованиях спектров ЭПР в монокристаллах с нецентральными ионами группы железа.

### 1.1. Причины возникновения многоминимумности потенциала кристаллического поля в монокристаллах

Симметрия кристаллического поля, которую можно интерпретировать с помощью спектров ЭПР ионов в монокристаллах, может изменяться в широких пределах - от ромбической до кубической. Соответственно спиновые гамильтонианы будут иметь  $g$  – факторы:

- $g_x$ ,  $g_y$  и  $g_z$  - для ромбического случая,
- $g_{//}$  и  $g_{\perp}$  - для аксиального случая,
- $g$  - для кубического случая

и соответствующие параметры начального расщепления.

Изучению причин проявления многоминимумности до сих пор не уделялось необходимого внимания. Многоминимумность потенциала кристаллического поля в монокристалле в месте нахождения магнитного центра появляется в случае малого отклонения от высокой - кубической симметрии. Область существования многоминимумности находится в промежутке изменения симметрии от кубической до низкой.

**В качестве примера рассмотрим монокристаллы шпинели.** Пространственная группа шпинели  $Fd3m$  (кубическая). Общая формула соединений типа шпинели  $A[B_2]X_4$ . Элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц (октантов).

Идеальная структура типа «шпинель» рассматривается как кубическая плотная упаковка ионов кислорода ( $r=1,32\text{\AA}$ ) с металлическими ионами, имеющими радиусы  $0,4 \div 1,0\text{\AA}$  и координирующимися в тетраэдрические и октаэдрические положения. Для металлических ионов имеются два типа узлов:

- узел А, который находится в центре тетраэдра, образованного четырьмя ионами кислорода, и занят двухвалентным ионом А;
- узел В, который лежит в центре октаэдра, образованного шестью ионами кислорода, и занят трехвалентным ионом В.

Существуют следующие распределения катионов для шпинелей типа  $Me^{2+}[Me^{3+}_2]O_4$  [14]:

- 1) нормальное, когда все двухвалентные ионы металла находятся в А – положениях:  $Me^{2+}[Me^{3+}_2]O_4$  (в квадратных скобках обозначены ионы в В - положениях);
- 2) обращенное, когда все двухвалентные ионы металла находятся в В – положениях:  $Me^{3+}[Me^{2+}Me^{3+}]O_4$ ;
- 3) промежуточное (смешанное) между нормальным и обращенным распределениями, когда в тетраэдрических положениях одновременно находятся как двух-, так и трехвалентные катионы.

Элементарная ячейка структуры шпинели (куб с ребром  $a$ , где  $a$  – параметр элементарной ячейки) состоит из двух различных групп по 4 «подкуба» с идентичными позициями [12, 13] – рис. 1.1.

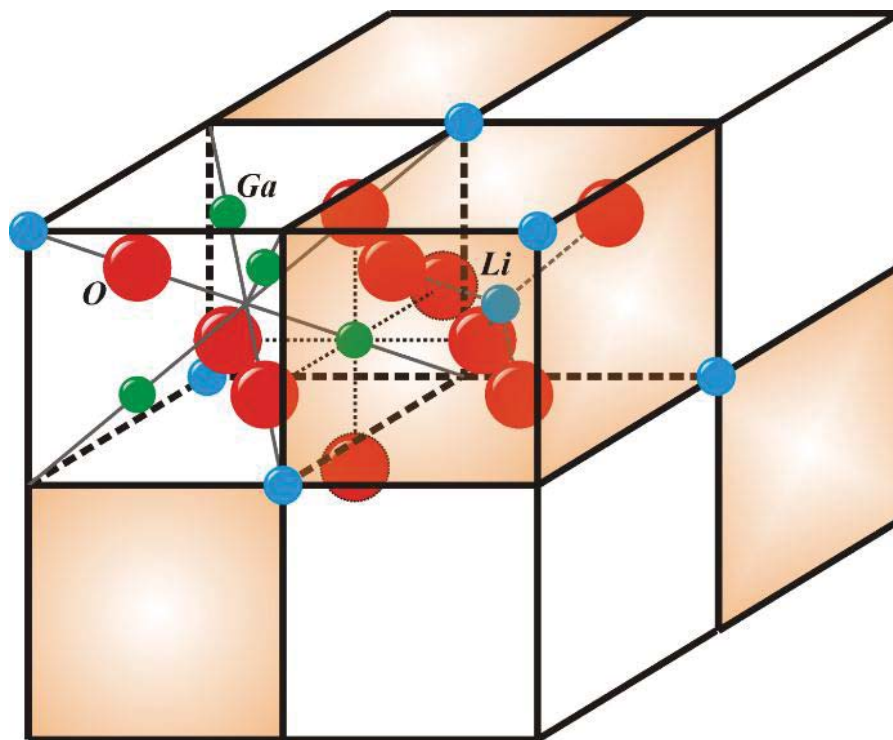


Рис. 1.1. Элементарная ячейка кристаллической решетки монокристалла литий – галлиевой шпинели  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ . Проиллюстрирована одна подрешетка. Большие сферы – ионы кислорода. Малые сферы – ионы галлия и ионы лития. Таких подрешеток в элементарной ячейке монокристалла литий – галлиевой шпинели  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  – четыре. Все эти подрешетки являются структурно неэквивалентными.

Существуют следующие распределения катионов для шпинелей типа  $\text{Me}^{2+}[\text{Me}_2^{3+}]\text{O}_4$  [14]:

- 1) нормальное, когда все двухвалентные ионы металла находятся в А – положениях:  $\text{Me}^{2+}[\text{Me}_2^{3+}]\text{O}_4$  (в квадратных скобках обозначены ионы в В – положениях);
- 2) обратное, когда все двухвалентные ионы металла находятся в В – положениях:  $\text{Me}^{3+}[\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}]\text{O}_4$ ;

3) промежуточное (смешанное) между нормальным и обращенным распределениями, когда в тетраэдрических положениях одновременно находятся как двух-, так и трехвалентные катионы.

Распределение катионов по подрешеткам характеризуется параметром  $\lambda$  - степенью обращенности. Для нормальной шпинели  $\lambda = 0$ , для обращенной  $\lambda = 1$ , для смешанной - значения  $\lambda$  находятся в пределах от 0 до 1. При совершенно беспорядочном распределении катионов по подрешеткам, т.е. при полном разупорядочении шпинельной структуры,  $\lambda = 2/3$ .

Примером классической нормальной шпинели является природная шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , примером обращенной - монокристалл литиевого феррита  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  [14]. В единичной ячейке  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  восемь тетраэдрических узлов А замещаются трехвалентными ионами железа и оставшиеся 12 ионов  $\text{Fe}^{3+}$  вместе с 4 ионами  $\text{Li}^+$  распределяются в 16 октаэдрических узлах В в определенном порядке:

- 1) каждый ряд октаэдрических узлов в направлении типа  $\langle 110 \rangle$  содержит  $\text{Li}^+$  в каждом 4-м положении;
- 2) каждый ион лития имеет в качестве ближайшего соседа 6 катионов железа;
- 3) каждый ион  $\text{Fe}^{3+}$  имеет в качестве ближайшего соседа 4 иона  $\text{Fe}^{3+}$  и 2 иона  $\text{Li}^+$ .

Такой же порядок образуется в  $\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_4$  [15 - 18]. Пространственная группа в упорядоченном состоянии  $R\bar{4}_33$  имеет параметр решетки  $a=8,21 \text{ \AA}$ , кислородный параметр  $U = 0,3834 \pm 0,0005$ . Катионное распределение –  $\text{Ga}[\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{1,5}]\text{O}_4$ .

Если в модели единичной ячейки ион лития произвольно отнести к определенному октаэдрическому узлу, то положения других ионов  $\text{Li}^+$  задаются тремя вышеприведенными правилами.

В шпинельных монокристаллах на место трехвалентного октаэдрического иона легко вводится ион  $\text{Cr}^{3+}$ . Монокристаллы нормальных шпинелей с примесью  $\text{Cr}^{3+}$  были подробно изучены. В зависимости от

процента содержания примеси  $\text{Cr}^{3+}$  цвет монокристаллов изменяется от розового до красного. ЭПР в решетках  $\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_4$  с примесью  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_4$ :  $\text{Cr}^{3+}$  был исследован в работах [16, 18].

В нормальной шпинели ион  $\text{Cr}^{3+}$  занимает узел, представляющий собой центр инверсии. Симметрия узла тригональная, принадлежащая к точечной группе  $\bar{3}m$ , тригональная ось совпадает с осью единичной ячейки  $\langle 111 \rangle$ .

В решетке  $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_4$ :  $\text{Cr}^{3+}$  два иона  $\text{Li}^+$  в следующих за ближайшими соседними положениями устраняют центр инверсии в узле  $\text{Cr}^{3+}$ . В силу неравенства зарядов ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ga}^{3+}$  в октаэдрических узлах ион  $\text{Cr}^{3+}$  находится в кристаллическом поле ромбической симметрии.

Симметрия узла  $\text{Cr}^{3+}$  -  $C_2$ , которая состоит только из двух элементов: элемента вращения  $C_2$  вокруг направления  $\langle 110 \rangle$  и единичного элемента  $E$ .

Рассмотрим подробнее ближайшее катионное окружение окта- и тетраузлов. Ближайшее окружение катиона, находящегося в тетраузле  $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_4$  шпинели приведено на рис.1.2 [26].

Оно состоит из кислородного тетраэдра, создающего поле кубической симметрии, в которое вносятся аксиальные искажения за счет неравноценного катионного окружения, состоящего из 9 ионов  $\text{Ga}^{3+}$  и трех ионов  $\text{Li}^+$ . Аксиальные искажения направлены вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ , вокруг которой расположены только ионы  $\text{Ga}^{3+}$  (3 иона), для остальных направлений  $\langle 111 \rangle$  расположено по два иона  $\text{Ga}^{3+}$  и одному иону  $\text{Li}^+$  (рис. 1.2).

Ближайшее окружение катиона, расположенного в окта-узле показано на рис.1.1. Это окружение состоит из кислородного октаэдра, создающего поле кубической симметрии и имеющего 4 оси типа  $\langle 111 \rangle$ . Катионное окружение кислородов является неравноценным и состоит из ионов  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$ . Это приводит к наличию двенадцати магнитно-неэквивалентных позиций ионов. Главные магнитные оси  $Z$  расположены вблизи кристаллографических осей типа  $\langle 111 \rangle$ . Основной плоскостью симметрии для октаэдра является плоскость  $\{110\}$  (рис.1.3).

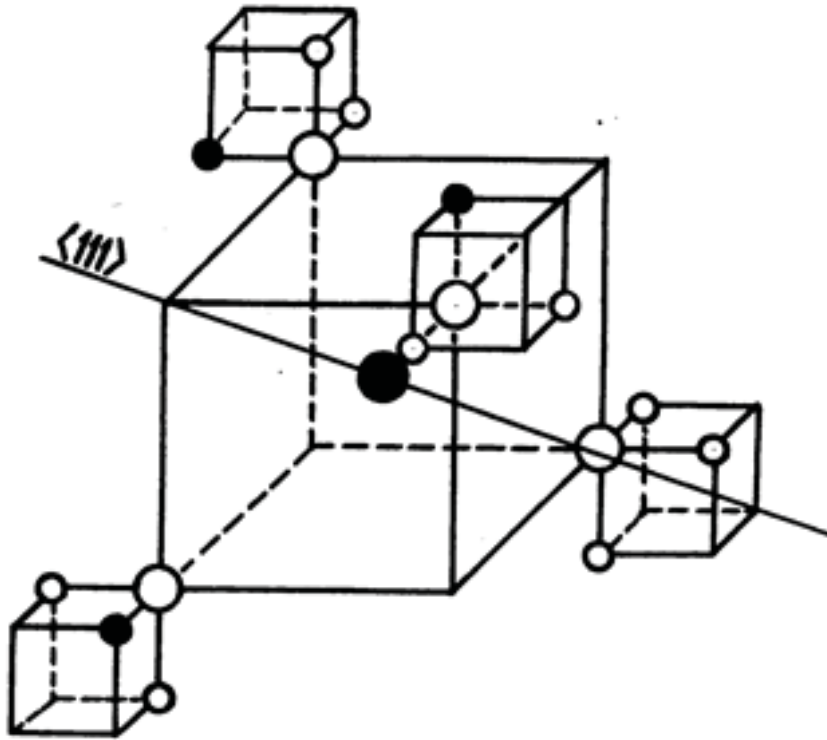


Рис.1.2. Первое (анионное) и второе (катионное) окружения катиона, находящегося в А - узле монокристалла  $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_4$ . Малые светлые кружки - ионы  $\text{Ga}^{3+}$ , черные –  $\text{Li}^+$ , большие светлые кружки - ионы кислорода. Аксиальное искажение – вдоль обозначенного направления  $\langle 111 \rangle$  (масштаб кубов второго окружения уменьшен).

В формировании структуры и параметра решетки шпинели определенную роль играет расстояние анион - катион. Каждый катион может быть охарактеризован постоянной длиной, выраженной в ангстремах, которая рассматривается как характеристика данного катиона. Эта характеристика учитывает все виды энергии взаимодействия данного катиона в матрице кристалла. Зная это постоянное (для данного типа шпинели) расстояние анион - катион ( $\text{X-Me}^{n+}$ ), которое зависит от кислородного

параметра  $U$  и координационного числа  $m$ , можно определить положение любого катиона  $Me$ .

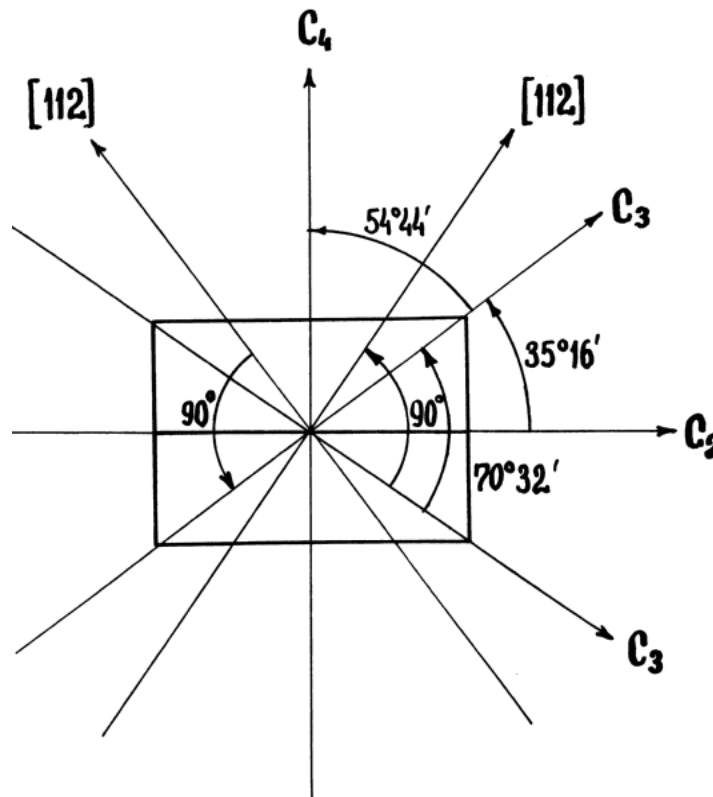


Рис.1.3. Плоскость  $\{110\}$  правильного октаэдра.

Приведем для катионов, обычно встречающихся в структурах типа шпинели, характеристические расстояния анион - катион для катионов с координационным числом 6 (табл. 1.1).

Характеристические расстояния анион – катион для катионов с координационным числом 4 представлены в табл. 1.2.

Исследуемые монокристаллы литий - галлиевой шпинели имели форму октаэдров с размером грани до 4 мм [16]. Содержание вводимых парамагнитных ионов  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  менялось в пределах  $0,01 \div 0,5$  весовых %. Окраска монокристаллов менялась в зависимости от содержания ионов:

$Cr$  - от светло- до темной зеленой,



Со - от голубой до синей,

Си – от светложелтой до желтой.

**Таблица 1.1.**

Характеристические расстояния анион - катион для катионов с координационным числом 6.

| Катион           | $\beta$ , Å | Катион           | $\beta$ , Å | Катион           | $\beta$ , Å |
|------------------|-------------|------------------|-------------|------------------|-------------|
| Li <sup>+</sup>  | 2,135       | Cu <sup>2+</sup> | 2,180       | Co <sup>3+</sup> | 1,891       |
| Ni <sup>2+</sup> | 2,088       | Al <sup>3+</sup> | 1,898       | V <sup>4+</sup>  | 1,895       |
| Mg <sup>2+</sup> | 2,106       | Cr <sup>3+</sup> | 1,987       | Ti <sup>4+</sup> | 1,944       |
| Co <sup>2+</sup> | 2,126       | Ga <sup>3+</sup> | 1,993       | Sn <sup>4+</sup> | 2,086       |
| Zn <sup>2+</sup> | 2,140       | V <sup>3+</sup>  | 2,022       | Ge <sup>4+</sup> | 1,850       |
| Fe <sup>2+</sup> | 2,150       | Fe <sup>3+</sup> | 2,020       | Mn <sup>4+</sup> | 1,842       |
| Mn <sup>2+</sup> | 2,220       | Ti <sup>3+</sup> | 2,070       | V <sup>5+</sup>  | 1,765       |
| Cd <sup>2+</sup> | 2,347       | Ni <sup>3+</sup> | 1,962       |                  |             |

**Таблица 1.2.**

Характеристические расстояния анион – катион для катионов с координационным числом 4.

| Катион           | $\alpha$ , Å | Катион           | $\alpha$ , Å | Катион           | $\alpha$ , Å |
|------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
| Li <sup>+</sup>  | 2,041        | Fe <sup>2+</sup> | 2,003        | Fe <sup>3+</sup> | 1,858        |
| Ni <sup>2+</sup> | 1,962        | Mn <sup>2+</sup> | 2,041        | V <sup>4+</sup>  | 1,765        |
| Mg <sup>2+</sup> | 1,984        | Cu <sup>2+</sup> | 1,94         | Ti <sup>4+</sup> | 1,814        |
| Co <sup>2+</sup> | 1,967        | Cd <sup>2+</sup> | 2,169        | Sn <sup>4+</sup> | 1,960        |
| Co <sup>2+</sup> | 1,97         | Al <sup>3+</sup> | 1,765        | V <sup>5+</sup>  | 1,685        |
| Zn <sup>2+</sup> | 1,97         | Ga <sup>3+</sup> | 1,828        |                  |              |

Монокристаллы с примесью Mn - вишневого цвета, с примесью Ni – бирюзового цвета.

Радиусы Гольшмидта катионов:  $\text{Li}^+$  - 0,78;  $\text{Ga}^{3+}$  - 0,62;  $\text{Cr}^{3+}$  - 0,64;  $\text{Co}^{2+}$  - 0,82;  $\text{Cu}^{2+}$  - 0,85;  $\text{Mn}^{2+}$  - 0,91;  $\text{Ni}^{2+}$  - 0,78.

В качестве примера монокристалла с одноминимумным потенциалом кристаллического поля в месте нахождения магнитного иона приведем монокристаллы вольфраматов  $\text{MeWO}_4$  (где Me –  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), которые относятся к моноклинной сингонии. Класс симметрии – 2/m. Все монокристаллы вольфраматов имеют совершенную плоскость спайности, совпадающей с плоскостью симметрии  $\{010\}$ . Монокристаллы выращивались методом Чохральского. Перпендикулярно полученной були и расположена плоскость спайности, по которой кристалл легко скалывается. Данное свойство очень удобно при исследовании спектров ЭПР. У примесных ионов две оси кристаллического поля лежат в этой плоскости. Вводимая примесь из ионов группы железа замещает  $\text{Zn}^{2+}$ , который находится в кислородном октаэдре. В таком октаэдре два расстояния до кислорода меньше четырех остальных, т. е. ближайшая координационная сфера представляет собой искаженный октаэдр.

Образец в резонаторе приклеивался плоскостью спайности  $\{010\}$  к вращающемуся столику. Два независимых вращения в вертикальной и горизонтальной плоскостях давали возможность методом двойной крайности выставить любую из магнитных осей кристаллического поля.

## **1.2. Модель кристаллического поля и формализм спинового гамильтониана**

Парамагнитный ион после внедрения в кристалл не свободен и находится под воздействием внутрикристаллического электрического поля, обусловленного зарядами его ближайших соседей, электронные плотности

которых частично перекрываются с парамагнитным ионом. Точный расчет распределения зарядов представляет собой задачу большой трудности, поэтому для интерпретации спектров ЭПР парамагнитных ионов, находящихся в кристаллической решетке, используются такие приближения, как метод кристаллического поля и формализм спинового гамильтониана.

Основной идеей теории кристаллического поля является представление о том, что ион металла в комплексе находится под действием постоянного электрического «кристаллического поля», созданного лигандами, роль которых сводится только к созданию этого поля [2 - 5]. В теории кристаллического поля предполагается, что на парамагнитный ион действует потенциал, создаваемый точечными зарядами (ионами), которые находятся за пределами парамагнитного иона, и что кристаллическое поле одинаковым образом действует как на основное энергетическое состояние иона, так и на его возбужденные состояния.

Для определения энергетических уровней парамагнитного иона в кристалле в гамильтониан свободного иона добавляется оператор энергии взаимодействия этого иона с электрическим полем, с помощью которого описываются все взаимодействия парамагнитных ионов с их окружением в кристалле.

В общем случае гамильтониан парамагнитного иона:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{kp} + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_H + \hat{H}_{IS} + \hat{H}_Q \quad (1.1)$$

где  $H_0$  - основная часть гамильтониана – энергия свободного парамагнитного иона, соответствующая оптическому ультрафиолету  $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ .  $\hat{H}_0$  описывает кинетическую энергию  $N$  электронов иона, кулоновское взаимодействие ядра с электронами и взаимодействие электронов друг с другом:

$$\hat{H}_0 = \sum_{k=1}^N \left( \frac{p_k^2}{2m} - \frac{ze^2}{r_k} \right) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j \neq k}^N \frac{e^2}{r_{kj}} \quad (1.2)$$

$\hat{H}_{кр}$  - энергия взаимодействия парамагнитного иона с кристаллическим полем  $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ ;

$\hat{H}_{LS}$  - энергия спин-орбитального взаимодействия  $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая инфракрасной области; спин-орбитальное взаимодействие выражается как  $\lambda L\hat{S}$ , где  $\lambda$  - постоянная спин-орбитальной связи;

$\hat{H}_{SS}$  - энергия спин-орбитального взаимодействия  $\sim 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ , соответствующая микроволновой области;

$\hat{H}_H$  - энергия электронов во внешнем магнитном поле (зеemanовская энергия)  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ ;

$\hat{H}_{IS}$  - энергия взаимодействия между магнитными спиновыми моментами электронной оболочки и ядра  $\sim 10^{-1} \div 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ , соответствующая радиочастотной области;

$\hat{H}_Q$  - энергия электростатического взаимодействия с квадрупольным моментом ядра  $\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ .

Расчет влияния электрического кристаллического поля производится методом теории возмущений. Для этого необходимо знать относительные величины различных взаимодействий. Возмущающее действие оператора  $\hat{H}_{кр}$  учитывается до и после учета действия оператора  $\hat{H}_{LS}$  в зависимости от того, больше или меньше  $\hat{H}_{кр}$  по сравнению с  $\hat{H}_{LS}$ . В зависимости от этого различают три случая:

1. Слабое кристаллическое поле с энергией  $\hat{H}_{кр} \ll \hat{H}_{LS}$ , т.е. кристаллическое поле слабо возмущает уровни свободного иона. Случай слабого поля выполняется для ионов редкоземельных элементов с незаполненной 4f-оболочкой, которая экранирована внешними заполненными оболочками 5s<sup>2</sup> и 5p<sup>2</sup>.
2. Случай среднего кристаллического поля, энергия взаимодействия которого больше  $\hat{H}_{LS}$ , но меньше кулоновского взаимодействия электронов. Спин-орбитальное взаимодействие играет роль возмущения на уровни, образованные от действия кристаллического поля. При этом полный момент  $L$  теряет смысл «хорошего» квантового числа, так как кристаллическое поле

полностью или частично разрывает спин-орбитальную связь. Вызванное такими полями расщепление велико ( $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ ), и, следовательно, будет заселен только нижний уровень.

Таким образом, происходит «замораживание» орбитальных уровней или подавление орбитального момента основного уровня иона кристаллическим полем. В результате «замораживания» орбитального магнитного момента  $L$  магнитные свойства парамагнитных ионов почти полностью обуславливаются спиновым магнитным моментом  $S$ . Это выражается в слабом отклонении  $g$  – фактора от  $g = 2,0023$ , что особенно характерно для случая, имеющего нижним уровнем орбитальный синглет. В случае чисто спинового магнетизма связь спиновой системы с решеткой слабая, что приводит к удлинению времени спин-решеточной релаксации и облегчает наблюдение явлений ЭПР при сравнительно высоких температурах.

Случай среднего кристаллического поля соответствует ионному типу связи и характерен для элементов группы железа, у которых незаполненной оболочкой, ответственной за парамагнетизм, является внешняя оболочка.

3. Случай сильного кристаллического поля  $\hat{H}_{кр}$  сравнимо с энергией взаимодействия между электронами. Этот случай характерен для кристаллов, содержащих ионы групп палладия  $4d^n$  и платины  $5d^n$ .

Таким образом, вначале учитывается только основной член гамильтониана, затем – следующий по значению член, который рассматривается как возмущение первого члена и т.д., последовательно приближаясь к точному расчету. Нас интересуют только уровни с заметной населенностью. Поэтому, например, уровнями, расположенными на  $10^3 \text{ см}^{-1}$  выше основного уровня, при температурах от комнатной и ниже можно пренебречь.

Качественную картину расщепления и «замораживания» орбитальных уровней парамагнитного иона в различных кристаллических полях можно представить, исходя только из свойств симметрии при помощи теории групп.

Теоретико - групповой метод не дает количественную величину расщепления уровней, а показывает, на какое число полностью или частично вырожденных уровней расщепится данный терм в зависимости от того, имеет ли кристаллическое поле высокую (кубическую, тетрагональную, гексагональную) или низкую (ромбическую и ниже) симметрию.

При использовании теории возмущений для расчета энергетических уровней парамагнитных ионов вычисляют матрицу энергии  $3d^n$  - электронов в поле кристалла. Для этого появляется необходимость знать конкретный вид потенциала кристаллического поля.

В приближении кристаллического поля гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H}_{kp} = -e \sum_{k=1}^N V(r_k), \quad (1.3)$$

где  $r_k$  - расстояние от ядра парамагнитного иона до его  $K$  - электрона,  $N$  - число внешних электронов.

Так как в приближении кристаллического поля принимается, что потенциал  $V(r_k)$  создан статическим расщеплением точечных зарядов, образующих координационный комплекс, то потенциал  $V(r_k)$  удовлетворяет уравнению Лапласа:

$$\Delta V(r_k) = 0. \quad (1.4)$$

Поэтому потенциал кристаллического поля разлагается в ряд по сферическим функциям:

$$V(r_k) = \sum_n \sum_m A_n^m r_k^n Y_n^m(\theta_k, \varphi_k). \quad (1.5)$$

Число членов в выражении (1.5) можно сократить, учитывая ряд упрощающих факторов, и получить аналитический вид потенциала, который применяется непосредственно для вычислений. Причем потенциалы низкосим-

метричных полей могут быть получены путем простого прибавления к потенциалу кубического поля членов низких порядков. Это обстоятельство удобно в данном случае, так как кристаллическое поле имеет в основном кубическую симметрию с добавкой более низких типов симметрий.

После установления вида потенциала кристаллического поля можно составить матрицу энергии. Учет  $H_{kr}$  в нашем случае производится до учета спин-орбитального взаимодействия, когда состояния невозмущенной системы характеризуются орбитальным  $L$  и спиновым  $S$  моментами иона. Вычисление матричных элементов представляет собой довольно трудоемкую задачу. К счастью, многие матричные элементы равны нулю.

Вычисление этих матричных элементов обычно производится с помощью метода эквивалентных операторов. В данном методе используется тот факт, что матричные элементы кристаллического поля с точностью до постоянного коэффициента совпадают с матричными элементами некоторого формального оператора, который получается путем замены в выражении для потенциала переменных  $x, y, z$  на эквивалентные операторы проекции моментов  $L_x, L_y$  и  $L_z$ .

При этом используются перестановочные соотношения операторов  $L_x, L_y$  и  $L_z$ , поскольку переменные  $x, y, z$ , коммутируют, а  $L_x, L_y, L_z$  не коммутируют.

После произведенной замены вычисления матричных элементов производятся по стандартным формулам [19 - 20].

Таким образом, после введения кубического кристаллического поля как возмущения состояние основных уровней  $S, D$  и  $F$  будет следующим:

$S$  - терм орбитально не вырожден и в первом приближении не расщепляется;

$D$  - терм пятикратно вырожден и расщепляется на дублет и триплет;

$F$  - терм семикратно вырожден и расщепляется на синглет и



два триплета.

Порядок расположения орбитальных энергетических уровней при изменении окружения парамагнитного иона от октаэдрического к тетраэдрическому или кубическому приводит к изменению знака кристаллического поля и, следовательно, к обращению орбитальных уровней.

Общую теорию спектров ЭПР в кристаллах развили авторы [4]. Непосредственное решение гамильтониана представляет чрезвычайно трудную проблему. Поэтому Абрагам и Прайс предложили метод, позволяющий использовать теорию возмущений. Она применяется в два этапа. Вначале учитывается часть, не зависящая от спина, затем полученная энергия возмущений рассматривается как функция спиновых переменных. Эта функция и является спиновым гамильтонианом.

С помощью спин-гамильтониана осуществляется достаточно хорошая связь теории с экспериментом. Спин-гамильтониан является сокращенной формой записи энергий взаимодействий в парамагнитном ионе. Если известны симметрия кристаллического поля и электронная конфигурация иона, то эти энергии взаимодействия можно найти. На практике обычно решается обратная задача, когда, используя найденные из эксперимента константы, восстанавливают действительные энергетические уровни парамагнитного иона в основном состоянии.

Прайс и Абрагам рассмотрели два случая:

- а) когда основное состояние является орбитальными синглетом,
- б) когда основное состояние вырождено.

В случае орбитального синглета  $L = 0$  в первом приближении равно нулю также и спин-орбитальное взаимодействие  $\hat{H}_{LS}$ . Поэтому учитывается приближение второго порядка. Подробный вывод спинового гамильтониана для этого случая дан в работе [21]. Применяя теорию возмущений с учетом членов второго порядка после определенных преобразований, можно получить следующий вид спинового гамильтониана:

$$\hat{H}_S = \beta g_{ij} \hat{H}_i \hat{S}_j + D_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j + A_{ij} \hat{S}_i \hat{I}_j + Q_{ij} \hat{I}_i \hat{I}_j - \gamma \beta_N H_i \hat{I}_j, \quad (1.6)$$

где  $g_{ij}$ ,  $D_{ij}$ ,  $A_{ij}$  и  $Q_{ij}$  - тензоры, симметрия которых связана с симметрией кристаллического поля;

$g_{ij}$  - тензор спектроскопического расщепления, в который входит  $g$  – фактор свободного электрона 2,0023 и вклад примеси вышележащих орбитальных состояний;

$D_{ij}$  - тензор, определяющий тонкую структуру спектра ЭПР;

$A_{ij}$  - тензор, определяющий сверхтонкую структуру спектра ЭПР;

$Q_{ij}$  - тензор, определяющий изменение спектра за счет квадрупольного момента ядра;

$\gamma \beta_N H_i \hat{I}_j$  - член, описывающий взаимодействие ядра с магнитным полем.

В случае ромбической симметрии спин-гамильтониан имеет вид:

$$\begin{aligned} \hat{H}_S = & D_{xx} \hat{S}_x^2 + D_{yy} \hat{S}_y^2 + D_{zz} \hat{S}_z^2 + \beta g_{xx} H_x \hat{S}_x + \beta g_{yy} H_y \hat{S}_y + \beta g_{zz} H_z \hat{S}_z + A_{xx} \hat{S}_x \hat{I}_x + \\ & + A_{yy} \hat{S}_y \hat{I}_y + A_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z + Q_{xx} \hat{I}_x^2 + Q_{yy} \hat{I}_y^2 + Q_{zz} \hat{I}_z^2 - \gamma \beta_N H \hat{I} \end{aligned} \quad (1.7)$$

или

$$\begin{aligned} \hat{H}_S = & D [\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \beta g_{xx} H_x \hat{S}_x + \beta g_{yy} H_y \hat{S}_y + \beta g_{zz} H_z \hat{S}_z + \\ & + A_{xx} \hat{S}_x \hat{I}_x + A_{yy} \hat{S}_y \hat{I}_y + A_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z + Q [\hat{I}_z^2 - I(I+1)/3] - \gamma \beta_N H \hat{I} \end{aligned} \quad (1.8)$$

где

$$D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = 0, Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0, D = -\frac{2}{3}(D_{xx} + D_{yy}), E = \frac{1}{3}(D_{xx} - D_{yy}) \quad (1.9)$$

Константы  $D$  и  $E$  характеризуют тонкую структуру ЭПР и определяют начальное расположение нижнего орбитального уровня в отсутствие магнитного поля.

В случае, если основное состояние вырождено, задача усложняется, так как приходится учитывать одновременно некубическую часть кристаллического поля и спин-орбитальную связь. Воздействие на уровень поля низкой симметрии вместе со спин-орбитальной связью для парамагнитного иона с четным числом магнитных элементов полностью снимает как орбитальное, так и спиновое вырождение, и явление ЭПР не наблюдается.

Для иона с нечетным числом электронов остается двукратное вырождение. В результате имеем дублет Крамерса. Это эквивалентно тому, что для данного уровня орбитальный момент  $L=0$ , а эффективный спин  $S'=1/2$ , который не совпадает с величиной истинного спина.

Спиновый гамильтониан для такой системы:

$$\hat{H}_S = \beta g_{ij} H_i \hat{S}_j + A_{ij} \hat{S}_i \hat{I}_j + Q_{ij} \hat{I}_i \hat{I}_j - \gamma \beta_N H_i \hat{I}_j \quad (1.10)$$

В этом случае не может возникнуть тонкая структура спектра ЭПР радиодиапазона, так как при любом  $S$ ,  $S'=1/2$  и будет только один электронный переход. В  $g$  – фактор большой вклад вносят верхние орбитальные состояния, и он резко отличается от чисто спинового значения  $g=2$ , имея большую анизотропию.

Для ионов в  $S$  – состоянии ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) спин-гамильтониан имеет свои особенности, поскольку в первом приближении кристаллическое поле кубической симметрии не воздействует на спиновые уровни из-за отсутствия орбитального взаимодействия ( $L=0$ ). Спиновый гамильтониан в случае ромбической симметрии имеет вид:

$$\begin{aligned} \hat{H}_S = & \beta g H \hat{S} + D [\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + a(\hat{S}_1^4 + \hat{S}_2^4 + \hat{S}_3^4)/6 + \\ & + A_x \hat{S}_x \hat{I}_x + A_y \hat{S}_y \hat{I}_y + A_z \hat{S}_z \hat{I}_z \end{aligned} \quad (1.11)$$

где  $S_1, S_2, S_3$  – компоненты спина, отнесенные к кубическим осям.

Второй и третий члены спин-гамильтониана Абрагам и Прайс объясняют следующим образом: электронное облако под взаимодействием кубической компоненты кристаллического поля слегка деформируется и из сферически-симметричной формы переходит к эллипсоидальной. Если электронное облако сферически – симметрично, то энергии уровней  $M=5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$  будут одинаковы. При нарушении симметрии расщепление основного уровня иона будет уже во втором приближении и пропорционально  $(S_z^2 - \frac{35}{12})$ .

Леушин [22, 23] развил теорию Прайса - Ватанабе, учитывая влияние кристаллического поля совместно с электростатическим взаимодействием электронов, существенно улучшил модель и получил хорошее согласие теории с экспериментом с привлечением данных по оптическим спектрам.

Необходимо подчеркнуть, что метод спинового гамильтониана является полуфеноменологическим и позволяет описать спектр электронного парамагнитного резонанса с помощью небольшого числа констант:  $g, D, E, A$  и др. Главная задача экспериментов - определение этих констант из вида спектра, задача теории - получение этих констант на основе определенной модели кристалла.

### **1.3. Волновые функции для энергетических уровней $3d^n$ – ионов в кристаллах, вероятности переходов между уровнями энергии**

С помощью спинового гамильтониана вычисляются спиновые уровни энергии  $W_i$  нижнего орбитального состояния и вероятности переходов между этими уровнями, которые необходимы для анализа интенсивностей переходов. Уровни энергии  $W_i$  и соответствующие им спиновые волновые функции  $\psi_i$ , которые являются собственными

функциями оператора энергии, определяются из уравнения Шредингера для стандартных состояний:

$$\hat{H}_S \psi_i = W_i \psi_i. \quad (1.12)$$

Решение этого уравнения эквивалентно диагонализации матрицы оператора  $\hat{H}_S$ . Уровни энергии  $E_i$  определяются из решения уравнения, которое только в случае равенства нулю имеет ненулевые решения:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - W & H_{12} & H_{13} \dots & H_{1f} \\ H_{21} & H_{22} - W & H_{23} \dots & H_{2f} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{f1} & H_{f2} & H_{f3} & H_{ff} - W \end{vmatrix} = 0, \quad (1.13)$$

где  $H_{mn}$  ( $m, n = 1, 2 \dots f$ ) - матричные элементы оператора  $\hat{H}_S$ , вычисленные с помощью полной ортонормированной системы собственных функций  $\psi_m$  какого-либо спинного оператора, например оператора  $\hat{S}_z$ ;

$f$  - ранг матрицы  $\hat{H}_S$ , равной размерности  $\psi_m$ ;

$\psi_m$  - представление или степень вырождения начального уровня, на который действует возмущение  $\hat{H}_S$ .

При этом собственные функции  $\psi_m$  оператора  $\hat{H}_S$  являются линейной комбинацией функции  $\psi_m$ :

$$\psi_i = \sum_{m=1}^f C_{im} \psi_m \quad (1.14)$$

Таким образом, каждый уровень характеризуется суперпозицией  $f$  состояний  $\psi_m$ . Коэффициенты  $C_{im}$  при условии нормирования функций  $\psi_m$ :



Рассмотрим вероятности переходов между различными спиновыми уровнями энергии, которые индуцируются микроволновым полем, в котором находится парамагнитный кристалл. Вероятность переходов в единицу времени [6]:

$$W_{ij} = \frac{\pi^2}{h^2} [\langle i | \hat{H} | j \rangle]^2 \cdot f(\nu), \quad (1.19)$$

где  $\langle i | \hat{H} | j \rangle$  - матричный элемент оператора взаимодействия электронного спина с макроволновым полем,  $f(\nu)$  - функция формы линии излучения или поглощения.

Оператор  $\hat{H}$ :

$$\hat{H} = \beta(gH\hat{S}) = \beta(g_x H_{1x} \hat{S}_x + g_y H_{1y} \hat{S}_y + g_z H_{1z} \hat{S}_z). \quad (1.20)$$

Определение вероятностей переходов сводится к вычислению матричных элементов операторов  $\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$ ,  $\hat{S}_z$  с помощью собственных функций оператора  $H_s$ , определяющего соответствующие уровни энергии:

$$\langle i | \hat{H} | j \rangle = \beta[g_x H_{1x}] \langle \psi_i | \hat{S}_x | \psi_j \rangle + g_y H_{1y} \langle \psi_i | \hat{S}_y | \psi_j \rangle + g_z H_{1z} \langle \psi_i | \hat{S}_z | \psi_j \rangle \quad (1.21)$$

Функция формы линии  $f(\nu)$  имеет максимум при  $\nu = \nu_{ij}$ . Для гауссовой и лоренцовой линий максимальные значения  $f(\nu = \nu_{ij})$  соответственно равны:

$$(f_r)_{\max} = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\pi} \frac{1}{\Delta\nu}, \quad (f_l)_{\max} = \frac{2}{\pi \Delta\nu} \quad (1.22)$$

где  $\Delta\nu$  - ширина линии между точками, в которых  $f(\nu) = \frac{1}{2} f_{\max}$ .

#### 1.4. Методика измерений спектров ЭПР и ФМР

Перед измерениями спектра ЭПР необходима тщательная настройка радиоспектрометра на максимальную чувствительность и стабильность.

Основными измеряемыми величинами являются:



1. частота микроволнового генератора;
2. резонансные значения магнитного поля, при которых наблюдаются линии ЭПР;
3. угол между магнитной осью кристалла и направлением магнитного поля;
4. интенсивность спектра ЭПР с изменением температуры.

Все эти величины измеряются с определенной степенью точности. Измерение напряженности магнитного поля при неоднородности магнитного поля не более 0,02% на сантиметр дает погрешности 0,01%, что в области магнитных полей для  $g = 2$  составит 1,3 Гс.

Направления магнитных осей кристалла устанавливаются при вращении образца и электромагнита по экстремальным положениям спектра ЭПР в магнитном поле. Ошибка в выставлении угла таким методом не превышает  $1^\circ$  и приводит к изменению положения спектра по полю в пределах  $0,2 \div 1$  Гс.

При изучении спектров ЭПР исследуемых  $3d^n$  - ионов в матрицах монокристаллов за основную плоскость выбирается кристаллографическая плоскость  $\{110\}$ . Спектр исследуется также в плоскостях  $\{100\}$  и  $\{111\}$ .

В случае высокой симметрии кристаллов часто главные кристаллографические оси и оси кристаллического поля совпадают. Появление ромбического искажения приводит к некоторому смещению осей кристаллического поля от кристаллографических направлений.

Без знания типа локальной симметрии электрического кристаллического поля невозможно записать спин-гамильтониан и приступить к расшифровке спектра. Тип симметрии кристаллического поля устанавливается из угловой зависимости спектра ЭПР, т.е. из зависимости положений резонансных линий спектра от углов  $\varphi$  и  $\theta$ , где  $\varphi$  и  $\theta$  - углы между направлениями постоянного магнитного поля  $H_0$  и магнитными осями  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Система трех магнитных осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  всегда является ортогональной в отличие от системы кристаллографических осей.

При исследовании угловой зависимости спектра ЭПР можно найти такое экстремальное положение спектра по двум углам ( $\varphi$  и  $\theta$ ), когда расстояния между компонентами спектра будут максимальными. Такая экстремальная ориентация, вдоль которой магнитное поле  $H_0$  сильнее всего оказывает влияние на расщепление энергетических уровней, обычно является  $z$  - ориентацией.

### **1.5. Магнитные зонды ионов группы железа в высокосимметричных монокристаллах шпинелей**

Для изучения параметров потенциала кристаллического поля используются магнитные ионы группы железа, играющие роль магнитных зондов.

#### **1.5.1. ЭПР ионов группы железа в монокристаллах шпинелей**

В данном разделе приведены основные результаты работ, полученных на монокристаллах литий-галлиевой шпинели.

Поле лигандов в большинстве случаев имеет преимущественно кубическую симметрию. За счет этого поля и происходит основное расщепление орбитальных уровней. Дополнительное расщепление, вызванное членами более низкой симметрии, значительно меньше.

Основными орбитальными состояниями ионов группы железа являются либо состояния  $F$ , либо состояния  $D$ . В случае наполовину заполненной оболочки  $d^5$  основное состояние  $^6S$ .

Рассмотрим  $F$  - состояние. В кристаллическом поле кубической симметрии  $F$  - состояние расщепляется на синглет и два триплета (рис. 1.4).

Необходимо отметить, что величина и знак констант гамильтониана для определенного кристаллического потенциала зависят от конкретной конфигурации, т.е. константы отличаются по величине и знаку для конфигураций  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$  и  $d^8$ , каждая из которых имеет основной терм с  $L=3$ .

**Расщепление энергетических уровней исследуемых ионов в кристаллическом поле. Кубическое поле - среднее;**  
 $\Delta \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta q = 2040 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta q = 60 B_4$ .

| Внешняя оболочка иона | Ион       | Внешние оболочки свободного атома | Свободный ион               | Кристаллические поля симметрии:                                                                                           |                                                                                                                   |                                               |
|-----------------------|-----------|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                       |           |                                   |                             | Октаэдрической                                                                                                            | Низшей                                                                                                            | $\lambda LS$ Магнитное поле $H_0 \parallel Z$ |
| $3d^3$                | $Cr^{3+}$ | $3d^5 4s^1$                       | $4F_{3/2} \quad 7 \times 4$ | $\Gamma_4 \quad 3 \times 4$<br>$6Dq$<br>$-2Dq \quad \Gamma_5 \quad 3 \times 4$<br>$-10Dq \quad \Gamma_2 \quad 1 \times 4$ | $1 \times 2$<br>$1 \times 2$                                                                                      |                                               |
| $3d^7$                | $Co^{2+}$ | $3d^7 4s^2$                       | $4F_{3/2} \quad 7 \times 4$ | $\Gamma_2 \quad 1 \times 4$<br>$12Dq \quad \Gamma_5 \quad 3 \times 4$<br>$2Dq$<br>$-6Dq \quad \Gamma_4 \quad 3 \times 4$  | $S_2 = +\frac{1}{2}$<br>$S_2 = -\frac{1}{2}$<br>$1 \times 2$<br>$1 \times 2$                                      |                                               |
| $3d^8$                | $Ni^{2+}$ | $3d^8 4s^2$                       | $3F_4 \quad 7 \times 3$     | $\Gamma_4 \quad 3 \times 3$<br>$6Dq$<br>$-2Dq \quad \Gamma_3 \quad 2 \times 3$<br>$-12Dq \quad \Gamma_2 \quad 1 \times 3$ | $1 \times 3$<br>$1 \times 1$                                                                                      | $+1$<br>$0$<br>$-1$                           |
| $3d^9$                | $Cu^{2+}$ | $3d^9 4s^1$                       | $2D_{5/2} \quad 5 \times 2$ | $\Gamma_5 \quad 3 \times 2$<br>$4Dq$<br>$-6Dq \quad \Gamma_3 \quad 2 \times 2$                                            | $2 \times 2$<br>$1 \times 2$<br>$1 \times 2$<br>$1 \times 2$<br>$1 \times 2$<br>$1 \times 2$<br>(ТЕТРАГО-НАЛЬНОЙ) |                                               |
| $3d^5$                | $Mn^{2+}$ | $3d^5 4s^2$                       | $6S_{5/2} \quad 1 \times 6$ | $\Gamma_1$                                                                                                                | $\times 2$<br>$\times 2$<br>$\times 2$                                                                            |                                               |

Рис. 1. 4. Расщепление энергетических уровней исследуемых ионов в кристаллическом поле.

Знак константы  $B_4$  для указанных конфигураций, основным состоянием которых является состояние F, приведены в табл. 1.3.

**Таблица 1.3.**

Знак константы  $B_4$  для указанных конфигураций, основным состоянием которых является состояние F

| Окружение \ Знак $B_4$                 | $B_4 > 0$  | $B_4 < 0$  |
|----------------------------------------|------------|------------|
| Октаэдрическое окружение               | $d^3, d^8$ | $d^2, d^7$ |
| Тетраэдрическое (кубическое) окружение | $d^2, d^7$ | $d^3, d^8$ |

Расщепление F - терма для конфигураций  $d^3, d^8$  можно рассматривать как наполовину или полностью заполненную оболочку с двумя дырками. Конфигурации  $d^2, d^7$  можно рассматривать как пустую или полузаполненную оболочку плюс два электрона. А схема расщепления для дырок является обращенной по сравнению со схемой расщепления для электронов. Величина же расщепления для рассматриваемых конфигураций имеет одну и ту же величину.

### **1.5.2. Двенадцатиминимумность потенциала кристаллического поля литий - галлиевой шпинели, допированной ионом хрома, $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Cr}^{3+}$**

Электронная конфигурация трехвалентного хрома:  $3d^3$ . Так как  $L = 3$  и  $S = 3/2$ , основным спектроскопическим состоянием является  $^4F_{9/2}$ , имеющее семикратное орбитальное вырождение ( $2L + 1 = 7$ ), каждое из которых четырехкратно вырождено по спину. Кубическое поле октаэдрической симметрии снимает орбитальное вырождение, и уровень  $^4F_{9/2}$  расщепляется на низший синглет и два лежащих выше триплета. При воздействии

кристаллических полей с симметрией ниже кубической и спин – орбитальной связи четырехкратное спиновое вырождение снимается, и образуются два крамеровских дублета, которые во внешнем магнитном поле расщепляются и с увеличением поля в случае аксиальной симметрии линейно расходятся.

Так как нижним уровнем энергии является орбитальный синглет, а расстояние до вышележащего триплетного уровня достаточно велико ( $\sim 10^4$  см<sup>-1</sup>), то предполагалось, что спектр будет наблюдаться при довольно высоких температурах, а анизотропия фактора спектроскопического расщепления будет небольшой.

Спектр ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  изучался при температурах  $4,2 \div 300$  К [16]. Концентрация хрома – 0,1 вес %. Угловая зависимость положения линий спектра ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  снималась в плоскостях {110}, {111} и др. В общем случае наблюдался спектр, состоящий из 36 линий. Изучение угловых зависимостей позволило интерпретировать эти линии как тонкую структуру спектра ЭПР от 12 магнитно - неэквивалентных положений ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в элементарной ячейке литий - галлиевой шпинели и описать каждый ион спин-гамильтонианом ромбической симметрии:

$$H = \frac{1}{3}b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{3}b_2^2 O + \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) \quad (1.23)$$

Так как

$$b_2^0 = D, \quad b_2^2 = 3E \quad (1.24)$$

и, учитывая, что операторы:

$$O_2^0 = 3S_z^2 - S(S+1),$$

$$O_2^2 = \frac{1}{2}(S_+^2 + S_-^2) = \frac{1}{2}[(S_x + iS_y)^2 + (S_x - iS_y)^2] = S_x^2 - S_y^2, \quad (1.25)$$

спин-гамильтониан представлен в традиционной записи:

$$H = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + D(S_z^2 - \frac{5}{4}) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1.26)$$

Магнитные оси были выбраны следующим образом: ось  $z$  - вблизи направления  $\langle 111 \rangle$ , ось  $x$  - вблизи направления  $\langle 110 \rangle$ , ось  $y$  - вблизи направления  $\langle 112 \rangle$ .

На рис. 1.5 показана угловая зависимость спектра ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  в плоскости  $\{z-y\}$  для одной позиции при  $T=290$  К. Оказалось, что оси  $z$  трех положений центра  $\text{Cr}^{3+}$  близки к направлению  $\langle 111 \rangle$  и симметрично отклонены от него на угол  $\beta=5 \pm 1^\circ$ .

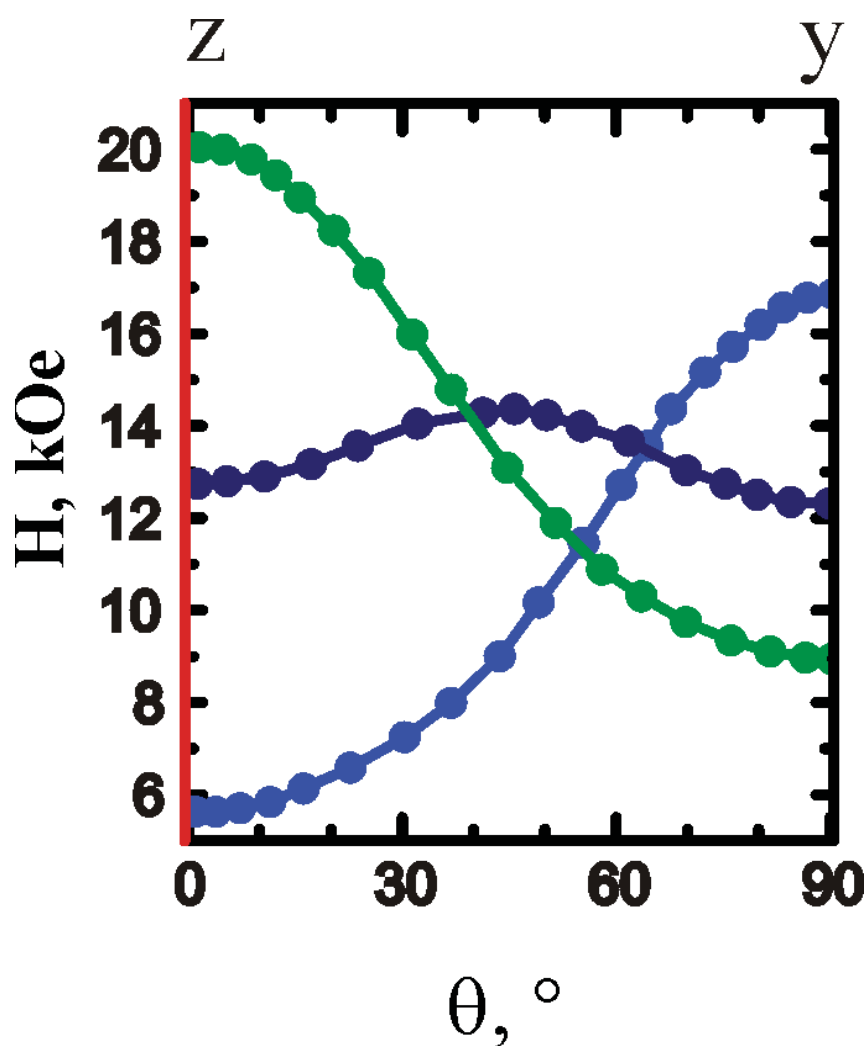


Рис. 1.5. Угловая зависимость спектра ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  в плоскости  $\{z-y\}$  для одной позиции при  $T = 290^\circ\text{K}$ ,  $\nu = 36200$  МГц.

Отклонены и магнитные оси  $x$  и  $y$  от близлежащих кристаллографических осей  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 112 \rangle$ , что видно из рис. 1.6, на котором выделена одна ось  $z$  и соответствующие ей оси  $x$  и  $y$ . Все три магнитные оси развернуты в плоскости  $\{111\}$  на угол  $\alpha = 4 \pm 1^\circ$ . Ось  $y$  отклонена от плоскости  $\{111\}$  на угол  $\beta = 5 \pm 1^\circ$ .

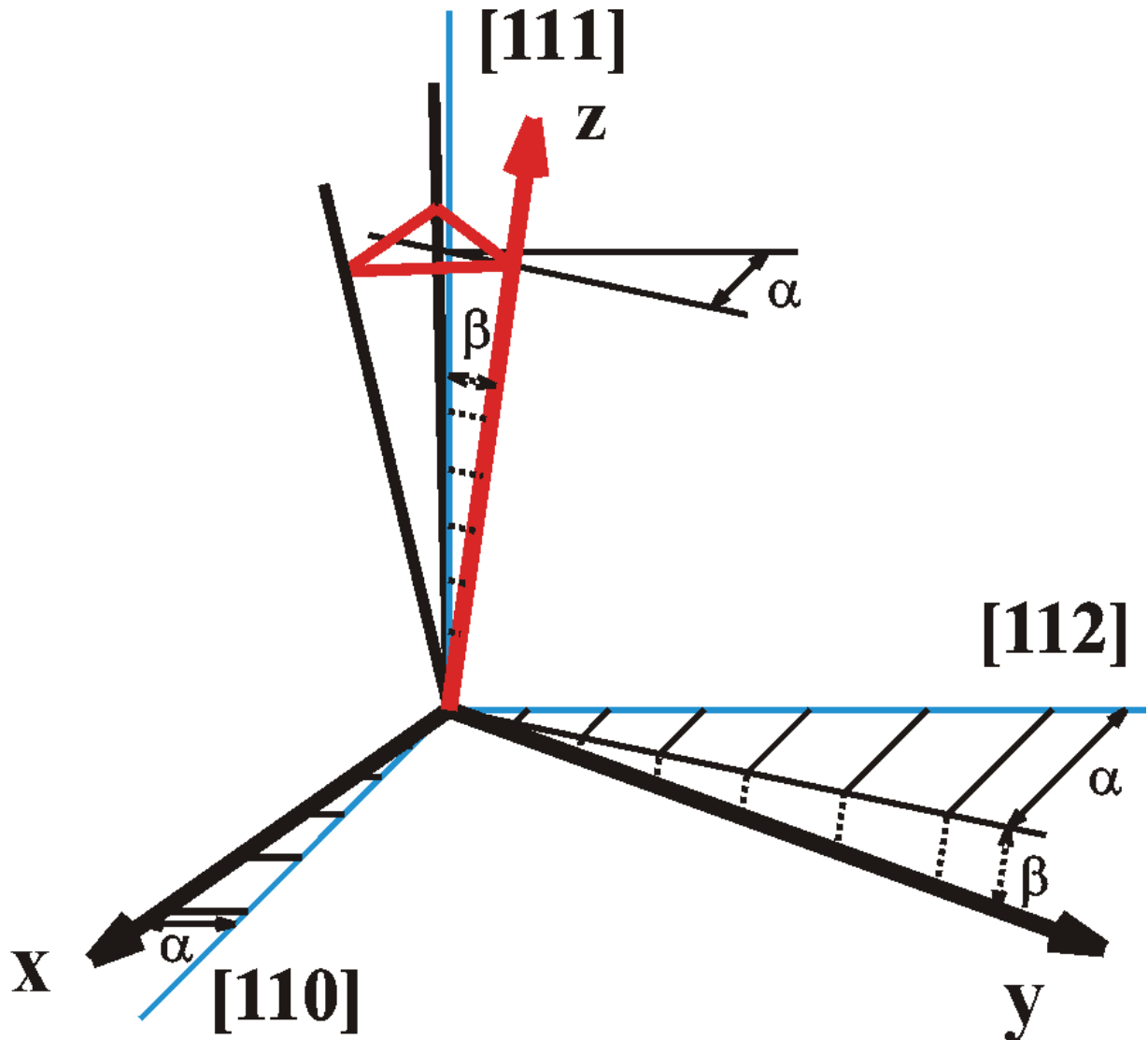


Рис. 1.6. Расположение магнитных осей иона  $\text{Cr}^{3+}$  относительно кристаллографических осей  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle$ .



Форма потенциала кристаллического поля в месте расположения иона трехвалентного хрома вокруг кристаллографической оси  $[111]$  показана на рис. 1.7.

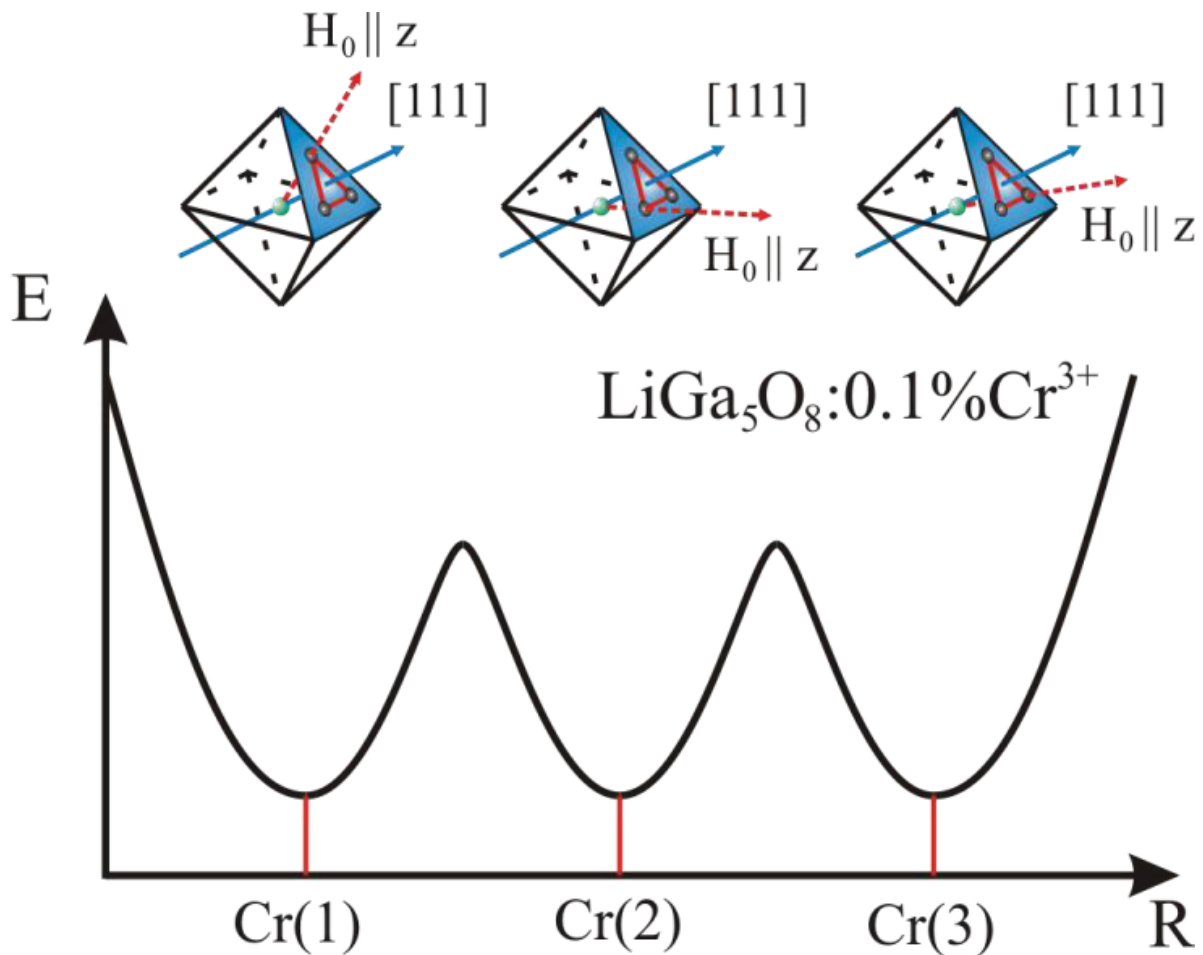


Рис.1.7. Форма потенциала кристаллического поля в месте расположения иона трехвалентного хрома вокруг кристаллографической оси  $[111]$ . Магнитное поле  $H_0$  параллельно главной магнитной оси  $z$  иона.

На рис. 1.7 из четырех осей типа  $\langle 111 \rangle$  октаэдра показана только ось  $[111]$ . Показаны три октаэдрические  $\text{Cr}(1)$ ,  $\text{Cr}(2)$ ,  $\text{Cr}(3)$  магнитно неэквивалентные положения ионов хрома. Оси  $z$  находятся вблизи направления  $[111]$ .

По вертикальной оси отложена величина потенциала кристаллического поля  $E$  в относительных единицах. По горизонтальной оси отложены расстояния  $R$  между ионами  $\text{Cr}^{3+}$  в относительных единицах.

Константы спин-гамильтониана ромбической симметрии представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4.

Константы спин-гамильтониана

|                                  | T, K                |                     |                     |
|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                  | 4,2                 | 77                  | 290                 |
| $g_z$                            | $1,9831 \pm 0,0005$ | $1,9795 \pm 0,0005$ | $1,9796 \pm 0,0005$ |
| $g_x \approx g_y$                | $1,9814 \pm 0,0005$ | $1,9809 \pm 0,0005$ | $1,9803 \pm 0,0005$ |
| $D(\Gamma\Gamma_{\square})$      | $9,751 \pm 0,005$   | $9,757 \pm 0,005$   | $9,881 \pm 0,005$   |
| $E(\Gamma\Gamma_{\square})$      | $0,447 \pm 0,005$   | $0,455 \pm 0,005$   | $0,515 \pm 0,005$   |
| $E/D$                            | 0,0458              | 0,0466              | 0,0521              |
| $\delta(\Gamma\Gamma_{\square})$ | 19,564              | 19,578              | 19,842              |

Знак  $D$  был определен из сравнения интенсивностей первой и третьей линий тонкой структуры для  $H_0 \parallel z$  при  $T = 4,2$  и  $290$  К. При  $T = 4,2$  К интенсивность третьей линии вдвое больше интенсивности первой линии, что свидетельствует о положительном знаке константы  $D$ .

Обсудим местоположение иона  $\text{Cr}^{3+}$ . При введении ионов в матрицу  $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_4$  последние занимают октаэдрические узлы, так как спектр легко наблюдается при комнатной температуре, анизотропия  $g$  - фактора очень мала. Эти факты указывают на то, что низшим уровнем энергии является орбитальный синглет.

В случае же тетраэдрического окружения наблюдалась бы ситуация аналогичная октаэдрическому  $\text{Co}^{2+}$  со всеми вытекающими последствиями.

В октаэдрических узлах ионы  $\text{Cr}^{3+}$  вероятнее всего замещают ионы  $\text{Ga}^{3+}$ , чем ионы  $\text{Li}^+$ , по следующим соображениям:

1. близость характеристических расстояний ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ ;
2. не требуется зарядовой компенсации;
3. симметрия электрического кристаллического поля, в котором находятся ионы  $\text{Li}^+$ , является аксиальной, а для  $\text{Ga}^{3+}$  - ромбической.

Можно также считать по вышеизложенным соображениям, что при замещении ионов  $\text{Ga}^{3+}$  на  $\text{Cr}^{3+}$  не должно происходить заметного искажения решетки и что данные кристаллического поля, в котором находится ион  $\text{Cr}^{3+}$ , довольно близки к истинному кристаллическому полю в октаузле  $\text{Ga}^{3+}$  в монокристаллах упорядоченной  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ .

### **1.5.3. Центры трех типов. Четырехминимумность и двенадцатиминимумность потенциала кристаллического поля литий - галлиевой шпинели, допированной ионом кобальта, $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Co}^{2+}$**

Электронная конфигурация двухвалентного кобальта  $3d^7$ ,  $L = 3$  и  $S = 3/2$ . Основным термом  $\text{Co}^{2+}$ , находящегося в свободном состоянии, согласно правилу Хунда является  $^4F_{9/2}$ . Следовательно, основное спектроскопическое состояние  $^4F_{9/2}$  семикратно вырождено по орбитальному квантовому числу ( $2L + 1$ ) и четырехкратно вырождено по спину ( $2S + 1$ ). В чисто кубическом кристаллическом поле октаэдрической симметрии вырождение частично снимается, нижним уровнем является орбитальный триплет, каждый уровень которого четырехкратно вырожден по спину (рис. 1.6). При воздействии кристаллических полей с симметрией ниже кубической и спин-орбитальной связи триплет  $\Gamma_4$  расщепляется на шесть крамеровских дублетов, расстояние между которыми порядка сотен обратных сантиметров. Поэтому из-за сильной спин-орбитальной связи спектр ЭПР  $\text{Co}^{2+}$  в

октаэдрическом окружении можно наблюдать только при низких температурах на нижнем дублете с эффективным спином  $S' = 1/2$  (истинный спин  $S = 3/2$ ). Спектр ЭПР обладает сильной анизотропией и существенным отклонением g-фактора от g -фактора для чисто спинового состояния.

Спектр ЭПР ионов  $\text{Co}^{2+}$  исследовался на частоте 37 ГГц в интервале температур 4,2К ÷ 77 К [18, 25]. Содержание кобальта в  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  - 0,01% ÷ 0,1%. Изучение угловых зависимостей положения линий спектра ЭПР при 4,2К в плоскостях  $\{110\}$  и  $\{111\}$  показало наличие трех типов спектров ЭПР: «октаэдрического  $\text{Co}^{2+}$ » в кристаллическом поле аксиальной и ромбической симметрии и «тетраэдрического  $\text{Co}^{2+}$ » в поле аксиальной симметрии.

Измерения «ромбического» спектра проведены при  $T = 4,2$  К. При  $T=77$  К спектр не наблюдается. Спектр ЭПР состоит из разрешенной СТС вдоль осей  $z$  и  $x$  и не разрешен для  $H_0 \parallel y$ . Исследование угловой зависимости спектра показало наличие двенадцати магнитно-неэквивалентных положений ромбического  $\text{Co}^{2+}$  в элементарной ячейке. Такая низкая симметрия кристаллического поля приводит к существованию трех значений  $g$  - факторов в трех главных ориентациях, а также трех значений констант  $A_{ij}$  - тензора сверхтонкого взаимодействия. Каждое положение  $\text{Co}^{2+}$  описывается спин –гамильтонианом:

$$H = g_x \beta H S_x + g_y \beta H S_y + g_z \beta H S_z + A S_z I_z + B S_x I_x + C S_y I_y, \quad (1.27)$$

где  $S = 1/2$  и  $I = 7/2$ .

Ось  $z$  кристаллического поля отклонена на угол  $14^\circ$  от оси  $\langle 111 \rangle$ , ось  $x$  совпадает с направлением  $\langle 110 \rangle$ .

Экспериментальные значения констант спин-гамильтониана в трех главных ориентациях:

$$\begin{aligned}
g_z &= 6,927 \pm 0,005 & A &= (229,6 \pm 3) * 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\
g_x &= 1,972 \pm 0,002 & B &= (30,4 \pm 1) * 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\
g_y &= 2,855 \pm 0,005 & C &= 0. \\
S_p g_{ij} &= 11,754 & & (1.28)
\end{aligned}$$

Линия ЭПР расщепляется на 8 компонент сверхтонкой структуры. Интенсивности ее переходов одинаковы, поскольку уровни энергии относятся к чистым состояниям.

Измерения «аксиального» спектра  $\text{Co}^{2+}$  в кислородном октаэдре проведены при  $T = 4,2$  К. При 77 К спектр не наблюдается.

Анализ угловой зависимости спектра (рис. 1.8) говорит о наличии четырех магнитно-неэквивалентных положений ионов  $\text{Co}^{2+}$  в элементарной ячейке.

Спектр ЭПР в параллельной ориентации состоит из хорошо разрешенной сверхтонкой структуры (СТС) из восьми линий, которая обусловлена ядерным спином  $I = 7/2$ . В перпендикулярной ориентации СТС не разрешена. Спектр разрешается при отклонении магнитного поля от перпендикулярной ориентации в плоскости  $\{110\}$  на угол  $\pm 6^\circ$ . Параллельная ориентация кристаллического поля совпадает с осью  $\langle 111 \rangle$ . Для проверки аксиальности спектра снималась угловая зависимость в плоскости  $\{111\}$ , которая является гранью октаэдра. На рис. 1.8 показана угловая зависимость для ионов  $\text{Co}^{2+}$ , находящихся в электрическом кристаллическом поле аксиальной симметрии в плоскости  $\{110\}$  при температуре  $T = 4,2$  К. Линии, обозначенные цифрами без штрихов и буквой О, соответствуют первой линии СТС, а со штрихами – восьмой. Кривые 1, 2 показывают угловую зависимость для ионов, параллельные ориентации которых совпадают с направлениями  $\langle 111 \rangle$ , лежащими в исследуемой плоскости  $\{110\}$ . Кривые 3, 4 и 3', 4' представляют собой спектр ЭПР от двух магнитно – неэквивалентных ионов, параллельные ориентации которых

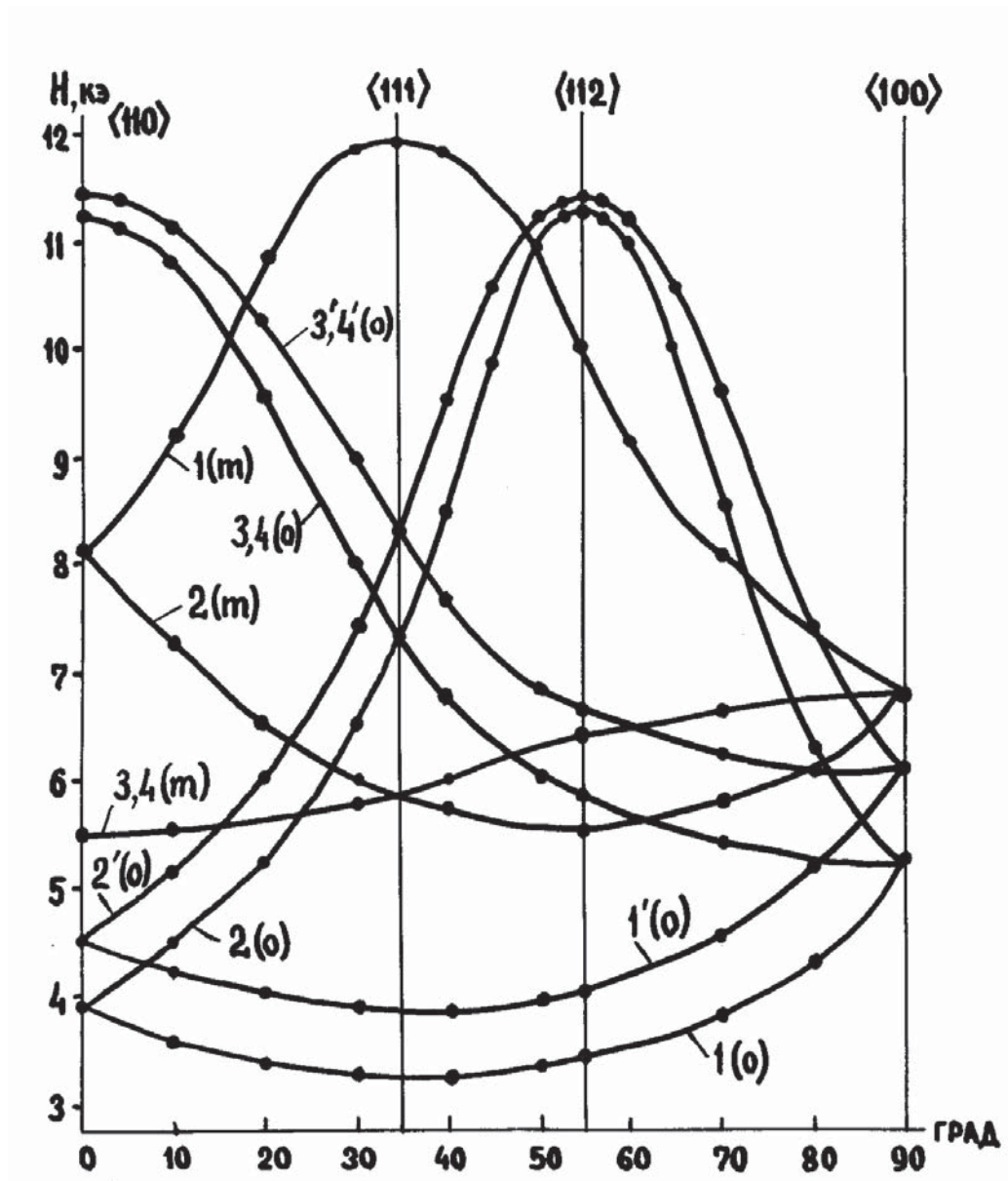


Рис.1.8. Угловая зависимость положений линий спектра ЭПР для ионов  $\text{Co}^{2+}$  аксиальной симметрии в плоскости  $\{110\}$  при  $T = 4,2$  К. Буквами **o** и **m** рядом с цифрой на линии обозначены октаэдрические и тетраэдрические позиции  $\text{Co}^{2+}$  соответственно.

находятся в плоскости, которая перпендикулярной исследуемой плоскости  $\{110\}$ .

Спектр каждого иона  $\text{Co}^{2+}$  описывается спин-гамильтонианом:

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y) \quad (1.29)$$

с эффективным спином  $S = 1/2$  и ядерным спином  $I = 7/2$ .

Получены следующие экспериментальные значения констант спин-гамильтониана:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 7,295 \pm 0,005 & A &= (283 \pm 2) * 10^{-4} \text{ см}^{-1} \\ g_{\perp} &= 2,311 \pm 0,002 & B &= 0. \\ S_p g_{ij} &= 11,917, \end{aligned} \quad (1.30)$$

Матрица энергии содержит элементы, не равные нулю, только по диагонали. Последние представляют собой энергетические уровни, которые относятся к чистым состояниям, полностью характеризующиеся волновой функцией  $\psi_{M,m}$ .

Вероятности переходов между этими уровнями:

$$\left\langle -\frac{1}{2}, m | g_x \beta H S_x | \frac{1}{2}, m \right\rangle = \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle -\frac{1}{2}, m | S_x | \frac{1}{2}, m \right\rangle = \frac{1}{2} g_x \beta H. \quad (1.31)$$

Линии ЭПР согласно  $m = 2I + 1 = 8$  расщепляются на 8 компонент сверхтонкой структуры.

Изучение угловых зависимостей положения линий спектра ЭПР при 4,2К в плоскостях  $\{110\}$  и  $\{111\}$  показало наличие «тетраэдрического  $\text{Co}^{2+}$ » в поле аксиальной симметрии.

**ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЙ  $\text{Co}^{2+}$ .** Основное спектроскопическое состояние  $^4F_{9/2}$ . В кубическом поле тетраэдрической симметрии нижним уровнем является орбитальный синглет, который отстоит от ближайшего орбитального триплета на расстоянии порядка  $10^4 \text{ см}^{-1}$  и четырехкратно вырожден по спину. В результате спин - орбитальной связи нижний орбитальный синглет расщепляется на два спиновых дублета (рис. 1.6), нижним из которых, по видимому, является уровень с  $S_z = \pm 1/2$ , поскольку спектр четко виден как при

гелиевых, так и при азотных температурах, причем интенсивность спектра при гелиевых температурах гораздо выше.

Спектр ЭПР при  $T = 4,2$  К исследовался в плоскости  $\{110\}$  (рис.1.8). Параллельная ориентация совпадает с направлением  $\langle 111 \rangle$ , сверхтонкая структура ЭПР в этой ориентации разрешена. При отклонении от параллельной ориентации на угол  $\pm 4^\circ$  СТС, состоящая из восьми компонент, согласно  $I = 7/2$  исчезает. При  $T = 77$  К СТС не разрешается.

Изучение угловой зависимости положения линий спектра ЭПР показало наличие четырех магнитно-неэквивалентных положений ионов в элементарной ячейке. Спектр каждого иона описывается гамильтонианом аксиальной симметрии. Эффективный спин  $S = 1/2$ , так как мы наблюдали переход только на нижнем уровне  $S_z = \pm 1/2$ . Константы гамильтониана при  $T = 4,2$  К:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2,203 \pm 0,002, & A &= (30 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ g_{\perp} &= 4,621 \pm 0,005, & B &= 0. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Обсудим экспериментальные результаты по исследованию ионов  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_4$ .

Было обнаружено и изучено два октаэдрических центра  $\text{Co}^{2+}$ , которым соответствуют спектры аксиальной и ромбической симметрий. Соотношение интенсивностей спектров октаэдрических  $\text{Co}^{2+}$  акс.:  $\text{Co}^{2+}$  ромб. = 2:1 при  $T = 4,2$  К. Разная интенсивность спектров позволила четко их разделить.

Третий тип спектров обязан иону  $\text{Co}^{2+}$ , находящемуся в тетраэдрическом окружении. Основанием для этого предположения послужили следующие факты:

1. Спектр ЭПР «тетраэдрического  $\text{Co}^{2+}$ » наблюдался не только при температурах жидкого гелия, но и при  $T = 77$  К, что исключено для «октаэдрического  $\text{Co}^{2+}$ ».



2. Угловая зависимость (рис. 1.8) показывает, что спектр «тетраэдрического  $\text{Co}^{2+}$ » является как бы обратным спектру «октаэдрического  $\text{Co}^{2+}$ », что находится в соответствии со знаками потенциальных функций для этих случаев.

3. Константа СТС для «тетраэдрического  $\text{Co}^{2+}$ » в несколько раз меньше, чем для «октаэдрического  $\text{Co}^{2+}$ », так как орбитальный момент для основного состояния в поле октаэдрической симметрии не заморожен и дает вклад первого порядка в величину  $A$ .

Обнаруженные и исследованные три типа спектров ЭПР позволяют сделать следующие заключения:

1. При введении в матрицу упорядоченной литий – галлиевой шпинели примеси кобальта последний замещает ионы  $\text{Ga}^{3+}$  как в А-, так и В – позициях, и ионы  $\text{Li}^+$ , находящиеся в В-позиции.

2. Спектр «тетраэдрического  $\text{Co}^{2+}$ » обязан иону  $\text{Co}^{2+}$ , замещающему ион  $\text{Ga}^{3+}$ , находящийся в тетраэдрическом кислородном окружении (А-позиция).

3. Спектр «октаэдрического  $\text{Co}^{2+}$ », находящегося в кристаллическом поле аксиальной симметрии, принадлежит иону  $\text{Co}^{2+}$ , замещающему ион  $\text{Li}^+$ , находящийся в октаэдрическом кислородном окружении (В-позиция). Ближайшее катионное окружение исследуемого иона создает только аксиальные искажения вдоль осей  $\langle 111 \rangle$ .

4. Спектр «октаэдрического  $\text{Co}^{2+}$ », находящегося в кристаллическом поле низкой симметрии, принадлежат иону  $\text{Co}^{2+}$ , замещающему ион  $\text{Ga}^{3+}$ , находящийся в октаэдрическом кислородном окружении (В-позиция). Ближайшее катионное окружение иона создает ромбические искажения за счет разной валентности  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ga}^{3+}$ .

5. Соотношение интенсивностей спектров октаэдрических  $\text{Co}^{2+}_{\text{акс}}$ :  $\text{Co}^{2+}_{\text{ромб}}=2:1$  позволяет говорить о том, что ионы  $\text{Co}^{2+}$  в кислородных октаэдрах литий – галлиевой шпинели более предпочтительно замещают ионы  $\text{Li}^+$ , чем ионы  $\text{Ga}^{3+}$ . Это обстоятельство можно объяснить тем, что

характеристические расстояния анион – катион для ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  с координационным числом 6 равны 2,135; 1,993; 2,126 соответственно, т.е. ионам  $\text{Co}^{2+}$  энергетически более выгодно замещать ионы  $\text{Li}^+$ , чем ионы  $\text{Ga}^{3+}$ .

6. Сравнение констант спин – гамильтониана для октаэдрических  $\text{Co}^{2+}$  позволяет предположить, что в случае замещения октаэдрического  $\text{Ga}^{3+}$ , ковалентность выше, так как орбитальные вклады в величину  $g$  - фактора и константы СТС  $A$  меньше, чем в случае замещения ионом  $\text{Co}^{2+}$  октаэдрического  $\text{Li}^+$ . Это обстоятельство подтверждается также соответствующими характеристическими расстояниями анион-катион.

#### **1.5.4. Центры двух типов. Многоминимумность потенциала кристаллического поля литий - галлиевой шпинели, допированной ионами никеля, $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Ni}^{2+}$**

Электронная конфигурация  $\text{Ni}^{2+}$ :  $3d^8$ . Основным спектроскопическим состоянием является  $^3F_4$ , так как  $L = 3$  и  $S = 1$ , т.е. низший уровень имеет семикратное орбитальное вырождение ( $2L + 1$ ), а каждый из орбитальных уровней трехкратно вырожден по спину ( $2S+1$ ). Кристаллическое поле кубической симметрии снимает орбитальное вырождение уровня, расщепляя его на два орбитальных триплета и орбитальный синглет (рис. 1.6), который является нижним в поле октаэдрической симметрии и трехкратно вырожден по спину.

Двухвалентный никель является некрамерсовым ионом, поэтому некубическая часть кристаллического поля через спин – орбитальное взаимодействие в зависимости от симметрии частично или полностью снимает спиновое вырождение. Аксиальное поле вызывает небольшое расщепление уровня на дублет и синглет, поле ромбической симметрии полностью снимает спиновое вырождение нижнего орбитального синглета.

На рис. 1.6 показано расщепление спиновых уровней иона  $\text{Ni}^{2+}$  с  $M_S = 0, \pm 1$  в случае параллельной ориентации. В других ориентациях уровням энергии соответствуют смешанные спиновые функции.

Специфичностью некрамерсового иона  $\text{Ni}^{2+}$  является также тот факт, что спектр ЭПР  $\text{Ni}^{2+}$  необычайно чувствителен к малейшему искажению локальной симметрии кристаллического поля и что ширина линий спектра ЭПР изменяется в широких пределах 100 - 1000 Гс.

В октаэдрическом поле F - состояние конфигурации  $3d^8$  расщепляется таким же образом, как и в случае конфигурации  $3d^3$ , и нижним является синглет  $\Gamma_2$ . Отличие заключается в том, что орбитальная связь имеет противоположный знак и значительно большую величину. Поэтому величина g - фактора должна заметно превышать чисто спиновое значение и в общем случае изменяться от 2,15 до 2,35. Спектр ЭПР в связи со слабым влиянием вышележащих триплетов на нижний орбитальный синглет обычно наблюдается в широком диапазоне температур: от гелиевой до комнатной.

В кубическом поле тетраэдрической симметрии нижним является орбитальный триплет  $\Gamma_4$ , который расщепляется спин-орбитальной связью на дублет  $\Gamma_3$  и синглет  $\Gamma_2$ . Причем нижним оказывается синглетный уровень.

Исследование спектра ЭПР в монокристаллах упорядоченной литий – галлиевой шпинели с примесью  $0,01 \pm 0,1\%$  никеля проводилось в диапазоне частот 10 - 140 ГГц при гелиевых и азотных температурах.

При выполнении условия сильных полей тонкая структура спектра иона  $\text{Ni}^{2+}$  состоит из двух линий. Изучение угловой зависимости положения линий спектра ЭПР на радиоспектрометре  $\lambda = 2$  мм в магнитном поле, соответствующем  $g \approx 2$ , показало наличие в общем случае восьми широких линий, которые мы приписываем двум центрам ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , находящихся в аксиальных кристаллических полях. Аксиальность кристаллического поля проверялась исследованием угловых зависимостей в плоскости  $\{111\}$ . Линии спектров, соответствующие перпендикулярной ориентации, оставались неподвижными. Каждый центр имеет четыре магнитно-неэквивалентные

положения в элементарной кристаллической ячейке, каждое из которых можно описать спин-гамильтонианом:

$$H = \beta g_{\parallel} H_z S_z + \beta g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] \quad (1.33)$$

Центр иона  $\text{Ni}^{2+}$  с меньшими  $D$  обозначим 1, а с большими  $D$  - 2.

Исследование тонкой структуры спектра 1-го центра было проведено на радиоспектрометре 8 миллиметрового диапазона при гелиевых и азотных температурах, расчет выполнен по вышеприведенным формулам. При  $T = 4,2$  К константы спин – гамильтониана следующие:

$$g = 2,19 \pm 0,05; \quad D = (63 \pm 3) \cdot 10^{-2} \text{ см} \quad (1.34)$$

Второй центр иона  $\text{Ni}^{2+}$  исследован на радиоспектрометрах с  $\lambda = 2$  мм и 4 мм при  $T = 4,2$  К. На радиоспектрометре с  $\lambda = 4$  была выставлена параллельная ориентация. Затем снималась угловая зависимость положения линий спектра ЭПР в перпендикулярной плоскости.

По результатам экспериментов, считая, что  $g \approx 2,2$ , определяем константу:

$$D = 327 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \quad (1.35)$$

Параллельные ориентации обоих центров совпадают с осью  $\langle 111 \rangle$ .

Знак  $D$  1-го центра оказался положительным, так как при  $T = 4,2$  К интенсивность второй линии тонкой структуры спектра ЭПР примерно вдвое больше интенсивности первой линии.

Полученное большое различие начальных расщеплений обоих центров  $D_{\text{II}} / D_{\text{I}} \approx 4$  позволяет предположить принадлежность их разным окружениям: 1-й центр относится к тетраэдрическому окружению, а 2-й – к октаэдрическому.

В октаэдрическом окружении ион  $\text{Ni}^{2+}$  может оказаться, заместив либо ионы  $\text{Li}^+$ , либо ионы  $\text{Ga}^{3+}$ . Характеристические расстояния для ионов следующие:  $\text{Li}^+$  - 2,135;  $\text{Ni}^{2+}$  - 2,088;  $\text{Ga}^{3+}$  - 1,933. Кристаллическое поле для иона  $\text{Li}^+$  - аксиальной симметрии, для иона  $\text{Ga}^{3+}$  - ромбической. Таким образом, 2-й центр образуется при замещении октаэдрического иона  $\text{Li}^+$ , так как, во-первых, данный центр находится в поле аксиальной симметрии, и, во-вторых, иону  $\text{Ni}^{2+}$  энергетически более выгодно (согласно характеристическим расстояниям) заместить  $\text{Li}^+$ , а не  $\text{Ga}^{3+}$ .

Первый центр образован ионами  $\text{Ni}^{2+}$ , заместившими ионы  $\text{Ga}^{3+}$ , которые находились в тетраэдрическом кислородном окружении.

#### **1.5.5. Многоминимумность потенциала кристаллического поля литий - галлиевой шпинели, допированной ионами марганца $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Mn}^{2+}$**

Электронная конфигурация двухвалентного марганца  $3d^5$ . Магнитная  $d$  - оболочка заполнена наполовину, орбитальный момент  $L = 0$ . Электронный спин  $S = 5/2$ . Основное спектроскопическое состояние  ${}^6S_{5/2}$  орбитально не вырождено и в кубическом кристаллическом поле в первом приближении теории возмущений не расщепляется. Таким образом, нижний уровень является орбитальным синглетом, который шестикратно вырожден по спину. Так как спин-орбитальное взаимодействие отсутствует ( $L = 0$ ), состояние  ${}^6S$  не имеет возбужденных состояний с энергиями, близкими к энергии основного состояния. Поэтому спектр ЭПР наблюдается в широкой области температур при любой симметрии кристаллического поля. Фактор спектроскопического расщепления  $g$  почти изотропен и слабо отклоняется от фактора свободного электрона.

В кристаллическом поле происходит снятие спинового вырождения и при выполнении условия сильного поля наблюдается тонкая структура спектра из пяти линий. Спектр представляет собой 5 групп линий, каждая из которых расщеплена на 6 сверхтонких компонент.

Марганец представляет собой один устойчивый изотоп с массовым числом 55, ядро которого имеет спин  $I = 5/2$ , d - электроны подвержены не только действию внешнего магнитного поля, но и поля ядра. Каждый из  $2S + 1$  уровней парамагнитного иона расщепится на  $2I + 1$  подуровней. Таким образом, всего окажется  $(2S + 1)(2I + 1) = 36$  линий, между которыми, в силу правила отбора  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$ , возможны  $5 \times 6 = 30$  переходов.

Спектр ЭПР в  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ , легированной 0,1% марганца, исследовался на частоте 37 ГГц при  $T=77$  К и  $\nu = 72$  ГГц при 4,2 К [26].

Первый этап исследований спектра ЭПР ионов марганца проводился на частоте  $\nu = 72$  ГГц при  $T=4,2$  К. Был снят спектр ЭПР в порошке  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 : 0.1\% \text{Mn}^{2+}$  (рис. 1.9).

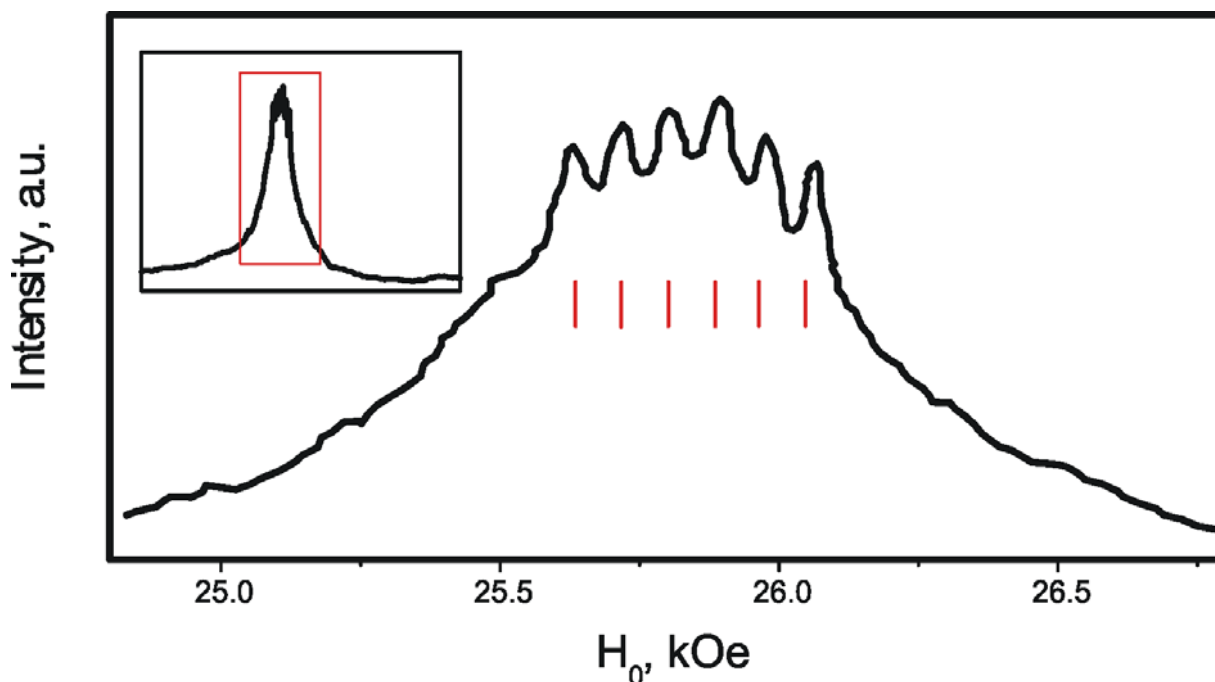


Рис. 1.9. Спектр ЭПР в порошке  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 : 0.1\% \text{Mn}^{2+}$ .

Спектр представляет собой широкую линию  $\Delta H \approx 1000$  гс, на которую наложена узкая линия шириной  $\Delta H \approx 460$  гс с разрешенной сверхтонкой структурой.

Спектр описывается спин-гамильтонианом:

$$H = g\beta HS + D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + ASI \quad (1.36)$$

Без учета СТС в спектрах ЭПР монокристаллов при выполнении условия сильного поля наблюдается пять переходов, соответствующих  $\Delta M_S = 1$ :

$$\begin{aligned} \pm \frac{5}{2} \rightarrow \pm \frac{3}{2}; & \quad h\nu = g\beta H \pm 2D(3\cos^2 \theta - 1), \\ \pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2} & \quad h\nu = g\beta H \pm D(3\cos^2 \theta - 1), \\ + \frac{1}{2} \rightarrow - \frac{1}{2} & \quad h\nu = g\beta H. \end{aligned} \quad (1.37)$$

Таким образом, линию с разрешенной СТС можно отнести к переходу  $+1/2 \rightarrow -1/2$ , который не зависит от угла. Последнее также подтверждает изотропность  $g$ -фактора.

Широкая линия представляет собой усредненную тонкую структуру переходов  $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$ ,  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ , зависящих от угла. Максимальный размер спектра согласно (1.37) составляет  $8D$ . Отсюда можем довольно грубо сделать оценку  $D \approx 120$  гс. Константа сверхтонкой структуры спектра ЭПР  $A \approx 80$  гс.

Затем на  $\nu = 72$  ГГц был измерен спектр ЭПР в монокристаллах  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 : 0,1\% \text{Mn}^{2+}$  для случая, когда  $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$ . Спектр ЭПР (рис.1.10) представляет собой широкую линию, на которой видны как разрешенная тонкая структура, так и СТС. По разрешенной тонкой структуре и СТС спектра была уточнена константа  $D$ . Расстояние между крайними (при отсчете от  $g = 2$ ) линиями СТС перехода  $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$  составляет 1250 гс.

Следовательно, расстояние между переходами  $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$  составляет 850 гс. Отсюда уточненная величина  $D \approx 106$  гс.

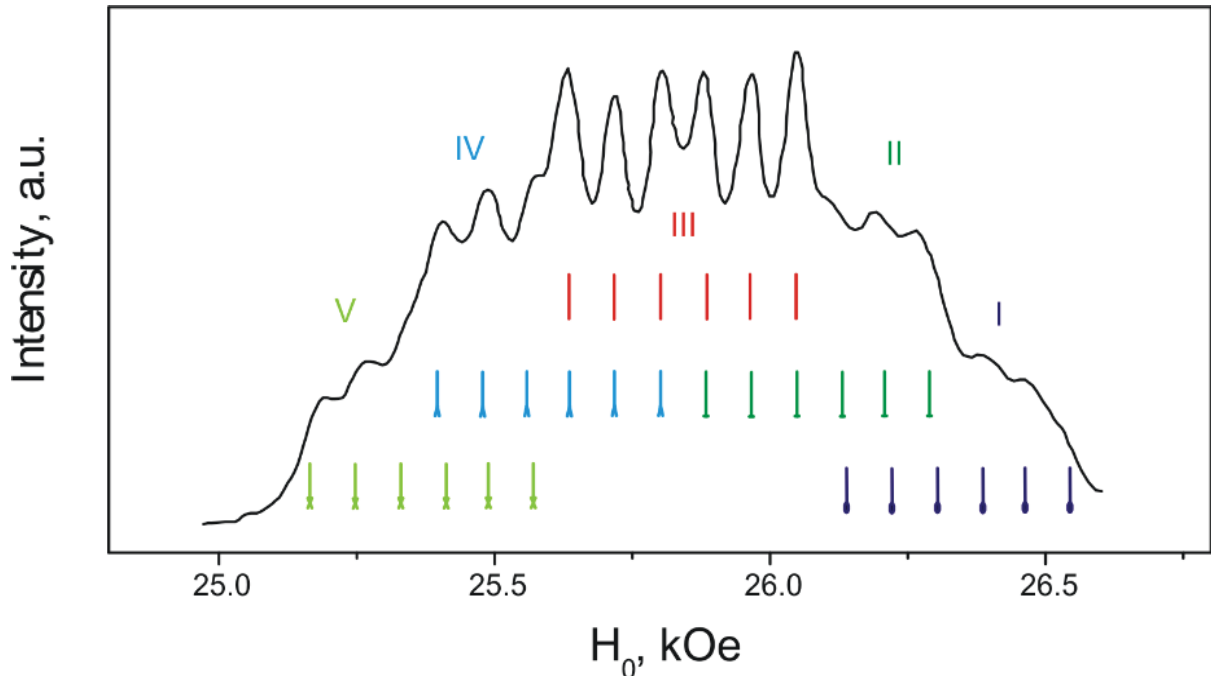


Рис.1.10. Спектр ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  при  $T = 4.2K$ ,  $\nu = 72ГГц$ ,  $H//\langle 111 \rangle$ . На рис. указаны переходы и соответствующие им линии тонкой и сверхтонкой структур.

Второй этап исследований спектра ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  заключался в изучении угловой зависимости положения линий спектра в плоскостях  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  и др. на частоте 37 ГГц. Основные исследования выполнены при  $T=77K$ . Наблюдались два спектра ЭПР разной интенсивности, обязанные ионам двухвалентного марганца. Оба спектра наблюдались с разрешенной тонкой и сверхтонкой структурами. Пиковая интенсивность основного спектра превышает более, чем в 30 раз, пиковую интенсивность второго (слабого) спектра. Переходы  $+1/2 \rightarrow -1/2$  обоих спектров с указанной точностью совпадают.



В перпендикулярной ориентации четко разрешены только линии переходов  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ ;  $+1/2 \rightarrow -1/2$  обоих спектров.

На рис. 1.11 представлена угловая зависимость положения линий спектра ЭПР двух центров ионов  $Mn^{2+}$  в плоскости  $\{110\}$  для одного положения при  $T = 77\text{ K}$ .

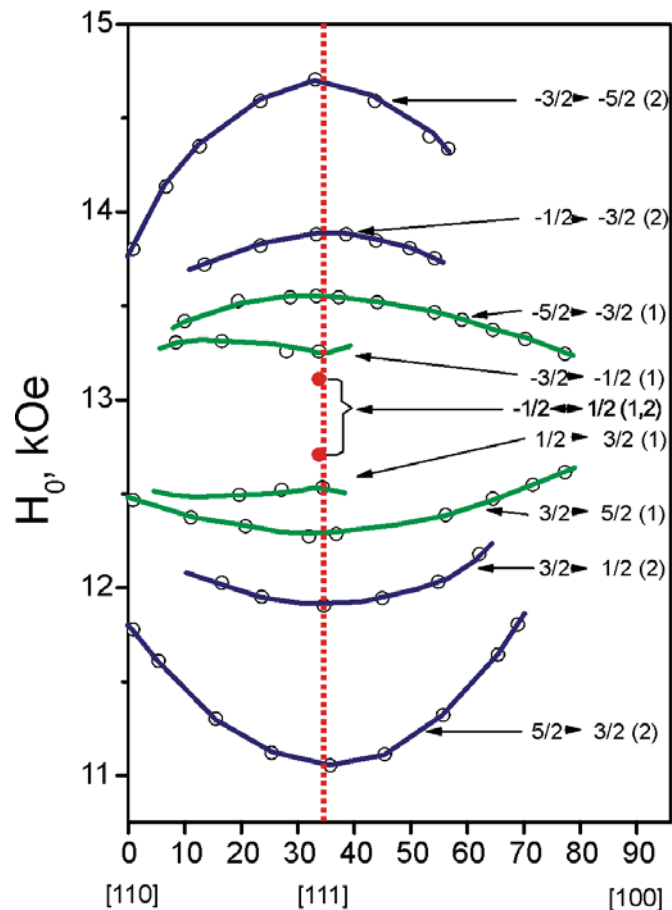


Рис.1.11. Угловая зависимость положения линий спектра ЭПР двух центров ионов  $Mn^{2+}$  в плоскости  $\{110\}$  при  $T = 77\text{ K}$ .

Экспериментальные точки соответствуют последней линии сверхтонкой структуры (при отсчете от  $g = 2$ ). Указаны переходы для обоих центров (основного - 1 и слабого - 2). Анализ угловых зависимостей спектров обоих центров показал, что в элементарной ячейке имеются по четыре

магнитно-неквивалентных положения для каждого центра ионов  $Mn^{2+}$  (Рис. 1.12).

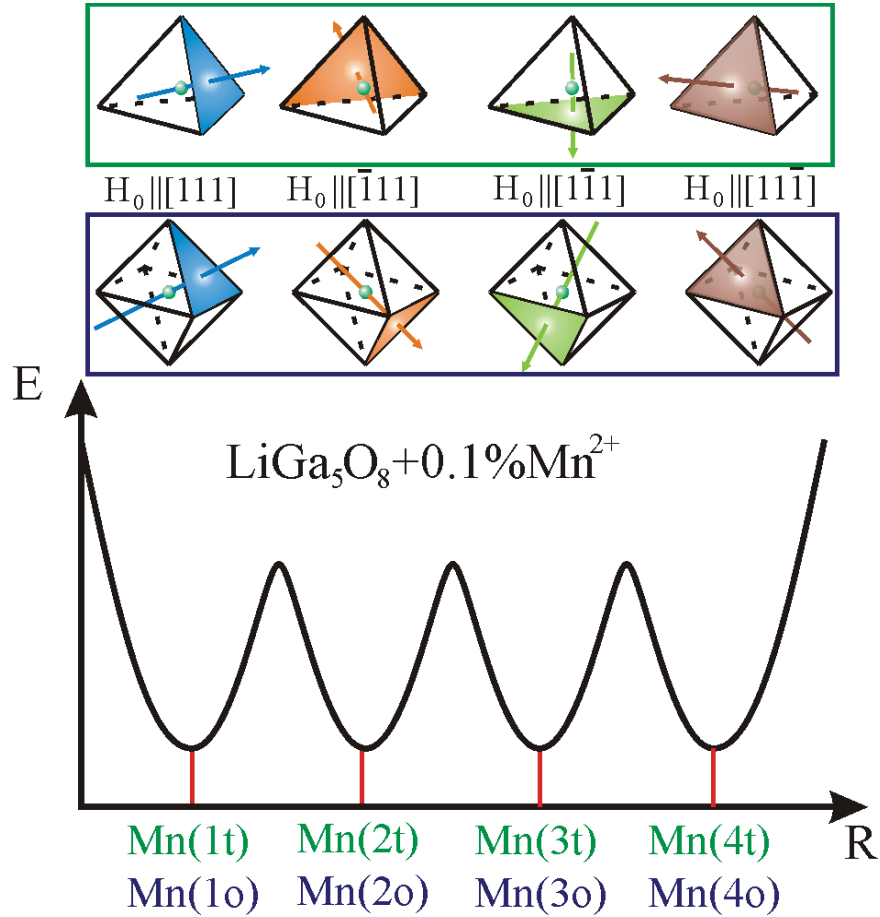


Рис. 1.12. Форма потенциала кристаллического поля – 4 потенциальных минимума, расположенные вдоль магнитных осей иона двухвалентного марганца в монокристалле литий - галлиевой шпинели.

Спектр ЭПР иона  $Mn^{2+}$  описывается спинным гамильтонианом:

$$H = g\beta HS + \frac{1}{3}b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60}b_4^0 O_4^0 + ASI, \quad (1.38)$$

где  $S = 5/2$  и  $I = 5/2$ .

Измерения спектров при  $T=77K$  показали, что константы спин - гамильтониана имеют следующие значения:

для первого (основного) спектра ЭПР ионов  $Mn^{2+}$ :

$$\begin{aligned} g &= 2,001 \pm 0,003; \quad b_2^0 = (92 \pm 9) * 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \\ b_4^0 &= (4,7 \pm 1) * 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \quad A = (76,6 \pm 0,5) * 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \end{aligned} \quad (1.39)$$

Показаны тетраэдрические –  $Mn(1t)$ ,  $Mn(2t)$ ,  $Mn(3t)$ ,  $Mn(4t)$  и октаэдрические -  $Mn(1o)$ ,  $Mn(2o)$ ,  $Mn(3o)$ ,  $Mn(4o)$  неэквивалентные положения ионов марганца.

для второго (слабого) спектра ионов  $Mn^{2+}$ :

$$\begin{aligned} g &= 2,001 \pm 0,004; \\ b_2^0 &= (368 \pm 7) * 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \\ b_4^0 &= (6 \pm 1) * 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \\ A &= (82 \pm 2) * 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \end{aligned} \quad (1.40)$$

Главная ось кристаллического поля в обоих случаях направлена вдоль  $\langle 111 \rangle$ .

Спектр иона  $Mn^{2+}$  как для одного, так и для второго центров состоит из 30 линий.

Вероятности переходов между уровнями энергий запишутся в виде:

$$\begin{aligned} W_{-\frac{5}{2}} \leftrightarrow W_{-\frac{3}{2}} &: \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle -\frac{5}{2} \left| S \right| -\frac{3}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{5}}{2} g_x \beta H, \\ W_{-\frac{3}{2}} \leftrightarrow W_{-\frac{1}{2}} &: \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle -\frac{3}{2} \left| S \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{8}}{2} g_x \beta H, \\ W_{-\frac{1}{2}} \leftrightarrow W_{\frac{1}{2}} &: \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle -\frac{1}{2} \left| S \right| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{9}}{2} g_x \beta H, \end{aligned} \quad (1.41)$$

$$W_{\frac{1}{2}} \leftrightarrow W_{\frac{3}{2}} : \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle \frac{1}{2} \left| S \right| \frac{3}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{8}}{2} g_x \beta H ,$$

$$W_{\frac{3}{2}} \leftrightarrow W_{\frac{5}{2}} : \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle \frac{3}{2} \left| S \right| \frac{5}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{5}}{2} g_x \beta H .$$

Интенсивности переходов тонкой структуры спектра будут соответственно: 5:8:9:8:5.

Интенсивности переходов сверхтонкой структуры в пределах каждой линии тонкой структуры будут одинаковы ввиду того, что уровни энергии относятся к чистым состояниям и недиагональные матричные элементы равны нулю.

Знак константы  $b_2^0$  второго спектра определен из измерений интенсивности первой и пятой линий при температурах 300 и 4.2 К. При понижении температуры от 300 до 4.2К интенсивность первой линии по сравнению с пятой возрастает на порядок, что свидетельствует о том, что знак константы  $b_2^0$  отрицателен.

Знак константы  $b_2^0$  первого спектра определен аналогично. При понижении температуры от комнатной до гелиевой интенсивность пятой и четвертой линий растет по сравнению с интенсивностью первой и второй соответственно. Из рис. 1.11 видно, что при  $T=4.2$  К интенсивности четвертой и пятой линий больше интенсивности первой и второй линий структуры. Поэтому для первого спектра знак  $b_2^0$  положителен.

Таким образом, более точное описание обоих спектров возможно с помощью спин-гамильтониана тригональной симметрии, в который входит член  $\frac{1}{60} b_4^3 O_4^3$ . Однако в этом случае константа  $b_4^3$  оказывает слабое влияние на спектр в параллельной ориентации, и поэтому можно считать, что  $b_4^3 \approx 0$ . В перпендикулярной ориентации или ориентациях, существенно отличающихся от параллельной, которые должны быть

чувствительны к  $b_4^3$ , линии спектра перекрываются. Поэтому точное определение константы  $b_4^3$  не представляется возможным.

Исследованные два типа спектров позволяют сделать вывод о существовании в монокристаллах  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$  двух центров (рис. 1.12). Различие пиковых интенсивностей линий более чем в 30 раз говорит о преимущественном образовании ионами  $\text{Mn}^{2+}$  первого типа центров, начальные расщепления которых согласно полученным константам по сравнению со вторым центром меньше в 4 раза.

Как известно, в принятой нами модели кристаллического поля величина потенциала кубического кристаллического поля тетраэдрической симметрии составляет  $-4/9$  от величины потенциала поля октаэдрической симметрии. Поэтому схема расщепления энергетических уровней иона, находящегося в тетраэдрическом поле, будет обращенной, а величина расщепления заметно меньше по сравнению с ионами в октаэдрическом поле. Знаки констант  $b_2^0$  для тетра- и октаположений будут противоположными.

Результаты эксперимента позволяют предположить, что 1-й спектр обязан центру  $\text{Mn}^{2+}$ , занимающему тетраузел. Второй же спектр принадлежит иону  $\text{Mn}^{2+}$ , занимающему октаузел. Это предположение основано на следующих фактах:

1. Величины констант  $b_2^0$  и  $b_4^0$  первого спектра меньше соответствующих констант второго спектра;
2. Знак  $b_2^0$  первого спектра противоположен знаку  $b_4^0$  второго спектра;
3. Константы А СТС первого спектра меньше, чем второго.

Окта – узлы в матрице  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  характеризуются наличием либо  $\text{Li}^+$ , либо  $\text{Ga}^{3+}$ . Наиболее вероятно, что ионы октаэдрического  $\text{Mn}^{2+}$  замещают ионы  $\text{Li}^+$  по следующим соображениям:

1. Наблюдаемый спектр имеет аксиальную симметрию, что характерно для октаузла  $\text{Li}^+$ .

2. Характеристические расстояния анион - катион для  $\text{Li}^+$  - 2,135,  $\text{Ga}^{3+}$  - 1,993,  $\text{Mn}^{2+}$  - 2,220 (ясно, что иону  $\text{Mn}^{2+}$  энергетически более выгодно заместить ион  $\text{Li}^+$ , чем  $\text{Ga}^{3+}$ ).

3. Благодаря наличию наполовину заполненной электронной оболочки и небольшого положительного заряда, ионы  $\text{Mn}^{2+}$  не проявляют тенденции к образованию ковалентных комплексов [19]. Как следует из наших исследований спектра ЭПР ионов  $\text{Co}^{2+}$ , ковалентность октаэдра  $\text{Ga}^{3+}$  выше, чем октаэдра  $\text{Li}^+$ .

#### **1.6. Одноминимумность потенциала кристаллического поля на примере моноклинных вольфраматов, допированных ионами переходных групп**

В монографии [6] собраны результаты исследований ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в моноклинных вольфраматах. Для всех случаев характерны значительные начальные расщепления.

В работе Хацько [24] исследован ЭПР редкоземельных ионов  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  в двойных молибдатах и вольфраматах.

Изучение спектров ЭПР магнитных ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^{2+}$  [28] показало одноминимумность потенциала кристаллического поля в моноклинных вольфраматах. Это происходит потому, что вводимые ионы занимают октаэдрические позиции. Кристалл имеет моноклинную симметрию. Исследуемый ион находится в низкосимметричном кристаллическом поле. Во всех случаях спектры описываются спиновыми гамильтонианами ромбической симметрии.

Наиболее ярко можно проиллюстрировать различие спектров ЭПР иона двухвалентной меди для случаев много- и одноминимумного потенциалов кристаллического поля [27, 39], рис. 1.13.

Проявление одноминимумности потенциала кристаллического поля в монокристалле моноклинного вольфрамата цинка, допированного ионом меди,  $\text{ZnWO}_4$ . В вольфрамате цинка ионы  $\text{Cu}^{2+}$  с изотопами  $\text{Cu}^{63}$  и  $\text{Cu}^{65}$  замещают ионы октаэдрического  $\text{Zn}^{2+}$ . Кристалл имеет моноклинную симметрию. Исследуемый ион находится в кристаллическом поле ромбической симметрии.

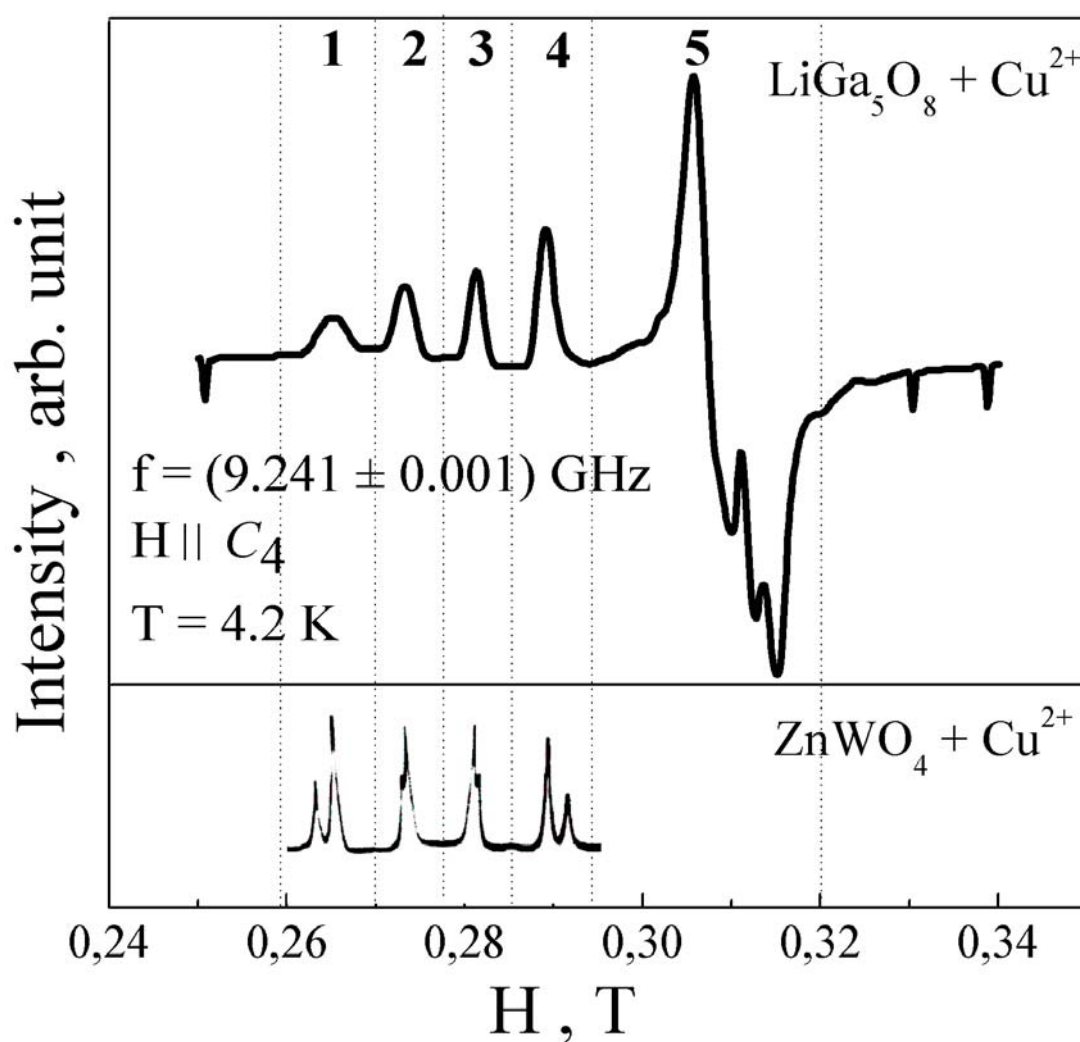


Рис.1.13. Спектр ЭПР  $\text{ZnWO}_4 + \text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Cu}^{63}$  и  $\text{Cu}^{65}$ ) в поле  $H \parallel C_4$  при  $T = 4.2 \text{ K}$  (нижний рисунок). Спектр ЭПР  $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Cu}^{2+}$  (верхний рисунок).

Спектр ЭПР  $\text{ZnWO}_4 + \text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Cu}^{63}$  и  $\text{Cu}^{65}$ ) представляет собой тонкую структуру из одной линии и сверхтонкую структуру из четырех линий (1-4) согласно ядерному спину  $I = 3/2$  для каждого изотопа меди. Изотопическая сверхтонкая структура спектра ЭПР ( $I = 3/2$ ,  $\text{Cu}^{63}$  - 69,09% и  $\text{Cu}^{65}$  - 30,91%) состоит из 8 линий (рис.1.13, нижний рисунок).

В случае кубического монокристалла литий – галлиевой шпинели  $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Cu}^{2+}$  спектр ЭПР представляет собой тонкую структуру спектра ЭПР из трех линий и сверхтонкую структуру спектра ЭПР из четырех линий (1-12) для каждого магнитно неэквивалентного положения (рис. 1.13, верхний рисунок).

### Выводы к Разделу 1.

1. Рассмотрена природа многоминимумности потенциала кристаллического поля. Многоминимумность появляется при отклонении локальной симметрии от кубической. Указаны причины такого отклонения и последствия, которые проявляются в особенностях спектров ЭПР таких веществ.

Показано на примере монокристаллов литий – галлиевой шпинели и моноклинных вольфраматов с примесями ионов двухвалентной меди, что увеличение низкосимметричной компоненты кристаллического поля приводит к искажению кристалла.

При отклонении локальной симметрии от кубической форма кристаллического поля имеет многоминимумный потенциал, наблюдается спектр трех магнитно-неэквивалентных положений иона  $\text{Cu}^{2+}$ .

При увеличении низкосимметричной компоненты кристаллическое поле приобретает симметрию ромбическую и ниже;  $g_x$ ,  $g_y$  и  $g_z$  сильно анизотропны. Наблюдается одномоинимумность потенциала



кристаллического поля. Ярко проиллюстрировано различие спектров ЭПР иона двухвалентной меди для случаев много- и одноминимумного потенциалов кристаллического поля. В случае низкой симметрии форма кристаллического поля имеет одноминимумный потенциал. Наблюдается спектр одного положения иона  $\text{Cu}^{2+}$ .

В  $3d^n$  - группе железа ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  занимают крайние позиции с точки зрения проявления эффекта Яна – Теллера. В табл.1.5 приведены результаты исследований спектров ЭПР ионов  $3d^n$  - группы железа в монокристаллах литий – галлиевой и цинк – алюминиевой шпинелей.

2. Приведены модель кристаллического поля и формализм спинового гамильтониана, а также волновые функции для энергетических уровней  $3d^n$  - ионов в кристаллах и вероятности переходов.

3. Предложена методика измерений спектров ЭПР и ФМР, а также ориентировки кристаллов и пленок при исследованиях спектров ЭПР и ФМР.

4. Показано на примере монокристалла литий – галлиевой шпинели с примесями ионов группы железа проявление трех-, четырех- и двенадцати минимумности потенциала кристаллического поля. Последнее приводит к появлению трех-, четырех- и двенадцати магнитно-неэквивалентных позиций и соответствующего количества спектров ЭПР (табл. 1.5).

5. Спектр ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  в литий - галлиевой шпинели состоит из трех линий для одной позиции и 36 линий для 12 магнитно - неэквивалентных позиций. Оси  $z$  трех положений центра  $\text{Cr}^{3+}$  близки к направлению  $\langle 111 \rangle$  и симметрично отклонены от него на угол  $\beta = 5 \pm 1^\circ$ . Отклонены и магнитные оси  $x$  и  $y$  от близлежащих кристаллографических осей  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 112 \rangle$ . Все три магнитные оси развернуты в плоскости  $\{111\}$  на угол  $\alpha = 4 \pm 1^\circ$ . Ось  $y$  отклонена от плоскости  $\{111\}$  на угол  $\beta = 5 \pm 1^\circ$ .

Таблица 1.5.

В монокристалле литий – галлиевой шпинели с примесями ионов группы железа показано проявление трех-, четырех- и двенадцати- минимумности потенциала кристаллического поля.

| Электрон-<br>ная<br>конфигу-<br>рация | Ион       | Поло-<br>жение | Главная<br>ориентация | Количество<br>min | Замещает<br>ион | Симметрия<br>кристалличес-<br>кого поля |
|---------------------------------------|-----------|----------------|-----------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------------------|
| $3d^1$                                | $Cr^{3+}$ | В              | 111                   | 12                | $Ga^{3+}$       | Ромбическая                             |
| $3d^5$                                | $Mn^{2+}$ | А              | 111                   | 4                 | $Ga^{3+}$       | Аксиальная                              |
|                                       |           | В              |                       | 4                 | $Ga^{3+}$       | Аксиальная                              |
| $3d^7$                                | $Co^{2+}$ | А              | 111                   | 4                 | $Ga^{3+}$       | Аксиальная                              |
|                                       |           | В              | 111                   | 12                | $Ga^{3+}$       | Ромбическая                             |
|                                       |           | В              | 111                   | 4                 | $Li^+$          | Аксиальная                              |
| $3d^8$                                | $Ni^{2+}$ | А              | 111                   | 4                 | $Ga^{3+}$       | Аксиальная                              |
|                                       |           | В              | 111                   | 4                 | $Li^+$          | Аксиальная                              |

6. Обнаружено, что при допировании ионом кобальта монокристалла  $LiGa_5O_8$  образуются магнитные центры трех типов. Спектр «тетраэдрического  $Co^{2+}$ » обязан иону  $Co^{2+}$ , замещающему ион  $Ga^{3+}$ , находящийся в тетраэдрическом кислородном окружении (А-позиция). Спектр «октаэдрического  $Co^{2+}$ » находящегося в кристаллическом поле аксиальной симметрии, принадлежит иону  $Co^{2+}$ , замещающему ион  $Li^+$ , находящийся в октаэдрическом кислородном окружении (В-позиция). Ближайшее катионное окружение исследуемого иона создает только аксиальные искажения вдоль осей  $\langle 111 \rangle$ . Спектр «октаэдрического  $Co^{2+}$ » находящегося в кристаллическом поле низкой симметрии, принадлежит иону  $Co^{2+}$ , замещающему ион  $Ga^{3+}$ , находящийся в октаэдрическом кислородном окружении (В-позиция). Ближайшее катионное окружение иона создает ромбические искажения за счет разной валентности  $Li^+$  и  $Ga^{3+}$ .

7. Тонкая структура спектра иона  $Ni^{2+}$  состоит из двух линий. Каждый центр имеет четыре магнитно-неэквивалентные положения в

элементарной кристаллической ячейке. Первый центр образован ионами  $\text{Ni}^{2+}$ , замесившими ионы  $\text{Ga}^{3+}$ , которые находятся в тетраэдрическом кислородном окружении. Второй центр образуется при замещении октаэдрического  $\text{Li}^+$ .

8. Исследование многоминимумности потенциала кристаллического поля литий - галлиевой шпинели, допированной ионами марганца, позволяют сделать вывод о существовании в монокристаллах  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}$  двух центров. Первый спектр обязан центру  $\text{Mn}^{2+}$ , занимающему тетраузел. Второй спектр принадлежит иону  $\text{Mn}^{2+}$ , занимающему октаузел ионов  $\text{Li}^+$ .

## **РАЗДЕЛ 2. МАГНИТНЫЕ ЗОНДЫ В СОЕДИНЕНИЯХ С ВЫСОКОЙ СИММЕТРИЕЙ СТРУКТУРЫ. ЭФФЕКТ МНОГО- МИНИМУМНОГО ПОТЕНЦИАЛА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ**

**Многоминимумность потенциала кристаллического поля** при исследованиях монокристаллов проиллюстрирована в разделе 1.

В данном разделе приведены новые результаты исследований в монокристаллах, позволившие сформулировать эффект многоминимумного потенциала в разделе 3.

В настоящее время строгой теории эффекта Ян – Теллеровского взаимодействия парамагнитного иона с кристаллической решеткой не существует [4]. Нужны новые подходы к решению более общей проблемы эффекта многоминимумного потенциала кристаллического поля [39], который и исследуется нами в данной работе.

### **2.1. Трехминимумность потенциала кристаллического поля цинк - алюминиевой шпинели $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ в результате проявления эффекта Яна – Теллера. Высота барьера кристаллического поля**

Электронная конфигурация  $\text{Cu}^{2+} - 3d^9$ . Основное спектроскопическое состояние по Гунду -  $^2D_{5/2}$ , так как  $L = 2$ ,  $S = 1/2$ . Таким образом, в свободном поле основной энергетический уровень имеет пятикратное орбитальное вырождение, причем каждый орбитальный уровень двукратно вырожден по спину. В чисто кубическом кристаллическом поле октаэдрической симметрии вырождение снижается и уровень расщепляется на основной двукратно вырожденный и возбужденный трехкратно вырожденный уровни (рис. 1.6).

Конфигурации  $d^1$ ,  $d^4$ ,  $d^6$  и  $d^9$  можно рассматривать как электрон или дырку плюс наполовину или полностью заполненную оболочку, величина расщеплений для них будет одной и той же, а схемы расщеплений будут обращены.

Знак константы  $B_4$  для конфигураций  $d^1$ ,  $d^4$ ,  $d^6$  и  $d^9$ , каждая из которых имеет основной терм с  $L = 2$  в различном анионном окружении, приведен в таблице 2.1.

**Таблица 2.1**

Знак константы  $B_4$  для указанных конфигураций

| Окружение \ Знак $B_4$       | $B_4 > 0$  | $B_4 < 0$  |
|------------------------------|------------|------------|
| Октаэдрическое               | $d^1, d^6$ | $d^4, d^9$ |
| Тетраэдрическое (кубическое) | $d^4, d^9$ | $d^1, d^6$ |

Тетрагональное поле расщепляет орбитальный дублет, после чего учитывается спин-орбитальное взаимодействие во втором приближении. Спин-орбитальная связь подмешивает некоторые из  $\Gamma_5$  - состояний к основному состоянию, вызывая небольшую анизотропию. Итак,  $^2D_{5/2}$  терм оказывается расщепленным на пять орбитальных синглетов, каждый из которых вырожден дважды по спину. Так как ядерный спин  $I = 3/2$ , то сверхтонкая структура состоит из четырех линий. Но в отличие от  $Co^{2+}$  расстояние между спиновыми крамерсовыми дублетами порядка  $10^4 \text{ см}^{-1}$ , и поэтому при обычных условиях от комнатной температуры и ниже все ионы будут находиться на самом нижнем крамерсовом дублете, на котором и наблюдается спектр ЭПР.

Поле тригональной симметрии не снимает двукратного вырождения нижнего уровня. Спектр ЭПР в таком состоянии не наблюдается ни в одном соединении. Это объясняется проявлением эффекта Яна-Теллера, согласно которому, если электронное состояние комплекса является вырожденным, то геометрическая конфигурация комплекса не может быть устойчива. В

результате появляется тетрагональное искажение, понижающее степень вырождения. Энергия комплекса при этом становится более низкой, но энергетический центр тяжести уровней при расщеплении остается таким же, как и при отсутствии возмущений.

В результате Ян-Теллеровской деформации комплекса в случае тетрагонального искажения октаэдра образуется три эквивалентные конфигурации ионов с одинаковой энергией, разделенные барьерами, высота которых при гелиевых температурах значительно больше  $kT$  (рис. 2.1).

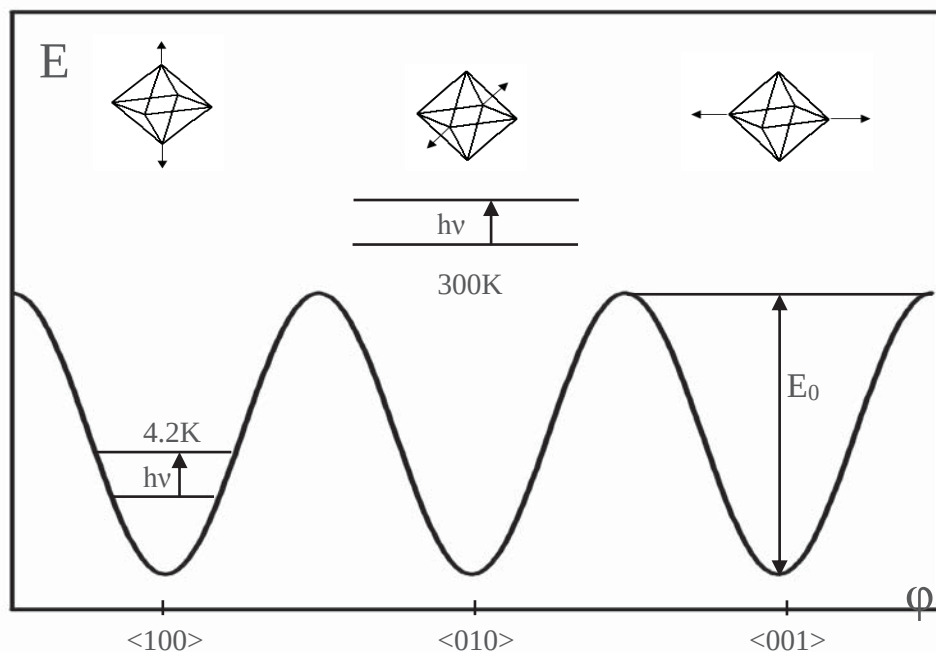


Рис. 2.1. Форма потенциала кристаллического поля иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Потенциальные минимумы разделены седловинами высотой  $E_0$ . Три потенциальных ямы соответствуют искажениям вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$ , разделенных седловинами.

При низких температурах система (парамагнитный ион - окружение) заморожена в одной из потенциальных ям, что приводит к ее постоянному

тетрагональному искажению. Спектр ЭПР в данном случае является анизотропным, это «статический» спектр эффекта Яна-Теллера.

Эффект Яна-Теллера был предсказан в 1937 году. Он сформулирован следующим образом: комплекс, обладающий вырожденным состоянием (орбитальным или спиновым), должен претерпевать искажение для того, чтобы по возможности устранить вырождение. Первые экспериментальные доказательства его существования были получены Блини [29] в системе  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Cu}^{2+}$ . Основополагающие теоретические исследования проявления эффекта Яна – Теллера проведены в работах Абрагама и Блини [4], Берсукера [30, 31], Ван – Флека [32], Опики и Прайса [33], Мери О’Брайен [34 - 35] и Хема [36 - 37].

Ван - Флек нашел, что при наличии эффекта Яна-Теллера энергия октаэдрического парамагнитного центра в тригональном поле описывается гамильтонианом

$$H = H_0 + V_{\text{триг}} + \sum_i V_i Q_i, \quad (2.1)$$

где  $H_0$  - все взаимодействия внутри правильного октаэдрического комплекса, не зависящие от электронного спина парамагнитного иона;

$V_{\text{триг}}$  - потенциал тригонального поля, создаваемый окружением парамагнитного иона;

$Q_i$  - нормальные колебательные координаты, общее количество которых при произвольном смещении ионов решетки – 21.

Пусть  $W_0$  - одно из собственных значений  $H_0$ . Рассматривая второй и третий члены гамильтониана как возмущение, можно составить и решить волновое уравнение, решение которого даст в первом приближении поправку к энергии  $W_0$ . Энергия всей системы окажется некоторой функцией системы  $Q_i$ .

Решая систему уравнений

$$\frac{\partial W}{\partial Q_i} = 0, (i = 1, 2, 3, \dots), \quad (2.2)$$

можно найти смещения  $Q_i^0$ , которым соответствуют минимумы энергии  $W$ , т.е. наиболее устойчивые конфигурации парамагнитного комплекса. Потенциал кристаллического поля низкой симметрии является квадратичной функцией  $Q_i^0$ .

Величина эффекта для различных термов [30, 31]: в  $D\Gamma_3$  - состоянии эффект наибольший ( $Q_i^0 \sim 0,5 \div 1,0 \text{ \AA}$ ), несколько меньшие смещения ( $Q_i^0 \sim 0,2 \div 0,5 \text{ \AA}$ ) имеют место в  $D\Gamma_5$  - состоянии, и эффект очень мал ( $Q_i^0 \sim 0,2 \text{ \AA}$ ) в  $D\Gamma_4$  - состоянии. Таким образом, в случае октаэдрического окружения электронные конфигурации парамагнитных ионов можно расположить по величине эффекта в ряд [30, 31]:

$$d^9, d^4, d^1, d^6, d^2, d^7, d^3, d^8, d^5 = 0 \quad (2.3)$$

Т.е. эффект Яна-Теллера практически имеет значение лишь для ионов в  $D$  - состоянии. Причем только электроны  $dy$  производят большое искажение Яна-Теллера.

**Упругие деформации кристалла** влияют на свойства магнитных центров, входящих в его состав. Это оказывает существенное влияние на магнитные свойства вещества в целом.

Эффект Яна-Теллера наиболее ярко проявляется в случае двукратно вырожденного основного состояния магнитного иона. Ион двухвалентной меди в октаэдрическом окружении является наиболее распространенным магнитным центром такого типа, который наиболее часто входит в состав различных магнитных материалов. Действие эффекта Яна - Теллера приводит к снижению локальной симметрии магнитного центра. Спектр ЭПР иона  $\text{Cu}^{2+}$  представляет собой суперпозицию "статического" низкотемпера-



турного спектра и "динамического" высокотемпературного спектра. Изменение температуры приводит к изменению интегральной интенсивности этих спектров.

**Экспериментальные результаты.**  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , допированная ионами меди  $\text{Cu}^{2+}$ . Исследуемые порошковые нанообъекты [44 – 51], представленные в разделе 3, являются системами с низкой симметрией структуры. В этом случае магнитные и кристаллографические оси можно определить только локально, непосредственно для ближайшего окружения магнитного зонда. Интерпретация экспериментальных исследований в этом случае весьма затруднительна.

В системах с высокой симметрией структуры, т. е. в монокристаллах, кристаллографические и магнитные оси являются общими для всего образца. Поэтому возможно проведение подробных экспериментальных исследований угловых и температурных зависимостей спектров. Возможно четкое определение формы потенциала кристаллического поля.

Потенциал кристаллического поля может иметь многоминимумность, которая является результатом кристаллографической неэквивалентности магнитного иона в элементарной ячейке монокристалла при неравноценном катионном окружении магнитного иона либо при искажении структуры из-за эффекта Яна – Теллера.

С изменением температуры происходит перераспределение интегральной интенсивности между НТ и ВТ составляющими спектров, что характерно для систем с многоминимумным адиабатическим потенциалом. Авторами [39] в рамках модифицированной теории кристаллического поля (МТКП) выполнен расчет электронных уровней иона  $\text{Cu}^{2+}$ , помещенного в октаэдрический тригонально искаженный координационный комплекс. Проведен анализ влияния возможных типов искажений кислородного октаэдра и возможных смещений иона меди из центра симметрии на электронный спектр и форму адиабатического потенциала. Показано, что в

НТ- фазе многоминимумность адиабатического потенциала появляется из-за тетрагональных искажений. Причем глубина минимума, определяется степенью тригональных искажений октаэдра. Определены величины тетрагональных искажений и высота барьера многоминимумного потенциала.

**Температурная зависимость спектра ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$**  в кристалле  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  исследована в интервале температур  $T = 4.2 - 290 \text{ K}$  на частоте СВЧ поля  $\nu = 9.24 \text{ ГГц}$ . Проведенные исследования показали, что спектр ЭПР имеют НТ- и ВТ- форму. Изменение температуры приводит к переходу от НТ- спектра к ВТ- спектру.

Кристаллы  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  с 0.05% ионов  $\text{Cu}^{2+}$  выращены методом из раствора в расплаве. Кристалл  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  имеет структуру шпинели, пространственная группа симметрии  $O_h^7$  шпинели – кубическая. Примесные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  находятся в кубическом поле, создаваемом октаэдром ионов кислорода, представляющим собой первую координационную сферу ближайшего окружения. В это поле вносятся искажения за счет неравноценного катионного окружения во второй координационной сфере, которое состоит из ионов двухвалентного  $\text{Zn}^{2+}$  и ионов трехвалентного  $\text{Al}^{3+}$ . Такое окружение приводит к кристаллографической и магнитной неэквивалентности магнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в элементарной ячейке монокристалла, и потенциал кристаллического поля может иметь многоминимумность.

Кристаллическое поле, в котором находится ион  $\text{Cu}^{2+}$ , имеет аксиальную симметрию. Ось симметрии спектра ЭПР иона  $\text{Cu}^{2+}$  совпадает с осью 4 – го порядка октаэдра лигандов. Таких осей три. Соответственно и магнитнонеэквивалентных положений три. Потенциал кристаллического поля имеет 3 минимума.

**Низкотемпературный спектр ЭПР иона  $\text{Cu}^{2+}$ .** Спектр ЭПР при температуре 4.2К в параллельной ориентации имеет вид, приведенный на рис. 2.2 [39]. Спектр ЭПР иона  $\text{Cu}^{2+}$  представляет собой суперпозицию трех

аксиальных спектров, оси которых взаимно ортогональны и направлены вдоль трех осей четвертого порядка октаэдра ионов кислорода, образующих первую координационную сферу магнитного иона.

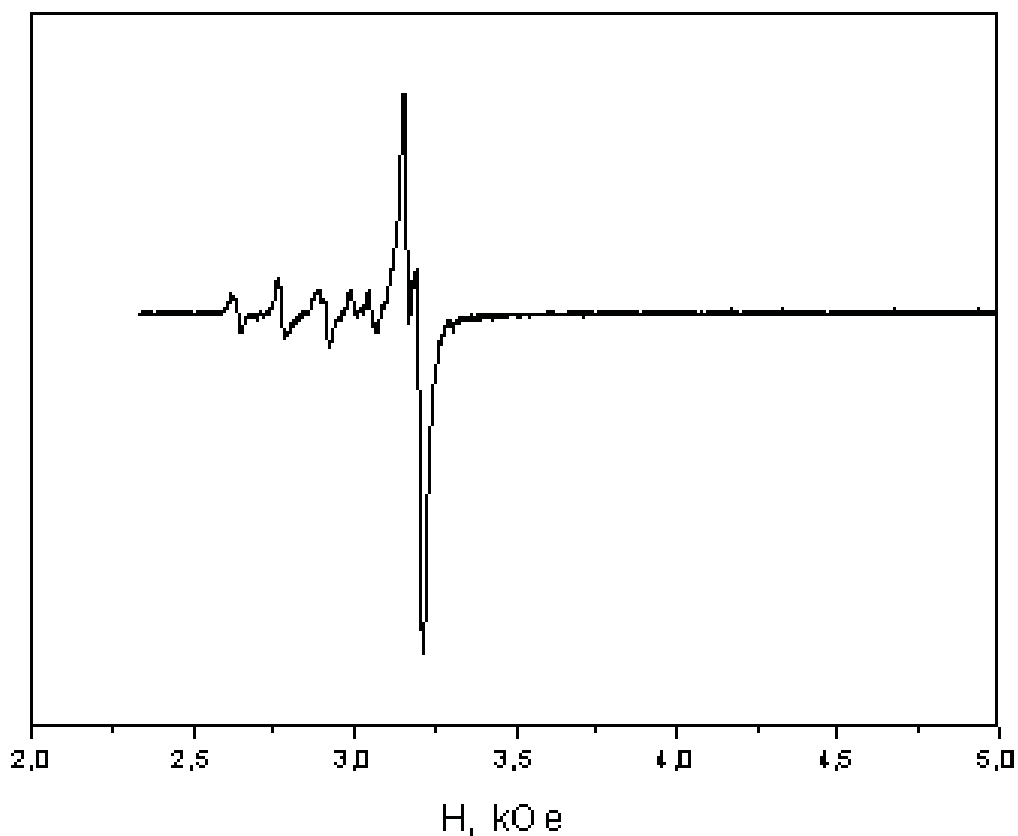


Рис. 2.2. Экспериментальный спектр ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в нормальной шпинели  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  при  $T = 4.2\text{K}$ ;  $\nu = 9,24\text{ ГГц}$ ;  $H//C_4$ .

Низкополевая группа из четырех линий сверхтонкого расщепления соответствует спектру ЭПР ян-теллеровского центра иона  $\text{Cu}^{2+}$ , деформация которого совпадает с направлением магнитного поля (параллельный спектр). Ширина линии сверхтонкого расщепления иона  $\text{Cu}^{2+}$  при  $T = 4.2\text{ K}$  равна  $\Delta H_{pp} = 34\text{ Э}$ . Высокополевой пик поглощения представляет собой суперпозицию спектра от двух центров, в которых

деформация перпендикулярна магнитному полю (перпендикулярный спектр). Сверхтонкая структура перпендикулярного спектра не разрешена.

Аксиальный спектр иона  $\text{Cu}^{2+}$  может быть описан спиновым гамильтонианом с эффективным спином  $S = 1/2$  и ядерным спином  $I = 3/2$ . Ось симметрии спектра совпадает с осью четвертого порядка октаэдра лигандов:

$$H = g_{//} \cdot \beta \cdot (H_z S_z) + g_{\perp} \cdot \beta \cdot (H_x S_x + H_y S_y) + A \cdot I_z S_z + B \cdot (I_x S_x + I_y S_y) \quad (2.4)$$

Параметры спинового гамильтониана, описывающего спектр ЭПР иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  при температуре  $T = 4.2$  К и частоте СВЧ поля  $\nu = 9.2407$  ГГц, равны  $g_{//} = 2.321 \pm 0.005$ ;  $g_{\perp} = 2.075 \pm 0.01$ ;  $A = (153 \pm 7) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $B \leq (9 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Квадрупольное сверхтонкое расщепление не учитывается. Это взаимодействие дает вклад в расщепление состояний магнитного иона в третьем порядке теории возмущений. При столь малом значении параметра  $B$  этот вклад не превышает погрешности эксперимента.

**Температурное изменение спектра ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .** Спектр ЭПР более удобно представлять в форме линии поглощения. На рис. 2.3 приведен спектр ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в форме линии поглощения для температур  $T = 4.2$ , 20, 100 и 290 К. Линии поглощения получены численным интегрированием экспериментальных линий ЭПР.

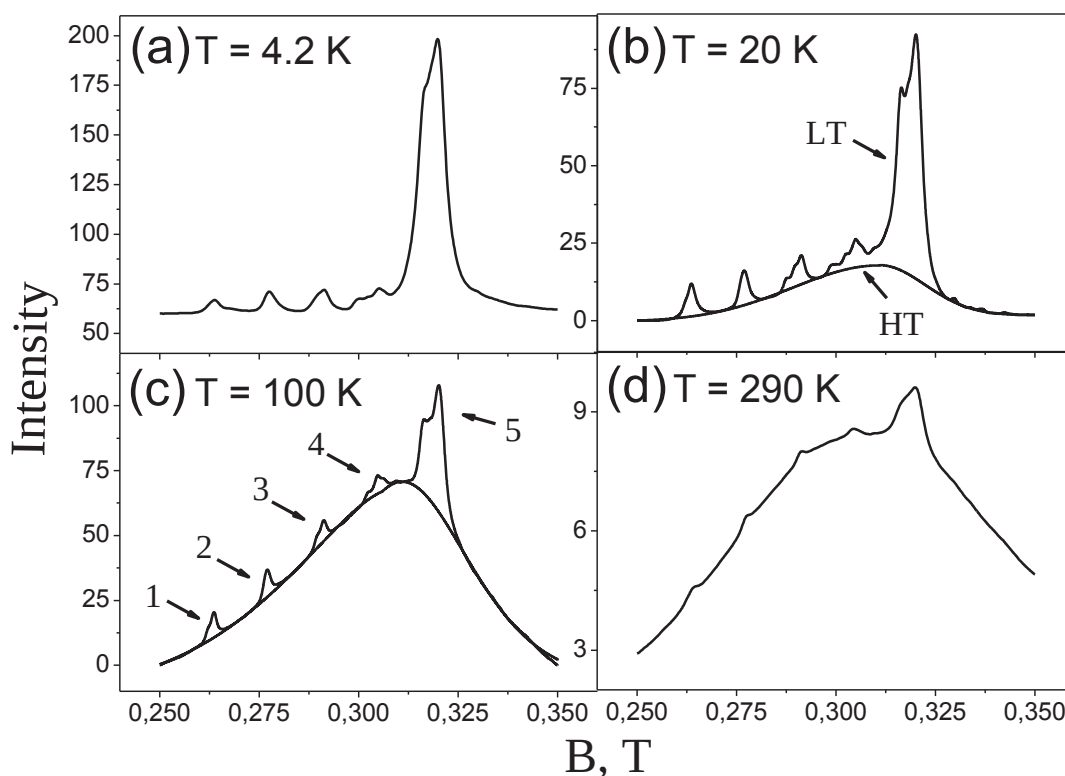


Рис. 2.3. Температурное изменение спектра ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле нормальной шпинели  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  при  $T = 4,2 \text{ K}$ ;  $\nu = 9,24 \text{ ГГц}$ ;  $H//C_4$ ; а – первообразный спектр, НТ - форма линии изотропного динамического спектра, LT - форма линии анизотропного спектра.

Увеличение температуры приводит к появлению резонансной линии ВТ- спектра ЭПР (рис. 2.3). Интенсивность этой линии увеличивается с ростом температуры. При  $T = 290 \text{ K}$  резонансная линия ВТ- спектра может быть описана эффективным g-фактором, равным  $g = 2.173 \pm 0.04$ .

Результаты, приведенные на рис. 2.3, свидетельствуют о том, что температурное изменение спектра ЭПР определяется двумя процессами. Первый проявляется в уменьшении интегральной интенсивности НТ- спектра иона  $\text{Cu}^{2+}$  при увеличении температуры. Такое изменение характерно для всех резонансных линий спектра ЭПР и связано с уменьшением заселенности резонансных состояний при увеличении температуры. Второй процесс проявляется в возрастании интегральной интенсивности резонансной линии ВТ- спектра при увеличении температуры и обусловлен механизмом

температурного заселения возбужденных энергетических уровней основного терма в кристаллическом поле тетрагональной симметрии под действием случайных напряжений с различным значением низкосимметричной компоненты кристаллического поля в структурах с многоминимумным потенциалом.

## **2.2. Трехминимумность потенциала кристаллического поля литий - галлиевой шпинели $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Cu}^{2+}$ в результате проявления эффекта Яна – Теллера. Высота барьера потенциала кристаллического поля**

В первых работах основное внимание было уделено объяснению НТ-спектра и расчету его параметров. Возникновение ВТ- спектра, как правило, объяснялось заселением возбужденного синглетного состояния. По мере расширения экспериментальных исследований стало понятно, что переход от низкотемпературного к высокотемпературному спектру невозможно объяснить изменением заселенности основного трехкратновырожденного состояния и одного возбужденного невырожденного состояния.

Для разрешения данной проблемы была предложена модель динамического усреднения [4, 33]. Эта модель качественно объясняет переход от статического спектра к динамическому и параметры статического и динамического спектров. В этой модели энергетический спектр ян-теллеровской системы представляет собой спектр кластерной модели [29, 32].

Динамическое усреднение резонансной линии спектра ЭПР возникает при последующем учете релаксационных переходов "из одной ямы в другую". Такой процесс усреднения связан с учетом колебаний кристалла. Решение проблемы перехода от низкотемпературного спектра к высокотемпературному в значительной степени отвлекло внимание

исследователей от более подробного изучения низкотемпературного спектра ЭПР. При температуре жидкого гелия для большинства кристаллов процесс динамического усреднения практически отсутствует, и поэтому спектр ЭПР определяется только энергией Зеемана и свойствами исходных вибронных состояний магнитного иона. Это обстоятельство позволяет исследовать вибронные состояния в наиболее чистом виде. Второй причиной для изучения низкотемпературного спектра является интерес к частотной зависимости спектра ЭПР. Еще в первых работах по изучению "туннельного" расщепления [29] были получены теоретические результаты, свидетельствующие о том, что вибронные уровни энергии нелинейно зависят от внешнего магнитного поля. Нелинейная зависимость уровней экспериментально должна выражаться в наличии зависимости  $g$ -факторов спектра ЭПР от частоты СВЧ поля. Этой яркой особенностью проявления эффекта Яна-Теллера не уделяется должного внимания.

Для изучения указанных вопросов в настоящей работе проведено исследование спектра ЭПР иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  на двух частотах СВЧ поля  $\nu = 9.24$  и  $37.15$  ГГц в интервале температур  $T = 4.2 - 300$  К.

Ожидаемая зависимость  $g$ -фактора от частоты должна быть очень сильная. Эффект должен на два порядка превосходить погрешность эксперимента. Однако, экспериментальные исследования, проведенные на двух существенно различных частотах, демонстрируют отсутствие такой зависимости, что наглядно видно на рис. 2.7, где черными квадратами обозначены экспериментальные точки. На частоте эксперимента  $\nu = 9,2407$  ГГц отклонение экспериментального  $g$ -фактора от теоретически рассчитанного более чем на порядок превышает ошибку эксперимента.

**Экспериментальные результаты.** Кристаллы  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  с 0,1% ионов  $\text{Cu}^{2+}$  были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора окислов в расплавленных солях. Размер оптически однородных кристаллов составлял 2·2·2 мм.

Спектр ЭПР при гелиевой температуре представлял собой суперпозицию трех аксиальных спектров ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , оси симметрии которых взаимно ортогональны и направлены вдоль трех осей четвертого порядка кислородного октаэдра, образующего первую координационную сферу магнитного иона [38 - 43]. Спектр ЭПР приведен на рис. 2.4.

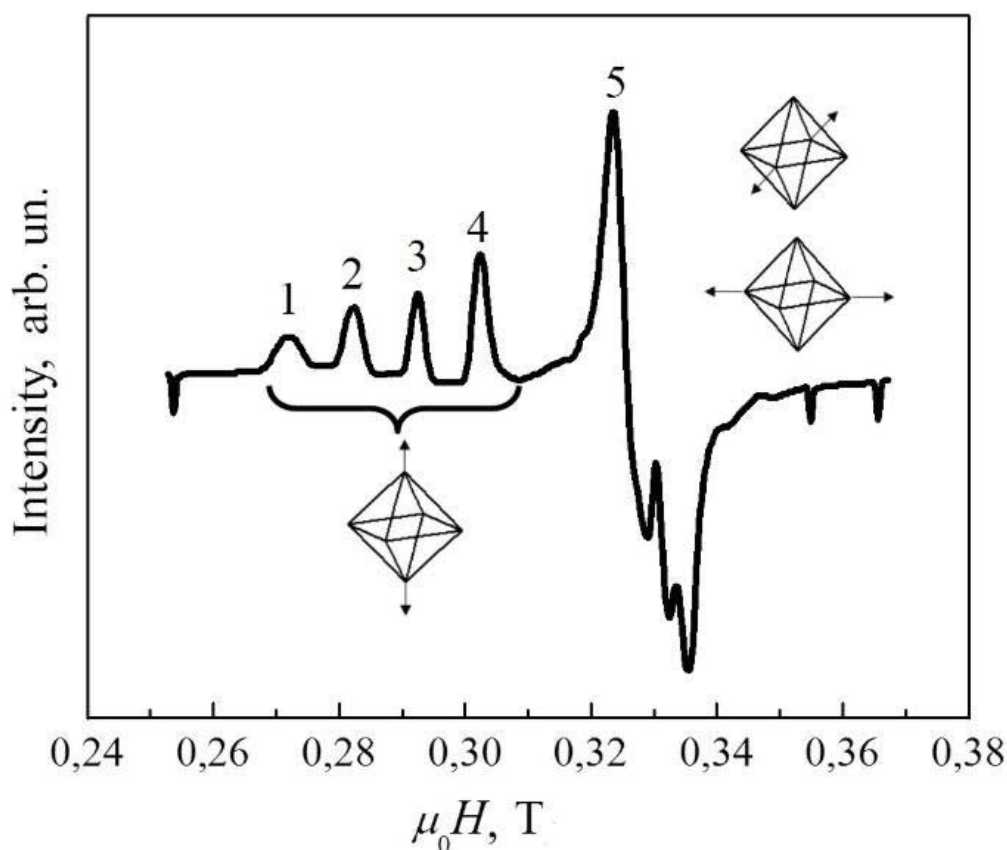


Рис. 2.4. Экспериментальный спектр ЭПР в монокристаллах  $\text{LiGa}_5\text{O}_8+0,1\%$

$\text{Cu}^{2+}$  в поле  $H//C_4$  при  $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $\nu = 9,24 \text{ ГГц}$ .



Частота СВЧ поля равна  $\nu = 9,24$  ГГц, магнитное поле направлено вдоль одной из осей  $C_4$  октаэдра лигандов. Экспериментальная линия поглощения получена при использовании метода синхронного детектирования, повышающего чувствительность спектрометра. Для проявления эффекта Яна-Теллера в спектре ЭПР характерно одновременное наблюдение низкотемпературного 1 и высокотемпературного 2 спектров ЭПР (рис. 2.5, 2.6), что более наглядно видно на первообразной линии поглощения, полученной численным интегрированием. Рис. 2.5 и 2.6 иллюстрируют, что первообразная линия поглощения представляет собой сумму статического (1) и динамического (2) спектров ЭПР. Низкополевая группа из четырех линий сверхтонкого расщепления соответствует спектру ЭПР ян-теллеровского центра, деформация которого совпадает с направлением магнитного поля (параллельная ориентация). Высокополевой пик поглощения (кривая 1) представляет собой суперпозицию спектра от двух центров, в которых деформация перпендикулярна магнитному полю (перпендикулярный спектр). Сверхтонкая структура перпендикулярного спектра не разрешена. Исходя из этих соображений интегральная интенсивность высокополевого пика поглощения  $J_{\perp}$  связана соотношением  $J_{\perp} = 8J_{\parallel}$  с интегральной интенсивностью  $J_{\parallel}$  одиночной линии сверхтонкого расщепления.

Между первой (низкополевой) сверхтонкой линией параллельного спектра и перпендикулярным спектром даже при температуре 4,2 К наблюдается интенсивная широкая линия, характерная для "динамического" спектра ЭПР (линия 2). Положение этой линии в магнитном поле не зависит от ориентации магнитного поля. Для определения резонансного поля и ширины линии поглощения, соответствующей динамическому спектру, в работе проведены численное моделирование формы линии поглощения и разложение на составляющие для каждой резонансной кривой. В результате

получено, что положение в магнитном поле линии динамического спектра ЭПР не зависит от ориентации магнитного поля, а  $g$ -фактор этой линии равен  $g = 2,18 \pm 0,01$ .

Получены параметры спинового гамильтониана и изучен характер температурной зависимости интегральной интенсивности анизотропного и изотропного спектров.

Согласно рис. 2.5, 2.6 повышение температуры приводит к уменьшению интегральной интенсивности анизотропного спектра ЭПР и увеличению интегральной интенсивности изотропного спектра.

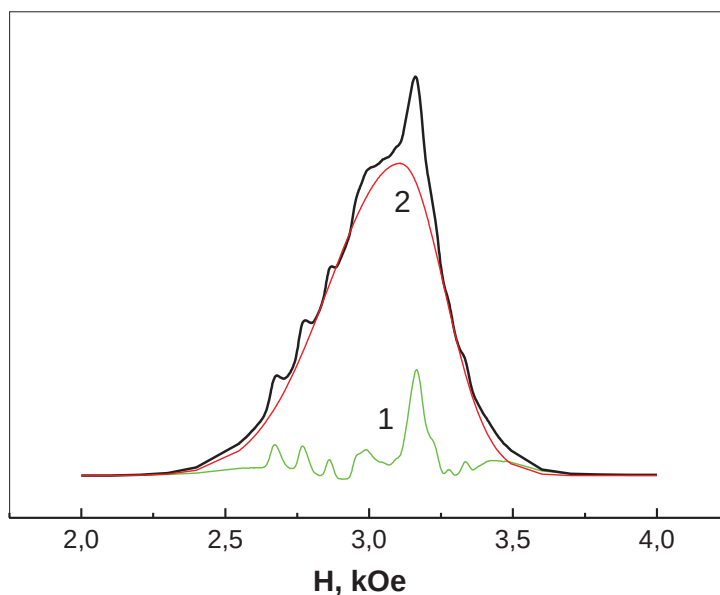


Рис. 2.5. Спектр ЭПР иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  при  $T = 36\text{K}$  и  $H//C_4$ . 1 - форма линии анизотропного спектра, 2 - форма линии изотропного спектра.

Анизотропный спектр может быть описан спиновым гамильтонианом с эффективным спином  $S = 1/2$  и ядерным спином  $I = 3/2$  (ось симметрии спектра совпадает с осью четвертого порядка октаэдра лигандов).

$$H = g_{\parallel} \cdot \beta \cdot (H_z S_z) + g_{\perp} \cdot \beta \cdot (H_x S_x + H_y S_y) + A \cdot I_z S_z + B \cdot (I_x S_x + I_y S_y) \quad (2.5)$$

Параметры спинного гамильтониана, описывающего спектр ЭПР иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  при температуре  $T = 4.2 \text{ К}$  и частоте СВЧ поля  $\nu = 9.2407 \text{ ГГц}$ , равны  $g_{\parallel} = 2.379 \pm 0.005$ ;  $g_{\perp} = 2.074 \pm 0.005$ ;  $A = 90 \pm 2 \text{ Э}$ ;  $B = 26 \pm 2 \text{ Э}$ .

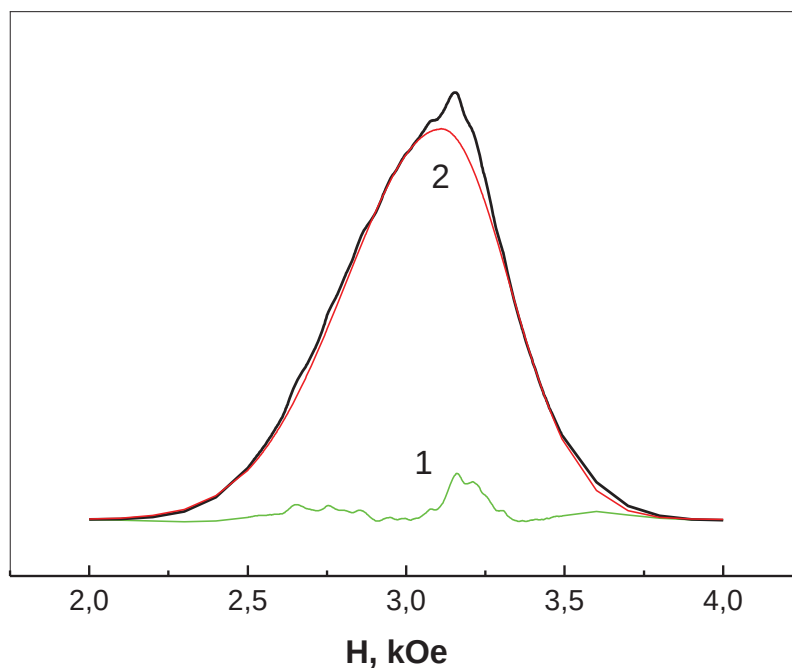


Рис. 2.6. Спектр ЭПР иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  при  $T = 140 \text{ К}$  и  $H//C_4$ . 1 - форма линии анизотропного спектра, 2 - форма линии изотропного спектра.

Для изучения предполагаемой частотной зависимости низкотемпературного спектра ЭПР проведено его дополнительное изучение на частоте  $\nu = 37.15 \text{ ГГц}$ . Параметры спинного гамильтониана, полученные при частоте  $\nu = 37.15 \text{ ГГц}$ , равны  $g_{\parallel} = 2.386 \pm 0.005$ ;  $g_{\perp} = 2.082 \pm 0.005$ ;  $A = 110 \pm 2 \text{ Э}$ ;  $B = 26 \pm 2 \text{ Э}$ .

Зависимость от температуры интегральной интенсивности резонансной линии высокотемпературного спектра ЭПР  $\text{LiGa}_5\text{O}_8 : \text{Cu}^{2+}$  приведена на рис. 2.7.

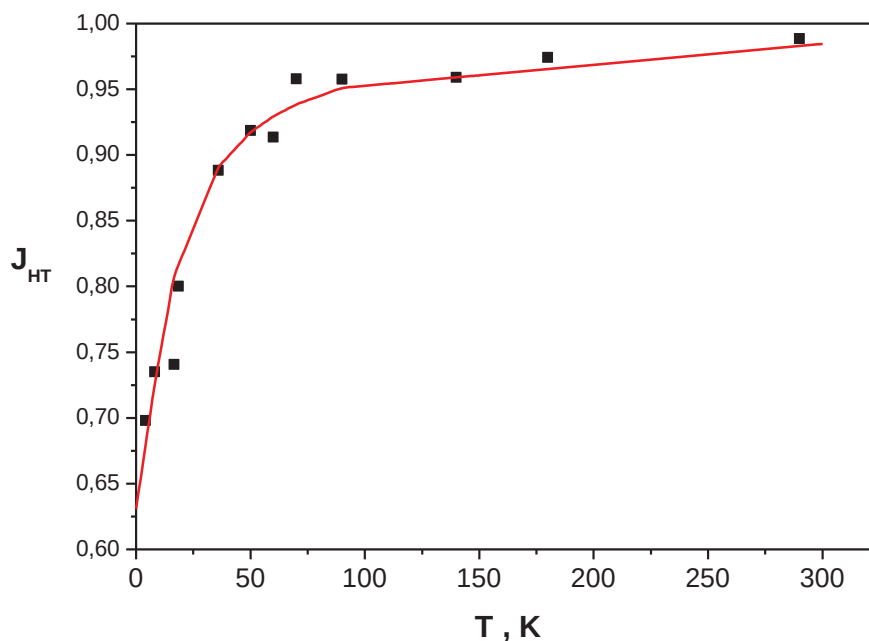


Рис. 2.7. Зависимость от температуры интегральной интенсивности резонансной линии высокотемпературного спектра ЭПР  $\text{LiGa}_5\text{O}_8 : \text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{H}/\text{C}_4$ .

Зависимость интегральной интенсивности изотропного спектра от температуры, приведенная на рис. 2.7, описывается соотношением (2.6).

$$J = J_0 + (1 - J_0) \cdot \exp(-E_0 / kT), \quad J_0 = 0.63, \quad E_0 = 10 \text{ см}^{-1} \quad (2.6)$$

Эффективная энергия активации  $E_0$  является высотой потенциального барьера между минимумами потенциальной поверхности ян-теллеровской системы.

**Обсуждение частотной зависимости результатов.** Расчет вибронных состояний Ян - Теллеровского иона в рамках кластерной модели [36] дает выражение g-фактора, которое содержит зависимость g-фактора от "туннельного" расщепления  $\delta E = E_A - E_E$ :

$$g_{\parallel} = g_1 + g_2 \cdot C_E / 2 + g_2 \cdot (\sqrt{(C_E - R)^2 + 4 \cdot C_A^2} + \sqrt{(C_E + R)^2 + 4 \cdot C_A^2}) / 4, \quad (2.7)$$

где  $E_E$  - энергия основного вибронного состояния, преобразующегося по неприводимому представлению  $\Gamma_3$  группы  $O_h$ ,  $E_A$  - первое возбужденное вибронное состояние симметрии  $\Gamma_1$ . Из соотношения (2.7) видно, что g-фактор функционально зависит от отношения  $\delta E / h\nu$ . Поэтому чем ниже частота СВЧ поля, тем сильнее должно проявляться расщепление  $\delta E$  в спектре ЭПР. Зависимость g-фактора от частоты должна быть очень сильная. Однако экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что g-факторы иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ , соответствующие существенно разным частотам, совпадают в пределах погрешности эксперимента (рис. 2.8).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что для объяснения перехода от низкотемпературного спектра ЭПР к высокотемпературному спектру необходимы новые модельные представления. Механизм такого перехода обусловлен механизмом температурного заселения энергетических уровней с различным значением низкосимметричной компоненты кристаллического поля под действием случайных напряжений. Таким образом объясняется явление преобразования симметрии локального потенциала кристаллического поля с изменением температуры.

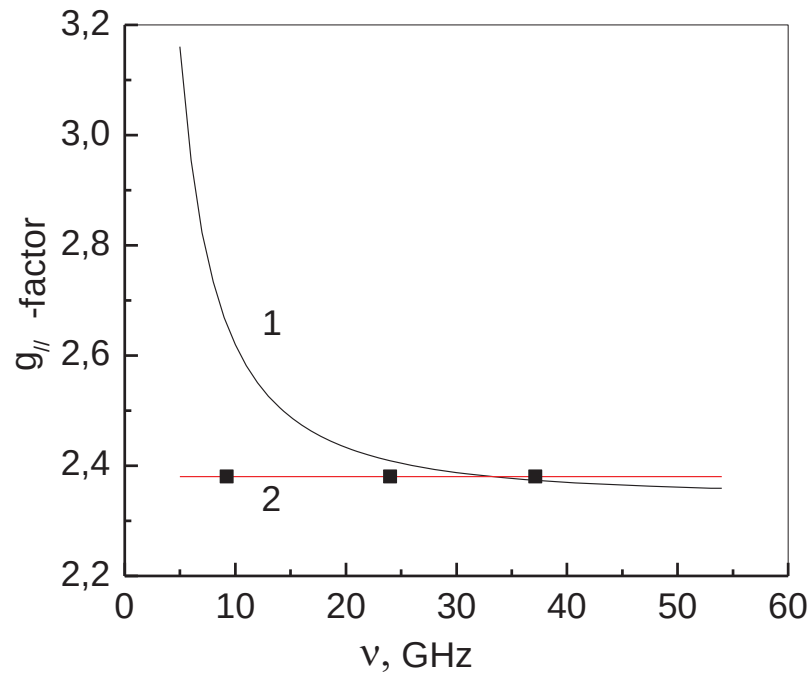


Рис. 2.8. Частотная зависимость  $g_{//}$ -фактора: 1 - теоретическая, 2 - экспериментальная.

Таким образом:

1. Авторами [53] выполнена работа по определению формы многоминимумного потенциала из спектров рентгеновского поглощения. Исследования проводились при температурах от комнатной до азотной. Такие исследования являются недостаточными для получения достоверных результатов. Достоверные результаты можно получить только при исследовании от комнатных до гелиевых температур. Поэтому авторы получили неверный результат, который заключался в обосновании туннелирования или надбарьерного перехода между потенциальными ямами и в исключении возможности “замораживания” ионов при низких температурах.

2. Нами для исследований многоминимумного потенциала использован

метод ЭПР. Из рассмотрения кристаллографической неэквивалентности ясно, что главные магнитные оси должны быть направлены вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ . Это имеет место почти для всех ионов группы железа. Исключение составляет только Ян – Теллеровский ион  $\text{Cu}^{2+}$ . Известно, что эффект Яна – Теллера приводит к искажению кислородного октаэдра вдоль осей  $\langle 100 \rangle$ . Однако, по – видимому, проявление этого эффекта превосходит по величине проявление эффекта кристаллографической неэквивалентности. Поэтому параллельная ориентация спектра ЭПР иона  $\text{Cu}^{2+}$  оказывается вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ , а не вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ . На рис. 2.9 приведена форма потенциала кристаллического поля иона  $\text{Cu}^{2+}$ .

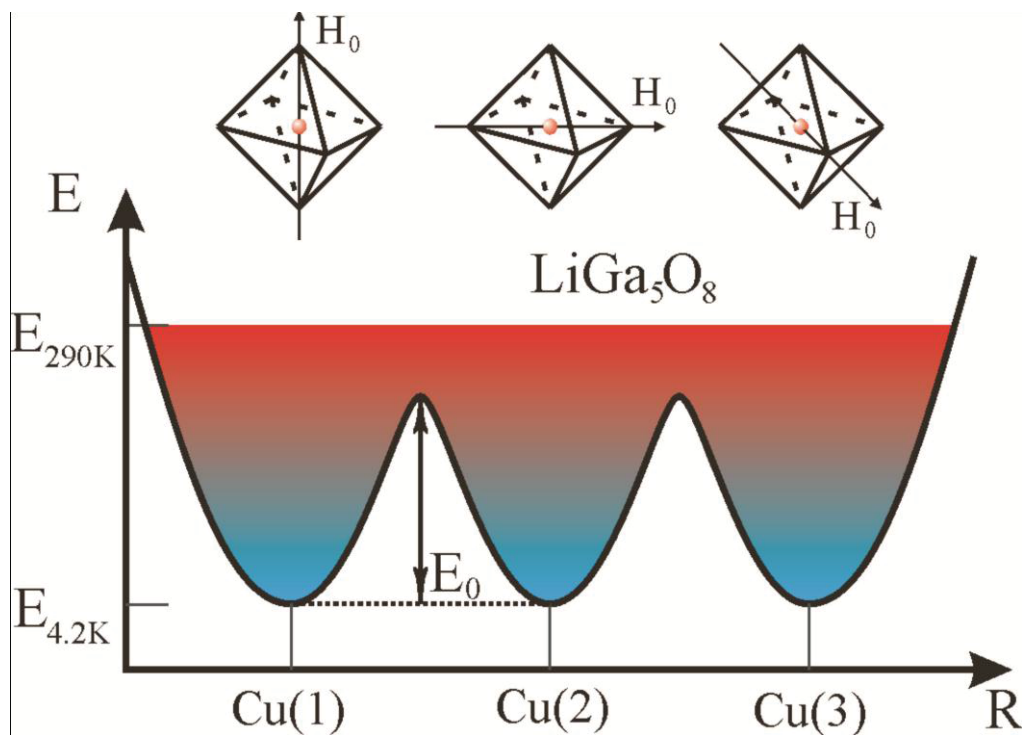


Рис. 2.9. Форма потенциала кристаллического поля иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Потенциальные минимумы разделены седловинами высотой  $E_0$ . Три потенциальных ямы соответствуют искажениям вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$ , разделенных седловинами.

3. Для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрическом окружении характерно существование НТ- и ВТ- спектров. Эта особенность является следствием проявления эффекта Яна-Теллера. Резонансная линия ВТ- спектра иона  $\text{Cu}^{2+}$

описывается эффективным g-фактором равным  $g = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$ . Для магнитного центра иона  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  это значение равно  $(g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3 = 2.157$  и в пределах погрешности эксперимента совпадает с g-фактором резонансной линии ВТ- спектра.

4. Перераспределение интегральной интенсивности между НТ (линия 1) и ВТ (линия 2) составляющими спектра ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристалле  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  приведены на рис. 2.10.

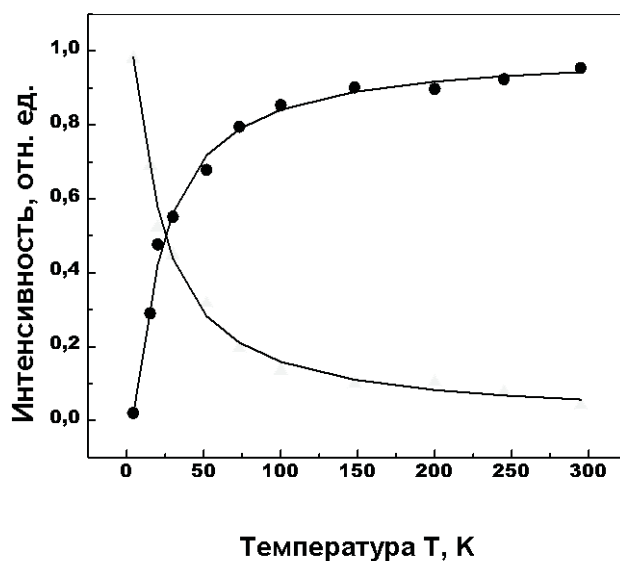


Рис. 2.10. Перераспределение интегральной интенсивности между НТ (линия 1) и ВТ (линия 2) составляющими спектра ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристалле  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ; Н// $\text{C}_4$ . Высота барьера  $E_0 = 12\text{cm}^{-1}$ .

Результаты, приведенные на рис. 2.10, свидетельствуют о том, что температурное изменение спектра ЭПР определяется двумя процессами.

Первый проявляется в уменьшении интегральной интенсивности НТ спектра ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  при увеличении температуры. Такое изменение характерно для всех резонансных линий спектра ЭПР и связано с изменением заселенности резонансных состояний при изменении температуры.



Второй процесс проявляется в возрастании интегральной интенсивности резонансной линии ВТ- спектра ионов  $\text{Cu}^{2+}$  при увеличении температуры. Это связано с эффектом многоминимумного потенциала кристаллического поля, который проявляется в случае структур с дальним порядком симметрии - монокристаллах с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в результате эффекта Яна-Теллера. Если комплексы „заморожены“ в одном из состояний, то имеет место статический эффект Яна–Теллера, спектр ЭПР является анизотропным. С повышением температуры переориентация искаженных комплексов и локальных колебаний возрастает. Происходит заселение возбужденных состояний. Если такие переходы происходят с большой вероятностью, то реализуется динамический эффект Яна–Теллера. В этом случае эволюция низкотемпературного и высокотемпературного спектров объясняется эффектами перераспределения интенсивности при изменении температурной заселенности основного и возбужденных состояний энергетического спектра спина  $S=1/2$  в потенциальной яме.

5. Авторами работы [165] обсуждаются результаты воздействия случайных напряжений (рис. 2.11).

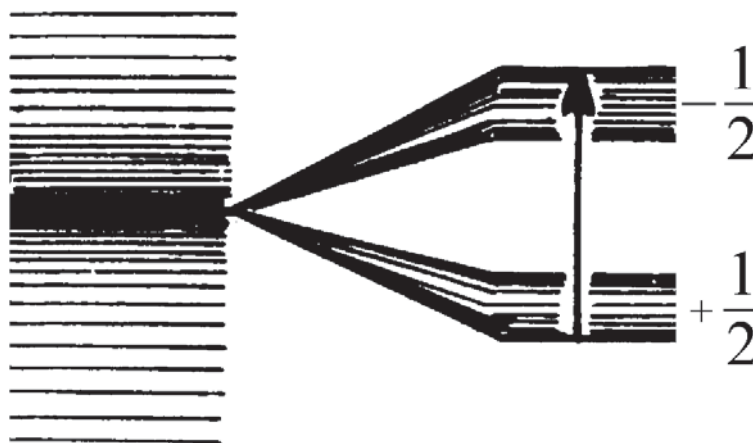


Рис. 2.11. Схема энергетических уровней  $E$  – терма в кристаллическом поле тетрагональной симметрии под действием случайных напряжений. Нижний дублет имеет волновые функции  $|x^2 - y^2\rangle$  и  $|z^2\rangle$  [165].

В приведенных полосах расщепленных энергетических уровней  $E$  – терма в кристаллическом поле тетрагональной симметрии нижним уровнем является основное состояние (при гелиевой температуре). Комплексы (магнитный ион с окружением) заморожены. Низкосимметричная компонента кристаллического поля – максимальная. Повышение температуры приводит к размораживанию комплексов и уменьшению низкосимметричной компоненты кристаллического поля. Параметры элементарной ячейки увеличиваются. Фононные колебания и локальные колебания комплексов приводят к возрастанию случайных напряжений и появлению возбужденных состояний в потенциальной яме. С изменением температуры происходит заселение энергетических состояний с различным значением низкосимметричной компоненты кристаллического поля. При заселении состояний, расположенных выше барьера, где локальные колебания отсутствуют, а есть только коллективные колебания решетки, спектр ЭПР является изотропным.

### **2.3. Магнитные зонды в монокристалле $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , допированном ионами $\text{Fe}^{3+}$ и самодопированном ионами $\text{Bi}^{3+}$**

Монокристалл  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения представляет собой модельный объект для исследования положительно заряженных вакансий (ПЗВ) в мультиферроиках типа  $\text{BiFeO}_3$ .

Актуальность темы обусловлена ее связью с исследованиями мультиферроиков, благодаря которым ожидается развитие чипов памяти, которые хранят данные за счет свойств электронного спина и магнитного момента. При добавлении в мультиферроик  $\text{Bi}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$  ионов с другой валентностью (ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$ ) появляются положительно заряженные вакансии ПЗВ, которые с приложением электрического поля становятся мобильными и сосредотачиваются в поверхностном слое пленки. Для

оптимизации этого эффекта используются различные концентрации примесей кальция и применяются различные напряженные состояния пленок.

В нашей работе проводятся исследования аналога мультиферроика - монокристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , допированного ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и самодопированного ионами  $\text{Bi}^{3+}$ [57]. На рис. 2.12(а) изображена схема электронной конфигурации полностью заполненной оболочки иона  $\text{Bi}^{3+}$  с ПЗВ внутри оболочки. ПЗВ, связанная с ионом и ближайшей координационной сферой кристаллической решетки, но расположенная за пределами оболочки  $\text{Bi}^{3+}$ , показана на рис. 2.12(б).

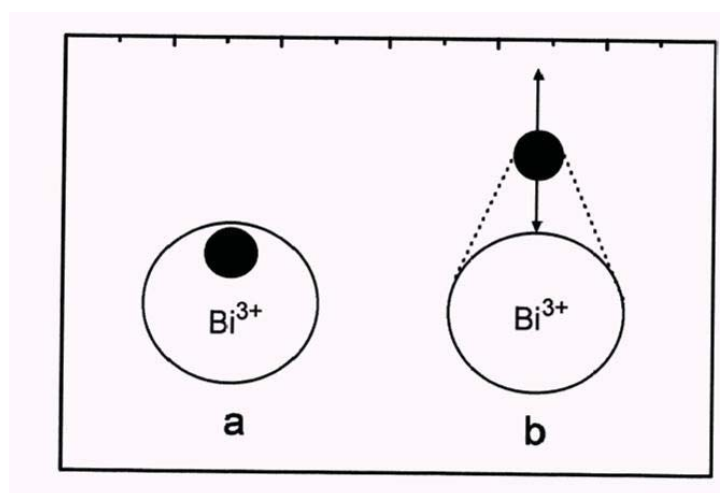


Рис. 2.12. Схема электронной конфигурации: а-заполненной оболочки иона  $\text{Bi}^{3+}$  с ПЗВ внутри нее; б - ПЗВ расположена за пределами заполненной оболочки иона  $\text{Bi}^{3+}$ . Связь ПЗВ с кристаллической решеткой показана стрелкой и пунктирной линией.

Появление ПЗВ в такой позиции с  $\text{Bi}^{3+}$  инициировано необходимостью зарядовой компенсации, вызванной замещением четырехвалентного  $\text{Ge}^{4+}$  трехвалентным  $\text{Bi}^{3+}$ . Волновая функция магнитного центра ПЗВ- $\text{Bi}^{3+}$  вытянута вдоль кристаллографической оси  $\langle 100 \rangle$ . Образование ПЗВ- $\text{Bi}^{3+}$  произошло в результате искажения решетки кристалла, появившегося из-за её локальной поляризации, вызванной зарядовой компенсацией.

Исследования спектров ЭПР выполнены для двух магнитных центров. Эти магнитные центры, разбавленные в матрице кристалла, находятся на большом расстоянии друг от друга и не взаимодействуют.

Локальные деформации приводят к проявлению эффектов различной природы. В предыдущих работах [38 - 51] исследовано действие двух типов деформаций – динамических и статических, каждая из которых приводит к определенному виду спектров ЭПР.

В настоящей работе представлены результаты исследований спектров ЭПР для двух обнаруженных центров, в одном из которых проявляется эффект Яна-Теллера, вызывающий статические и динамические деформации. В другом центре и его окружении эффект деформаций отсутствует, но есть фотохромный эффект. Изучение основного состояния, природы и механизмов образования таких центров проводилось с помощью электронного парамагнитного резонанса. Кристаллы являются сложными окислами. Атомы  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$  находятся в кислородном окружении.  $\text{Bi}^{3+}$  является гептакоординированным.  $\text{Ge}^{4+}$  находится в центре правильного тетраэдра [54 - 56].

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

**Ян – Теллеровский центр с многоминимумным потенциалом кристаллического поля.** Спектр ЭПР магнитного центра ПЗВ- $\text{Bi}^{3+}$  связан с ядром  $\text{Bi}^{3+}$ , имеющим ядерный спин  $I = 9/2$ . Исследуемый спектр существует в широкой области температур, в которой претерпевает ряд преобразований, описываемых в работе. Такие температурные переходы от одного вида спектра ЭПР к другому являются типичными для Ян – Теллеровского спектра. Исследуемый спектр ЭПР со спином  $S = 1/2$  можно

относительно к центру с электронной конфигурацией в виде ПЗВ, связанной с ионом  $\text{Bi}^{3+}$ , имеющим ядерный спин  $I = 9/2$  (рис. 2.12).

Уровнем энергии основного состояния магнитного центра в случае параллельной ориентации магнитного поля является орбитальный синглет, который в магнитном поле расщепляется на дублет  $\pm 1/2$ , между уровнями которого наблюдается один переход. С учетом инверсионного расщепления получаем довольно сложный вид спектра с исходным электронным Е-термом и электронным спином  $S = 1/2$  (рис. 2.13). Такой спектр должен обладать характерной частотной и температурной зависимостью, что и наблюдается в настоящей работе.

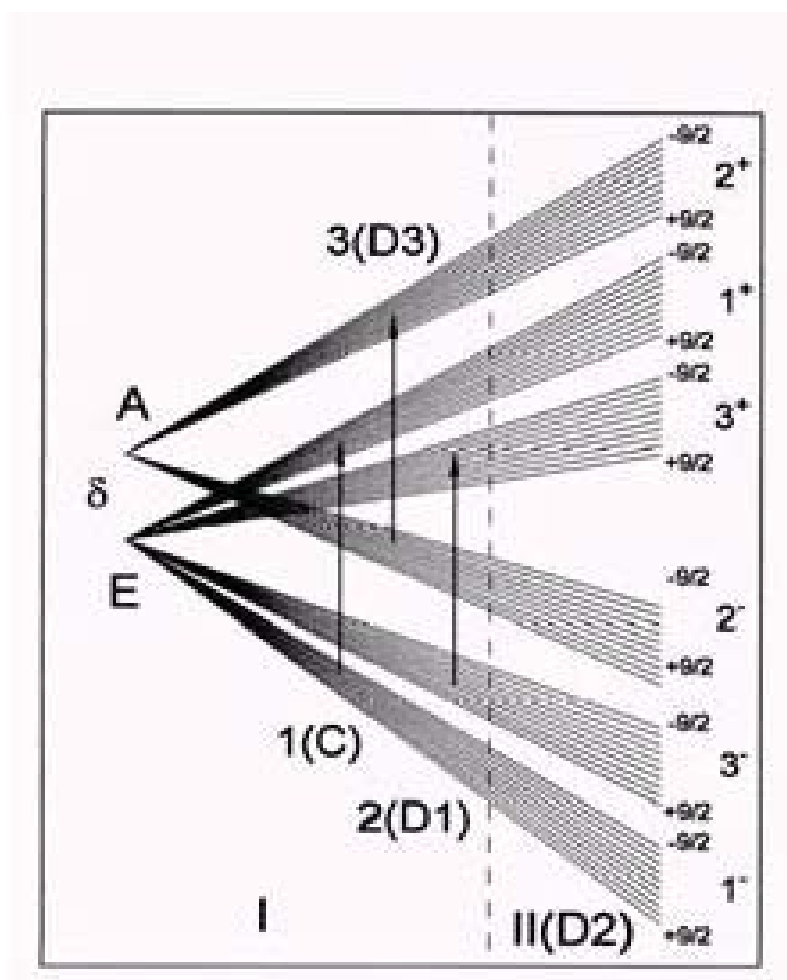


Рис. 2.13. Уровни энергии и разрешенные переходы в магнитном поле при  $H // \langle 100 \rangle$ .

Исследования спектра ЭПР магнитного центра ПЗВ-Bi<sup>3+</sup> в монокристалле Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> на частоте 10 GHz при T = 4,2 – 300 К [57] позволили обнаружить весь комплекс линий, которые соответствуют переходам (рис. 2.13) и описываются с помощью теории инверсионных расщеплений [30, 31].

При низкой температуре наблюдается спектр, соответствующий переходу 1 (рис. 2.14),

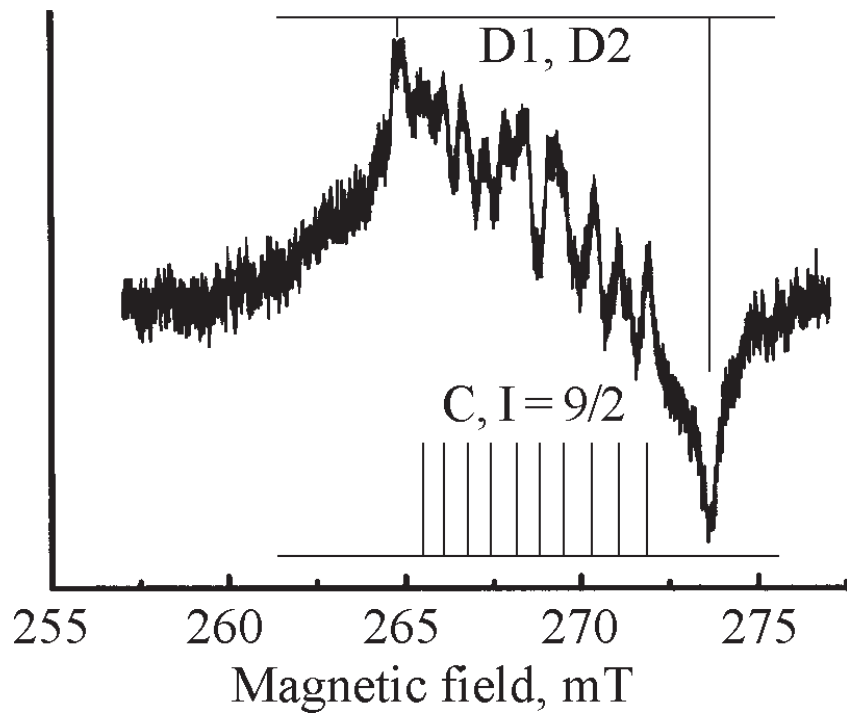


Рис. 2.14. Спектры ЭПР магнитного центра ПЗВ-Bi<sup>3+</sup> в Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> при T = 6.5 К.

который описывается спин - гамильтонианом аксиальной симметрии с электронным спином  $S = 1/2$  и ядерным спином  $I = 9/2$ :

$$H = g_{//} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y) \quad (2.10)$$

Константы спин - гамильтониана:  $g_{//} = 2.4245$ ;  $A = 10.0$  Э. Параллельная ориентация спектра совпадает с кристаллографическим направлением  $\langle 100 \rangle$ . Спектр характеризует проявление статического эффекта Яна-Теллера - статический спектр С. Интенсивность спектра С с повышением температуры падает и при  $T = 8\text{K}$  становится сравнимой с шумами.

Непосредственно перед исчезновением статического спектра 1(С) при  $T = 6\text{ K}$  появляется спектр 2(D1), соответствующий переходу  $3^- - 3^+$ , возбужденного среднего дублета основного состояния магнитного центра (рис. 2.14). Динамический спектр D1 описывается вышеприведенным спин-гамильтонианом, константы которого при  $T = 6.5\text{ K}$ :  $g_{//} = 2.4528$ ;  $A = 7.5$  Э. При повышении температуры спектр D1 существует недолго - до  $T = 16\text{K}$ . Вид спектра для параллельной ориентации, совпадающей с осью  $\langle 100 \rangle$ , приведен на рис. 2.15.

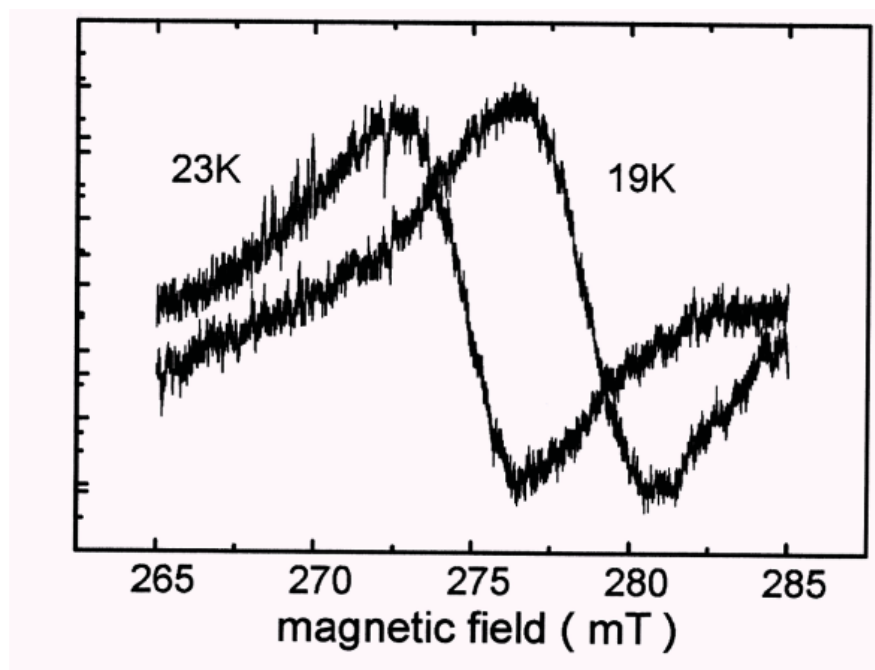


Рис. 2.15. Спектр ЭПР (D2) ПЗВ- $\text{Bi}^{3+}$  в  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , соответствующий области II (рис. 2.14в) для  $T = 19\text{K}$  и  $23\text{K}$ .

Спектр ЭПР состоит из трех линий:

- широкой линии D2, которая соответствует области II и существует до комнатных температур;
- линии D1, состоящей из сверхтонкой структуры спектра ЭПР и соответствующей переходу  $3^- - 3^+$ ;
- линии C, состоящей из сверхтонкой структуры спектра ЭПР и соответствующей переходу  $1^- - 1^+$ .

На рис. 2.15 приведен спектр D2 для  $T = 19$  и  $23\text{K}$ . В диапазоне температур  $T = 16 - 180\text{K}$  эта линия существует самостоятельно. И только при  $T = 180\text{K}$  на ней рождается четкая сверхтонкая структура спектра D3, соответствующая переходу  $2^- - 2^+$ . Спектр ЭПР D2, представляющий собой широкую линию (рис. 2.14, 2.15), является динамическим и соответствует области II (рис. 2.13b). Температурная зависимость его  $g$ -фактора приведена на рис. 2.16.

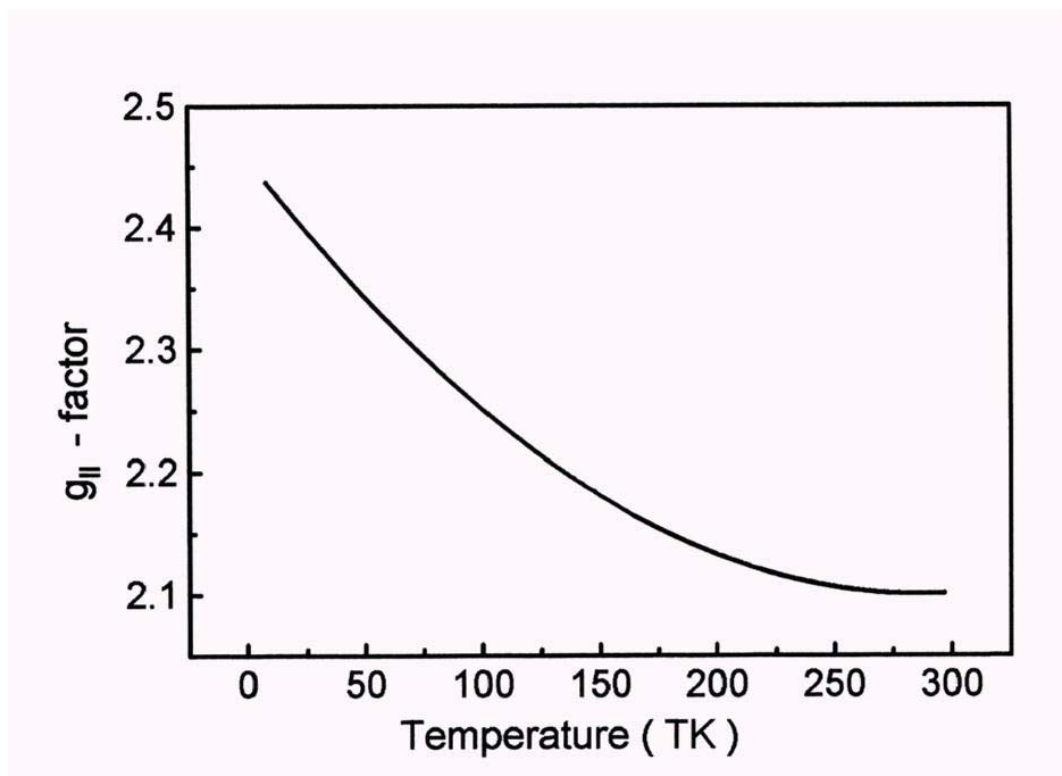


Рис. 2.16. Температурная зависимость  $g$ -фактора спектра D2.



При температуре  $T=180$  К рождается спектр D3, соответствующий возбужденному синглету A с переходом  $2^- - 2^+$  (рис. 2.17).

Изучение угловой зависимости положения линий спектра ЭПР "ПЗВ- $\text{Bi}^{3+}$ " в плоскостях  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ , и  $\{111\}$  при  $T = 300$  К показало, что спектр описывается вышеприведенным спин-гамильтонианом аксиальной симметрии с электронным спином  $S = 1/2$  и ядерным спином  $I = 9/2$ . Параллельная ориентация спектра совпадает с кристаллографическим направлением  $\langle 100 \rangle$ . Спектр ЭПР D3 в параллельной ориентации приведен на рис. 2.17, а в перпендикулярной ориентации – на рис. 2.18. Константы спин-гамильтониана:  $g_{\parallel} = 2.0943$ ;  $A = 6.5$  Э;  $g_{\perp} = 2.0421$ ;  $B = 0$ .

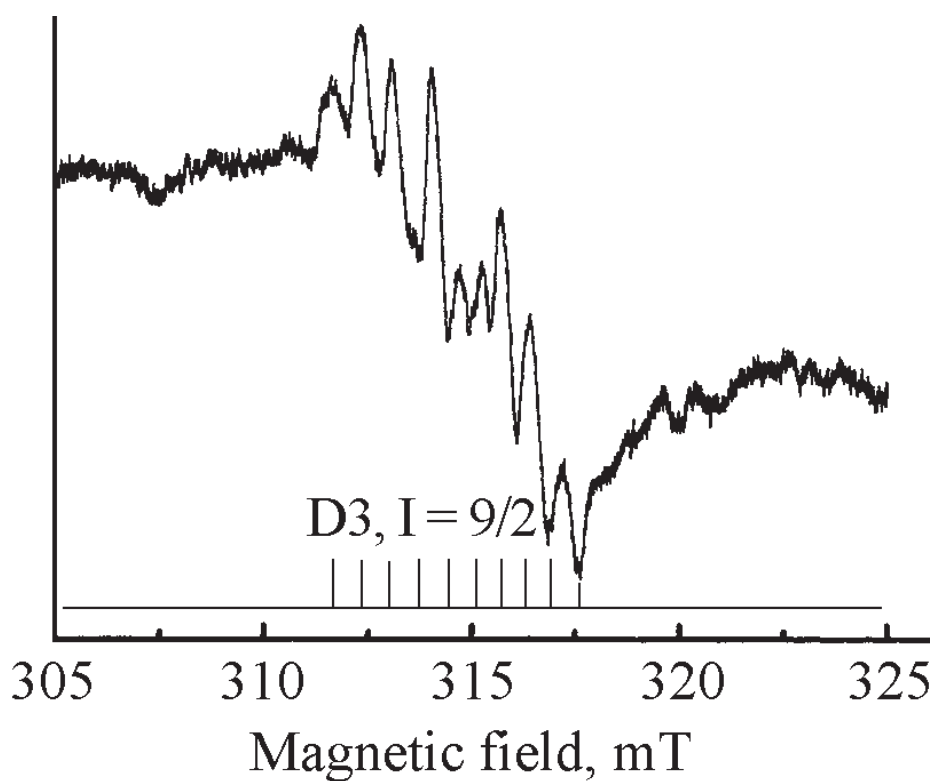


Рис. 2.17. Спектр ЭПР ПЗВ- $\text{Bi}^{3+}$  – D3 в  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , соответствующий переходу  $2^- - 2^+$ , при  $H \parallel \langle 100 \rangle$  и  $T = 300$  К.

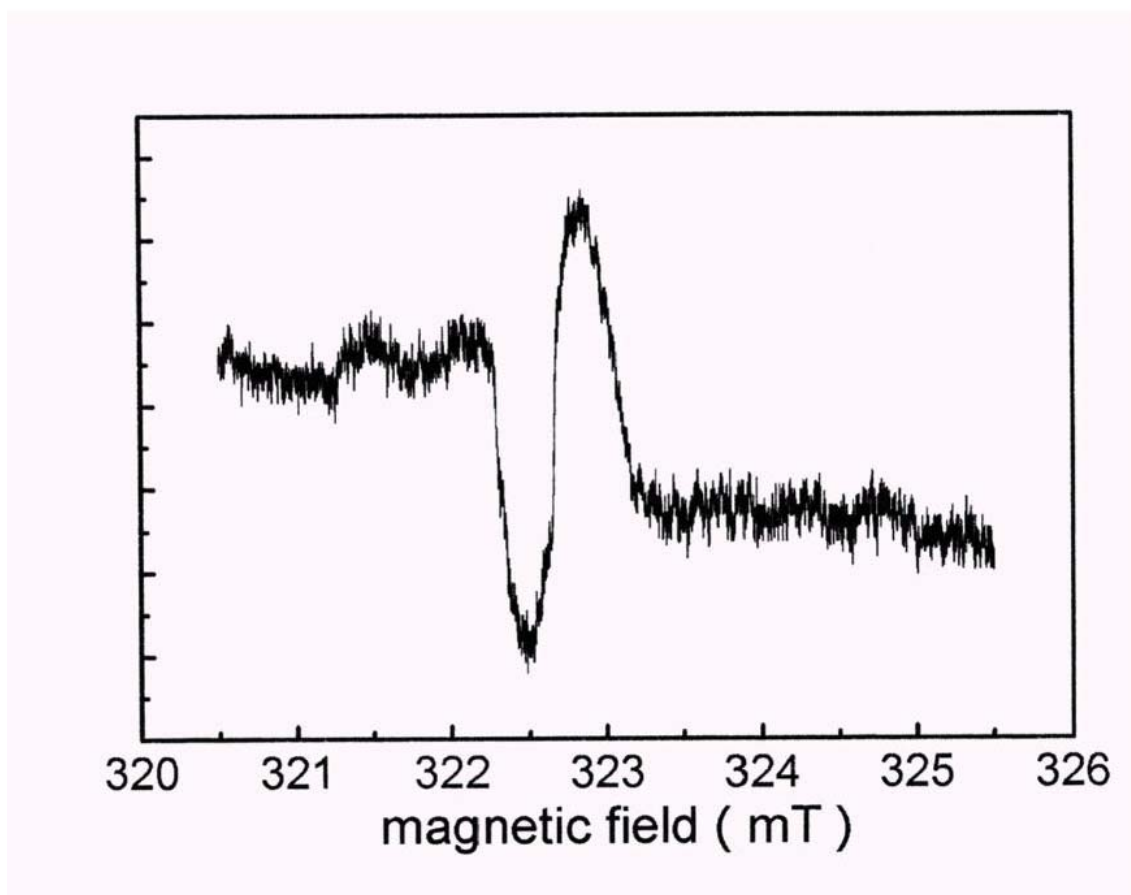


Рис. 2.18. Спектр ЭПР ПЗВ- $\text{Bi}^{3+}$  – D3 в  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (D3) при  $H_{\perp} \langle 100 \rangle$  и  $T = 300\text{K}$ .

Наиболее яркое проявление эффекта Яна-Теллера связано с электронной конфигурацией магнитного центра ПЗВ- $\text{Bi}^{3+}$ . Ответственными за проявление эффекта Яна-Теллера являются электроны  $d_y$ , вызывающие искажение Яна-Теллера. Величина эффекта Яна-Теллера зависит от внутренней асимметрии магнитного иона, заключающейся в смещении его из центрального положения. В нашем случае ПЗВ не может занимать центральное положение, т.к. в центре находится магнитный ион. Таким образом, внутренняя асимметрия исследуемого магнитного центра является довольно значительной.

**Природа магнитного центра " $\text{ПЗВ-Bi}^{3+}$ " и его положение в кристаллической решетке.** Магнитный центр ПЗВ- $\text{Bi}^{3+}$  расположен в тетраэдрической позиции и представляет собой ПЗВ, связанную с

кристаллической решеткой и ионом  $\text{Bi}^{3+}$ , заместившим ион  $\text{Ge}^{4+}$  в кислородном тетраэдре. Некоторые предпосылки для такого вывода:

1. Для наблюдаемого проявления эффекта Яна - Теллера кристаллическое поле, в котором находится ПЗВ- $\text{Bi}^{3+}$  должно быть высокой симметрии. Такому требованию отвечает только тетраэдрическое положение центра.

2. Известен монокристалл  $\text{Bi}_{12}\text{BiO}_{20}$ , который также является селенитом. Все тетраэдрические места кристалла заняты ионами  $\text{Bi}^{3+}$ . Из рентгеновских данных известно, что нестехиометрия монокристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  из-за тетраэдрических позиций может быть до 6% . Т.е. эти места могут быть заняты, например, ионом  $\text{Bi}^{3+}$ .

3. Возможность наблюдения тонкой и сверхтонкой структур спектра ЭПР обусловлена тем, что эти магнитные центры являются разбавленными в матрице кристалла. Такие центры находятся на большом расстоянии друг от друга и поэтому не взаимодействуют друг с другом. Этот факт говорит в пользу  $\text{Bi}^{3+}$ , который является малой примесью, составляющей, по-видимому, доли процента к тетраэдрическим центрам  $\text{Ge}^{4+}$ . Поэтому мы наблюдаем тонкую и сверхтонкую структуры спектра ЭПР, а также статические и динамические спектры ЭПР, близкие по структуре к изучаемым авторами спектрам ЭПР магнитных ионов в других структурах [38 - 51].

**Качественная модель магнитного центра ПЗВ- $\text{Bi}^{3+}$ .** На рис. 2.13(a) изображена схема электронной конфигурации полностью заполненной оболочки иона  $\text{Bi}^{3+}$  с ПЗВ внутри оболочки. На рис. 2.13(b) представлена схема ПЗВ- $\text{Bi}^{3+}$ , которая связана с ионом и ближайшей координационной сферой кристаллической решетки, но расположена за пределами полностью заполненной оболочки  $\text{Bi}^{3+}$ . Появление ПЗВ именно в такой позиции с  $\text{Bi}^{3+}$  инициировано необходимостью зарядовой компенсации, вызванной замещением четырехвалентного  $\text{Ge}^{4+}$  на трехвалентный  $\text{Bi}^{3+}$ . А соответствующая волновая функция, описывающая такую зарядовую

компенсацию, преобразовалась в  $\text{ПЗВ-Bi}^{3+}$ , который вытянут вдоль кристаллографической оси  $\langle 100 \rangle$ . На рис. 2.13b эта волновая функция обозначена пунктирной линией. Направление параллельной ориентации магнитного центра  $\text{ПЗВ-Bi}^{3+}$  вдоль кристаллографической оси типа  $\langle 100 \rangle$ , по-видимому, связано с пьезоэлектрическим эффектом данного кристалла, максимальное проявление которого и происходит вдоль оси типа  $\langle 100 \rangle$ , что приводит к соответствующей ориентации ПЗВ и к соответствующему преобразованию электрического кристаллического поля, в котором находится магнитный центр.

**Доказательством правомерности объяснения наблюдаемых спектров ЭПР с помощью теории инверсионных расщеплений являются:**

1. экспериментально наблюдаемые значения  $g$ -факторов спектра D3 при  $T = 300\text{K}$ :  $g_{//} = 2.0943$ ;  $g_{\perp} = 2.0421$ ; при  $T = 4.2\text{ K}$ :  $g_{//} = 2.4245$  находится в хорошем согласии с экспериментальными данными  $g$ -факторов в соединениях с аналогичной электронной конфигурацией, поведение которых описывается с помощью теории инверсионных расщеплений. Величины  $g$ -факторов (рис. 2.17) отклоняются от чисто спинового значения благодаря тому, что спин-орбитальная связь подмешивает некоторые из состояний верхнего орбитального триплета к основному состоянию. Этим обуславливается также анизотропия  $g$ -фактора.

2. При  $T=4.2\text{K}$  проявляется статический спектр эффекта Яна-Теллера, представляющий собой спектры ЭПР трех магнитно-неэквивалентных положений комплекса  $\text{ПЗВ-Bi}^{3+}$ . Спектр состоит из трех линий, каждая из которых соответствует одному из трех магнитно-неэквивалентных положений комплекса  $\text{ПЗВ-Bi}^{3+}$ . Каждый такой потенциальный минимум соответствует искажению комплекса  $\text{ПЗВ-Bi}^{3+}$  вдоль одной из кубических осей. Сверхтонкая структура существует благодаря изотопу  $\text{Bi}^{3+}$  с ядерным спином  $I = 9/2$ .

3. Исходя из вышеизложенного, ПЗВ, расположенную за пределами полностью заполненной электронной оболочки (рис. 2.13b), рассмотрим как заряд. Тогда получим полностью заполненную электронную оболочку плюс один заряд. В данном случае можно провести аналогию, например, со случаем  $3d^1$ , т.е. с полностью заполненной  $3d$ -оболочкой плюс один заряд. Если это так, то известно, что для случая  $3d^1$  в тетраэдре основные уровни энергии иона аналогичны основным уровням энергии иона  $3d^9$  в кристаллическом поле октаэдрической симметрии. Для последних наблюдается наиболее яркое проявление эффекта Яна-Теллера и в достаточной мере разработана теория инверсионных расщеплений.

4. На рис. 2.21 показана зависимость константы сверхтонкой структуры  $A$  спектра  $D3$  от температуры. Уменьшение константы  $A$  с ростом температуры свидетельствует об уменьшении связи ПЗВ с ядром иона  $Bi^{3+}$ . Одной из причин такого эффекта является увеличение параметра элементарной кристаллической ячейки, с которой связан " $ПЗВ-Bi^{3+}$ ". Другой причиной является тот факт, что с ростом температуры происходит заселение энергетически вышерасположенных возбужденных вибронных состояний и ослабление связи с решеткой монокристалла.

5. На рис. 2.17 показана температурная зависимость  $g$ -фактора динамического спектра  $D2$ . При  $T = 300K$  симметрия электрического кристаллического поля близка к кубической.

С понижением температуры спектр все больше и больше характеризует статические искажения комплекса, в который входят ПЗВ- $Bi^{3+}$  и первая координационная сфера, состоящая из ионов кислорода. Значение его  $g$ -фактора все больше отклоняется от кубического в сторону увеличения аксиальности, характеризующей тетрагональные искажения локальной симметрии комплекса.

С ростом температуры происходит повышение вибронных уровней в потенциальных ямах, расположенных по направлению  $\langle 100 \rangle$ , аксиаль-

ность спектра уменьшается. Этому способствует также увеличение параметра кристаллической решетки.

Такое резкое уменьшение анизотропии спектра происходит от низких температур вплоть до момента появления спектра D3, т.е. до момента заполнения энергетических уровней верхнего минимума. Затем с ростом температуры анизотропия спектра замедляет свое уменьшение и при  $T = 250 - 300\text{K}$   $g$  - фактор практически не зависит от температуры, хотя параметр кристаллической решетки продолжает расти. Т.е., по-видимому, осталась только анизотропия, характеризующая волновую функцию  $\text{PЗВ-Bi}^{3+}$ . Следует отметить, что незначительное уменьшение  $g$ -фактора в этом диапазоне все же осталось. Константа  $A$  спектра D3 в этом же диапазоне тоже уменьшается (рис. 2.19).

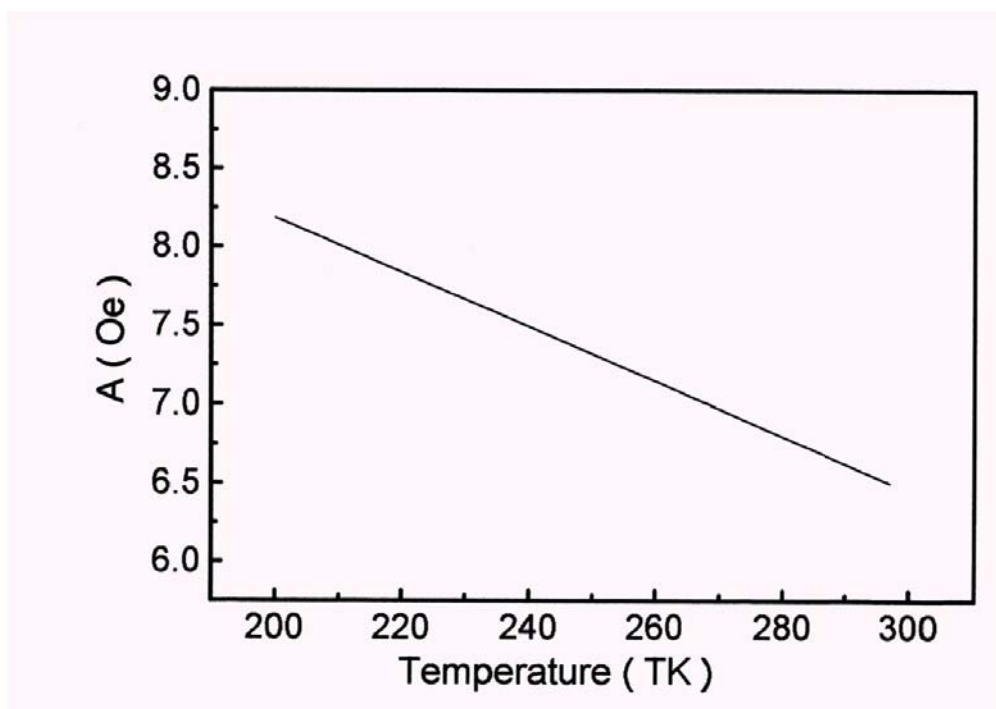


Рис. 2. 19. Зависимость константы сверхтонкой структуры  $A$  спектра D3 от температуры.

### **Фотохромный центр в кубическом кристаллическом поле.**

Фотохромный эффект связан с существованием центров, изменяющих свое состояние под влиянием света. Причем такие центры должны быть сопряжены друг с другом таким образом, чтобы с помощью фотонов света можно было изменять структуру одного центра за счет другого [58].

В этой части работы были изучены монокристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с примесью ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , прошедшие технологическую обработку, в результате которой образцы были приведены в основное состояние без воздействия света. Спектр ЭПР таких монокристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с примесью  $\text{Fe}^{3+}$  описан в работе [59], где было показано, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Ge}^{4+}$ , находящиеся в кислородном тетраэдре. Ион  $\text{Fe}^{3+}$  находится в электрическом кристаллическом поле кубической симметрии.

С целью изучения свойств примесей, индуцированных светом, кристалл BGO с примесью  $\text{Fe}^{3+}$  был подвергнут воздействию зеленым светом (с длиной волны 500 нм) в течение 15 мин при  $T = 300 \text{ K}$ .

Угловая зависимость положения линий спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  от магнитного поля аналогична угловой зависимости, описанной в работе [59]. Параллельная ориентация спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  расположена вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ . При  $T = 4.2 \text{ K}$  был обнаружен новый спектр, который в случае параллельной ориентации спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  представляет собой узкую линию, совпадающую с линией спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  перехода  $-1/2 - +1/2$ . С ростом температуры интенсивность нового спектра уменьшается и при  $T = 4.6 \text{ K}$  становится сравнимой с шумами.

Образец монокристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с примесью  $\text{Fe}^{3+}$  подвергли воздействию зеленым светом такой же длины волны, но в течение 30 минут при  $T=300\text{K}$ . Угловая зависимость положения линий спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  от магнитного поля оказалась аналогичной ранее описанной [59]. Однако новый спектр в данном случае существует уже в более широком диапазоне температур  $T = 4.2 - 9 \text{ K}$ . Его проявление в спектре ЭПР более ярко. На рис.

2.20 представлены два спектра: спектр ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$ , состоящего из трех линий [59], и спектра ЭПР магнитного центра ПЗВ- $\text{Fe}^{3+}$ .

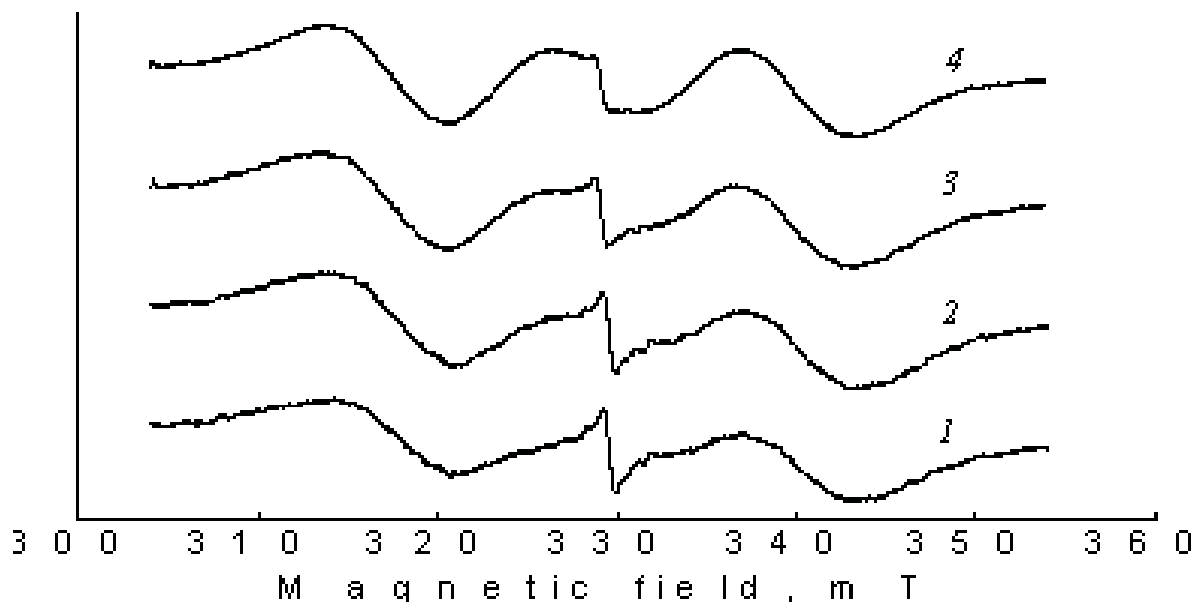


Рис. 2.20. Спектр ЭПР магнитного центра ПЗВ- $\text{Fe}^{3+}$  в монокристалле  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  при  $H \parallel \langle 100 \rangle$  при различных температурах  $T$ , К: 1 – 4.2, 2 – 5.6, 3 – 6.0, 4 – 7.1.

Спектр ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  существует в широком диапазоне температур - от  $T=4.2\text{K}$  до комнатной. Положение спектра нового центра совпадает с переходом  $-1/2 \rightarrow +1/2$  иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Интенсивность этого нового спектра при понижении температуры до 4.2 К непрерывно возрастает, а интенсивность спектра ЭПР перехода  $-1/2 \rightarrow +1/2$  иона  $\text{Fe}^{3+}$  непрерывно уменьшается.

При  $T = 7.1\text{ K}$  (рис. 2.21) интенсивность линии ЭПР перехода  $-1/2 \rightarrow +1/2$  иона  $\text{Fe}^{3+}$  немного меньше интенсивностей переходов  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$  и  $3/2 \rightarrow -5/2$  и больше интенсивности линии спектра ЭПР нового центра



ПЗВ -  $\text{Fe}^{3+}$ . При 5.6 К линия перехода  $-1/2 - +1/2$  иона  $\text{Fe}^{3+}$  слабо видна, а при  $T = 4.2$  К ее интенсивность становится нулевой. Таким образом, видно влияние спектра ЭПР нового центра ПЗВ -  $\text{Fe}^{3+}$  не только на центральный переход иона  $\text{Fe}^{3+}$ , но и на весь его спектр.

**Обсуждение результатов.** В кислородном тетраэдре (элементарная ячейка монокристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ) расположен ион  $\text{Ge}^{4+}$ . Ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , вводимые в виде примеси к основной матрице, замещают ионы  $\text{Ge}^{4+}$  [59]. Катионный радиус вводимых ионов  $\text{Fe}^{3+}$  близок к катионному радиусу ионов  $\text{Ge}^{4+}$ . Необходима только зарядовая компенсация в виде ПЗВ. Вот такая ПЗВ и проявляет себя после облучения светом.

Обнаруженный при облучении светом новый спектр является изотропным и описывается спин-гамильтонианом:  $H = g\beta HS$  с эффективным электронным спином  $S=1/2$  и ядерным спином  $I = 0$ . При  $T = 4,2$  К его  $g = 2,0001$  близок к  $g$ -фактору свободного электрона. Переход  $-1/2 - +1/2$  этого спектра совпадает с аналогичным переходом иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Такой спектр можно отнести к центру, представляющему собой слабосвязанную с  $\text{Fe}^{3+}$  ПЗВ. Т.е. оба центра сосуществуют вместе и оба связаны друг с другом, что видно из спектров ЭПР на рис. 2.20. Связь их друг с другом возрастает с увеличением дозы облучения светом. Такая связь относится к переходу  $-1/2 - +1/2$  иона  $\text{Fe}^{3+}$ , интенсивность которого при понижении температуры резко падает. Тем не менее эта связь центров друг с другом оказывает влияние и на интенсивность переходов  $\pm 3/2 - \pm 1/2$  и  $-3/2 - -5/2$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

Магнитный центр, возникший в результате обработки монокристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с примесью ионов  $\text{Fe}^{3+}$  светом с определенной дозой и длиной волны, является фотохромным. В тетраэдрическом центре происходит преобразование интенсивности спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в спектр ЭПР нового магнитного центра, и наоборот.

Значения  $g$ -факторов обоих магнитных центров ПЗВ- $\text{Bi}^{3+}$  и ПЗВ- $\text{Fe}^{3+}$  близки к значению  $g$ -фактора свободного спина 2,0023. Это связано с делокализацией их на центральном ионе тетраэдрического комплекса.

## Выводы к разделу 2

1. Впервые показана несостоятельность теорий, объясняющих существование низкотемпературного и высокотемпературного спектров ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и их температурную трансформацию. Возникновение высокотемпературного спектра, как правило, объяснялось заселением возбужденного синглетного состояния. Затем была предложена модель динамического усреднения. Еще в первых работах по изучению "туннельного" расщепления были получены теоретические результаты, свидетельствующие о том, что вибронные уровни энергии нелинейно зависят от внешнего магнитного поля. Нелинейная зависимость уровней экспериментально должна выражаться в наличии зависимости  $g$ -факторов спектра ЭПР от частоты СВЧ поля. Однако экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что  $g$ -факторы иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ , соответствующие существенно разным частотам, совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Для объяснения перехода от низкотемпературного спектра ЭПР к высокотемпературному спектру необходимы новые модельные представления. Механизм такого перехода обусловлен механизмом температурного заселения энергетических уровней основного терма в кристаллическом поле под действием случайных напряжений, вызванных переориентацией искаженных комплексов и локальных колебаний. Возбужденные энергетические состояния имеют различное значение низкосимметричной компоненты кристаллического поля.

2. Новые модельные представления основаны на факте температурного изменения спектра ЭПР, который определяется двумя процессами. Первый проявляется в уменьшении интегральной интенсивности НТ- спектра ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  при увеличении температуры. Такое изменение характерно для всех резонансных линий спектра ЭПР и связано с изменением заселенности резонансных состояний при изменении температуры. Второй процесс проявляется в возрастании интегральной интенсивности резонансной линии ВТ- спектра ионов  $\text{Cu}^{2+}$  при увеличении температуры и характерен для систем с многоминимумным адиабатическим потенциалом.

Аналогичный высокотемпературный вклад в спектр иона  $\text{Fe}^{3+}$  в поликристаллических веществах обнаружен в работах [44 - 51].

Таким образом, механизмы динамики спектра ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  аналогичны. Модельные представления, описывающие спектры ЭПР в изученных монокристаллах шпинелей с Ян – Теллеровским ионом  $\text{Cu}^{2+}$ , были использованы для анализа спектров ЭПР, полученных в других системах с многоминимумным потенциалом в разделе 3.

3. Впервые в монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , допированных ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , обнаружены положительно заряженные вакансии. Образуются магнитные центры ПЗВ -  $\text{Bi}^{3+}$  и ПЗВ -  $\text{Fe}^{3+}$ . В центре ПЗВ -  $\text{Bi}^{3+}$  проявляется эффект Яна-Теллера, вызывающий динамические деформации. В другом центре ПЗВ- $\text{Fe}^{3+}$  и его окружении эффект деформаций отсутствует, кристаллическое поле имеет кубическую симметрию, проявляется фотохромный эффект.

### РАЗДЕЛ 3. МАГНИТНЫЕ ЗОНДЫ ИОНОВ $\text{Fe}^{3+}$ В СОЕДИНЕНИЯХ С НИЗКОЙ СИММЕТРИЕЙ СТРУКТУРЫ. ЭФФЕКТ МНОГОМИНИМУМНОГО ПОТЕНЦИАЛА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В настоящем разделе 3 исследуется эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля и проявления его при исследованиях спектров ЭПР в соединениях с низкой симметрией структуры.

В разделе 1 проиллюстрирована природа ближайшей структуры комплекса с магнитным ионом, многоминимумность потенциала кристаллического поля как результат кристаллографической неэквивалентности магнитных центров в элементарной ячейке монокристалла кубической симметрии (рис. 1.1; 1.2) в результате неравноценного катионного окружения во второй координационной сфере.

В разделе 2 приведены результаты исследований многоминимумности потенциала кристаллического поля, когда в результате проявления эффекта Яна – Теллера происходят динамические упругие деформации в первой координационной сфере комплекса с ионом  $\text{Cu}^{2+}$ . В этом случае появляется высокотемпературный спектр ЭПР магнитного центра, благодаря которому определяется высота барьера потенциала кристаллического поля.

В настоящем разделе 3 показано, что исследуемый магнитный ион  $\text{Fe}^{3+}$  в нанокристаллах каолинита и монтмориллонита находится в октаэдре, состоящем из двух анионов кислорода О и четырех групп ОН (рис. 3.17, 3.26). Следует обратить внимание на тот факт, что кристаллографические оси и плоскости симметрии монокристалла и нанокристалла имеют одинаковую многоминимумность и не зависят от размеров соединений.

Главные магнитные оси ионов  $\text{Fe}^{3+}$  направлены вдоль кристаллографических осей  $\langle 111 \rangle$  (3.26), что, как правило, приводит к появлению четырех магнитно-неэквивалентных позиций и соответствующего

количества спектров ЭПР. Форма потенциала кристаллического поля имеет четыре минимума.

В ряде работ [60 - 66] проведены исследования металлоорганических соединений с ионами группы железа, которые показали что эффект многоминимумного потенциала является общим для веществ независимо от типа симметрии их структуры. Нами изучен эффект многоминимумного потенциала в монокристаллах (раздел 2) и в представителях широкого класса соединений – натриевой соли, полианилине, поли – пара – фенилене, нанокристаллах каолинита и монтмориллонита.

В данном разделе представлены результаты исследований поликристаллических, металлоорганических и полимерных комплексов с ионом железа  $\text{Fe}^{3+}$ . Такие вещества являются порошкообразными, и в них невозможно исследование угловых зависимостей положения линий спектра ЭПР в магнитном поле, по экстремумам которых (в случае монокристаллов) находятся константы спинового гамильтониана. Обнаружено, что в подобных комплексах магнитные центры иона  $\text{Fe}^{3+}$  проявляют свойства, характерные для центров, имеющих многоминимумный потенциал кристаллического поля.

В случае иона  $\text{Fe}^{3+}$  эффект Яна-Теллера проявляться не может, т. к. ион  $\text{Fe}^{3+}$  находится в S-состоянии и суммарный орбитальный момент основного состояния равен нулю. Орбитально-решеточное взаимодействие для такого иона равно нулю. В случае поликристаллов с ионом  $\text{Fe}^{3+}$  эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля проявляется в результате ориентационного статистического усреднения по направлениям осей симметрии от переходов  $\pm 5/2 - \pm 3/2$  и  $\pm 3/2 - \pm 1/2$ . В этом случае волновые функции мультиплета  $S=5/2$  становятся смешанными. Энергетические уровни S – терма имеют состояния – подбарьерные, околобарьерные и надбарьерные (рис. 2.1). При низких температурах заселены уровни с максимальным значением начального расщепления  $\pm 5/2 - \pm 3/2$  и  $\pm 3/2 - \pm 1/2$ . Формируется линия поглощения с  $g \cong 4$ . Уровни с

минимальным значением начального расщепления и  $\pm 1/2$  при этом вообще не заселены или заселены слабо. При повышении температуры формируется линия поглощения с  $g \cong 2$ .

### 3.1. Натриевая соль. Особенности структуры

Рентгеноструктурные исследования проведены при  $T = 295\text{K}$  с использованием дифрактометра ДРОН-3,  $\text{CuK}\alpha$  - излучение,  $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ . Молекулярная структура комплекса идентифицирована с помощью ИК-спектроскопии (Specord M-80) в диапазоне частот  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  для образцов в KBr. Спектральные характеристики в диапазоне длин волн  $380\text{--}800\text{ нм}$  получены с помощью спектрофотометра Specord M-40.

Натриевая соль  $\text{Na}[\text{FeO}_6(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N})_3]$  синтезирована по методике [67, 68]. Содержание Fe-9.8% (вычислено 9.4%); Na-4.1% (3.9%); N-6.9% (7.0%); C-60.2% (60.5%); O-15.9% (16.1%); H-3.1% (3.0%).

В последнее время интерес к таким соединениям обусловлен возможностью их применения в элементах оптических устройств, в качестве красителей для светофильтров и аккумуляторов солнечной энергии [67 - 68]. Однако данные о структуре и свойствах этого соединения явно недостаточны, они ограничиваются лишь сведениями о возможном молекулярном строении комплексной соли и регистрацией электронных спектров родственных соединений [67 - 68].

Известно, что при синтезе металлоорганических комплексов и соединений переходных металлов может происходить изменение степени окисления иона металла, что приводит подчас к непредсказуемому изменению свойств получаемых соединений. Согласно имеющимся литературным данным [67 - 68] преобладающая доля атомов железа в «пигменте зеленом» находится в формальной степени окисления Fe(II). В то

же время известно [70], что соединения с железом(II), как правило, содержат некоторое количество (0.001-0.1 мас %) Fe(III).

Проведенные нами исследования электронного парамагнитного резонанса данной соли [46, 69] позволили обнаружить в структуре пигмента довольно значительную долю ионов железа, находящихся в высокоспиновом состоянии, соответствующем степени окисления Fe(III). Причины указанного явления до конца не выяснены, что диктует необходимость исследования таких соединений. Это обусловлено также расширяющимся диапазоном их производства и применения. Одним из возможных путей решения этой проблемы может быть исследование кристаллической структуры и физико-химических свойств натриевой соли  $\text{Na}[\text{FeO}_6(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N})_3]$ , предпринятое в настоящей работе.

При изучении молекулярной структуры комплекса установлено [67, 69], что ближайшее окружение магнитного центра железа имеет координационное число 6 и образующееся внутрикомплексное соединение относится к анионному типу. Молекулярная структура комплекса представлена на рис. 3.1.

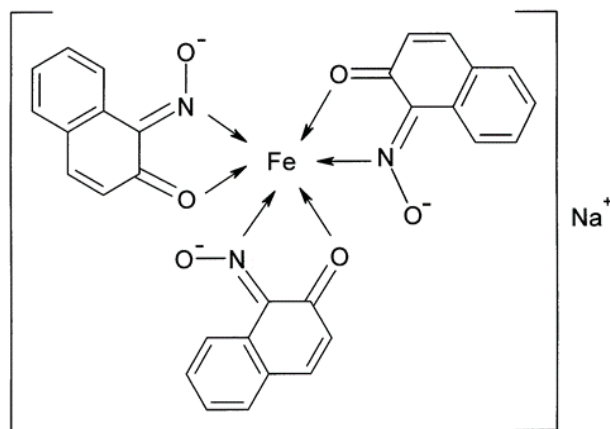


Рис.3.1. Молекулярная структура натриевой соли  $\text{Na}[\text{FeO}_6(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N})_3]$ .

Оптические спектры поглощения натриевой соли  $\text{Na}[\text{FeO}_6(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N})_3]$ , полученные в водных растворах (рис. 3.2), согласуются с приведенными в литературе для аналогичных соединений [67, 73].

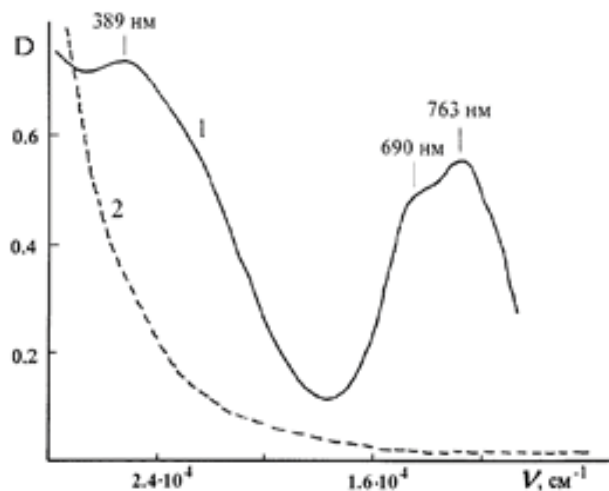


Рис. 3.2. Оптические спектры поглощения натриевой соли.

Наличие полосы поглощения при  $\lambda_{\text{макс}} = 390 \text{ нм}$  (3.2 эВ) можно отнести к  $\pi$ - $\pi^*$ -переходам в сопряженной системе электронных связей ароматических лигандов. Поглощение в более длинноволновой видимой области спектра при 690 нм (1.80 эВ) и 763 нм (1.63 эВ) связано с переносом заряда металл-лиганд [67, 73]. Установлено, что ИК- спектры синтезированного комплекса содержат полосы поглощения, соответствующие ароматической системе  $\beta$ -замещенного нафталинового цикла (3048, 1608, 1588, 750, 732  $\text{см}^{-1}$ ), ароматическим нитрозосоединениям  $\text{Ar-N-O}$  (1508, 1356, 1328  $\text{см}^{-1}$ ), связям  $\text{C=O}$  (1636, 1146, 970  $\text{см}^{-1}$ ).

По данным термогравиметрии в сочетании с элементным анализом установлено, что состав комплекса вполне удовлетворительно соответствует молекулярной формуле  $\text{Na}[\text{FeO}_6(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N})_3]$ .



В связи с тем, что комплекс плохо растворяется в воде и органических растворителях, не образует расплавов, довольно сложно получить монокристаллический образец достаточных размеров, пригодный

В связи с тем, что комплекс плохо растворяется в воде и органических растворителях, не образует расплавов, довольно сложно получить монокристаллический образец достаточных размеров, пригодный для полного кристаллографического анализа. Поэтому для исследования кристаллической структуры комплекса использован метод порошковой рентгеновской дифракции [71]. Согласно экспериментально полученным рентгенодифракционным спектрам для данного соединения характерно наличие рефлексов кристаллической фазы в широком диапазоне углов рассеяния (рис. 3.3).

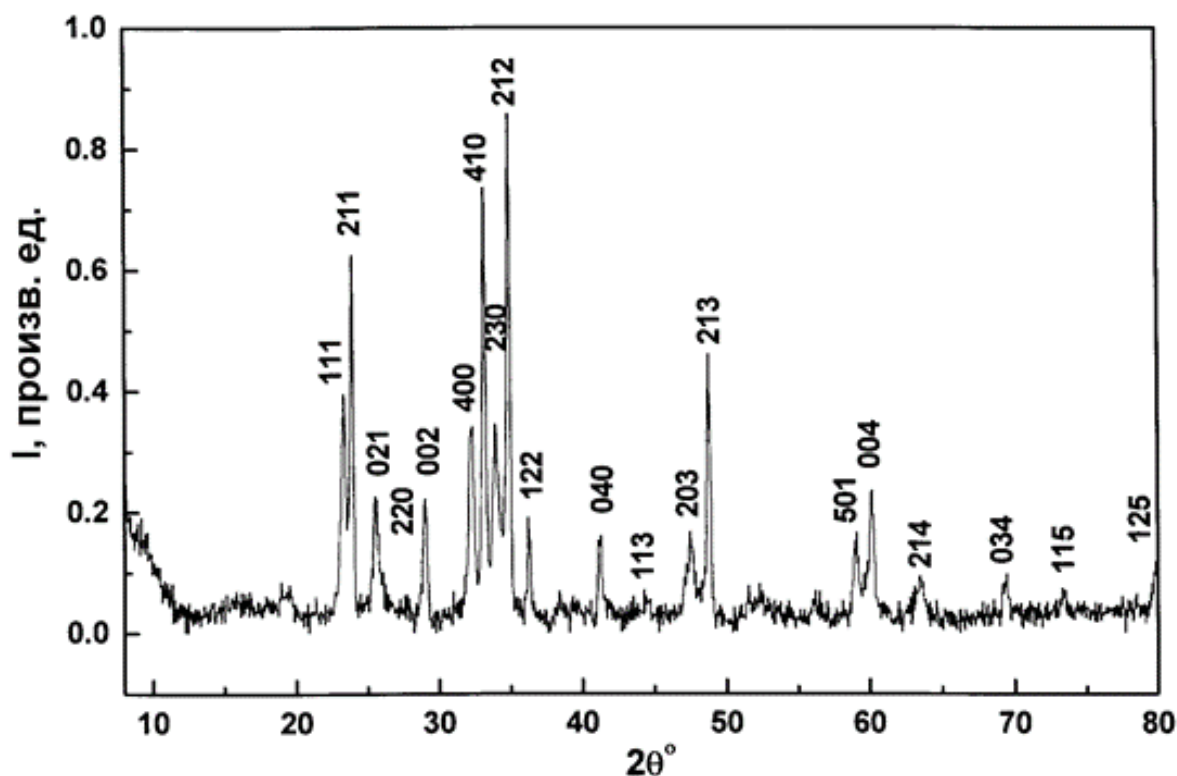


Рис.3.3. Рентгеновская порошковая дифрактограмма натриевой соли.

Форма линий и их достаточная четкость свидетельствуют о наличии порядка в расположении элементов, составляющих узлы примитивной ячейки кристаллической решетки. Повышенная интенсивность диффузного рассеяния в примернонулевом узле ( $2\theta < 10^\circ$ ) означает упорядоченное распределение химических компонентов в синтезированном комплексе, при этом атомы железа, наиболее сильно рассеивающие рентгеновское излучение, имеют в ближайшем окружении соседей в виде иных химических элементов, что хорошо согласуется со структурной формулой соединения (рис. 3.1). Но в то же время большое количество дифракционных линий, отсутствие периодичности в их расположении, ослабление интенсивности с ростом угла отражения позволяют отнести изучаемый комплекс к веществам с низким порядком симметрии кристаллической структуры. Для определения структурных параметров использовались не только самые интенсивные максимумы, но и те, интенсивность которых превышала фоновую в допустимых пределах. Исходные и расчетные данные приведены в таблице 3.1.

По своим характеристикам электрохимическое поведение изучаемого комплекса железа весьма близко к поведению анионов гексацианоферрата(II),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , обратимо окисляющихся до  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  [70, 72]. При этом степень окисления атома железа изменяется от 2+ до 3+.

Для оценки соотношения концентраций ионов железа разной степени окисления нами применен метод потенциометрического титрования. Соотношение концентраций  $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$  оказалось менее 0.003. Полученный результат свидетельствует о том, что в комплексе подавляющая доля ионов железа находится в низшей степени окисления (II). Отрицательный заряд частично компенсирован зарядом центрального атома  $\text{Fe}(2+)$ , который оттягивает на себя часть электронной плотности и увеличивающим тем самым степень окисления железа в комплексе.

Таблица 3.1.

**Экспериментальные и расчетные параметры рентгеновской  
порошковой дифрактограммы натриевой соли  $\text{Na}[\text{FeO}_6(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N})_3]$ ,**

| N° | $2\theta_{\text{эксп.}}$ | $I_{\text{эксп.}}$ ,<br>произ.ед. | $I_{\text{эксп.}}$ ,<br>прив.ед. | $d_{\text{эксп.}}$ , Å | $d_{\text{расч.}}$ , Å | hkl |
|----|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|-----|
| 1  | 23,2                     | 36                                | 46                               | 3,812                  | 3,88                   | 111 |
| 2  | 23,8                     | 58                                | 74                               | 3,722                  | 3,683                  | 211 |
| 3  | 25,5                     | 21                                | 27                               | 3,478                  | 3,576                  | 021 |
| 4  | 25,7                     | 10                                | 13                               | 3,476                  | 3,443                  | 220 |
| 5  | 29                       | 21                                | 27                               | 3,078                  | 3,098                  | 002 |
| 6  | 32,1                     | 32                                | 40                               | 2,779                  | 2,786                  | 400 |
| 7  | 33,1                     | 68                                | 87                               | 2,704                  | 2,655                  | 410 |
| 8  | 33,9                     | 32                                | 40                               | 2,641                  | 2,586                  | 430 |
| 9  | 34,8                     | 78                                | 100                              | 2,574                  | 2,546                  | 212 |
| 10 | 36,1                     | 15                                | 19                               | 2,478                  | 2,448                  | 122 |
| 11 | 40,1                     | 14                                | 18                               | 2,189                  | 2,190                  | 040 |
| 12 | 47,2                     | 7                                 | 9                                | 1,914                  | 1,964                  | 113 |
| 13 | 47,8                     | 12                                | 15                               | 1,903                  | 1,911                  | 203 |
| 14 | 48,15                    | 40                                | 50                               | 1,867                  | 1,867                  | 213 |
| 15 | 59,0                     | 16                                | 20                               | 1,565                  | 1,551                  | 501 |
| 16 | 60,0                     | 18                                | 23                               | 1,539                  | 1,549                  | 004 |
| 17 | 63,6                     | 7                                 | 9                                | 1,456                  | 1,456                  | 214 |
| 18 | 69,6                     | 6                                 | 8                                | 1,355                  | 1,368                  | 034 |
| 19 | 79,8                     | 3                                 | 4                                | 1,200                  | 1,211                  | 115 |
| 20 | 82,8                     | 7                                 | 9                                | 1,166                  | 1,180                  | 125 |

где  $2\theta_{\text{эксп.}}$  - угловое положение дифракционной линии,

$I_{\text{эксп.}}$ , произ.ед. - интенсивность в произвольных единицах,

$I_{\text{эксп.}} \text{, прив.ед.}$  - интенсивность, приведенная относительно 100% для самой интенсивной линии,

$d_{\text{эксп.}} \text{, Å}$  – межплоскостное расстояние, соответствующее углу дифракции,

$d_{\text{расч.}} \text{, Å}$  - межплоскостное расстояние, рассчитанное для известного параметра решетки,

$hkl$  – индексы плоскостей кристаллографической решетки.

Полученные в данной работе результаты свидетельствуют об особенностях структуры комплекса, проявившихся в результате присутствия ионов железа(III). Одна часть ионов железа находится в состоянии Fe(II) с электронной конфигурацией  $3d^6$ , а другая - в состоянии Fe(III) с конфигурацией  $3d^5$ . Присутствие энергетически более устойчивого состояния  $3d^5$  по сравнению с  $3d^6$  способствует повышению стабильности структурного состояния анионного лиганда с ионом железа, а следовательно, физико-химической устойчивости самого красителя, т.е. играет роль стабилизатора структуры соединения.

**Механизм формирования спектра ЭПР комплекса железа в натриевой соли.** Свойства магнитоорганического вещества - натриевой соли - во многом определяются наличием иона железа и его энергетическим спектром, который зависит от симметрии и величины электрического кристаллического поля, действующего на магнитный ион.

В результате синтеза получен порошкообразный образец натриевой соли, в котором на один атом металла приходится три молекулы органического лиганда. Ближайшее окружение магнитного центра железа имеет шестикратное координационное число. Молекулярная структура комплекса представлена на рис. 3.1.

Рефлексы кристаллической фазы характерны для молекулярных кристаллов со слабой ковалентной решеткой. Параметры решетки:  $a = 11.157$ ;  $b = 8.760$ ;  $c = 6.203$ ;  $\alpha = \gamma = 90.0$ ;  $\beta = 92.4$ . Пространственная группа  $P2_1$ . Объем  $V = 605.72 \text{ Å}^3$ .

В настоящей работе были изучены особенности динамики ближайшего окружения иона железа в натриевой соли. Исследования проведены на ЭПР спектрометре с частотой СВЧ поля  $\nu = 9.5$  ГГц. В исследуемом диапазоне температур  $T = 4.2 - 300$  К обнаружены две линии спектра ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в натриевой соли (рис. 3.4) [46].

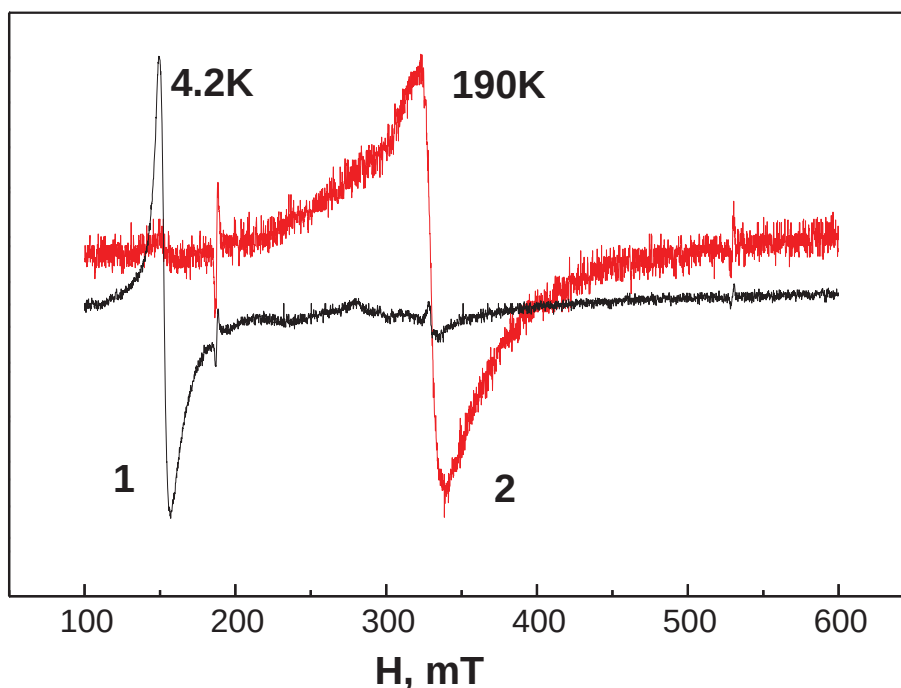


Рис. 3.4. Спектр ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в натриевой соли.

Линия 1 с  $g$ -фактором, равным  $g_1 = 4.317 \pm 0.0005$  существует в области температур  $T < 50$  К, а линия 2 с  $g$ -фактором  $g_2 = 2.005 \pm 0.001$  наблюдается при  $T > 50$  К. При температуре 4.2 К ширина линии с  $g_1 = 4.317$  составляет  $\Delta H_{p-p} = 69$  Э. Интенсивность и ширина этих линий имеет необычную температурную зависимость.

Интенсивная линия с  $g \cong 4,3$  наблюдается только при низких температурах, хотя эта линия должна существовать во всем исследованном диапазоне температур согласно релаксационным свойствам, характерным для

S-иона  $\text{Fe}^{3+}$ . При  $T < 50\text{K}$  (рис. 3.5) небольшое увеличение температуры приводит к резкому уменьшению интенсивности первой линии при практически постоянной ширине.

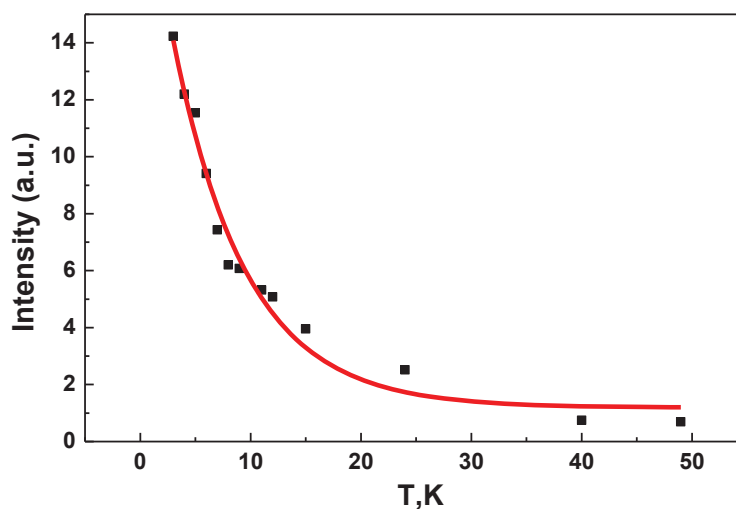


Рис. 3.5. Температурная зависимость пиковой интенсивности линии 1 с  $g_1 = 4.317$  спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в натриевой соли.

Пиковая интенсивность линии с  $g_1 = 4.317$  с ростом температуры экспоненциально убывает. В исследуемом диапазоне температур ее величина изменяется более, чем на порядок. При  $T = 50\text{K}$  интенсивность этой линии снижается до уровня шума. При этом уширение линии незначительно, и поэтому падение пиковой интенсивности не связано с обычным релаксационным уширением.

Согласно релаксационным свойствам S-иона  $\text{Fe}^{3+}$  следовало ожидать, что линия 2 спектра с  $g \approx 2$  должна экспериментально наблюдаться от гелиевых до комнатных температур. При повышении температуры должно происходить обычное релаксационное уширение линии и связанное с ним уменьшение пиковой интенсивности. Экспериментально наблюдается

обратная температурная зависимость ширины резонансной линии с  $g_2 = 2.005$  (рис. 3.6).

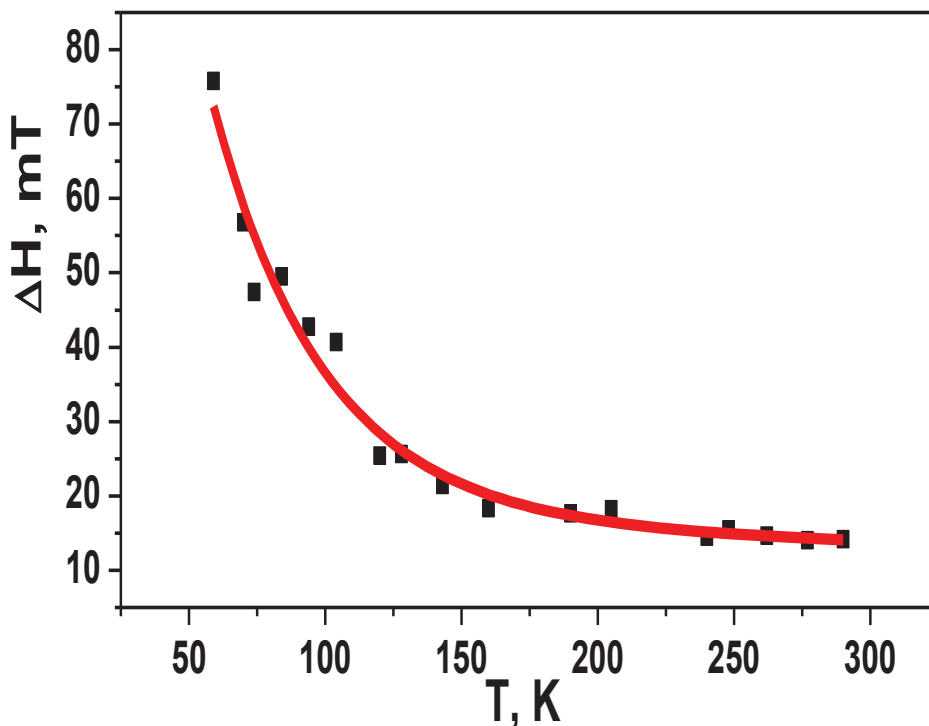


Рис.3.6. Температурная зависимость ширины линии 2 с  $g_2 = 2.005$  спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в натриевой соли.

С ростом температуры ширина линии с  $g_2 = 2.005$  экспоненциально уменьшается от 80 до 15 мТ. При температуре жидкого гелия ширина этой линии настолько высока, что линия поглощения не может быть продетектирована и поэтому не наблюдается. Экспериментальное наблюдение противоположной температурной зависимости ширины линии свидетельствует о наличии другого механизма формирования спектра ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$ .

Такое поведение интенсивности резонансной линии с  $g_1 = 4.317$  спектра ЭПР и ширины резонансной линии с  $g_2 = 2.005$  дает основания утверждать, что линии 1 и 2 взаимосвязаны.

### 3.2. Полианилин, допированный $K_3Fe(CN)_6$ [47]

Полианилин  $(-C_6H_4-NH-)_n$ ,  $n = 170-430$ ,  $n$  – степень полимеризации (количество элементарных звеньев в макромолекуле  $n = 12-18$ ). Полианилин содержит две различные структуры бензольных колец, различающихся расположением двойных связей [73]. С изменением температуры происходят процессы, связанные с переходом от одной структуры к другой. Такие процессы динамического перехода могут оказать существенное влияние на температурные изменения свойств полианилина.

Исследование этих динамических переходов в полианилине имеет самостоятельное значение, поскольку системы, проявляющие такие свойства, как правило, являются структурами с многоминимумным потенциалом. Экспериментально такие вещества изучены недостаточно полно.

Цель настоящей работы - изучение и анализ температурной зависимости спектра ЭПР иона  $Fe^{3+}$  в полианилине.

**Экспериментальные результаты.** Исследование спектра ЭПР проведено на двух образцах. Первый представлял собой чистый полианилин в порошкообразной форме, использованный для идентификации резонансных линий, принадлежавших  $Fe^{3+}$ . Второй образец полианилина был допирован 0.3%  $K_3Fe(CN)_6$ .

Спектр ЭПР на частоте СВЧ поля  $\nu = 9.241 \pm 0.001$  ГГц чистого полианилина в диапазоне температур  $T = 4.2 \div 295$  К состоит из одной резонансной линии с g-фактором, равным  $g_3 = 2.000 \pm 0.001$ .

Спектр ЭПР образца с  $Fe^{3+}$  состоит из трех резонансных линий с эффективными g-факторами:  $g_1 = 4.22 \pm 0.03$ ,  $g_2 = 2.13 \pm 0.05$  и  $g_3 = 1.993 \pm 0.001$ . Внешний вид спектра для промежуточной температуры  $T = 109$  К приведен на рис. 3.7.



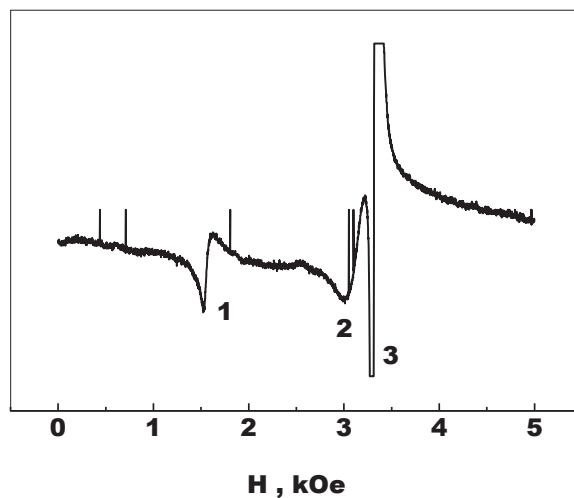


Рис. 3.7. Спектр ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в полианилине при  $T = 109\text{K}$ .

Резонансная линия 3, судя по значению  $g$ -фактора и характеру поведения при изменении температуры, принадлежит свободным радикалам, содержащимся в полианилине. Резонансные линии 1 и 2 вызваны допированием образца и могут быть объяснены как резонансные линии, принадлежащие иону  $\text{Fe}^{3+}$ .

Значение  $g$ -фактора линии 1 при температуре  $T = 4.2\text{K}$  равно  $g_1 = 4.22 \pm 0.03$  и практически не зависит от температуры. Значение  $g$ -фактора линии 2 при температуре  $T = 295\text{K}$  равно  $g_2 = 2.13 \pm 0.05$ .

Поскольку эффект Яна-Теллера не проявляется в случае иона  $\text{Fe}^{3+}$ , последний выполняет роль парамагнитного зонда, позволяющего изучать динамику деформаций окружающих молекул.

При изменении температуры наблюдается изменение интенсивностей линий спектра ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  (рис.3.8).

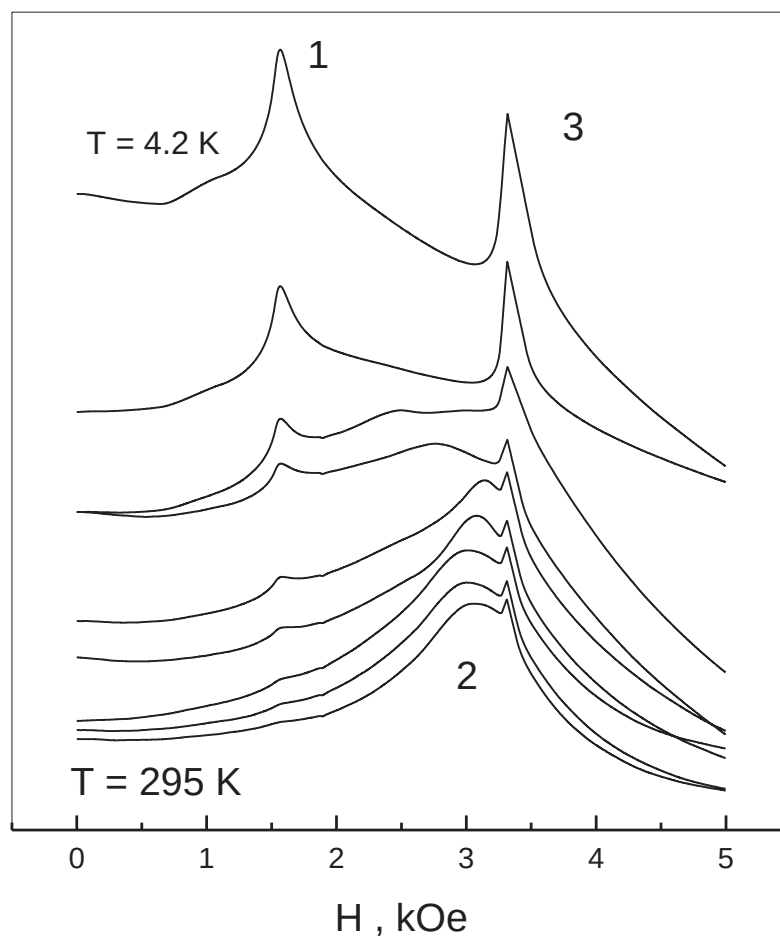


Рис. 3.8. Температурное изменение спектра ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в полианилине. Резонансные линии приведены в порядке возрастания температур:  $T = 4.2; 10.3; 50; 73; 109; 156; 210; 240; 295\text{K}$ .

Обнаруженные особенности температурной зависимости спектра ЭПР характерны для систем, обладающих многоминимумным потенциалом. При увеличении температуры интенсивность резонансной линии 1 уменьшается вплоть до полного исчезновения при  $T = 295\text{ K}$ . При этом ширина линии 1 увеличивается не более чем на 30% (рис. 3.9).

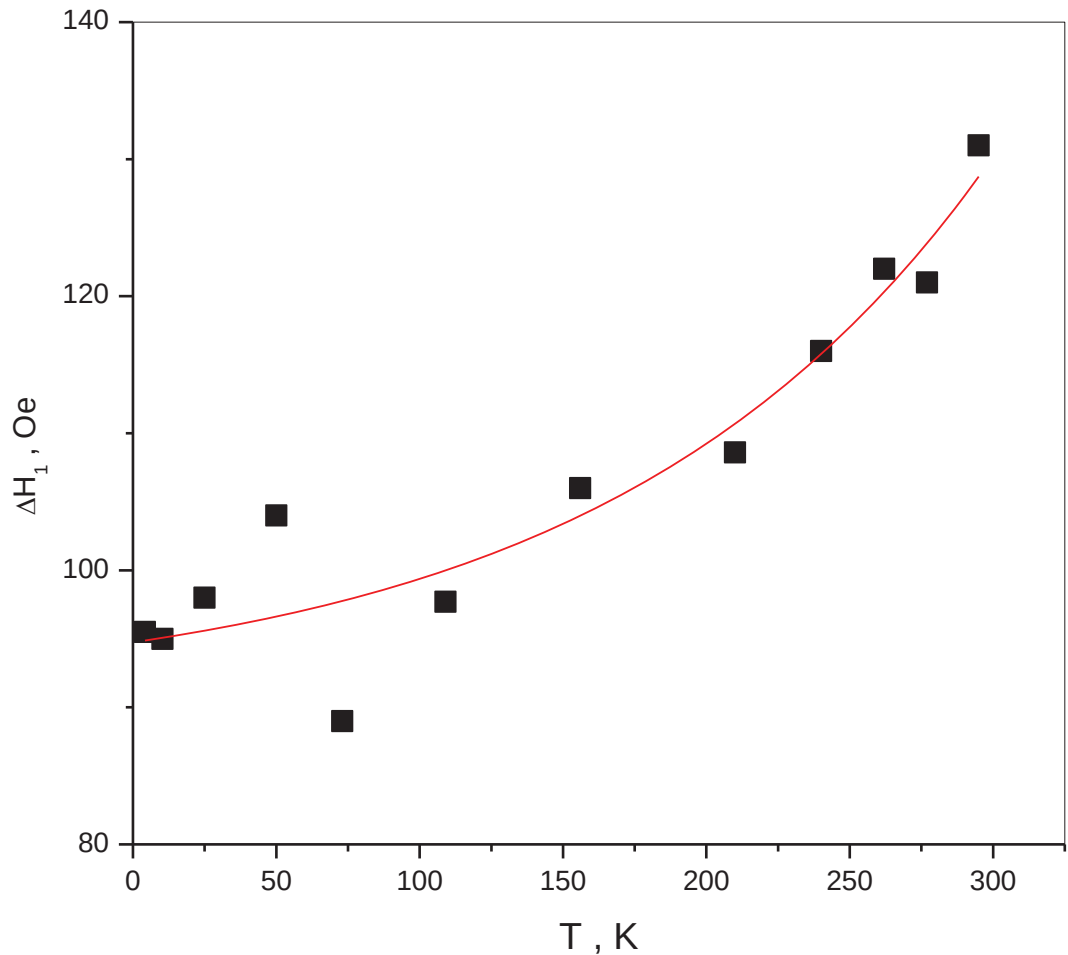


Рис. 3.9. Температурная зависимость ширины резонансной линии 1 с  $g_1 = 4.22$ .

Т. е. резкое уменьшение интенсивности линии 1 с ростом температуры не связано с обычным релаксационным уширением линии.

Изменение интенсивности линии 1 при изменении температуры определяется двумя механизмами. Первый из них связан с "обычным" изменением заселенности уровней энергии, между которыми происходит переход. Для частоты СВЧ поля  $\nu = 9.24 \text{ ГГц}$  температурная зависимость этого механизма определяется соотношением  $J(T)/J_0 = h\nu/kT$ . Этот механизм

характерен для всех резонансных линий и в более чистом виде проявляется для линии 3 (рис. 3.8).

На рис. 3.10 приведена зависимость отношения  $J1_{pp}/J3_{pp}$  пик-пиковых интенсивностей линий 1 и 3.

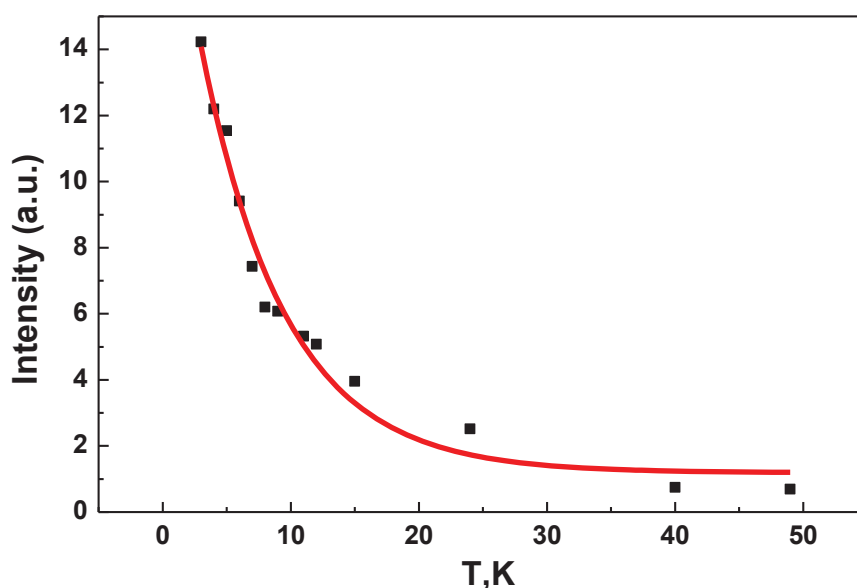


Рис. 3.10. Температурная зависимость отношения пик-пиковых интенсивностей линий 1 и 3.

Эта кривая свидетельствует о наличии второго механизма температурной зависимости интенсивности линии 1. Обратная температурная зависимость интенсивностей линий 1 и 2 для спектра ЭПР иона  $Fe^{3+}$  говорит о том, что изменение интенсивности не связано с обычным релаксационным уширением резонансной линии.

При  $T = 295K$  ширина линии 2 равна  $\Delta H_{pp} = 0.75$  кЭ. При понижении температуры ширина растет, и при температуре ниже  $T \approx 50K$  резонансная линия не детектируется; процесс уширения линии 2 сопровождается уменьшением пиковой интенсивности вплоть до полного исчезновения.

Экспериментальное наблюдение обратной температурной зависимости ширины линии 2 свидетельствует о наличии дополнительного, более эффективного механизма, определяющего ширину резонансной линии ЭПР.

Наблюдаемые изменения интенсивности резонансной линии 1 и ширины резонансной линии 2 спектра ЭПР дают основания утверждать, что линии 1 и 2 взаимосвязаны друг с другом.

Анализ результатов исследований в натриевой соли и в полианилине показывает, что описанный спектр ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в натриевой соли и в полианилине имеет ряд особенностей.

1. Прежде всего необходимо обсуждение значений полученных  $g$ -факторов резонансных линий 1 и 2, принадлежащих примесному иону железа. Ион  $\text{Fe}^{3+}$  имеет конфигурацию  $d^5$ . Спин основного состояния равен  $S=5/2$ . Для наиболее часто встречающихся спектров ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  характерно значение  $g$ -фактора, близкого к  $g \cong 2$ .

С другой стороны, резонансная линия с  $g$ -фактором, близким к 4.3, была обнаружена в ряде работ [9, 66, 75 - 76] при исследовании спектра ЭПР иона железа в силикатных стеклах, а также в некоторых поликристаллических биологических системах [77 - 79], которые, как и исследованный нами образец полианилина, имеют структуру с низким порядком симметрии. Подробный анализ результатов исследования спектра ЭПР ионов железа в аморфных веществах в работе [9] показал, что спектр, состоящий из двух резонансных линий с  $g$ -факторами  $g \cong 2$  и  $g \cong 4.3$ , принадлежит разным неэквивалентным магнитным центрам иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Различие центров заключается в различии величины низкосимметричной компоненты кристаллического поля, действующего на магнитный ион.

Прежде всего, необходимо отметить, что в данной работе под "кристаллическим полем" следует понимать локальное электрическое поле,

действующее на примесный магнитный ион  $\text{Fe}^{3+}$  со стороны окружающих молекул.

2. Маловероятно, что температурные изменения приводят к реальному перемещению ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из одной неэквивалентной позиции в другую. Согласно температурной зависимости спектра ЭПР, полученной в настоящей работе, низкосимметричная компонента кристаллического поля, действующая на ион  $\text{Fe}^{3+}$ , при низких температурах много больше энергии Зеемана, а при высоких температурах, наоборот, много меньше.

3. Ион  $\text{Fe}^{3+}$  является S-ионом, и его основное состояние описывается спином  $S = 5/2$ . Если электрическое поле ближайшего окружения магнитного иона имеет кубическую симметрию или низкосимметричная компонента много меньше энергии Зеемана, то гамильтониан нулевого приближения будет иметь вид

$$H_0 = g_0 \beta \mathbf{H} \mathbf{S}, \quad (3.1)$$

где  $\beta$  - магнетон Бора,  $g_0$  - g-фактор для иона  $\text{Fe}^{3+}$ , как правило, близок к 2.0 и представляет собой g-фактор мультиплета  $S=5/2$ . Спектр ЭПР магнитного центра в этом случае состоит из пяти линий. Центральная резонансная линия, как правило, не зависит от направления магнитного поля и соответствует переходу  $\pm 1/2$ . Расположение остальных четырех резонансных линий тонкой структуры спектра зависят от величины низкосимметричной компоненты кристаллического поля и от направления магнитного поля. Чем больше низкосимметричная компонента кристаллического поля, тем дальше расположены по магнитному полю линии резонансных переходов  $\pm 5/2 - \pm 3/2$  от линии перехода  $\pm 1/2$ . В результате ориентационного усреднения будет наблюдаться одна резонансная линия, эффективный g-фактор которой совпадает с g-фактором резонансного перехода  $\pm 1/2$  и равен  $g \cong 2$ . Резонансные линии других переходов тонкой структуры  $\text{Fe}^{3+}$  усреднятся из-за разупорядочения ориентаций различных центров и дадут вклад в

уширение линии 2 с  $g \cong 2$ . Ширина линии 2 с  $g \cong 2$ , обусловленная этим механизмом, возрастает при увеличении низкосимметричной компоненты кристаллического поля, действующего на магнитный ион, с уменьшением температуры.

Согласно релаксационным свойствам S-иона  $\text{Fe}^{3+}$  следовало ожидать, что линия 2 спектра с  $g \cong 2$  должна экспериментально наблюдаться от гелиевых до комнатных температур. При повышении температуры должно наблюдаться обычное релаксационное уширение линии и связанное с ним уменьшение пиковой интенсивности. Однако экспериментальные исследования, проведенные в настоящей работе, демонстрируют обратную температурную зависимость ширины резонансной линии 2. При температуре жидкого гелия ширина этой линии настолько высока, что линия поглощения не может быть продетектирована и поэтому не наблюдается. С ростом температуры ширина линии экспоненциально уменьшается (рис. 3.6). Такое поведение ширины резонансной линии 2 требует дополнительного объяснения.

4. Согласно литературным данным [9, 74 – 76], резонансная линия иона  $\text{Fe}^{3+}$  с эффективным  $g$ -фактором, равным 4.3, наблюдается в веществах с нарушенным дальним порядком и характерна для магнитных центров, низкосимметричная компонента которых много больше энергии Зеемана. В работах [74–76] спектр ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  исследован в силикатных стеклах, в которых, как и в изученном нами веществе, нет дальнего порядка. Подробный анализ результатов исследования спектра ЭПР ионов железа в аморфных веществах приведен в [9]. В этой работе показано, что спектр, состоящий из двух резонансных линий с  $g$ -факторами  $g \cong 2$  и  $g \cong 4.3$ , принадлежит иону  $\text{Fe}^{3+}$ , а не иону  $\text{Fe}^{2+}$ . Если низкосимметричная компонента электрического поля ближайшего окружения магнитного иона много больше энергии Зеемана, то согласно [9] гамильтониан нулевого приближения будет иметь вид

$$H_0 = D \cdot (S_z^2 - S(S+1)/3) + D \cdot (S_x^2 - S_y^2)/3 \quad (3.2)$$

Гамильтониан Зеемана (3.1) и часть гамильтониана тонкого расщепления (3.3) следует рассматривать как возмущение:

$$H_1 = (E - D/3) \cdot (S_x^2 - S_y^2), \quad (3.3)$$

где  $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$  компоненты спинного оператора;  $D$ ,  $E$  - параметры начального расщепления.  $D$  характеризует поле осевой симметрии,  $E$  - ромбическую компоненту поля. Действие гамильтониана (3.2) расщепляет спиновый мультиплет  $S=5/2$  на три крамеровских дублета с энергиями  $\varepsilon_1=0$ ;  $\varepsilon_2=4\sqrt{7} D/3$ ;  $\varepsilon_3=-4\sqrt{7} D/3$ . Согласно [9] нижний и верхний дублеты обладают сильно анизотропными  $g$ -факторами, а  $g$ -фактор среднего дублета изотропен и равен  $g \cong 4.3$ . Оси симметрии разных магнитных центров в порошке ориентированы случайным образом в разных направлениях относительно магнитного поля. В результате спектр ЭПР от дублетов с анизотропными  $g$ -факторами "размазывается" в широком диапазоне магнитных полей и поэтому экспериментально не наблюдается. Экспериментально наблюдается только резонансная линия 1 с  $g \cong 4.3$ .

Согласно релаксационным свойствам, характерным для  $S$ -иона  $\text{Fe}^{3+}$ , линия 1 спектра ЭПР с  $g \cong 4,3$  должна наблюдаться во всем изученном диапазоне температур. Исследования, проведенные в настоящей работе, не подтверждают такого характера температурной зависимости. Согласно экспериментальным данным спектра ЭПР натриевой соли при температуре жидкого гелия наблюдается интенсивная достаточно узкая ( $\Delta H = 69$  Э) линия с эффективным  $g$ -фактором  $g=4,317 \pm 0.0005$ . При повышении температуры интенсивность линии резко уменьшается. При  $T = 50\text{K}$  интенсивность этой линии снижается до уровня шума. При этом уширение линии не значительно, и поэтому падение пиковой интенсивности не связано с обычным релаксационным уширением.



Согласно экспериментальным данным спектра ЭПР полианилина при температуре жидкого гелия наблюдается интенсивная линия шириной  $\Delta H_{pp}=96\text{Э}$  с эффективным g-фактором  $g=4.22\pm 0.03$ . При повышении температуры интенсивность линии уменьшается вплоть до полного исчезновения (рис. 3.9).

В работе [9] для объяснения одновременного существования линий 1 и 2 в спектре ЭПР силикатных стекол предполагается существование двух неэквивалентных центров иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Различие центров заключается в различии величины и симметрии электрического поля, создаваемого ближайшим окружением магнитного иона. Линия с  $g\cong 2$  соответствует центру, низкосимметричная компонента кристаллического поля которого много меньше энергии Зеемана. Линия с  $g\cong 4.3$  соответствует центру, низкосимметричная компонента кристаллического поля которого много больше энергии Зеемана. Значение g-факторов обеих резонансных линий, и полученная температурная зависимость интенсивности резонансной линии 1 и температурная зависимость ширины обеих линий спектра ЭПР позволяют сделать вывод, что ион  $\text{Fe}^{3+}$  в порошке натриевой соли и полианилина при низкой температуре находится под действием сильно анизотропного кристаллического поля, создаваемого ближайшим окружением. При высокой температуре, наоборот, анизотропия кристаллического поля мала по сравнению с энергией Зеемана.

Основному уровню мультиплета в подбарьерном состоянии соответствует максимальное значение параметра  $D = D_0$ , а надбарьерным состояниям соответствуют спинные гамильтонианы с  $D = 0$ .

Для иона  $\text{Fe}^{3+}$  граница между подбарьерными и надбарьерными состояниями определяется условием близости начального расщепления экспериментальному кванту  $h\nu$ .

5. Процесс перехода от низкотемпературного спектра к высокотемпературному происходит не скачкообразно, а постепенно (рис. 3.8). Поэтому структурные или магнитные фазовые переходы не могут быть

причиной такого температурного изменения интенсивности линий спектра ЭПР.

Полученная температурная зависимость интенсивностей обеих резонансных линий спектра ЭПР в образцах полианилина и натриевой соли позволяет сделать вывод, что ион  $\text{Fe}^{3+}$  при низкой температуре находится под действием сильно анизотропного кристаллического поля. При температуре жидкого гелия амплитуда колебаний невелика. Все магнитные центры "заморожены" на дне потенциальных ям, соответствующих низкосимметричному расположению молекул лигандов. При этом анизотропия электрического поля проявляется в спектре ЭПР наиболее сильно.

При повышении температуры энергия колебаний значительно возрастает. Часть магнитных центров переходит из основного состояния, которому соответствует дно потенциальных ям, в возбужденное. В возбужденном состоянии анизотропная компонента кристаллического поля, действующего на магнитный ион, уменьшается и значительно меньше энергии Зеемана.

Отметим наблюдаемые свойства: существование низкотемпературного низкосимметричного состояния и высокотемпературного высокосимметричного состояния; наличие температурной области одновременного сосуществования; уменьшение интенсивности низкотемпературного спектра с ростом температуры и увеличение интенсивности высокотемпературного спектра. Такие свойства характерны для систем с многоминимумным потенциалом. Наиболее изученной системой с многоминимумным потенциалом является ян-теллеровский ион двухвалентной меди в октаэдрическом кристаллическом окружении. Температурные изменения интенсивности спектров, соответствующих низкосимметричным и высокосимметричным состояниям, для таких систем связаны с изменением заселенности вибронных состояний.

При этом следует отметить, что  $\text{Fe}^{3+}$  является S - ионом и проявление эффекта Яна-Теллера для этого иона невозможно. В данном случае ион выполняет роль парамагнитного зонда, позволяющего обнаружить необычную динамику молекулярного окружения. В качестве возможной системы с многоминимумным потенциалом в полианилине может являться наличие двух структур Кекуле [73] у бензольных колец, которые входят в состав молекул, окружающих магнитный ион  $\text{Fe}^{3+}$ . При низкой температуре электроны, образующие двойные связи, "заморожены" в фиксированных позициях. Повышение температуры приводит к увеличению вероятности перехода этих электронов от одной структуры Кекуле к другой. Расстояние между атомами углерода в двойной и одинарной связях различно. При высоких температурах переходы между структурами происходят достаточно быстро, что приводит к усреднению деформаций, действующих на ион  $\text{Fe}^{3+}$ .

6. В рамках предлагаемой модели удастся объяснить обратную температурную зависимость интенсивности резонансной линии 1 спектра ЭПР, обратную температурную зависимость ширины резонансной линии 2 и все остальные особенности температурного изменения спектра ЭПР.

При гелиевой температуре лиганды окружения "заморожены". Большая часть магнитных центров находятся на основных состояниях, соответствующих дну потенциальных ям. При этом анизотропия электрического поля максимальна, и поэтому наблюдается только первая резонансная линия. При повышении температуры часть магнитных центров переходит в возбужденное состояние. Анизотропия электрического поля в возбужденном состоянии значительно меньше, чем в основном состоянии. В результате появляется вторая резонансная линия спектра ЭПР (рис. 3.8). Увеличение количества магнитных центров, находящихся в возбужденном состоянии приводит к уменьшению магнитных центров, находящихся в основном состоянии. Это обстоятельство является причиной уменьшения интенсивности первой резонансной линии при увеличении температуры. Интенсивность спектра ЭПР при подобных процессах обычно описывается

зависимостью, близкой к экспоненциальной, что и наблюдается экспериментально (рис. 3.8):

$$J = J_0 \exp(E/kT) \quad (3.4)$$

Высота барьера между потенциальными ямами  $E \cong 4 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2.1).

Обратная температурная зависимость ширины резонансной линии 2 с  $g \cong 2$  (рис. 3.6) связана с распределением магнитных центров по возбужденным состояниям. Чем выше энергия возбужденного движения молекул лигандов, тем меньше магнитный ион чувствует низкосимметричное электрическое поле. Если энергия возбуждения больше высоты барьера между потенциальными ямами (надбарьерные состояния), влияние этой компоненты становится минимальным.

**При высоких температурах** большая часть магнитных центров находится в надбарьерных состояниях. Спектр ЭПР этих центров определяется  $g$ -фактором перехода  $\pm 1/2$ .

**При низких температурах** значительная часть магнитных центров находится в подбарьерных возбужденных состояниях. Чем меньше энергия возбуждения, тем больше величина низкосимметричной компоненты электрического поля и тем дальше расположены резонансные линии переходов  $\pm 5/2 - \pm 3/2$  от линии перехода  $\pm 1/2$ . В результате ориентационного статистического усреднения по направлениям осей симметрии вклад от переходов  $\pm 5/2 - \pm 3/2$  и  $\pm 3/2 - \pm 1/2$  приведет к уширению резонансной линии 2 с  $g \cong 2$ . Таким образом, чем ниже температура, тем большее количество магнитных центров находится в подбарьерных состояниях и тем больше ширина резонансной линии 2 с  $g \cong 2$ .

### 3.3. Поли-пара-фенилен, допированный хлоридом железа

В органическом веществе поли-пара-фенилене [49] изучена структура молекулярного окружения магнитного иона  $\text{Fe}^{3+}$ , исследован спектр ЭПР примесного иона  $\text{Fe}^{3+}$  и изучена температурная динамика ближайшего окружения иона и ее влияние на спектр ЭПР.

Для определения структуры молекулярного окружения магнитного иона и неэквивалентных позиций магнитного иона в поли-пара-фенилене проведен расчет энергии магнитного иона  $\text{Fe}^{3+}$  для различных возможных молекулярных окружений. Показано, что в поли-пара-фенилене для магнитного иона  $\text{Fe}^{3+}$  имеется два различных стационарных молекулярных окружения.

На основе полученной модели молекулярного окружения магнитного иона дано объяснение температурной зависимости спектра ЭПР.

Показано, что особенности систем с многоминимумным потенциалом проявляются в спектре ЭПР для магнитных центров иона  $\text{Fe}^{3+}$  в поли-пара-фенилене.

**Экспериментальные результаты.** Поли-пара-фенилен (ППФ) в форме мелкокристаллического порошка был получен путем полимеризации бензола. По данным рентгеновской дифракции степень кристалличности составляет 65%. Для введения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  поли-пара-фенилен выдерживали в растворе безводного хлорида железа в нитрометане. Согласно данным рентгеновского микрозондового анализа содержание железа в ППФ составляло 2.3% (вес).

Структурная формула поли-пара-фенилена и структуры возможных молекулярных окружений иона  $\text{Fe}^{3+}$  приведены на рис. 3.11.

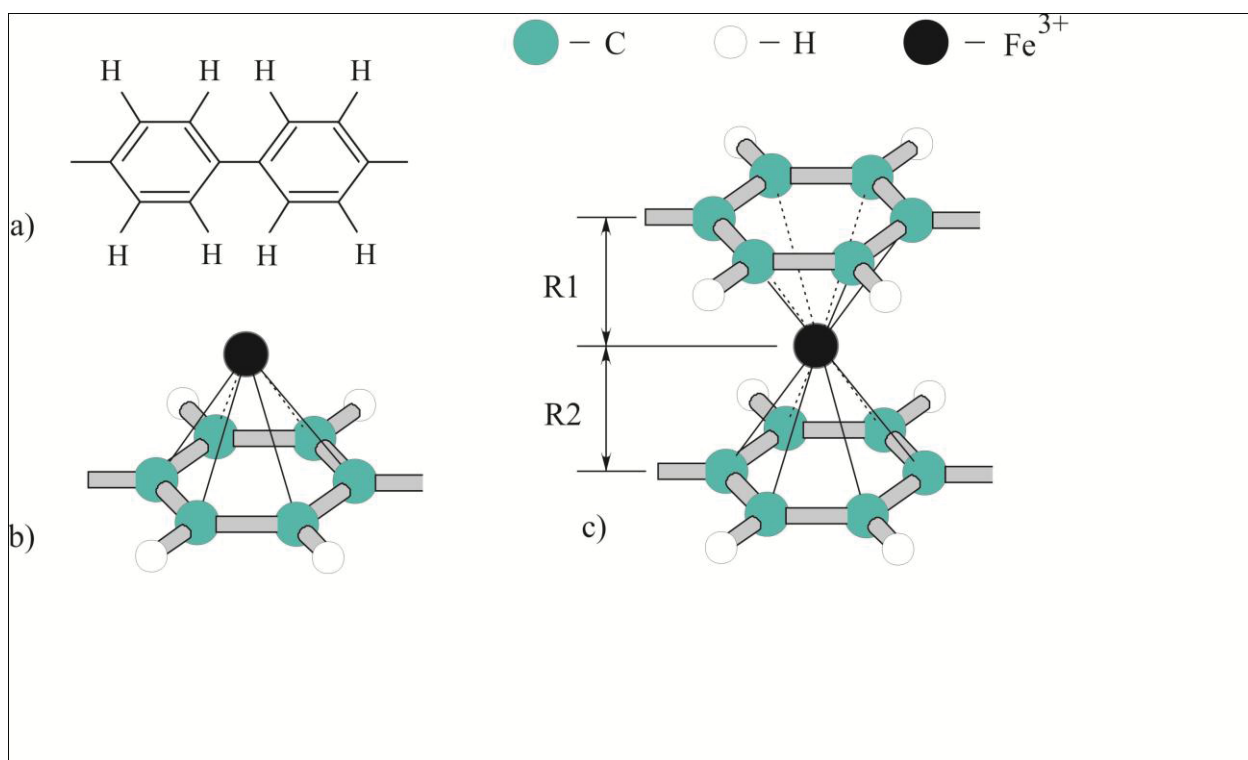


Рис. 3.11. Структурная формула поли-пара-фенилена (a) и структуры молекулярного окружения иона  $\text{Fe}^{3+}$  (b, c).

Внешний вид спектра на частоте  $\nu = 9.246 \pm 0.001$  ГГц для температур  $T = 5, 25, 49, 100$  и  $300\text{K}$  приведен на рис. 3.12.

Спектр ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в поли-пара-фенилене представляет собой суперпозицию двух резонансных линий (рис. 3.12). При температуре  $T = 300\text{ K}$  наблюдается одна резонансная линия с g-фактором  $g_2 = 2.00 \pm 0.09$ .

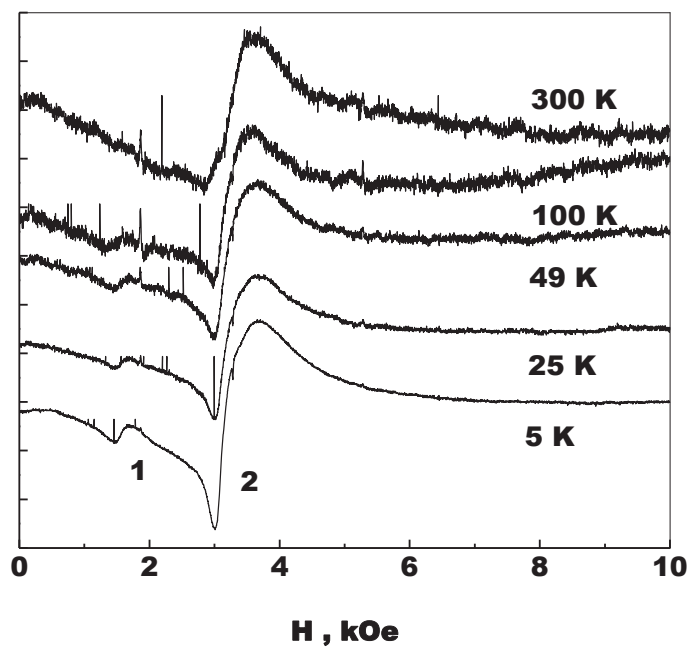


Рис. 3.12. Спектр ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в поли-пара-фенилене при температурах  $T = 5, 25, 49, 100$  и  $300$  К.

Ширина этой линии не зависит от температуры и равна  $\Delta H_{2pp} = 0.65 \pm 0.02$  кЭ (рис.3.13).

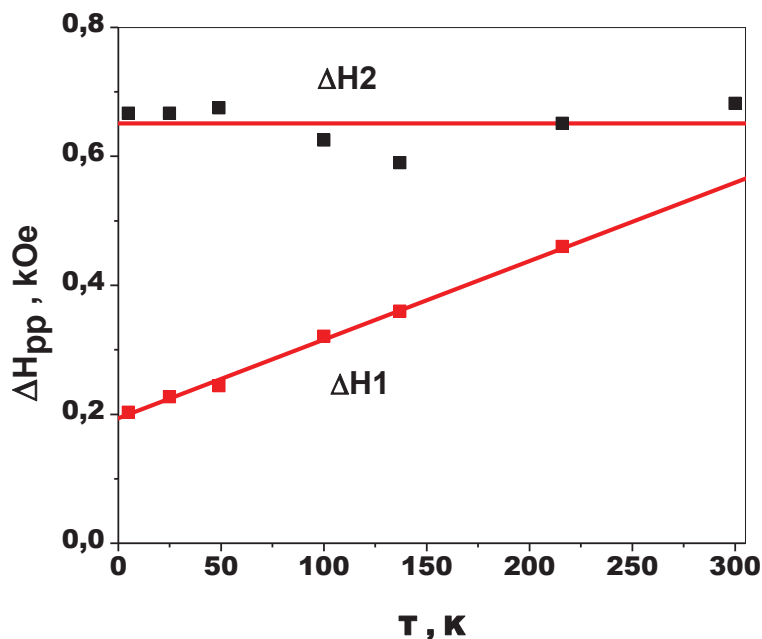


Рис.3.13. Температурная зависимость ширины линий 1 и 2 спектра ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в поли-пара-фенилене.

При температуре  $T = 4.2 \text{ K}$  наблюдается две резонансные линии. Линия 1 описывается  $g$ -фактором  $g_1 = 4.21 \pm 0.05$ . Вторая линия является суперпозицией двух линий. Одна из этих линий принадлежит поли-пара-фенилену, а вторая линия 2 - примесному иону  $\text{Fe}^{3+}$ . Линия чистого поли - пара - фенилена при  $T = 4.2 \text{ K}$  имеет ширину  $\Delta H_{pp} = 0.38 \text{ кЭ}$  и описывается  $g$ -фактором, равным  $g = 2.12 \pm 0.03$ . Резонансная линия 2 иона  $\text{Fe}^{3+}$  имеет ширину  $\Delta H_{pp} = 0.65 \text{ кЭ}$  и описывается  $g$ -фактором, равным  $g_2 = 2.00 \pm 0.09$ . На основе компьютерного моделирования результирующей формы второй линии показано, что интенсивность вклада от поли - пара - фенилена составляет 4% от общей интенсивности линии с  $g \approx 2$ .



Изменение температуры приводит к изменению интенсивности линии 1. При  $T = 4.2 \text{ К}$  ширина линии 1 составляет  $\Delta H_{1pp} = 0.20 \text{ кЭ}$ . При увеличении температуры интенсивность резонансной линии 1 уменьшается. Ширина линии 1 при  $T = 295 \text{ К}$  увеличивается почти в два раза (рис. 3.13).

Наблюдаемый спектр ЭПР говорит о том, что изменение интенсивности не связано с уширением резонансной линии, обусловленным релаксационными спин-решеточными процессами.

Температурное поведение спектра ЭПР определяется двумя механизмами. Первый характерен для обеих линий спектра ЭПР и связан с изменением заселенности резонансных состояний. Для этого механизма характерна температурная зависимость интенсивности линии спектра, которая описывается соотношением  $J = J_0 \cdot \tanh(h\nu/kT)$ .

Второй механизм температурного изменения спектра обусловлен перераспределением интенсивности между линиями 1 и 2. На рис. 3.14 приведены относительные зависимости интенсивностей  $J_{1r} = J_1/(J_1 + J_2)$ ,  $J_{2r} = J_2/(J_1 + J_2) - 0.92$ , которые описывают этот процесс.

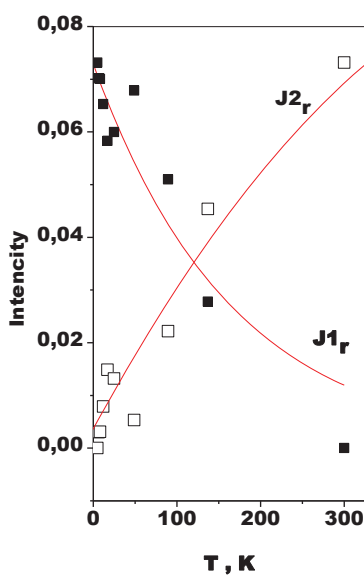


Рис. 3.14. Температурная зависимость интенсивностей резонансных линий.

### Расчет энергии магнитного центра и обсуждение результатов.

Спектр ЭПР, исследованный в настоящей работе, состоит из двух резонансных линий спектра ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 3.12). Одна линия с эффективным g-фактором  $g_1 \approx 4.3$ , а другая - с эффективным g-фактором  $g_2 \approx 2$ . Наблюдаемые резонансные линии спектра ЭПР характерны для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в поликристаллическом веществе. В работе [9] предполагают, что резонансные линии с g-факторами  $g_1 \approx 4.3$  и  $g_2 \approx 2$  принадлежат разным магнитным центрам. В работах [46, 47] предполагается, что линии 1 и 2 соответствуют различным вибронным состояниям одного и того же магнитного центра.

Для определения структуры неэквивалентных позиций магнитного иона  $\text{Fe}^{3+}$ , окруженного фрагментами молекул полимера, проведен компьютерный расчет энергии магнитного центра [49]. Установлено, что возможно образование двух типов структур: “пирамидальной” и “сендвичевой”. В случае магнитного центра “пирамидальной” структуры ион  $\text{Fe}^{3+}$  образует  $\pi$  - комплекс с одним фениленовым кольцом полимера (рис. 3.11b). В случае магнитного центра “сендвичевой” структуры ион окружен двумя фениленовыми кольцами разных молекул полимера (рис. 3.11c). Вид этих структур приведен на рис. 3.11.

На рис. 3.15 показана зависимость энергии комплекса магнитного центра от расстояния между магнитным ионом и плоскостью фениленового кольца. Кривая  $E_3$  соответствует пирамидальному магнитному центру. Образование такого центра является энергетически невыгодным.

Кривая  $E_2$  соответствует сендвичевой структуре магнитного центра, в которой расстояние  $R_1$  от магнитного иона  $\text{Fe}^{3+}$  до первого фениленового кольца равно расстоянию  $R_2$  от магнитного иона до второго фениленового кольца. Кривая  $E_1$  описывает зависимость энергии магнитного центра от расстояния  $R_2$  при условии, что расстояние  $R_1$  остается неизменным и равным  $R_1 = 2 \text{ \AA}$ .

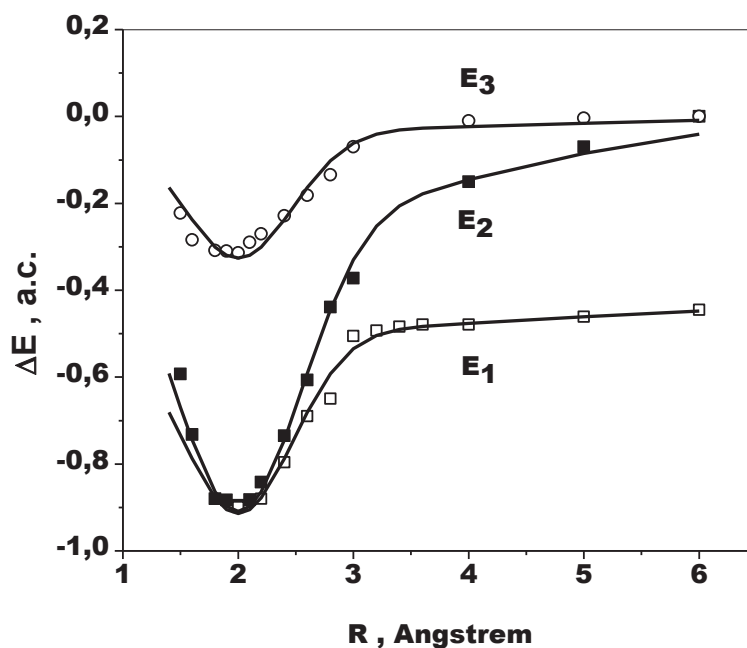


Рис.3.15. Зависимость энергии комплекса магнитного центра от расстояния между магнитным ионом и плоскостью фениленового кольца.

В реальном полимере расстояние между фениленовыми фрагментами может изменяться в широких пределах. Для значительного количества магнитных центров расстояние между фениленовыми кольцами больше, чем 4 Å. В этом случае магнитный ион спонтанно смещается в сторону одного из фениленовых колец. При этом возникает низкосимметричная компонента кристаллического поля. Поскольку фениленовые фрагменты эквивалентны, магнитный ион может переместиться как к одному, так и к другому фениленовому кольцу. В результате потенциальная энергия магнитного иона может иметь два минимума, разделенных потенциальным барьером. Наглядно изменения энергии магнитного центра от  $R$  видны на трехмерном графике, представленном на рис. 3.16.

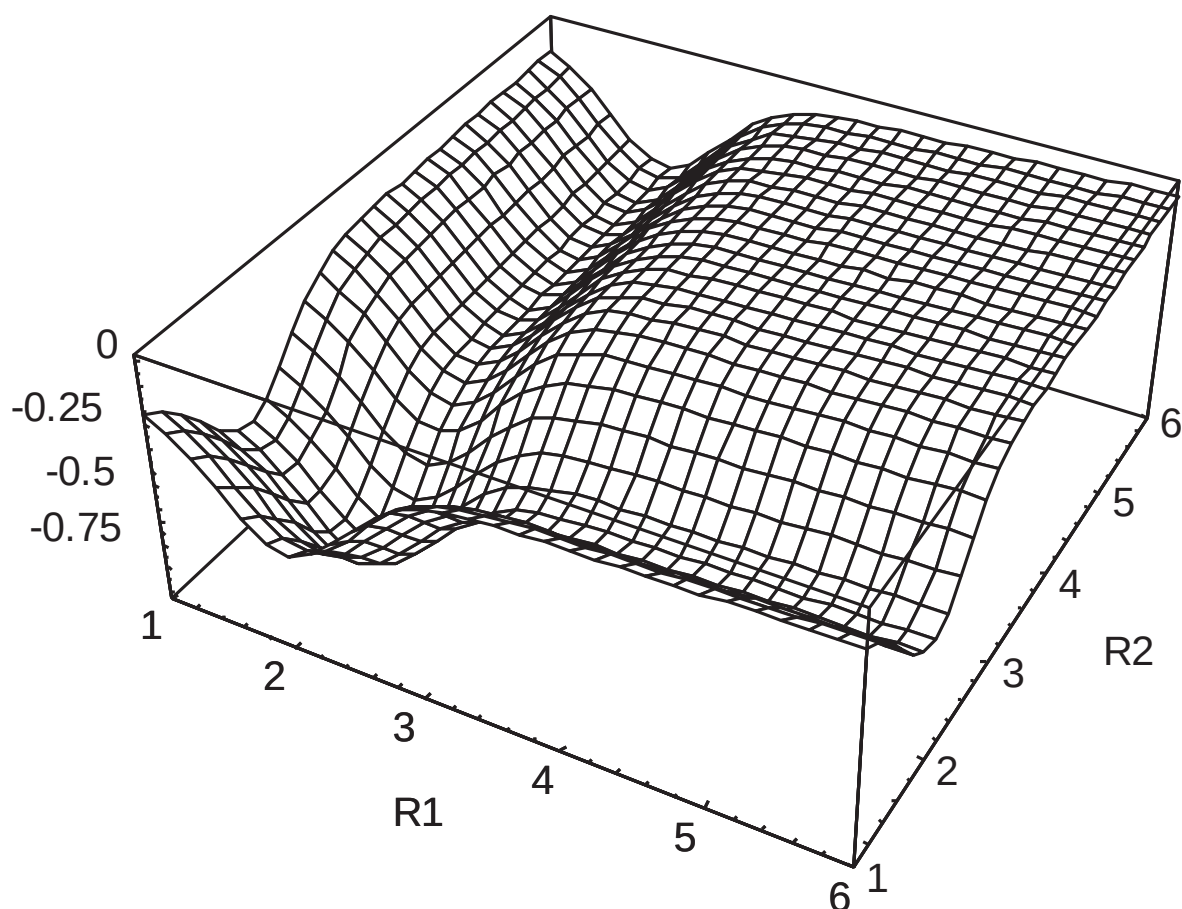


Рис. 3.16. Поверхность потенциальной энергии комплекса магнитного центра.

Согласно рис. 3.15 и 3.16 минимальное значение энергии соответствует магнитному центру, для которого оба фениленовых фрагмента расположены на одинаковом расстоянии от магнитного иона ( $R_1 = R_2 = 2 \text{ \AA}$ ). Такие магнитные центры можно назвать "симметричными". Симметричность этих центров определяет величину g-фактора резонансной линии спектра ЭПР, соответствующей этим центрам ( $g_2 = 2.00 \pm 0.09$ ). Интенсивность линии 2 во всем температурном интервале превышает интенсивность линии 1 (рис. 3.12) в связи с тем, что энергия этих центров минимальна (рис. 3.15, 3.16).

Причина того, что при температуре  $T = 4.2$  К наблюдается резонансная линия 1 с  $g_1 = 4.21 \pm 0.05$  определяется, очевидно, тем, что расстояние между фениленовыми кольцами для части магнитных центров в полимере больше  $4 \text{ \AA}$ . Центры такого типа спонтанно деформированы. Поэтому их можно назвать "несимметричными".

Наблюдаемые "несимметричные" центры представляют собой систему с многоминимумным потенциалом с характерными особенностями: существование низко- и высокосимметричного состояний магнитных центров; уменьшение интенсивности анизотропного спектра и увеличение интенсивности изотропного спектра с ростом температуры.

Динамика магнитного иона с многоминимумным потенциалом описывается вибронными состояниями. Основное состояние наиболее анизотропно, соответствует максимальному искажению ближайшего молекулярного окружения магнитного иона и дает вклад в спектр ЭПР в форме резонансной линии с  $g$ -фактором  $g_1 \approx 4.3$ . Надбарьерные вибронные состояния, наоборот, наименее анизотропны и дают вклад в спектр ЭПР в форме резонансной линии с  $g$ -фактором  $g_2 \approx 2.0$ . Изменение заселенностей вибронных состояний при изменении температуры приводит к изменению интенсивностей резонансных линий 1 и 2 и позволяет объяснить наблюдаемые изменения в спектре ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$ .

При гелиевой температуре центры "заморожены" на дне потенциальных ям, соответствующих наибольшей величине низкосимметричной компоненты кристаллического поля, и наблюдается резонансная линия 1. При повышении температуры магнитные центры переходят на возбужденные вибронные состояния. Заселение надбарьерных состояний приводит к увеличению вклада в резонансную линию 2 спектра ЭПР (рис. 3.12, 3.14). Увеличение количества магнитных центров, находящихся в возбужденном состоянии, по сравнению с количеством магнитных центров, находящихся в основном состоянии, является причиной

уменьшения интенсивности резонансной линии 1 при увеличении температуры (рис. 3.12, 3.14).

### **3.4. Композиты сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанокристаллами каолинита и монтмориллонита**

Многоминимумность определяется нецентральным положением магнитного иона. Такое его положение приводит к существованию дипольного момента, наличие которого может проявляться в физических свойствах веществ. Магнитный центр, имеющий как магнитный, так и электрический дипольный момент, может взаимодействовать как с магнитным, так и с электрическим полем. Взаимодействие с магнитным полем позволяет использовать для исследований метод ЭПР [44 – 51].

Особенности спектров ЭПР в центрах с многоминимумным потенциалом можно представить как результат суперпозиции вкладов надбарьерных и подбарьерных состояний. Подбарьерные состояния проявляются в форме анизотропного спектра ЭПР с максимальной интенсивностью при гелиевых температурах. Надбарьерные состояния проявляются в форме одной изотропной резонансной линии, имеющей максимальную интенсивность при комнатных температурах.

Результаты исследования указывают на взаимодействие магнитных центров иона  $\text{Fe}^{3+}$  с электрической компонентой переменного электромагнитного поля (в резонаторе), как результат существования электрического дипольного момента магнитного центра. Это дает основание предполагать, что причина возникновения нескольких минимумов потенциальной поверхности связана с явлением внутренней асимметрии магнитного иона.

Спектроскопические исследования нанокристаллов монтмориллонита и каолинита выполнены методами Электронного Парамагнитного Резонанса и рентгеновской спектроскопии.

**Структуры каолинита и монтмориллонита.** Кристаллические структуры каолинита [80] и монтмориллонита относятся к одному подклассу силикатов. Рис. 3.17 схематически иллюстрирует эту структуру.

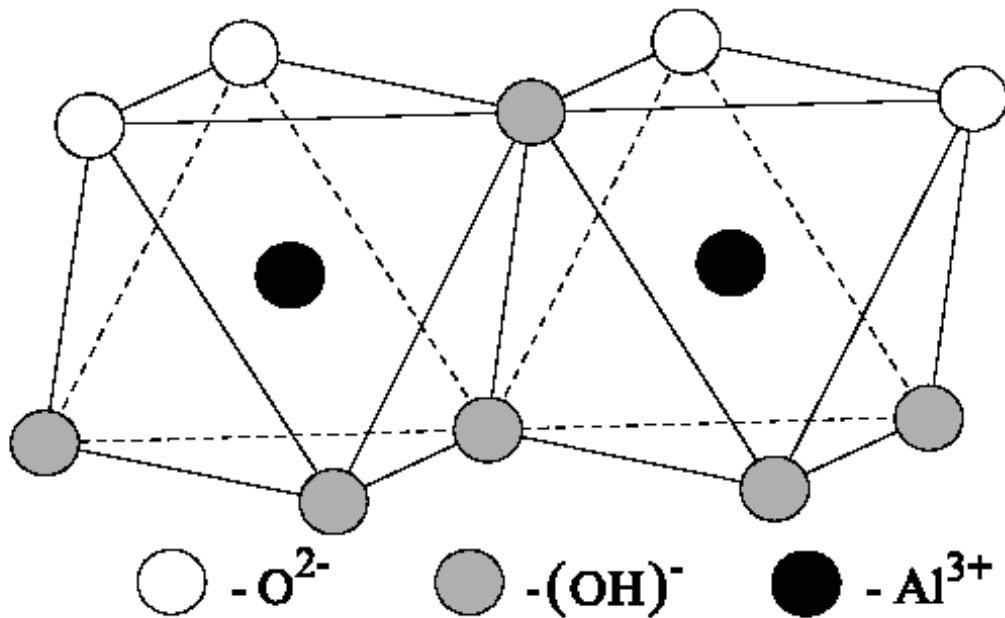


Рис. 3.17. Схематическое изображение структуры каолинита и монтмориллонита.

Ближайшее окружение ионов  $\text{Al}^{3+}$  является октаэдрическим. Однако параметры и симметрия элементарных ячеек кристаллов монтмориллонита и каолинита довольно сильно отличаются друг от друга.

Каолинит имеет кристаллическую структуру  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]\cdot(\text{OH})_4$ . Пространственная группа каолинита  $C_i^1 (P\bar{1})$ . Параметры элементарной ячейки:  $a = 5.14$ ;  $b = 8.93$ ;  $c = 7.37 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 91.8^\circ$ ;  $\beta = 104.5^\circ$ .

Примесные парамагнитные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в каолините изовалентно замещают ионы  $\text{Al}^{3+}$ . Содержание железа обычно колеблется в пределах от 0.3 до 1.1% (в зависимости от месторождения) [81]. Из рис. 3.17 видно, что магнитный ион  $\text{Fe}^{3+}$  находится в октаэдре, состоящем из двух анионов кислорода О и четырех групп ОН.

Монтмориллонит имеет формулу  $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , где М - катион. Пространственная группа монтмориллонита - моноклинная сингония  $C_{2h}^3 - C2/m$  с параметрами элементарной ячейки  $a_0 = 5.17 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 8.97 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 9.95 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 99^\circ 54'$ ;  $Z = 2$ . Магнитные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в монтмориллоните изовалентно замещают ионы  $\text{Al}^{3+}$ . Содержание железа составляет 1%. Ближайшее окружение иона  $\text{Fe}^{3+}$  является также октаэдрическим и состоит из двух анионов кислорода О и четырех групп ОН.

### **3.5. Рентгеноструктурные исследования композитов сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанокристаллами каолинита и монтмориллонита**

Рентгеноструктурные исследования ориентации кристаллов каолинита и монтмориллонита проводили при температуре  $T = 295 \text{ K}$ . Использовали спектрограф, который позволяет проводить исследования диффузного рассеяния рентгеновских лучей слабой интенсивности в широком интервале



углов рассеяния рентгеновских лучей ( $\theta = 5 \div 80^\circ$ ) с высоким разрешением дифракционных максимумов, что обеспечивалось использованием дебаевского метода и мягкого  $\text{CrK}\alpha$ -излучения,  $\lambda = 2.29092 \text{ \AA}$ .

Дифрактограммы, приведенные на рис. 3.18 и 3.19, соответствуют образцам, у которых пластины монокристаллов каолинита и монтмориллонита максимально разупорядочены.

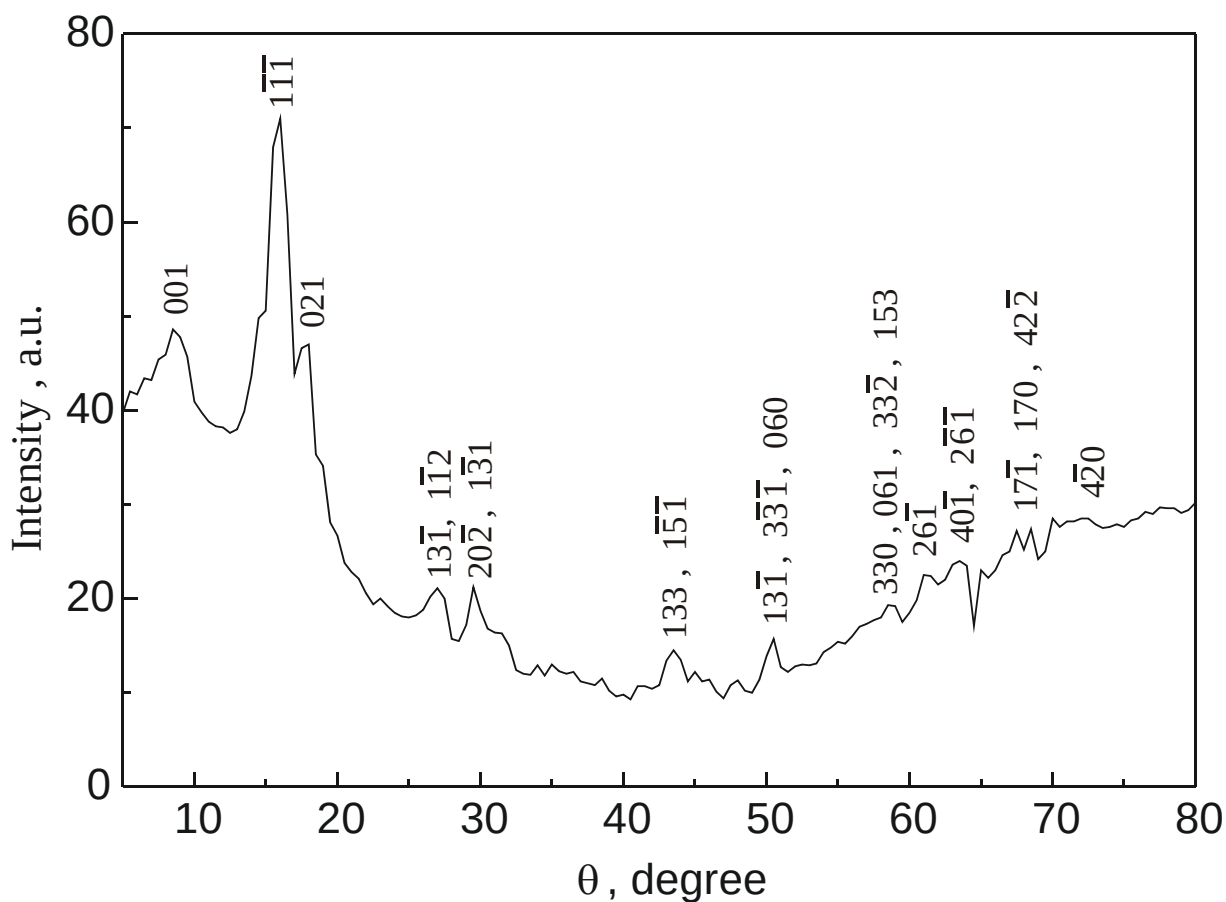


Рис. 3.18. Рентгеновская порошковая дифрактограмма образца каолинита



Для обеих дифрактограмм характерно наличие двух областей, различающихся величинами интенсивностей и шириной дебаевских линий.

Рентгеновская порошковая дифрактограмма образца каолинита  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$  приведена на рис. 3.19.

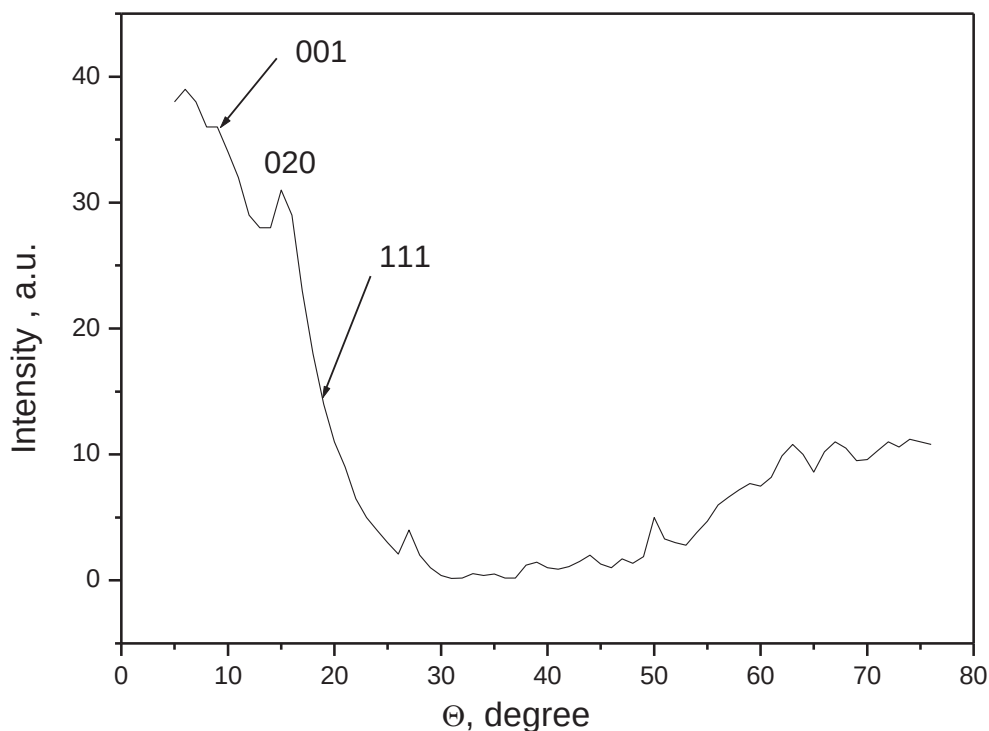


Рис. 3.19. Рентгеновская порошковая дифрактограмма образца монтмориллонита.

Первая область на этом рисунке составляет интервал углов  $\Delta\theta_1 = 9 \div 20^\circ$ . В этой области линии более узкие и интенсивны по сравнению с линиями в этой же области углов (рис. 3.19) в дифрактограмме образца монтмориллонита.

Вторая область составляет интервал углов  $\Delta\theta_2 = 20 \div 80^\circ$ . Дебаевские линии для обоих образцов являются широкими. Они слабо разрешены для всех углов дифракции. В районе  $\theta \approx 70^\circ$  дифракционная картина как для монтмориллонита, так и для каолинита имеет максимум, представляющий

собой сумму дифракционных линий плоскостей каолинита и монтмориллонита с большими индексами  $hkl$  и диффузионного некогерентного рассеяния.

Следует обратить внимание на индексы линий от плоскостей, дающих отражения в области малых углов  $\theta < 20^\circ$  (рис. 3.18). При дифракции от исходного порошка каолинита максимальная интенсивность наблюдается для диагональных плоскостей типа  $\{1\bar{1}\bar{1}\}$  и для базисных плоскостей типа  $\{001\}$  (рис. 3.18). Эти линии хорошо разрешены и могут быть использованы при исследовании текстуры композитов.

В то же время результаты рентгеноструктурных исследований композитов сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанокристаллами монтмориллонита (рис. 3.19) показали, что дебаевские линии являются широкими и слабо разрешены для всех углов дифракции. Спектр в основном представляет собой фон без ярко выраженных разрешенных линий, которые могли быть использованы при исследовании текстуры композитов.

При дифракции от исходного порошка монтмориллонита интенсивность для диагональных плоскостей типа  $\{111\}$  и для базисных плоскостей типа  $\{001\}$  практически сливается с интенсивностью гало – дифракционной полосы от аморфизированной фазы данной структуры, что ослабляет контраст линий на фоне полосы – гало (т.е. велика доля аморфизированной составляющей в структуре вещества) (рис. 3.19). Доля структуры с дальним порядком в расположении атомов из всего когерентно рассеивающего рентгеновские лучи вещества составляет  $I_{hkl} / (I_{hkl} + I_{galo}) = 25\%$ . Размер кристалликов составляет около  $70 \text{ \AA}$ . Остальные  $75\%$  - это аморфизированная структура с размерами кластеров около  $8 \text{ \AA}$ .

Сравним параметры элементарных ячеек кристаллов монтмориллонита и каолинита. Сравнение кристаллографической симметрии структур показывает более высокую симметрию элементарной ячейки каолинита по сравнению с элементарной ячейкой монтмориллонита. Поэтому сгущение отражений от основных плоскостей симметрии в случае каолинита имеет

разрешенный характер (рис. 3.18). Это объясняется более высокой повторяемостью отраженных лучей от плоскостей симметрии. В случае монтмориллонита сгущение отражений от основных плоскостей симметрии над интенсивным гало слабо выделяется. Этот спектр дифракционных рентгеновских лучей имеет очень слабые линии (рис. 3.19). Для каолинита доля структуры с дальним порядком  $I_{hkl} / (I_{hkl} + I_{galo}) = 44\%$  при размере кристалликов около 100 Å. Аморфизированная структура с размерами кластеров около 6 Å занимает 56% объема вещества. Дифракционные линии от каолинита характеризуются достаточно высокой интенсивностью (рис. 3.18).

### 3.6. Спектр ЭПР ионов $Fe^{3+}$ в монтмориллоните



При исследовании спектра ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  в монокристаллах монтмориллонита обнаружен такой новый результат, как проявление эффекта многоминимумности потенциала при высоких температурах [51].

Спектр ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  в монтмориллоните, представленный на рис. 3.20 и 3.21, состоит из 2 резонансных линий.

Спектр обеих линий был разрешен при  $T = 77 - 450$  К, поэтому для проведения исследований не было необходимости использования жидкого гелия.

Линия 1 с g-фактором  $g_1 = 4.13 \pm 0.16$  анизотропна. Резонансная линия 2 имеет g-фактор  $g_2 = 2.15 \pm 0.1$ . С понижением температуры интенсивность линии 1 увеличивается, а интенсивность линии 2, соответственно, уменьшается.

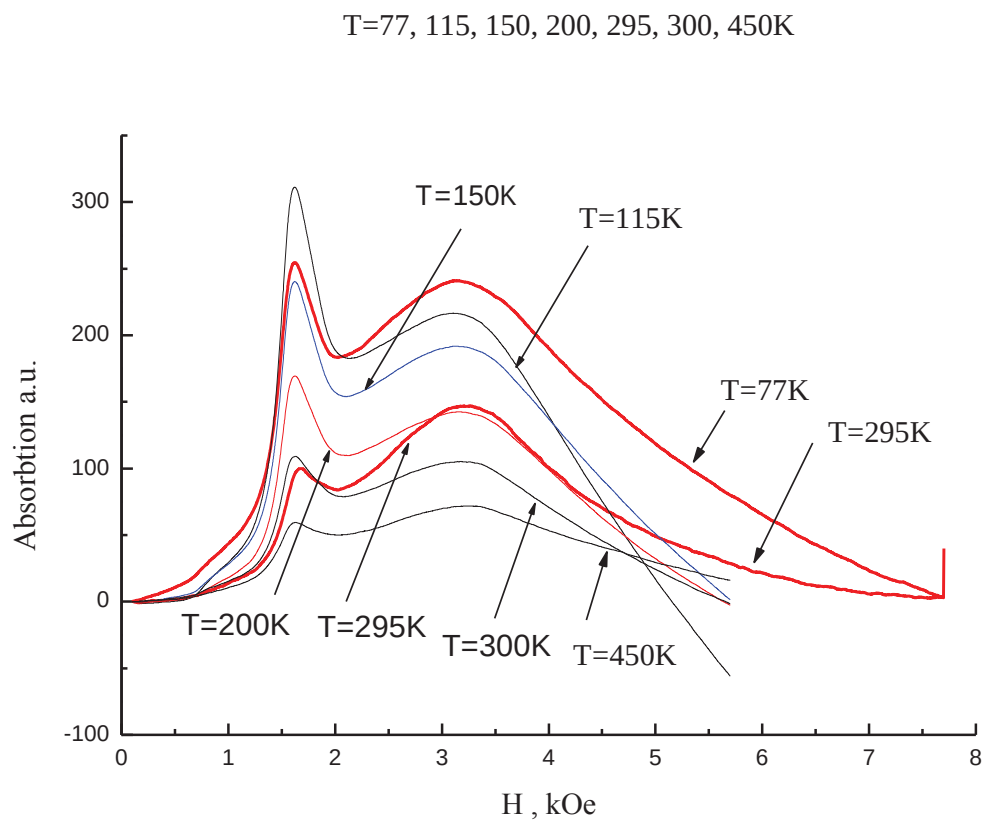


Рис. 3.20. Спектр ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в монтмориллоните.

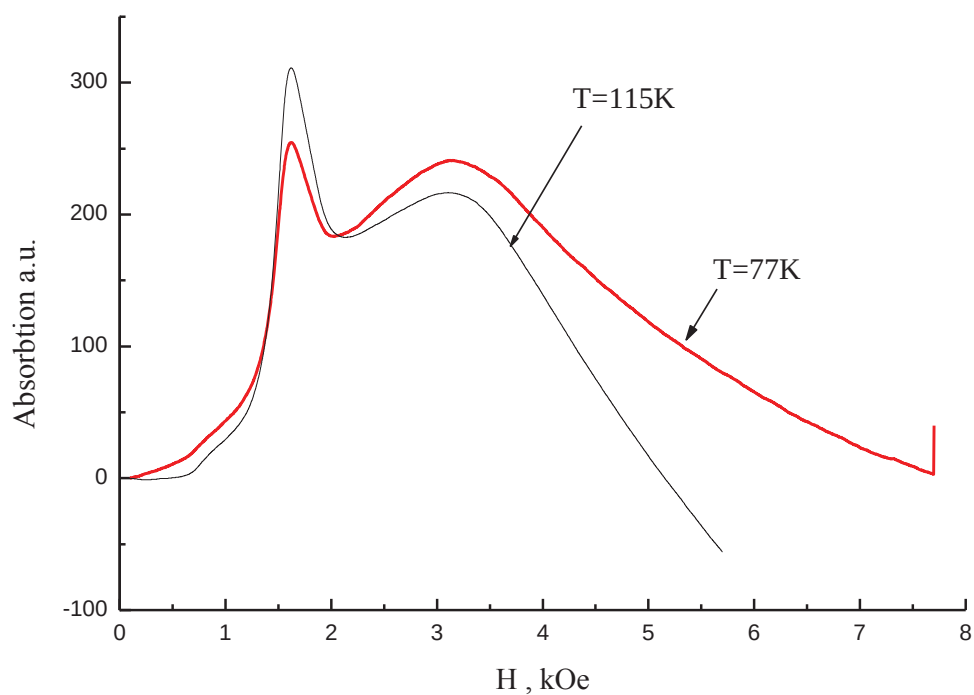


Рис. 3.21. Проявление нецентральности положения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в электрическом поле. Спектр ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в монтмориллоните при  $T = 77$  и  $115$  К.

**Проявление нецентральности положения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в электрическом поле.** Как указывалось ранее, в ряде органических и неорганических веществ экспериментально обнаружено, что магнитные центры иона  $\text{Fe}^{3+}$  проявляют свойства, характерные для центров, имеющих многоминимумный потенциал. Многоминимумность определяется нецентральным положением магнитного иона, которое приводит к существованию дипольного момента. Дипольный момент магнитного центра и низкосимметричная компонента кристаллического поля вызваны спонтанной деформацией окружения и поэтому взаимосвязаны друг с другом.

**Эксперимент.** Исследования спектров ЭПР в микроволновых электрических полях проводились на радиоспектрометре 3-сантиметрового диапазона с использованием прямоугольного резонатора. Исследуемый образец помещается в центре резонатора в максимуме микроволнового магнитного поля. Значение электрического поля при этом минимальное. С увеличением диаметра ампулы величина электрического поля  $E$  возрастает, а значение микроволнового магнитного поля уменьшается согласно нижеприведенным уравнениям:

$$\begin{aligned} \text{для E-волны:} \quad E_z &= E_0 \sin(m\pi/a)x \sin(n\pi/b)y e^{j\omega t - \gamma z}, \\ \text{для H-волны:} \quad H_z &= H_0 \cos(m\pi/a)x \cos(n\pi/b)y e^{j\omega t - \gamma z}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

где  $m$  и  $n$  - целые числа,  $a$  и  $b$  - стороны сечения резонатора.

Используя дифференциальные соотношения между  $x$ - и  $y$ -компонентами электромагнитного поля, вытекающие из вышеприведенных уравнений Максвелла, можно найти значения  $E_x$ ,  $E_y$  и  $H_x$ ,  $H_y$  для двух различных типов волн.

В эксперименте величины  $x$  и  $y$  задавались диаметром используемых пробирок. Использовались пробирки двух разных диаметров. Пробирка 1

была меньшего диаметра. Соответственно и значение электрического поля было меньшим. На рис. 3.20 приведены спектры ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллах монтмориллонита в обеих пробирках. Толстой линией обозначены спектры ЭПР, измеренные в пробирке меньшего диаметра, для  $T = 77\text{K}$  и  $295\text{K}$ . Тонкой линией обозначены спектры, измеренные в пробирке большего диаметра для  $T = 115, 150, 200, 300$  и  $450\text{K}$ . На рис. 3.21 приведены спектры ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллах монтмориллонита в разных пробирках. Видно различие в ширине и форме линии для разных пробирок. Соответственно величина электрического микроволнового поля для этих пробирок также различаются согласно уравнениям для Е- и Н- волн. По этому различию рассчитывается магнитный дипольный момент.

### 3.7. Спектр ЭПР ионов $\text{Fe}^{3+}$ в каолините

В настоящей работе исследованы температурные зависимости спектра ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в неорганическом минеральном веществе - порошкообразном образце каолинита  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , состав и структура которого существенно отличаются от этих параметров для натриевой соли, полианилина и полипара-фенилена [46, 47, 49], в интервале температур  $T = 4.2 \div 288\text{ K}$ .

Спектр состоит из двух линий, принадлежащих примеси иона  $\text{Fe}^{3+}$  в минеральном каолините. Значение g-фактора линии 1 при температуре  $T = 4.2\text{ K}$  равно  $g_1 = 4.13 \pm 0.16$ . Значение g - фактора линии 2 при температуре  $T = 288\text{ K}$  равно  $g_2 = 2.15 \pm 0.1$ .

Линии спектра ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  имеют значительную ширину, поэтому более удобно спектр ЭПР представлять в форме кривой поглощения, а не ее производной. На рис. 3.22 приведен вид такого спектра ЭПР для 7 значений температур: 4.2; 9; 26; 50; 100; 202 и 288 K.

Согласно рис. 3.22 при изменении температуры наблюдается изменение формы спектра ЭПР в каолините. Температурная зависимость приведенных интегральных интенсивностей линий 1 и 2 представлена на рис. 3.23.

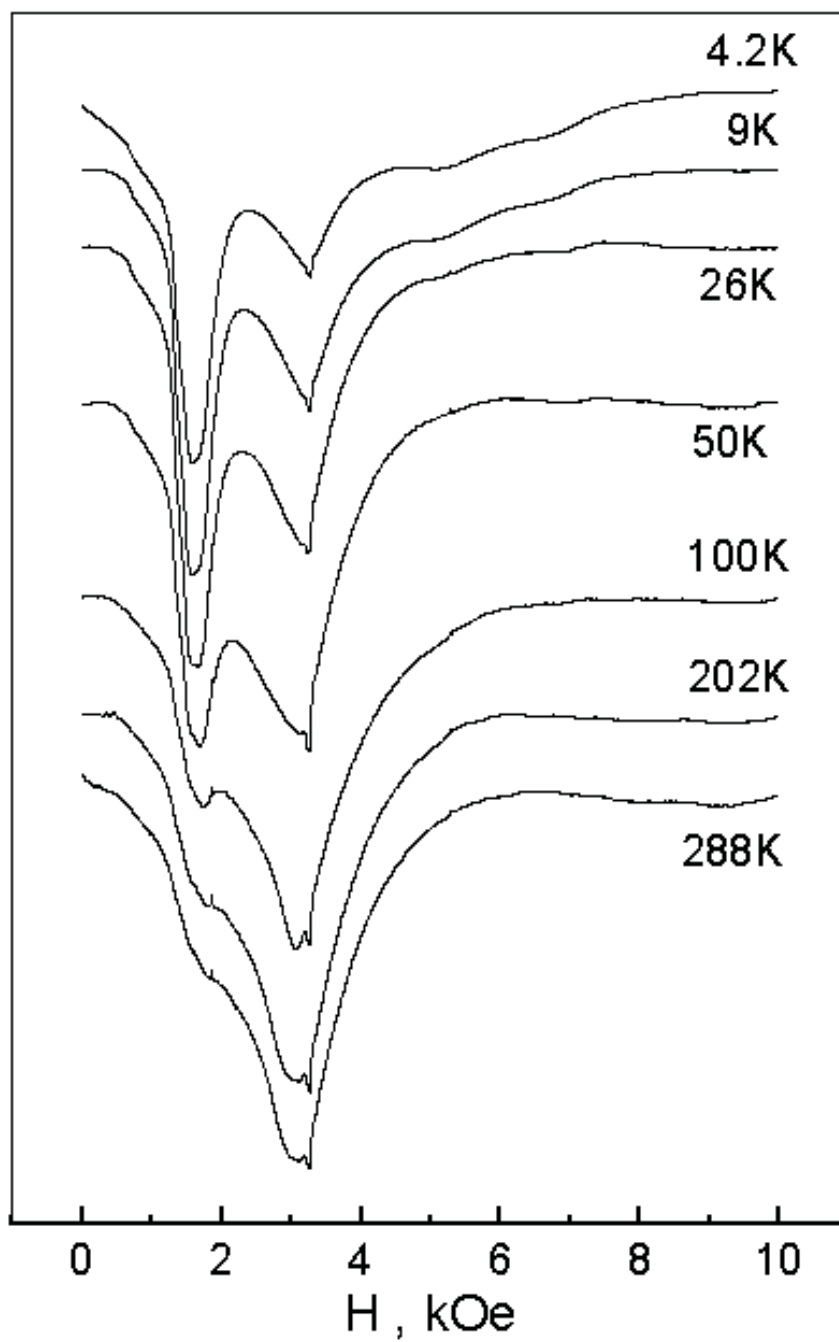




Рис. 3.22. Температурное изменение формы спектра ЭПР в каолините.

Приведенные зависимости (рис. 3.22 и 3.23) аналогичны ранее исследованным в органических структурах - натриевой соли, полианилине и поли-пара-фенилене [46, 47, 49]. Отличие зависимостей спектров ЭПР в этих веществах в основном происходит из-за разной высоты барьера потенциала кристаллического поля между минимумами.

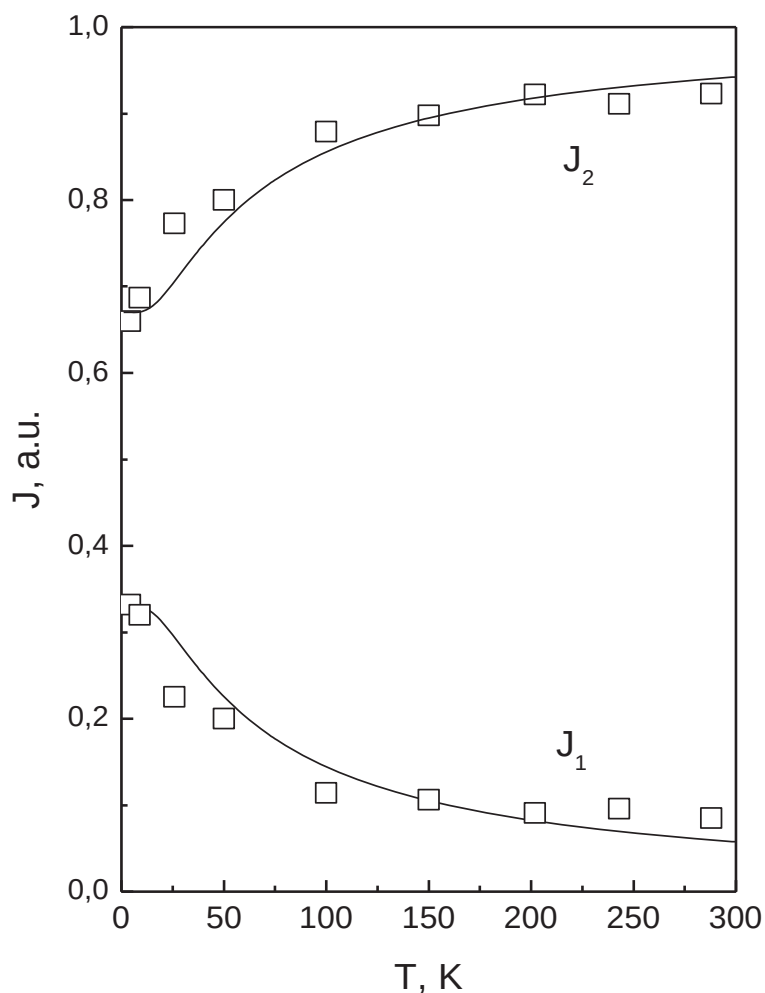


Рис. 3.23. Температурная зависимость приведенных интегральных интенсивностей линий 1 и 2.

Процесс перераспределения интенсивности между линиями 1 и 2 представлен на рис. 3.23, где показана температурная зависимость приведенных интегральных интенсивностей  $J_1$  и  $J_2$ . Для каждого значения температуры сумма приведенных интенсивностей линий 1 и 2 есть величина постоянная и равная  $J_1 + J_2 = 1$ . Зависимости, показанные на рис. 3.23, можно описать соотношениями

$$J_1 = 0.33 \cdot (1 - \exp(-E_0 / kT)); \quad E_0 = 40 \pm 10 \text{ cm}^{-1}, \quad J_2 = 1 - J_1, \quad (3.8)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана,  $E_0$  - высота барьера адиабатического потенциала кристаллического поля (рис. 2.1).

Наблюдается НТ- спектр ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  - линия 1 и ВТ- спектр – линия 2. Изменение температуры приводит к перераспределению интенсивности поглощения между низко- и высокотемпературным спектрами.

Наблюдаемое изменение интенсивности линий является не единственной особенностью спектра. На рис. 3.24 приведена температурная зависимость ширины линий 1 и 2, взятая на полувысоте линий. Согласно рис. 3.24, ширина линии 1 в пределах погрешности измерения не зависит от температуры и равна  $\Delta H_1 = 0.55 \pm 0.1 \text{ kOe}$ .

При  $T = 288 \text{ K}$  ширина линии 2 равна  $\Delta H_2 = 1.58 \text{ kOe}$ . При понижении температуры ширина линии 2 экспоненциально растет и при температуре  $T = 4.2 \text{ K}$  достигает значения  $\Delta H_2 = 2.26 \text{ kOe}$ . Процесс уширения линии 2 сопровождается уменьшением интегральной (и пиковой) интенсивности.

Следует отметить, что обычный механизм уширения резонансной линии спектра ЭПР, обусловленный релаксационными спин-решеточными процессами, должен приводить к возрастанию ширины линии при увеличении температуры.

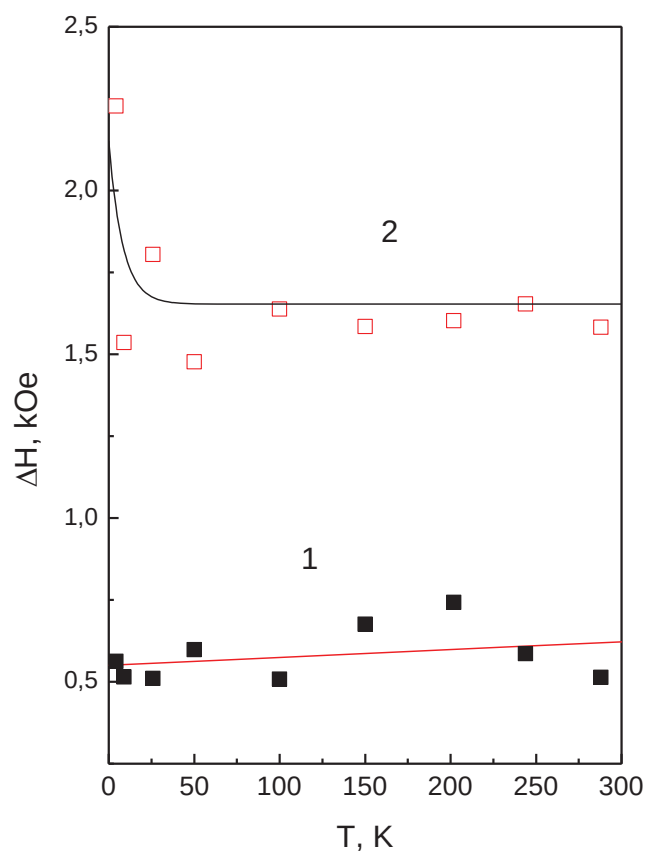


Рис. 3.24. Температурная зависимость ширины резонансной линии 1 и линии 2.

Экспериментальное наблюдение обратной температурной зависимости ширины линии свидетельствует о наличии более эффективного механизма – температурного заселения возбужденных состояний в структурах с многоминимумным потенциалом, которое определяет ширину резонансной линии ЭПР.

Описанный спектр ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в каолините имеет ряд особенностей:

1. Поведение интенсивности резонансных линий 1, 2 и ширины

резонансной линии 2 спектра ЭПР показывает, что эти линии взаимосвязаны друг с другом, т.е. принадлежат к одному магнитному центру – иону  $\text{Fe}^{3+}$ .

2. На рис. 3.25 приведена структура энергетических уровней мультиплета  $S = 5/2$  и спектр ЭПР при  $T = 4.2 \text{ K}$ . Усредненный по направлениям магнитного поля спектр ЭПР состоит из 5 линий. Центральная линия соответствует переходу  $1/2 \longleftrightarrow -1/2$ . Остальные линии соответствуют

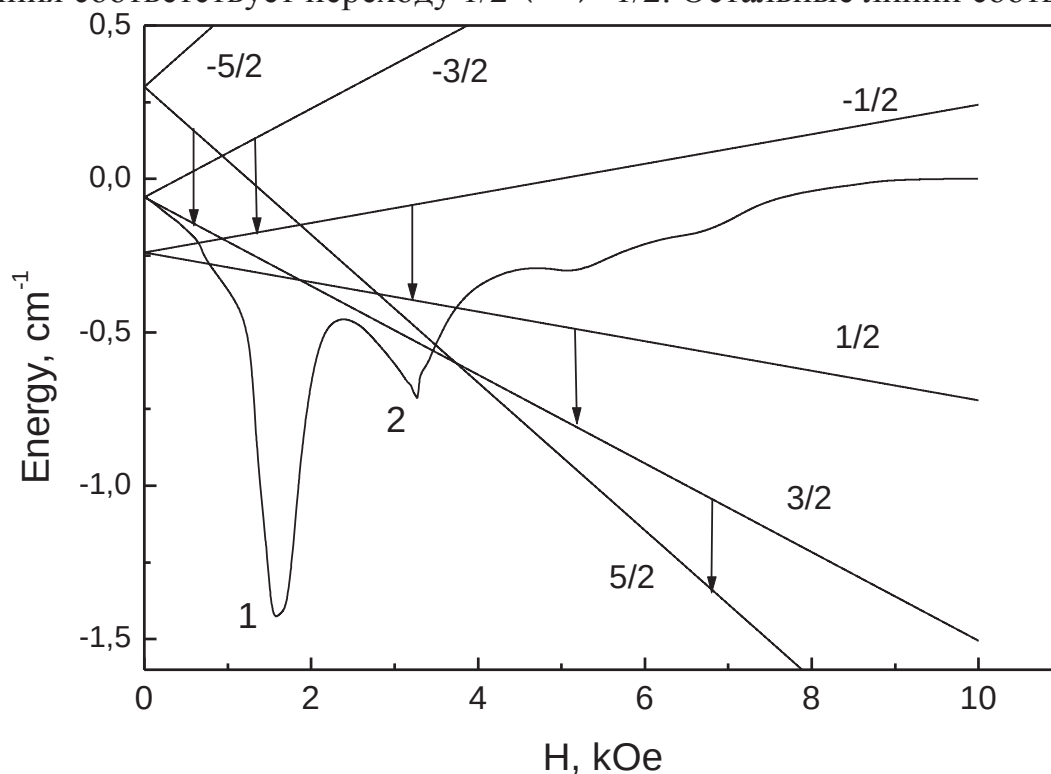


Рис. 3.25. Структура энергетических состояний спинового мультиплета  $S = 5/2$  и форма спектра ЭПР при  $T = 4.2 \text{ K}$ .

другим четырем переходам и проявляются на фоне усредненного спектра ЭПР. Две линии, расположенные в высоких полях, соответствуют переходам  $-1/2 \longleftrightarrow -3/2$ ,  $-3/2 \longleftrightarrow -5/2$ . Две линии, соответствующие переходам

$-5/2 \longleftrightarrow -3/2$  и  $3/2 \longleftrightarrow 1/2$ , расположены вблизи друг друга в окрестности поля  $H \approx 1$  kOe. Расположение линий на высокополевом крыле спектра ЭПР позволяет оценить значение параметра начального расщепления  $D_0 \approx 0.09$  см<sup>-1</sup> ( $D < h\nu$ ).

3. Согласно температурной зависимости спектра ЭПР в каолините эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля проявляется в результате ориентационного статистического усреднения по направлениям осей симметрии от переходов  $\pm 5/2 - \pm 3/2$  и  $\pm 3/2 - \pm 1/2$ . В этом случае волновые функции мультиплета  $S=5/2$  становятся смешанными. При низких температурах уровни с максимальным значением начального расщепления  $\pm 5/2 - \pm 3/2$  и  $\pm 3/2 - \pm 1/2$  заселены. Формируется линия поглощения с  $g \cong 4$ . Уровни с минимальным значением начального расщепления  $\pm 1/2$  при этом вообще не заселены или заселены слабо, т. е. перехода с  $g \cong 2$  пока нет. Повышение температуры усредняет заселенность всех уровней тонкой структуры, т. е. относительный вклад в суммарную интенсивность спектра ЭПР от этих низкополевых линий падает. Заселяются уровни с минимальным значением начального расщепления. Формируется линия поглощения с  $g \cong 2$ .

Поскольку общее количество магнитных ионов постоянно, то переход ионов на возбужденные состояния приводит к уменьшению интенсивности линии 1 и возрастанию интенсивности линии 2 (рис. 3.23).

4. Совпадение температурных изменений спектра ЭПР иона  $Fe^{3+}$  в каолините с аналогичными температурными изменениями систем с многоминимумным потенциалом монокристаллов шпинелей, натриевой соли, полианилина и поли-пара-фенилена даёт основание предполагать, что рассматриваемый магнитный центр обладает аналогичными свойствами. В случае многоминимумности изучаемой системы параметр  $E_0$  (формула 3.8) определяет высоту барьера между минимумами.

### **3.8. Композит сверхвысокомолекулярного полиэтилена с монокристаллами каолинита при высоких давлениях**

Каолинит широко используется для создания наполненных полимерных систем [82 - 85]. Введение каолинита уменьшает относительную долю полимера в конечном продукте, что снижает стоимость изделий и позволяет создавать материалы с новым комплексом свойств. Ряд этих свойств зависит от взаимного ориентирования кристаллов каолинита, которые представляют собой тонкие пластинки размером  $0.2 \times 0.2 \times 0.01 \text{ мкм}^3$  [86]. Проблема исследования расположения кристаллов каолинита в полимерной матрице является весьма актуальной. Ее изучению посвящены работы [82 - 84]. Одним из перспективных способов получения полимерных материалов с заданной ориентацией кристаллов наполнителя является твердофазная экструзия [85]. При последней осуществляется ориентационная вытяжка под высоким гидростатическим давлением.

Первые исследования, в которых было рассмотрено влияние высокого давления на полимеры, были выполнены в работах [87 - 90]. Основные закономерности поведения полимерных материалов при деформации в условиях высоких давлений отражены в работах [91 - 95].

Целью настоящей работы было изучение ориентации кристаллических пластин каолинита в сверхвысокомолекулярном полиэтилене (СВМПЭ), вызванной твердофазной экструзией, методами рентгеновской дифракции и спектроскопии ЭПР.

**Метод приготовления образцов.** В данной работе был исследован полимерный композит на основе СВМПЭ, содержащего 27 мас.% каолинита. Исходный материал в виде порошка получали методом полимеризационного наполнения [96]. При этом полимеризация мономера происходит на поверхности наполнителя - каолинита. В результате монокристаллы каолинита покрываются слоем полимера, толщина которого может

регулироваться. Равномерность распределения полимера на поверхности каолинита обеспечивает равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице.

Образцы для исследований изготавливали методом плунжерной экструзии на установке, смонтированной на базе вертикального гидравлического прессы усилием 100 т. Установка включала контейнер высокого давления вертикального типа, плунжер и деформирующую фильеру, расположенную в нижней части канала контейнера. Скорость перемещения плунжера составляла 2 мм/с. Заготовки для экструзии получали прессованием порошка в пресс-форме, после чего заготовки загружали в контейнер высокого давления. Контейнер с заготовкой и фильеру перед экструзией нагревали до температуры  $T_0 = 393 \text{ К} = 0.9 \cdot T_m$ , где  $T_m$  - температура плавления сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Температура экструзии была подобрана эмпирически, исходя из того, что при более низкой или более высокой температуре не удастся получить качественные образцы. В результате твердофазной экструзии изготовлены образцы цилиндрической формы.

Экструзионную степень вытяжки определяли отношением площадей поперечного сечения заготовки (канала контейнера) и отверстия фильеры:  $\lambda = d_b^2 / d_d^2$ . Исследовали образцы с  $\lambda = 7$ .

**Кристаллическая структура каолинита.** Согласно [81, 97] кристаллическая структура каолинита  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot (\text{OH})_4$  состоит из двуслойных пакетов, содержащих один кремнекислородный тетраэдрический слой состава  $[\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n}]^{2n-}$  и один алюмокислородногидроксильный октаэдрический слой состава  $[\text{Al}_{2n}(\text{OH})_{4n}]^{2n+}$  (рис. 3.26).

Оба слоя объединяются в пакет с помощью общих атомов кислорода кремнекислородного слоя. Пространственная группа каолинита  $C_i^1(P \bar{1})$ . Параметры элементарной ячейки:  $a = 5.14$ ;  $b = 8.93$ ;  $c = 7.37 \text{ Å}$ ;  $\alpha = 91.8^\circ$ ;  $\beta = 104.5^\circ$ .

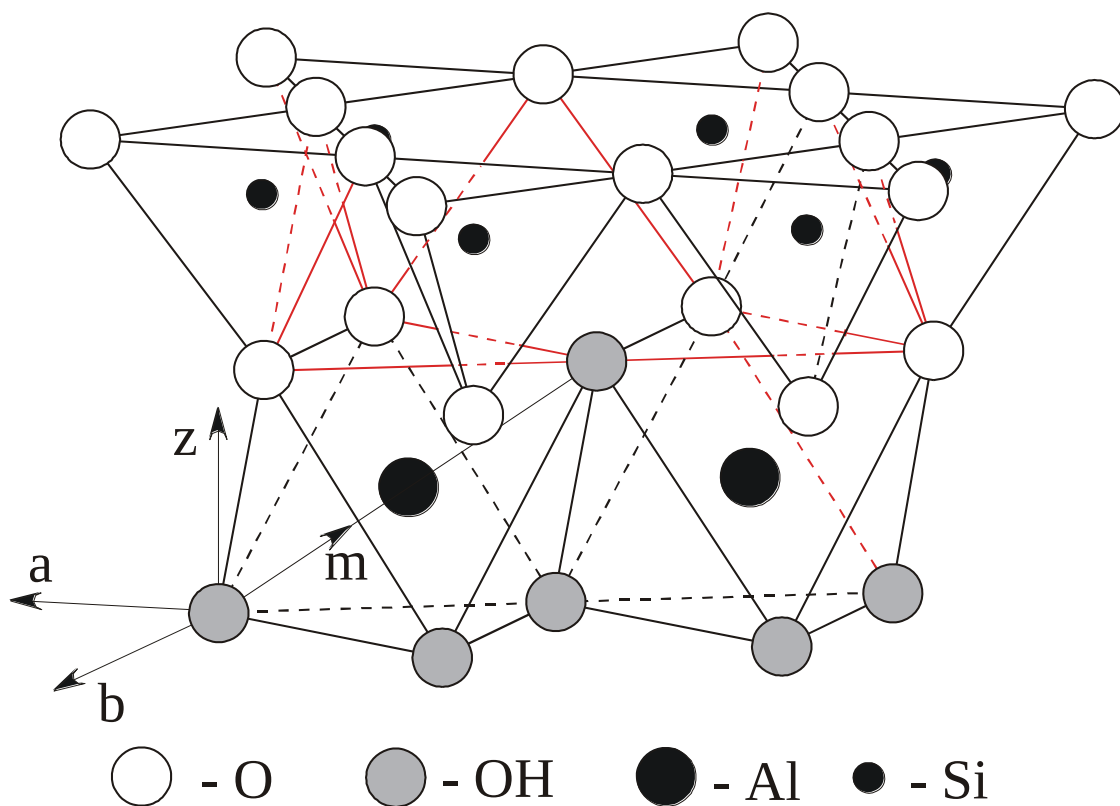


Рис. 3.26. Элементарная ячейка каолинита  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ : **a**, **b** – кристаллографические оси; **m** – магнитная ось; **Z** – ось, перпендикулярная плоскости (**ab**).

Примесные парамагнитные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в каолините изовалентно замещают ионы  $\text{Al}^{3+}$ . Содержание железа в каолините обычно колеблется в пределах от 0.3 до 1.1% в зависимости от месторождения [81, 97].

**Экспериментальные результаты. Рентгеноструктурный анализ.** Рентгеноструктурные исследования ориентации пластин каолинита в экструдированных образцах проводили при температуре  $T = 295 \text{ K}$ .



Использовали спектрограф, который позволяет проводить исследования диффузного рассеяния рентгеновских лучей слабой интенсивности в широком интервале углов ( $\theta = 5 \div 80^\circ$ ) с высоким разрешением дифракционных максимумов, что обеспечивалось использованием дебаевского метода и мягкого  $\text{CrK}_\alpha$ -излучения,  $\lambda = 2.29092 \text{ \AA}$ . На рис. 3.27 приведена дифракционная картина от боковой поверхности экструдата, а на рис. 3.28 - от его торца.

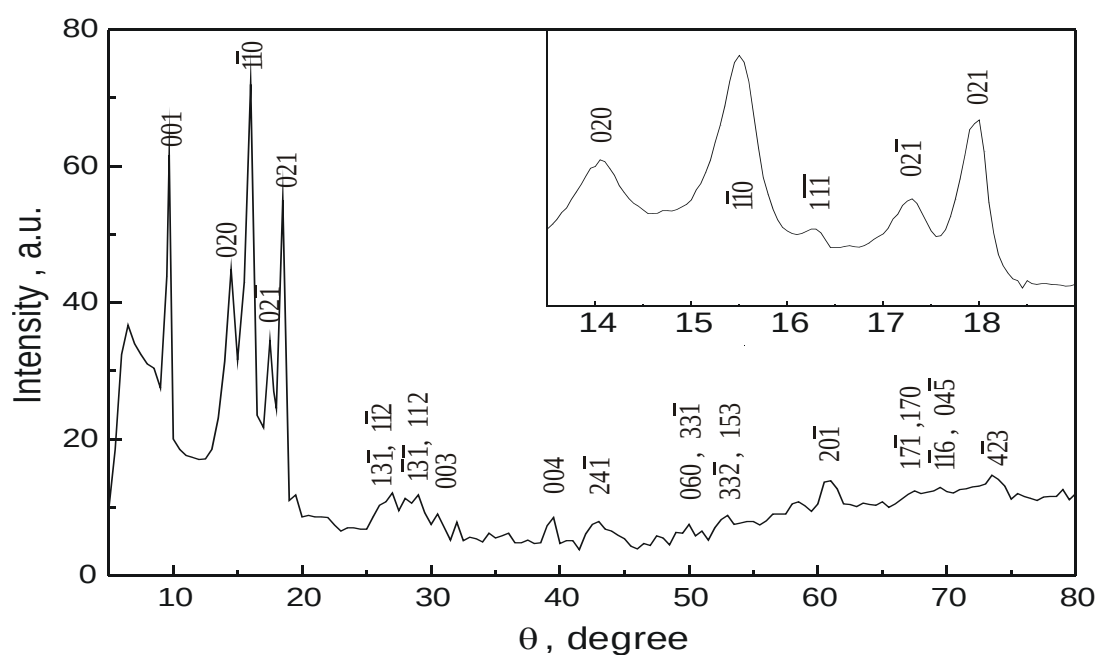


Рис. 3.27. Дифрактограмма боковой поверхности экструдата композиции СВМПЭ – 27 мас.% каолина. На вставке - участок дифрактограммы при  $\Delta\theta_1 = 14 \div 18^\circ$ .

Дифрактограмма, приведенная на рис. 3.18, соответствует порошкообразному образцу, у которого пластины каолинита максимально разупорядочены.

Для всех дифрактограмм характерно наличие двух областей, различающихся величинами интенсивностей и шириной дебаевских линий. Первая область составляет интервал углов  $\Delta\theta_1 = 9 \div 20^\circ$ . В ней линии более узкие и интенсивнее по сравнению с линиями второй области. Вторая область составляет интервал углов  $\Delta\theta_2 = 20 \div 80^\circ$ .

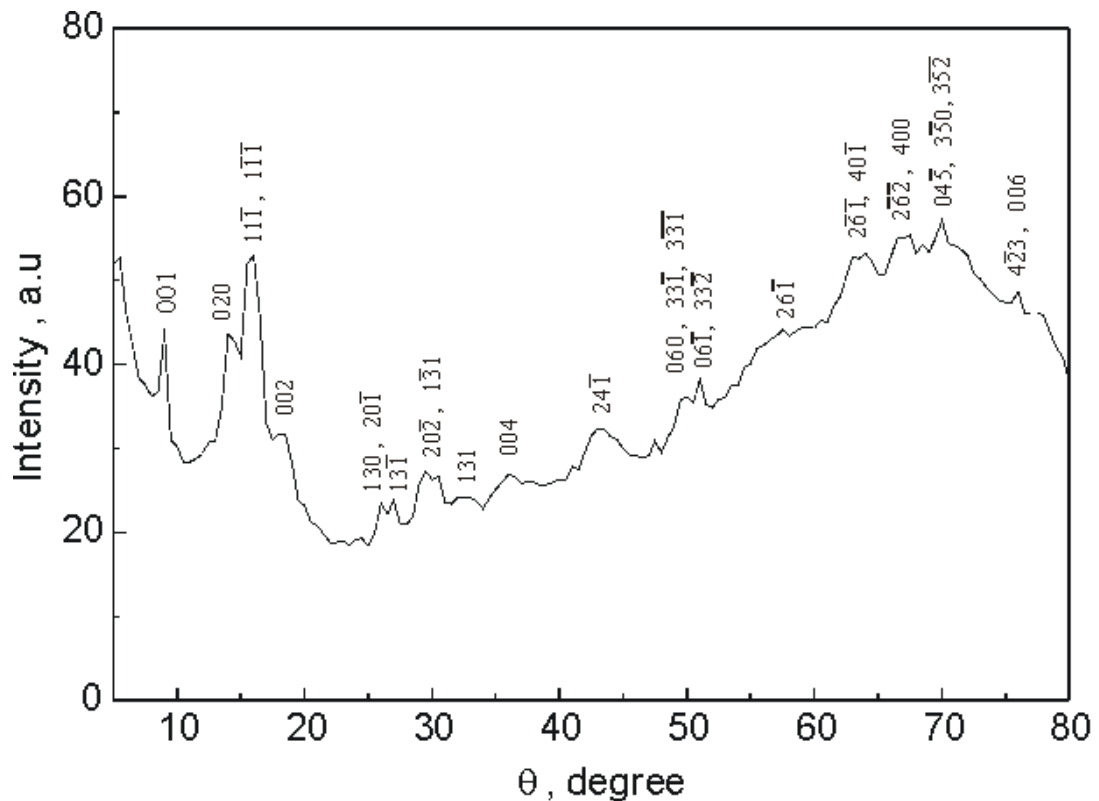


Рис. 3.28. Дифрактограмма торца экструдата композиции СВМПЭ – 27 мас.% каолинита.

Сравнение величины интенсивностей и ширины дебаевских линий в этих областях для дифрактограмм, приведенных на рис. 3.18, 3.27, 3.28, показывает следующее:

1. В случае порошкообразного образца дебаевские линии являются широкими. Они слабо разрешены для всех углов дифракции. Максимальная интенсивность линий в первой области  $J_{\max} = J_{0(1)} \approx 35$  а.е., во второй области  $J_{\max} = J_{0(2)} \approx 8$  а.е.

2. Дифракционные картины первой области, соответствующие боковой поверхности экструдированного образца (рис. 3.27), имеют максимальную интенсивность линий  $J_{\max} = J_{|| (1)} \approx 70$  а.е. Во второй области  $J_{\max} = J_{|| (2)} \approx 6$  а.е. Ширина самых интенсивных основных линий  $001$  и  $1\bar{1}0$  от соответствующих базисных плоскостей составляет  $0.45^\circ$ .

3. Для торца экструдата (рис. 3.28) дифракционные линии в первой области являются менее интенсивными, чем линии от боковой поверхности ( $J_{\max} = J_{\perp (1)} \approx 35$  а.е.). Во второй области линии являются более интенсивными ( $J_{\max} = J_{\perp (2)} \approx 15$  а.е.).

Следует также отметить различие вторых областей для всех рассматриваемых случаев. В районе  $\theta \approx 70^\circ$  дифракционная картина как для порошка, так и для торца экструдата (рис. 3.18, 3.28) имеет максимум, представляющий собой сумму дифракционных линий плоскостей каолинита с большими индексами  $hkl$  и диффузионного некогерентного рассеяния. Причем в случае полной разориентации (порошок) величина этого максимума меньше, чем у экструдата (торец), так как смещения элементов структуры, вызванные деформацией, вызывают увеличение интенсивности некогерентного рассеяния (фона) в больших углах  $\theta$ .

Для боковой поверхности (рис. 3.27) такой широкий максимум во второй области углов отсутствует. Следовательно, в боковом поверхностном слое структура более упорядочена, чем в торцевом слое. Эти результаты свидетельствуют также о том, что в боковом поверхностном слое экструдата произошла переориентация семейств плоскостей:  $\{1\bar{1}\bar{1}\} \rightarrow \{1\bar{1}0\}$ .

Следует обратить внимание на индексы линий от плоскостей, дающих отражения в области малых углов ( $\theta < 20^\circ$ ) - рис. 3.30. При дифракции от исходного порошка максимальная интенсивность наблюдается для диагональных плоскостей типа  $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ . Для базисных плоскостей типа  $\{001\}$  интенсивность слабее в три раза (рис. 3.18). Подобная картина, но с более узкими линиями (рис. 3.27), имеет место и для торца экструдата. В случае

дифрактограммы бокового поверхностного слоя экструдата линия  $1\bar{1}\bar{1}$  (вставка к рис. 3.27) очень слабая. В то же время самыми интенсивными являются отражения от базисных плоскостей  $\{001\}$  и  $\{1\bar{1}0\}$ , которые, соответственно, параллельны и перпендикулярны плоскости (**ab**) - рис. 3.26.

Полученные результаты позволяют сделать выводы:

Твердофазная экструзия композита привела к появлению объемной анизотропии в каолините. Об этом свидетельствует различие интенсивностей дебаевских линий  $J_{||}$  от бокового поверхностного слоя экструдированного образца и  $J_{\perp}$  от торцевого поверхностного слоя. В первой области углов  $J_{||(1)}/J_{\perp(1)} = 2$ , во второй -  $J_{||(2)}/J_{\perp(2)} = 0.4$ .

Наблюдается предпочтительный разворот плоскостей каолинита с малыми индексами  $hkl$  вдоль оси цилиндра. На это указывает более высокое значение отношения  $J_{||(1)}/J_{0(1)} = 2$  для первой области углов по сравнению с этим отношением для второй области  $J_{||(2)}/J_{0(2)} = 0.75$ .

В результате экструзии плоскости  $\{1\bar{1}0\}$  и  $\{001\}$  пластин каолинита приобретают преимущественное направление, параллельное оси цилиндрического образца. Об этом свидетельствует максимальное значение интенсивностей линий от плоскостей  $\{1\bar{1}0\}$  и  $\{001\}$ .

**Исследование спектра ЭПР.** Исследования проведены на спектрометре ЭПР с частотой  $\nu = 9.247 \pm 0.001$  ГГц при температуре  $T = 4.2$  К. При исследовании спектра ЭПР основное внимание сосредоточено на изучении спектра, принадлежащего примесному иону  $Fe^{3+}$ , который входит в состав минерального каолинита. Спектр ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  в каолините, представленный на рис. 3.29, состоит из двух резонансных линий. Линия 1 при температуре  $T = 4.2$  К является анизотропной и описывается эффективным g-фактором  $g_1 = 4.13 \pm 0.16$ . Резонансная линия 2 описывается эффективным g-фактором  $g_2 = 2.15 \pm 0.1$  и имеет ширину  $\Delta H_{2pp} = 0.36$  kOe при температуре  $T = 4.2$  К.



Рис. 3.29. Спектр ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в каолините :  $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $H // Z$ .

Кроме резонансных линий, принадлежащих примесному иону  $\text{Fe}^{3+}$ , в спектре ЭПР наблюдаются более узкие ( $\Delta H \approx 17 \text{ Oe}$ ) резонансные линии иона  $\text{Cr}^{3+}$  и иона  $\text{O}_2^-$ . Спектр ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  использован для калибровки магнитного поля. (Ионы  $\text{Cr}^{3+}$  не входят в состав каолинита). Ионы  $\text{O}_2^-$  согласно [97] расположены на плоскостях спайности минерала. Спектр ЭПР иона  $\text{O}_2^-$  представлен узкой линией, описываемой  $g$ -фактором, равным  $g \approx 2$ .

Зависимость спектра ЭПР от ориентации магнитного поля исследована в двух плоскостях: в плоскости, перпендикулярной оси экструдата, и в плоскости, параллельной этой оси. В первом случае зависимость спектра ЭПР от ориентации магнитного поля не обнаружена.

Во втором случае наблюдается зависимость спектра ЭПР от ориентации магнитного поля, которая проявляется в изменении формы резонансных линий спектра ЭПР. Анализ изменения формы резонансных

линий более удобно проводить для спектра в форме линии поглощения, а не ее производной. Линии поглощения для различных углов ориентации магнитного поля были получены численным интегрированием экспериментальных спектров.

Экспериментальные спектры ЭПР поликристаллического каолинита и экструдированного образца состоят из двух резонансных линий. Спектр ЭПР поликристаллического каолинита в форме линии поглощения приведен на рис. 3.30. Экспериментальный спектр изображен толстой линией. Теоретические линии 1 и 2, полученные интегрированием экспериментального спектра, изображены тонкой линией. Линия 2 имеет значительную ширину на полувысоте ( $\Delta H = 2.26$  kOe) и более сложную структуру по сравнению с линией 1.

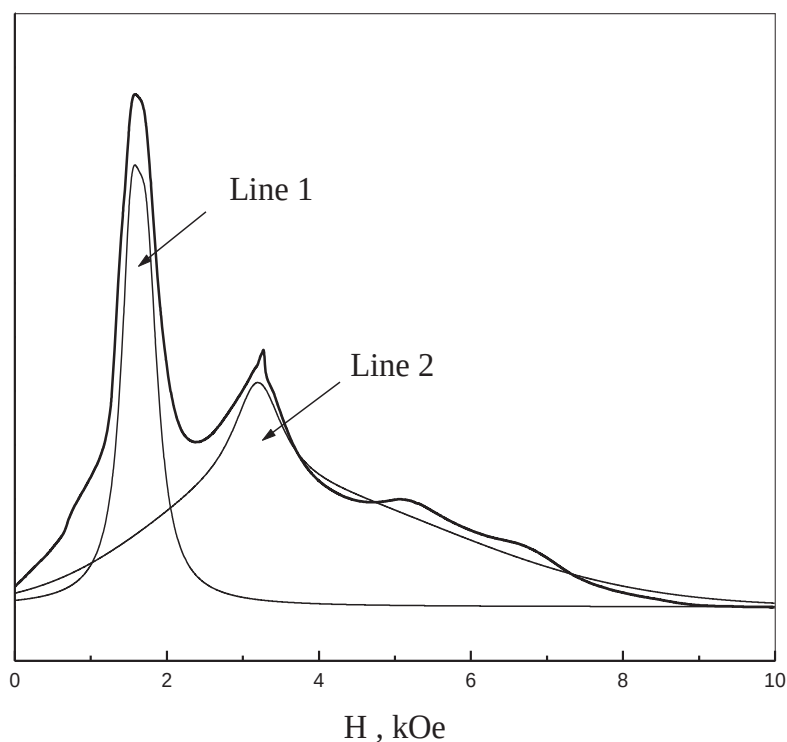


Рис. 3.30. Линии поглощения спектра ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в поликристаллическом каолините при  $T = 4.2$  К в магнитном поле.

По этой причине зависимость спектра ЭПР от ориентации внешнего

магнитного поля более удобно исследовать на основе линии 1.

Линии спектра ЭПР экструдированного образца в форме линий поглощения для двух углов ориентации внешнего магнитного поля приведены на рис. 3.31.

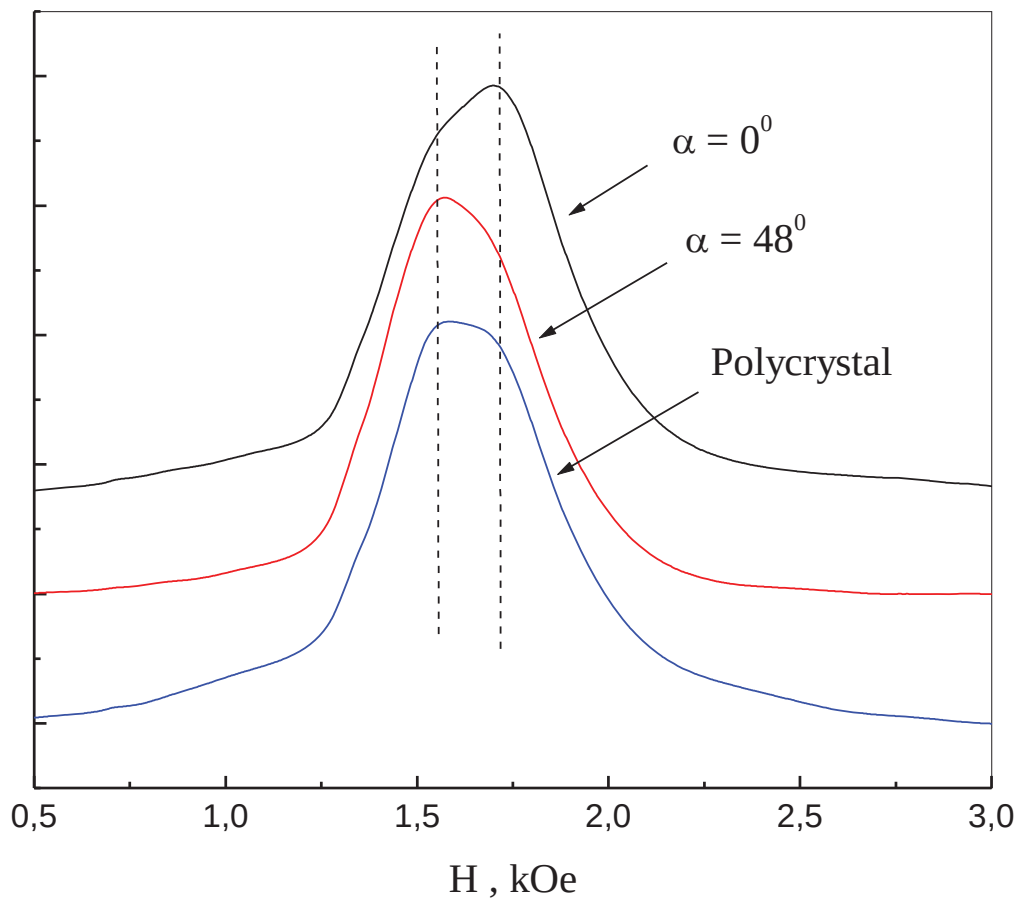


Рис. 3.31. Формы линий поглощения спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  для экструдированного и поликристаллического образцов при  $T = 4.2$  К в магнитном поле  $H = 0.5 - 3$  kOe.

Для сравнения приведена линия спектра ЭПР поликристаллического каолинита. Как видно на рис. 3.31, пик на кривых для экструдированного образца имеет угловую зависимость в магнитном поле. Угол  $\alpha = 0^\circ$  соответствует направлению внешнего магнитного поля вдоль оси экструдированного образца. В этом случае амплитуда пика и соответствующая ему величина магнитного поля имеют максимальные значения. Минимальные значения магнитного поля и пика будут при угле  $\alpha = 48^\circ$ . Таким образом, в зависимости от угла ориентации магнитного поля пик на кривых будет перемещаться по полю в интервале, указанном пунктирными линиями.

На рис. 3.32 (а, b, с) приведены формы резонансной линии 1, полученные разложением суммарной линии поглощения на линиях 1а и 1b. На рис. 3.32а приведена линия 1 неэкструдированного поликристаллического образца. Линия 1 для экструдированного образца представляет собой суперпозицию спектров двух типов. На рис. 3.32 (b и с) приведены две формы линии 1 образца, полученного путем твердофазной экструзии.

Спектр поликристаллического образца (рис. 3.32а) не зависит от ориентации внешнего поля. Форма и интенсивность линий второго типа (1а на рис. 3.32с и линии 1b на рис. 3.32b) совпадают друг с другом. Линии этих двух типов отличаются друг от друга присутствием третьего типа линий, которые являются анизотропными. Форма линии 1b на рис. 3.32(b) соответствует ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси цилиндра ( $\alpha = 0^\circ$ ). Форма линии 1а на рис. 3.32(с) соответствует ориентации внешнего магнитного поля под углом  $\alpha = 48^\circ$ . На рис. 3.32(b и с) форма линий для выбранных значений углов не симметрична. На рис. 3.32b пик линии смещен в высокие поля, а на рис. 3.32с - в низкие поля.



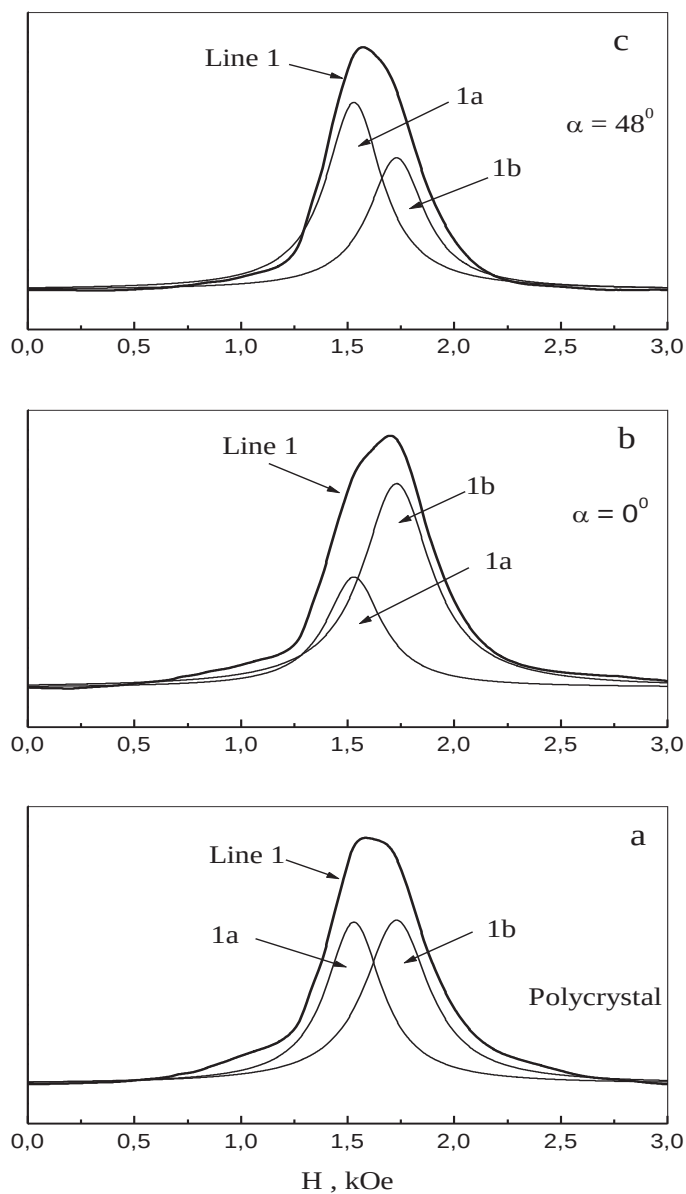


Рис. 3.32. Разложение линии 1 экспериментального спектра ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  на теоретические линии 1a и 1b для угла  $\alpha = 0^\circ$ , который соответствует направлению внешнего магнитного поля вдоль оси экструдированного образца.

Спектр третьего типа представляет собой резонансную линию, положение которой в зависимости от угла ориентации магнитного поля перемещается по полю в интервале, указанном на рис. 3.31 пунктирными линиями. Зависимость положения пика линии 1 от угла ориентации магнитного поля приведена на рис. 3.33.

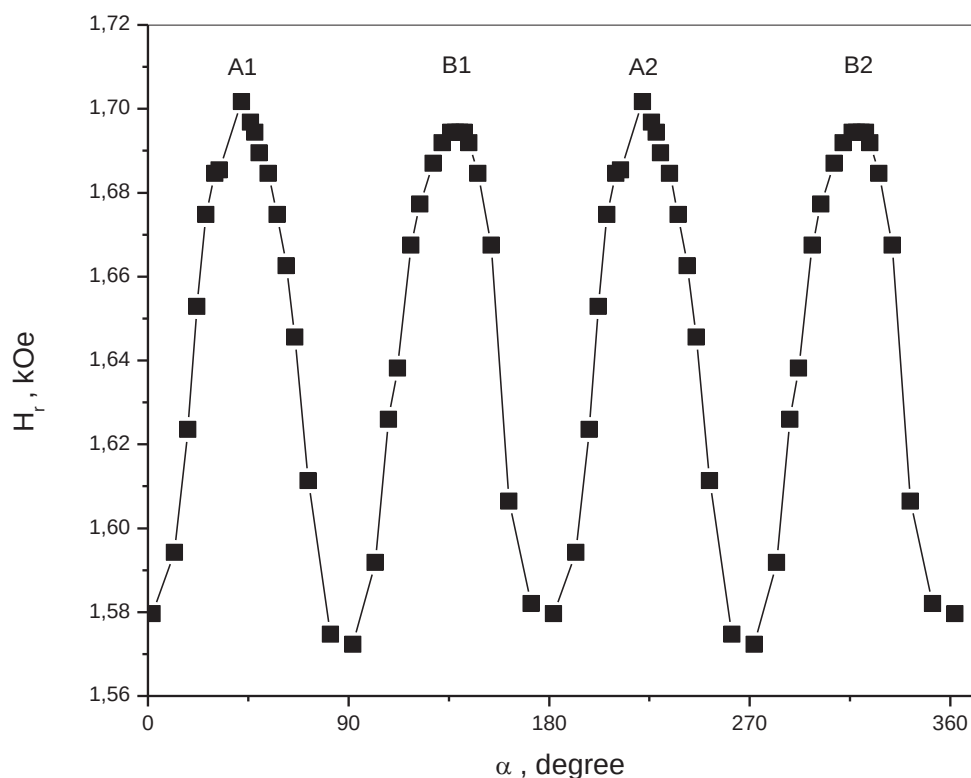


Рис. 3.33. Угловая зависимость резонансных полей линии 1 спектра ЭПР при  $T = 4.2$  К в плоскости, параллельной оси цилиндра.

Угловая зависимость, приведенная на рис. 3.33, содержит две группы сопряженных максимумов. К первой группе относятся максимумы A1 и A2, которые сдвинуты относительно друг друга на  $180^\circ$ . Ко второй группе относятся максимумы B1 и B2, также сдвинутые относительно друг друга на  $180^\circ$ . Эти сопряженные максимумы угловой зависимости резонансного поля определяют выделенные направления, вдоль которых преимущественно ориентированы оси магнитных центров ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

Следует обратить внимание, что оси симметрии магнитных центров, соответствующие максимумам (A1, A2) и (B1, B2), развернуты относительно друг друга на  $96^\circ$  и  $84^\circ$ . Такая угловая зависимость определяется особенностями ориентации пластинок каолинита в экструдированном образце.

Обсудим наблюдаемую угловую зависимость спектра ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$ .

Ион  $\text{Fe}^{3+}$  имеет конфигурацию  $3d^5$ . Спин основного состояния равен  $S = 5/2$ . Для наиболее часто встречающихся спектров ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  характерно значение g-фактора, близкое к  $g \cong 2$ .

Наблюдаемый спектр ЭПР, с одной стороны, имеет особенности, характерные для иона  $\text{Fe}^{3+}$  в порошкообразном или аморфном веществе. С другой стороны, наличие угловой зависимости свидетельствует о том, что в экструдированном образце оси симметрии магнитных центров в значительной степени ориентированы вдоль выделенных направлений. С этой точки зрения полученный спектр ЭПР следует рассматривать как спектр, частично усредненный по направлениям осей симметрии магнитных центров.

В работе [9] предполагается, что в веществах, в которых направление осей симметрии магнитных центров разориентировано, спектр, состоящий из двух резонансных линий с g-факторами  $g \cong 2$  и  $g \cong 4.3$ , принадлежит разным неэквивалентным магнитным центрам иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Различие центров заключается в различии величины низкосимметричной компоненты кристаллического поля, действующего на магнитный ион.

В каолините, механизм формирования двух резонансных линий в спектре ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  определяется особенностями динамических деформаций кристаллического окружения магнитного иона. Более подробно он описан в работе [47].

Спиновый гамильтониан магнитного иона можно представить в форме

$$H_0 = g_0 \cdot \beta \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + D \cdot (S_z^2 - S(S+1)/3) + E \cdot (S_x^2 - S_y^2) \quad (3.9)$$

где  $\beta$  - магнетон Бора,  $g_0$  - g-фактор основного мультиплета  $S = 5/2$ . Численное значение  $g_0$  близко к 2.0;  $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$  - компоненты спинового оператора; D, E - параметры начального расщепления: D характеризует поле осевой симметрии, E - ромбическую компоненту поля.

Согласно [9] эффективный  $g$  - фактор резонансной линии 1 магнитных центров иона  $\text{Fe}^{3+}$  описывается соотношением

$$g = \frac{30}{7} \left\{ 1 + \frac{4}{7} q(\ell_z^2 - \ell_y^2) + \frac{4}{49} (15q^2 + 4p^2)(\ell_y^2 + \ell_z^2) - \frac{2}{49} (4q^2 + 5p^2)(\ell_y^2 - \ell_z^2) - \frac{24}{343} (17q^2 + 4p^2) \right\} \quad (3.10)$$

где  $q = \frac{D-3E}{D+E}$ ,  $p = \frac{g\mu_B H}{D+E}$ ,  $\ell_x = \sin \theta \cdot \cos \varphi$ ,  $\ell_y = \sin \theta \cdot \sin \varphi$ ,  $\ell_z = \cos \theta$ .

Углы  $\theta$ ,  $\varphi$  задают направление внешнего магнитного поля в сферической системе координат.

Главная ось симметрии магнитного центра для октаэдрического окружения, как правило, совпадает с одной из осей четвертого порядка октаэдра лигандов. На рис. 3.26 такая магнитная ось обозначена вектором **m**. Для правильного октаэдра этот угол составляет  $57^\circ$  относительно оси  $Z$ , перпендикулярной плоскости (**ab**), которая совпадает с наиболее развитой плоскостью огранки кристалла каолинита. В случае ромбической или более низкой симметрии магнитного центра магнитная ось симметрии может отклоняться от оси искаженного октаэдра лигандов на угол более  $10^\circ$ . Угол  $\alpha = 0^\circ$  на рис. 3.33 соответствует направлению внешнего магнитного поля вдоль оси экструдированного образца. Согласно угловой зависимости, приведенной на рис. 3.33, магнитная ось направлена под углом  $48^\circ$  к оси  $Z$  (рис. 3.26). Анализ экспериментальной угловой зависимости, приведенной на рис. 3.33, и зависимости эффективного  $g$ -фактора (3.10) позволяет сделать вывод, что ось  $Z$  каждой пластины каолинита ориентирована преимущественно перпендикулярно оси экструдата. Т.е. плоскости (**ав**) пластин каолинита ориентированы преимущественно вдоль оси экструдированного образца.

На рис. 3.34 схематично показано расположение четырех пластин каолинита, ориентированных вдоль оси экструдата. Во всех случаях ось  $Z$  перпендикулярна оси цилиндра, с которой совпадает ось  $a$ . На рис. 3.34 ось  $a$  указана только для двух пластин, у которых направление оси совпадает с направлением оси экструдата.

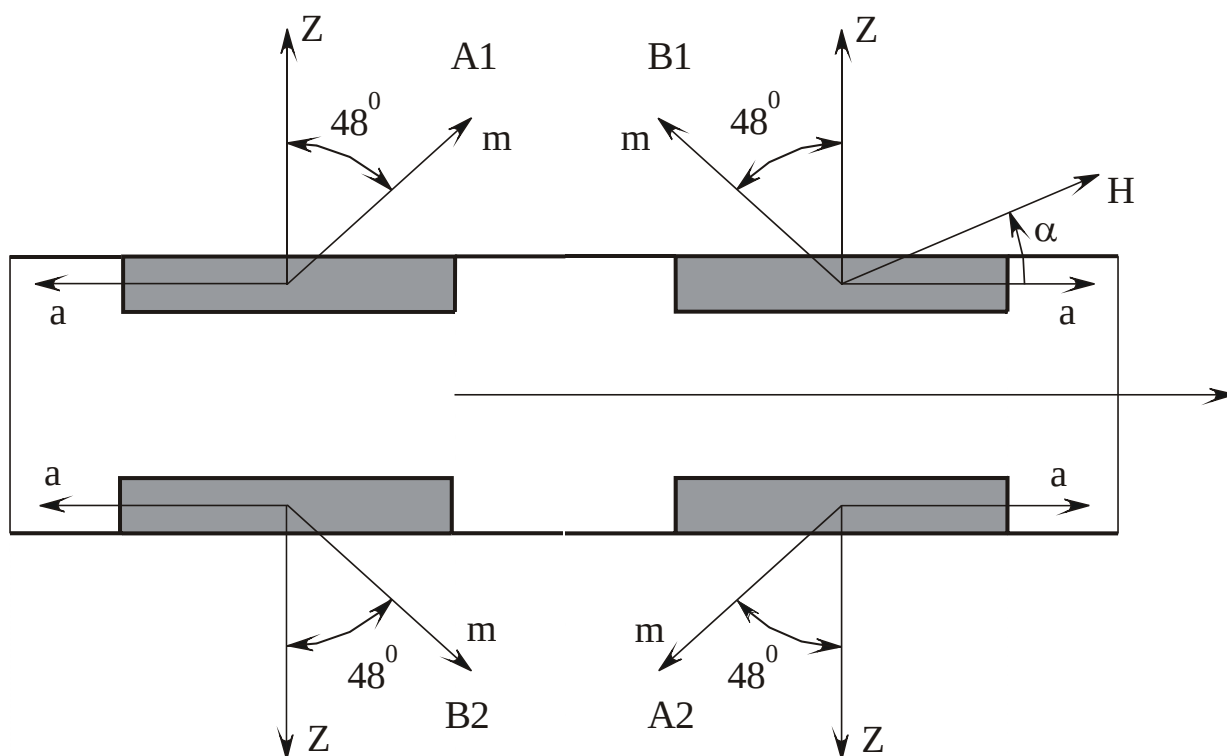


Рис. 3.34. Схема расположения пластин каолинита вдоль оси экструдата композиции СВМПЭ.

В верхней части рис. 3.34 изображены две пластины с различающейся ориентацией осей  $a$ , которые развернуты на угол  $180^\circ$ . Их магнитные оси повернуты относительно оси цилиндра на углы  $42^\circ$  и  $138^\circ$  соответственно (рис. 3.33, 3.34). Эти пластины вносят вклад в спектр ЭПР и формируют максимумы A1 и B1 угловой зависимости (рис. 3.33). Аналогично нижние

две пластины каолинита вносят вклад в спектр ЭПР и формируют максимумы A2 и B2 угловой зависимости.

Другие возможные ориентации пластин каолинита, связанные с поворотом оси **a** относительно оси Z, приводят к частичному усреднению угловой зависимости, но не изменяют направлений максимумов результирующей угловой зависимости. В плоскости, ортогональной оси экструдата, ось Z различных пластин каолинита может принимать различные ориентации. Аналогично повороту оси **a** это приводит к частичному усреднению угловой зависимости, но не изменяет направлений максимумов результирующей угловой зависимости.

Зависимость спектра ЭПР от ориентации магнитного поля (рис. 3.33) позволяет определить направление упорядочения пластин каолинита, но не содержит информации о степени упорядочения пластин каолинита в экструдированном образце.

Для получения количественной информации о степени упорядочения необходимо провести анализ изменения формы резонансной линии 1 спектра ЭПР, показанной на рис. 3.31. Резонансная линия 1 представляет собой суперпозицию двух линий. Одна линия не зависит от ориентации магнитного поля. Эту линию можно рассматривать как вклад в спектр ЭПР той части пластин каолинита, которые полностью не упорядочены. Другая линия зависит от ориентации магнитного поля. Эту составляющую можно рассматривать как вклад в спектр ЭПР той части пластин каолинита, плоскости которых ориентированы вдоль оси экструзии. Отношение интегральных интенсивностей этих вкладов можно использовать в качестве количественной характеристики степени упорядочения пластин каолинита при гидроэкструзии.

На рис. 3.32 приведены формы резонансной линии 1, полученные разложением суммарной линии поглощения на линию 1a с g-фактором  $g_1$  и линию 1b с g-фактором  $g_2$ .

Для получения количественной характеристики, описывающей степень упорядочения пластин каолинита, необходимо выбрать модель формы линии поглощения, которая, с одной стороны, отражает процесс изменения формы при изменении ориентации магнитного поля, а с другой- позволяет описать форму линии поглощения с достаточной точностью. На рис. 3.32а линия поликристаллического образца представлена суперпозицией двух линий лоренцевой формы, суперпозиция которых отличается от экспериментальной линии поглощения не более чем на 1.4%. На рис. 3.32 эти линии обозначены 1а и 1б. При моделировании параметры линий разложения 1а и 1б определялись по методу наименьших квадратов при условии наименьшего отклонения модельной формы линии от экспериментальной.

Для поликристаллического образца (рис. 3.32а) линия поглощения имеет плоскую вершину, и интегральные интенсивности линий 1а и 1б практически совпадают. Эта особенность не удивительна, поскольку такая форма линии возникает в результате ориентационного усреднения в поликристаллическом образце и фактически представляет собой “полосу” поглощения.

Интенсивности линий разложения 1а и 1б для экструдированного образца существенно различны. Эта особенность определяется тем, что в экструдированном образце часть пластин каолинита ориентирована вдоль оси цилиндра. Количество таких пластин пропорционально разности интегральных интенсивностей линий 1а и 1б. Для количественной характеристики степени упорядочения можно использовать отношение

$$\sigma = (I_a - I_b)/(I_a + I_b), \quad (3.11)$$

где  $I_a$ ,  $I_b$  – интегральные интенсивности линий разложения 1а, 1б.

Согласно разложению форм линий, приведенных на рис. 3.32b,c степень упорядочения пластин каолинита в полиэтилене (при экструзионной степени вытяжки  $\lambda = 7$ ) равна  $\sigma = 0.28 \pm 0.1$ . Полученная величина  $\sigma$

свидетельствует о том, что в исследованном экструдированном образце около 28% пластин каолинита ориентированы вдоль оси экструзии.

Результаты рентгеноструктурных исследований показали, что плоскости (**ав**) пластин каолинита приобретают преимущественное направление, параллельное оси образца. Т.е. ось Z оказывается расположенной вдоль торцевого слоя образца, что совпадает с данными по ЭПР.

В заключение отметим, что полученные результаты позволяют сделать вывод: твердофазная экструзия упорядочивает пластины каолинита в сверхвысокомолекулярном полиэтилене. Это возможно благодаря наличию развитой плоскости огранки кристалла каолинита. Характер ориентирования пластин каолинита определяется направлением градиента деформации и его величиной.

### Выводы к Разделу 3.

1. Обнаружено, что температурная зависимость спектра ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в исследованных структурах разной природы (натриевой соли, полипара-фенилене, полианилине и неорганических минеральных веществах - каолините  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  и монтмориллоните) аналогична. Такое совпадение свойств спектров ЭПР этих магнитных центров при значительном различии лигандного окружения иона  $\text{Fe}^{3+}$  свидетельствует о наличии эффекта, общего для указанных существенно различных веществ - эффекта многоминимумного потенциала кристаллического поля.

2. Эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля проявляется в температурной зависимости спектра ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в структурах разной природы в результате ориентационного усреднения от переходов  $\pm 5/2 - \pm 3/2$  и  $\pm 3/2 - \pm 1/2$ . В этом случае эволюция низко- и



высокотемпературного спектров объясняется эффектами перераспределения интенсивности при изменении температурной заселенности основного и возбужденных состояний энергетического спектра спина  $S=5/2$  в потенциальных ямах.

Основная особенность магнитных центров с многоминимумным потенциалом заключается в существовании сильного взаимодействия магнитного иона и деформаций кристаллического окружения. Это взаимодействие приводит к тому, что состояния магнитных центров определяются энергетическими состояниями, которые представляют собой электронно-колебательные состояния магнитного центра. Наиболее низкие по энергии (основные) состояния анизотропны. Состояния, энергия которых больше высоты барьера (надбарьерные состояния), практически изотропны. Окологарьерные состояния имеют анизотропию промежуточную. Величина анизотропии зависит от величины энергии состояния. Чем больше эта энергия, тем слабее магнитный ион связан с деформациями кристаллического окружения и тем меньше анизотропия этого состояния.

Такие особенности центров с многоминимумным потенциалом проявляются в том, что спектр ЭПР можно представить как суперпозицию вкладов над- и подбарьерных состояний. Подбарьерные состояния проявляются в форме анизотропного спектра ЭПР, который имеет максимальную интенсивность при низких (гелиевых) температурах. Надбарьерные состояния заселяются при увеличении температуры и проявляются в форме одной изотропной резонансной линии, которая имеет максимальную интенсивность при высоких (в наших исследованиях - комнатной) температурах.

При повышении температуры часть магнитных центров переходит в возбужденное состояние. Анизотропия электрического поля в возбужденном состоянии значительно меньше, чем в основном состоянии. В результате появляется вторая резонансная линия спектра ЭПР. Увеличение количества магнитных центров, находящихся в возбужденном состоянии приводит к

уменьшению магнитных центров, находящихся в основном состоянии. Это обстоятельство есть причина уменьшения интенсивности первой резонансной линии при увеличении температуры.

Особенностью центров, содержащих магнитные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и обладающих многоминимумным потенциалом, является форма адиабатического потенциала, имеющего несколько минимумов, разделенных потенциальными барьерами. В случае многоминимумности изучаемой системы высота барьера между минимумами определяется с помощью параметра  $E_0$ . Высота барьера является важнейшим параметром магнитных центров с многоминимумным. Высота барьера определяется из экспериментальных исследований температурных зависимостей спектров ЭПР. Для иона  $\text{Fe}^{3+}$  граница между под- и надбарьерными состояниями определяется условием близости начального расщепления экспериментальному кванту  $h\nu$ .

Динамика ближайшего окружения проявляется в особенностях температурной зависимости физических свойств. Она зависит от высоты барьера, разделяющего различные ямы потенциальной поверхности. Высота барьера - важный параметр, который определяет многие физические свойства магнитных центров с многоминимумным потенциалом.

Одним из наиболее ярких экспериментальных проявлений многоминимумности является наблюдение перекачки интенсивности линии низкосимметричного низкотемпературного спектра ЭПР в интенсивность линии высокотемпературного высокосимметричного спектра ЭПР.

Экспериментальные результаты для таких соединений ранее интерпретировали, качественно необоснованно предполагая существование двух магнитных центров. Присутствие двух магнитных центров – наиболее часто встречаемая интерпретация экспериментальных результатов на аналогичных объектах. Наша работа (и наши предыдущие работы, на которых она строится) демонстрирует неадекватность такой научной модели. Наша модель учитывает мономинимумность адиабатического потенциала и

убедительно доказывает: то, что ранее интерпретировали, основываясь на предположении о существовании двух центров, на деле является переходом центра из низкосимметричного состояния вблизи дна многотетраминимума адиабатического потенциала (соответствует низкотемпературному спектру) в высокосимметричное состояние с энергией, превышающей высоту барьера адиабатического потенциала (высокотемпературный спектр).

Наблюдаемое явление также обеспечивает фундамент для построения новых неразрушающих методов аттестации материалов как на микроскопическом, так и на макроскопическом уровне.

3. Согласно релаксационным свойствам S-иона  $\text{Fe}^{3+}$  следовало ожидать, что линия спектра с  $g \cong 2$  должна экспериментально наблюдаться от гелиевых температур до комнатной. При повышении температуры должно наблюдаться обычное релаксационное уширение линии и связанное с ним уменьшение пиковой интенсивности. Однако экспериментальные исследования спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в натриевой соли, полианилине, поли-пара-фенилене, в каолините и монтмориллоните, проведенные в настоящей работе, демонстрируют аномальную температурную зависимость ширины линии с  $g \cong 2$ . При температуре жидкого гелия эта линия поглощения настолько широкая, что не может быть продетектирована и поэтому не наблюдается. С ростом температуры ширина линии экспоненциально уменьшается.

4. Согласно релаксационным свойствам, характерным для S-иона  $\text{Fe}^{3+}$ , линия спектра ЭПР с  $g \cong 4,3$  в натриевой соли, полианилине, поли-пара-фенилене, в каолините и монтмориллоните должна наблюдаться во всем исследованном диапазоне температур. В соответствии с полученными в настоящей работе экспериментальными спектрами ЭПР интенсивная линия с эффективным g-фактором  $g \cong 4,3$  в основном наблюдается при температуре жидкого гелия.

При низких температурах основное состояние наиболее анизотропно, соответствует максимальному искажению ближайшего окружения

магнитного иона и дает вклад в спектр ЭПР в форме резонансной линии с  $g$ -фактором, равным  $g_1 \approx 4.3$ .

Процесс перехода от низкотемпературного спектра к высокотемпературному происходит постепенно. Поэтому структурные или магнитные фазовые переходы не могут быть причиной температурного изменения.

5. Обратная температурная зависимость ширины резонансной линии в исследуемых веществах обусловлена тем, что при высоких температурах большая часть магнитных центров находится в надбарьерных возбужденных состояниях и влияние низкосимметричной компоненты электрического поля минимальное. Спектр ЭПР этих центров определяется  $g$ -фактором перехода  $\pm 1/2$ . При низких температурах значительная часть магнитных центров находится в подбарьерных состояниях. Чем меньше энергия возбуждения, тем больше величина низкосимметричной компоненты электрического поля и тем дальше расположены резонансные линии переходов  $\pm 5/2$  -  $\pm 3/2$  от линии перехода  $\pm 1/2$ . В результате ориентационного усреднения по направлениям осей симметрии вклад от переходов  $\pm 5/2$ - $\pm 3/2$  и  $\pm 3/2$ - $\pm 1/2$  приводит к уширению резонансной линии  $2$  с  $g \cong 2$ . Таким образом, чем ниже температура, тем больше ширина резонансной линии  $2$  с  $g \cong 2$ .

6. В качестве возможной системы с многоминимумным потенциалом в полианилине может являться наличие двух структур Кекуле у бензольных колец, которые входят в состав молекул, окружающих магнитный ион  $Fe^{3+}$ . При низкой температуре электроны, образующие двойные связи, "заморожены" в фиксированных позициях. Повышение температуры приводит к увеличению вероятности перехода этих электронов от одной структуры Кекуле к другой. Расстояние между атомами углерода в двойной и одинарной связях различно. При высоких температурах переходы между структурами происходят достаточно быстро, что приводит к усреднению деформаций, действующих на ион  $Fe^{3+}$ .

7. Обнаружено, что в поли-пара-фенилене возможно образование двух типов структур: “пирамидальной” и “сендвичевой”. В случае магнитного центра “пирамидальной” структуры ион  $\text{Fe}^{3+}$  образует  $\pi$  - комплекс с одним фениленовым кольцом полимера. В случае магнитного центра “сендвичевой” структуры ион окружен двумя фениленовыми кольцами разных молекул полимера. Магнитный ион может переместиться как к одному, так и к другому фениленовому кольцу. В результате потенциальная энергия магнитного иона может иметь два минимума, разделенных потенциальным барьером.

8. В результате рентгеноструктурных исследований установлено, что плоскости пластин каолинита приобретают преимущественное направление, параллельное оси образца. Т.е. ось Z оказывается расположенной вдоль торцевого слоя образца, что совпадает с данными по ЭПР.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что твердофазная экструзия упорядочивает пластины каолинита в сверхвысокомолекулярном полиэтилене. Это возможно благодаря наличию развитой плоскости огранки кристалла каолинита. Характер ориентирования пластин каолинита определяется направлением градиента деформации и его величиной.

#### **РАЗДЕЛ 4. МАНГАНИТОВЫЕ И ФЕРРИТ – ГРАНАТОВЫЕ ПЛЕНКИ ПРИ УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЯХ. МАГНИТОСТРИКЦИЯ ПЛЕНКИ И ЕЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ**

В настоящее время весьма актуальным является изучение магнитострикции в различных её проявлениях.

В данном разделе проводятся экспериментальные исследования манганитовых и феррит – гранатовых пленок с целью обнаружения и изучения таких проявлений магнитострикции.

Впервые обнаружена поверхностная мода в спектре спин-волнового резонанса в пленках манганитов. Поверхностная мода характеризует поверхностный слой пленки, являющийся двумерным дефектом, объем которого весьма мал.

Изгибная деформация пленки приводит к многократному увеличению интенсивности поверхностной моды в поверхностном слое. Рассчитана магнитострикция поверхностного слоя, которая оказалась больше магнитострикции объемного слоя.

Впервые для увеличения точности измерения константы магнитострикции  $\lambda$  использован метод низкочастотной восприимчивости при осевом давлении. По сравнению с ранее применяемыми методами точность измерения константы  $\lambda$  на порядок выше.

Многоминимумность потенциала кристаллического поля появляется в структурах в результате понижения локальной симметрии кристаллического поля. Изучаемые в этом разделе пленки являются структурами с дальним порядком симметрии и имеют кубическую симметрию, понижение которой происходит при внешних давлениях, приводящих к упругим деформациям структуры.

В настоящее время весьма актуальным является изучение возможности определения магнитострикции в современных структурах.

Явление магнитострикции состоит в том, что ферромагнитные тела при намагничивании изменяют свои размеры и форму. Такие изменения можно осуществлять также с помощью упругих деформаций, изменяя магнитные свойства пленок.

Показано, что магнитострикция может быть измерена несколькими методами:

- магнитооптическим методом,
- методом низкочастотной восприимчивости,
- методом ферромагнитного резонанса.

Каждый метод имеет свои преимущества и применяется для выполнения определенных задач.

#### **4.1. Ферромагнитный резонанс в плёнке манганита $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ и влияние изгибных деформаций на поверхностную моду**

Манганиты имеют кубическую структуру и весьма актуальны в настоящее время [98].

**Ферромагнитный резонанс в плёнке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .** Ферромагнитный резонанс (ФМР) представляет собой явление резонансного поглощения энергии высокочастотного электромагнитного поля ферромагнетиком, возникающее при одновременном воздействии постоянного магнитного поля определенной напряженности и высокочастотного электромагнитного поля определенной частоты.

Исследования ФМР были проведены на радиоспектрометре с частотой 10 ГГц в диапазоне температур 4.2 – 300К. Ферромагнитный резонанс является эффективным методом для изучения статических и динамических свойств магнитных пленок [99 – 110, 121].

В качестве подложечного материала для пленок манганитов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  использовался ниобат лития  $\text{LiNbO}_3$

**Структура подложечного материала  $\text{LiNbO}_3$  и механические напряжения в пленке и ее поверхностном слое.** Сегнетоэлектрический ниобат лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) является наиболее перспективным и широко применяемым в квантовой оптоэлектронике материалом. Пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  толщиной  $1000\text{\AA}$  выращены методом лазерного импульсного напыления на перовскитовых подложках  $\text{LiNbO}_3$  при температуре подложек  $800^\circ\text{C}$  в кислородной среде. Толщина подложки составляла  $1.65 \cdot 10^{-2}$  см.

Структура ниобата лития является ромбоэдрической. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы и при комнатной температуре описывается пространственной группой  $C_{3v}^6-R3c$ . Параметры ромбоэдрической элементарной ячейки  $a = 5.4920\text{\AA}$ ,  $\alpha = 55^\circ 53'$ .

Выращенная упругая система состояла из магнитной пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , подложки из монокристалла  $\text{LiNbO}_3$ , переходного слоя между ними и поверхностного слоя пленки. Пленка  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  была монокристаллической без механических напряжений. В пленке линейная деформация отсутствовала благодаря переходному слою. Возникновение характерного переходного слоя между пленкой и подложкой обусловлено большим различием их параметров элементарных ячеек. Благодаря пластической деформации в переходном слое был обеспечен рост ненапряженной монокристаллической пленки. Подобный рост систем пленка – подложка с большим различием параметров элементарных ячеек наблюдался и ранее [111].

Кристаллическая структура поверхностного слоя пленки отличается от кристаллической структуры объема пленки тем, что с нижней стороны поверхностный слой пленки примыкает к ее объему, а с другой стороны поверхностный слой пленки является границей материала. Немаловажную роль играет и поверхностный эффект. Поверхностный слой имеет наноразмеры и обладает наноструктурой. В этом поверхностном слое



происходит закрепление спинов, формирующих параметры поверхностной моды спектров ферромагнитного резонанса в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .

Параметры спектра поверхностной моды находятся в зависимости от величины и характера напряженного состояния поверхностного слоя пленки. Это напряжение, как правило, носит градиентный характер по толщине поверхностного слоя. Форма градиентного напряженного состояния по толщине поверхностного слоя пленки является функцией кривизны структуры “подложка-пленка”.

**Эксперимент.** Проведено экспериментальное исследование упруго-изогнутых образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  в области температур 4.2-300 К на радиоспектрометре с частотой 10 ГГц. Образцы имели форму пластин. Линейная деформация обеспечивалась изгибом пленки с радиусом кривизны 200, 300, 400, 500, 600 и 700 мм. Величина линейной деформации изменялась в пределах  $0-0.145 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>. Напряжения в пленке являлись сжимающими и отрицательными. На рис. 4.1. видно, что при комнатной температуре ( $T = 300$  К) наблюдается только спектр ЭПР. При понижении температуры до 211 К наряду со спектром ЭПР появляются спектр ФМР и его поверхностная мода. При температурах  $T=156$ К наблюдаются спектр ФМР и поверхностная мода.

Температурные зависимости резонансных полей  $H_{\text{res}}$  хорошо описываются функцией Бриллюэна. Найденные угловые зависимости  $H_{\text{res}}$  находятся в хорошем соответствии с линейным уравнением движения Ландау - Лифшица. Сравнение резонансных полей при низких температурах для параллельных и перпендикулярных ориентаций магнитного поля показывает, что эффективная анизотропия пленок имеет характер легкой плоскости.

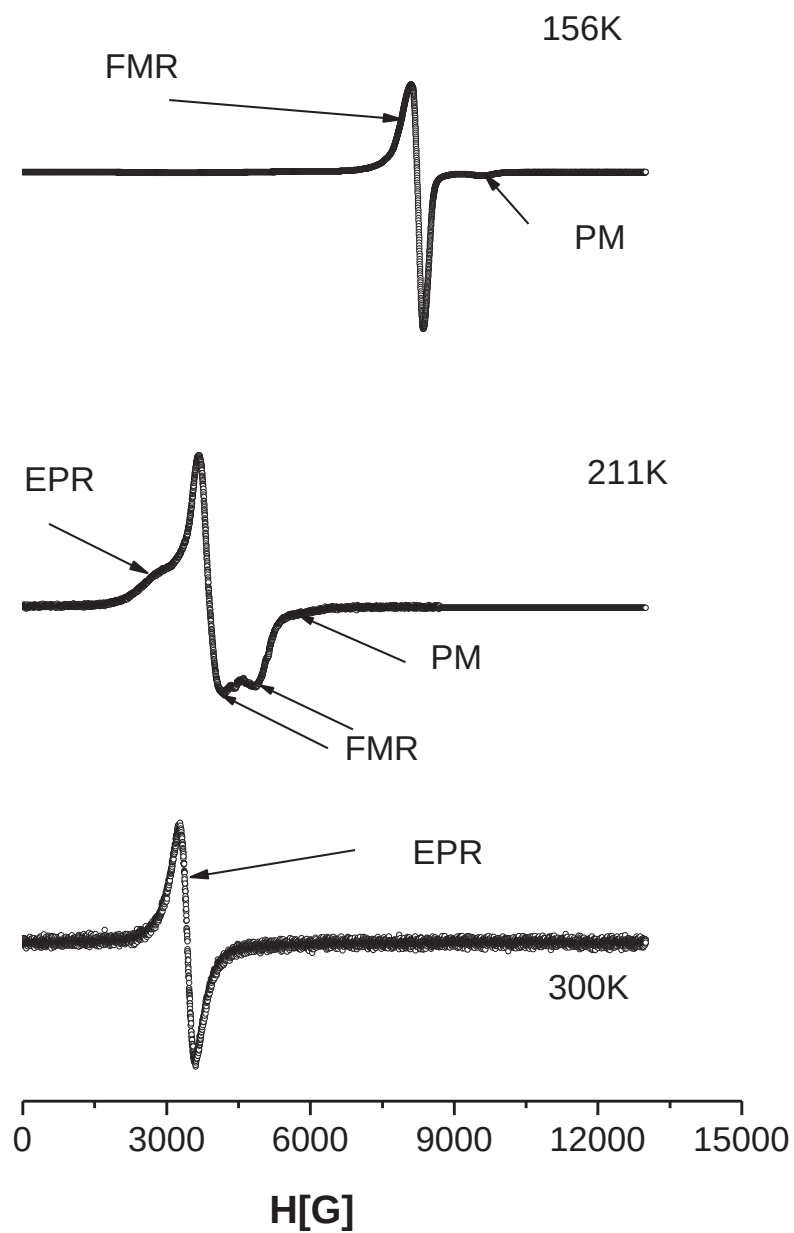


Рис. 4.1. Спектр магнитного резонанса пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$ , для случая перпендикулярной ориентации магнитного поля при  $T = 156, 211$  и  $300$  К.

Увеличение ширины однородной моды спектра ФМР при понижении температуры (рис. 4.2) объясняется ростом намагниченности.

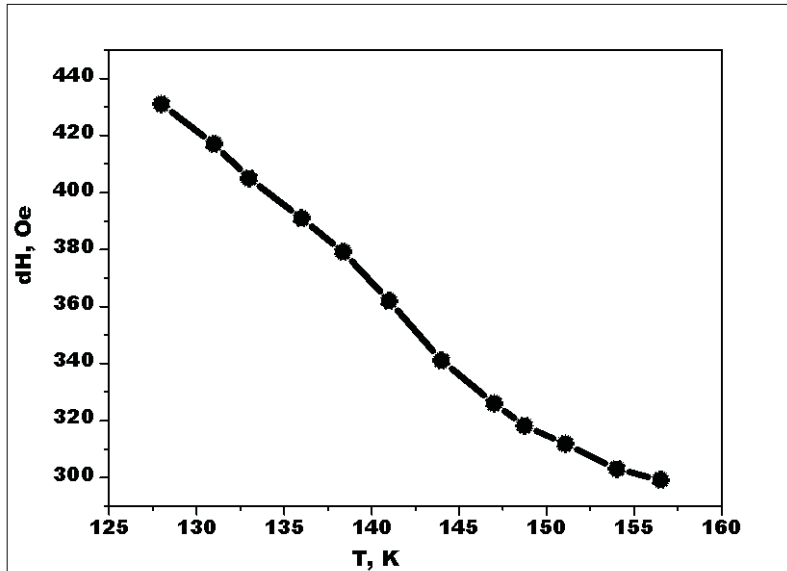


Рис. 4.2. Температурная зависимость ширины однородной моды для случая перпендикулярной ориентации.

По полученным экспериментальным данным сделаны количественные оценки основных магнитных параметров. Температурные зависимости ширины линии ФМР в поле параллельном и перпендикулярном плоскости пленки соответствуют уравнениям резонанса Киттеля [107]. Это позволяет оценивать намагниченность насыщения и  $g$ -фактор по данным ФМР.

При  $T > T_C$  для нулевой моды ФМР величина  $H_{res}$  не зависит от температуры, а намагниченность незначительная. При  $T = 4.2\text{ K}$  намагничивание образцов близко к насыщению. Поэтому различие резонансных полей при  $T = 4.2$  и  $300\text{ K}$  (рис. 4.3) определяет эффективную намагниченность насыщения  $4\pi M_{eff}(T) = H_{res} - H_{300K}$ . Из рис. 4.3 видно, что температурная зависимость  $M_{eff}(T)$  находится в хорошем согласии с функцией Бриллюэна. Расчет сделан в модели Гейзенберга в приближении среднего поля.

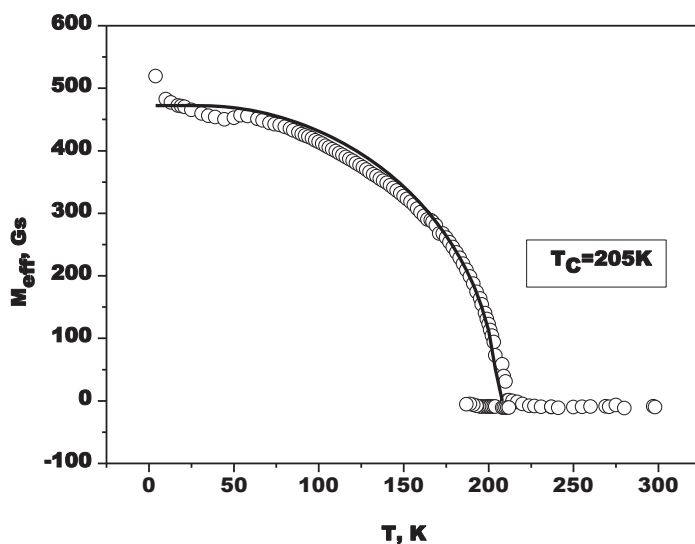


Рис. 4.3. Температурная зависимость эффективной намагниченности  $M_{\text{eff}}$  для пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Сплошная линия - функция Бриллюэна.

При низких температурах экспериментальные кривые  $M(T)$  могут быть описаны функцией:

$$M_{\text{eff}}(T) = M_0 - CT^{3/2} + DT^{5/2}, \quad (4.1.1)$$

где  $C$  и  $D$  – подгоночные параметры. Из этого уравнения определена величина намагниченности насыщения  $M_0 = 472 \text{ G}$ .

Максимум  $\Delta H_{\text{res}} = H_{\text{res},//} - H_{\text{res},\perp}$  наблюдается при 4.2К, что определено величинами магнитной анизотропии и размагничивающих полей. Температурное поведение  $H_{\text{res},//}$  и  $H_{\text{res},\perp}$  свидетельствует, что намагниченность в пленках, напыленных на LNO - подложку, лежит в плоскости пленки и величина поля размагничивания является большей, чем поле анизотропии.

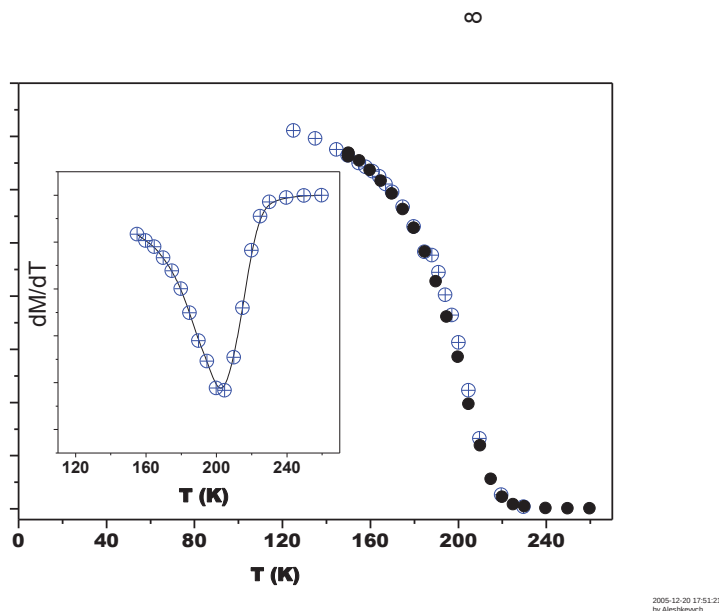


Рис.4.4. Температурные зависимости эффективной намагниченности  $M_{\text{eff}}$  для пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , полученные на СКВИДе (черные круги) и из ФМР данных (белые круги).  $T_c = 205\text{K}$ .

Поведение резонансной линии согласуется с выражением для резонансной частоты:  $\omega/\gamma = [H (H + 4\pi M_{\text{eff}})]^{1/2}$ . Отметим, что значение эффективной намагниченности  $4\pi M_{\text{eff}}$ , полученное из ФМР, находится в удовлетворительном согласии с данными, полученными на СКВИДе (рис. 4.4).

**Влияние изгибных деформаций на поверхностную моду в плёнке манганита  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .** Исследования спектра ФМР в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  проведены в диапазоне температур  $T=4.2\text{--}300\text{ K}$  [99].

На рис. 4.5 представлена температурная зависимость положения и формы спектра ФМР.

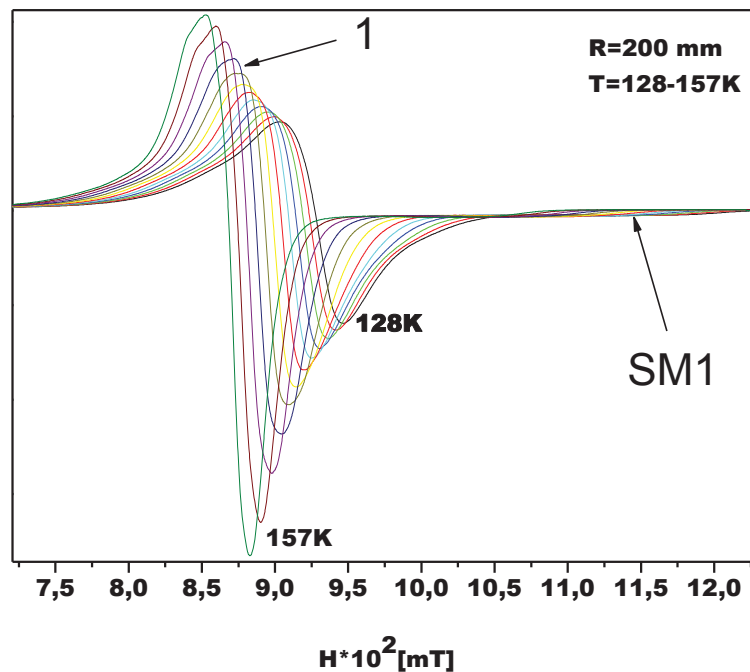


Рис. 4.5. Температурная зависимость положения и формы спектра ФМР, состоящего из поверхностной и однородной мод, для максимального напряжения (радиус изгиба 200 мм) для случая перпендикулярной ориентации магнитного поля.

Спектр ФМР состоит из поверхностной (линия SM1) и однородной мод (линия 1) при максимальном напряжении, применяющемся в данной работе (радиус изгиба 200 мм), для случая перпендикулярной ориентации магнитного поля в диапазоне температур 128 – 157 К.

Из рис. 4.5 видно, что для исследуемой пленки линия поверхностной моды SM1 находится на некотором расстоянии от линии однородного резонанса 1 спектра ФМР.

Величина резонансных полей линий 1 и SM1 зависит от величины магнитной анизотропии как пленки, так и поверхностного слоя. Расстояние поверхностной моды SM1 от линии однородного резонанса 1 спектра ФМР

изменяется при изменении температуры, т.к. величина магнитной анизотропии пленки и поверхностного слоя изменяется с изменением как температуры, так и напряженного состояния. С понижением температуры магнитная анизотропия пленки и поверхностного слоя растет. В результате резонансное магнитное поле линий спектра ФМР (однородной и поверхностной мод) в магнитном поле также возрастает.

На рис. 4.6 приведена температурная зависимость ширины поверхностной моды спектра ФМР для максимального напряжения (радиус изгиба 200 мм) для случая перпендикулярной ориентации.

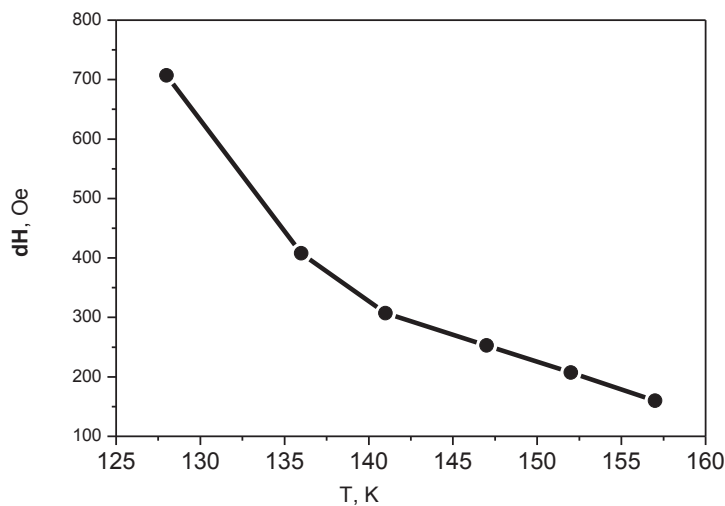


Рис. 4.6. Температурная зависимость ширины поверхностной моды спектра ФМР при максимальном напряжении (радиус изгиба 200 мм) для случая перпендикулярной ориентации.

С понижением температуры ширина поверхностной моды спектра ФМР увеличивается, что находится в согласии с температурной зависимостью ширины однородной моды (рис. 4.2).

На рис. 4.7 приведен спектр, состоящий из двух резонансных линий, для экстремальных случаев изгиба : минимальное напряжение - при радиусе изгиба 700 мм и максимальное напряжение - при радиусе изгиба 200 мм.

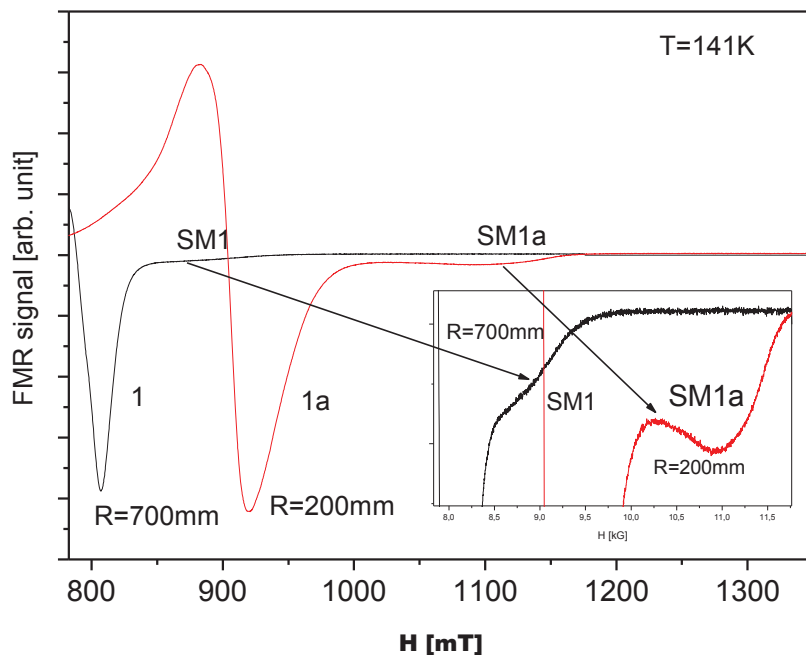


Рис. 4.7. Спектр ферромагнитного резонанса пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Спектр представлен для случая перпендикулярной ориентации магнитного поля при  $T = 141\text{K}$  для экстремальных случаев изгиба : минимальное напряжение – при радиусе изгиба 700 мм, максимальное напряжение - при радиусе изгиба 200 мм.

Линии 1 и 1a представляют собой однородные моды спектра ФМР. На некотором расстоянии от однородной линии ФМР в высоких полях наблюдается поверхностная мода спектра ФМР (на вставке - линии SM1 и SM1a). Кривые 1 и 1a описывают температурную зависимость нулевой моды спектра ФМР при давлениях  $0.04 \cdot 10^{12}$  и  $0.145 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup> соответственно. Кривые SM1 и SM1a описывают температурную зависимость поверхностной



моды спектра ФМР при давлениях  $0.04 \cdot 10^{12}$  и  $0.145 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup> соответственно.

Линия поверхностной моды при минимальном напряжении (радиус изгиба 700 мм) практически не разрешена. Видно, что параметры спектра поверхностной моды (линия SM1a) резко изменились с приложением максимального механического напряжения ( $R = 200$  мм) по сравнению со спектром поверхностной моды при минимальном механическом напряжении – линия SM1 ( $R = 700$  мм).

На рис. 4.8. приведена температурная зависимость резонансного поля в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .

Для пленки с радиусом изгиба 20 см поверхностная мода зарождается с появлением ферромагнитной фазы при  $T = 205$  К и при понижении температуры существует вплоть до  $T = 60$  К. В начале появления поверхностной моды расстояние от поверхностной моды до линии однородного резонанса при  $T = 205$  К составляет 100 мТ. При понижении температуры это расстояние возрастает и при  $T = 60$  К равно 394 мТ. Т.е. с понижением температуры удаление поверхностной моды от линии однородного резонанса составило 294 мТ или более 2 мТ/градус. При дальнейшем понижении температуры поверхностная мода уширяется и становится неразрешимой.

Для пленки с радиусом изгиба 70 см поверхностная мода зарождается не с появлением ферромагнитной фазы, а при температуре  $T = 160$  К. В начале появления поверхностной моды расстояние между поверхностной модой и линией однородного резонанса составляет 90 мТ. С повышением температуры это расстояние возрастает и при комнатной температуре равно 384 мТ. Т.е. с изменением температуры удаление поверхностной моды от линии однородного резонанса составило 294 мТ.

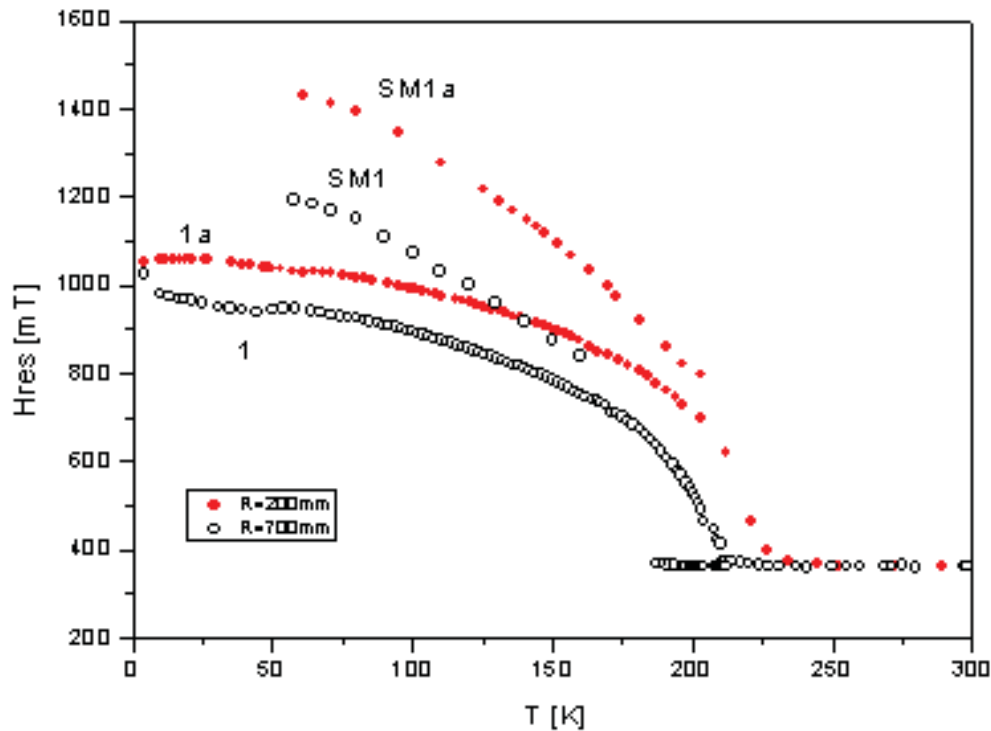


Рис. 4.8. Температурная зависимость резонансного поля в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .

Для пленки с радиусом изгиба 20 см температурная зависимость поверхностной моды носит плавный характер, а для пленки с радиусом изгиба 70 см - плавный характер только от 60 до 160 К, т. е. в диапазоне 100 К. В начале появления поверхностной моды расстояние между поверхностной модой и линией однородного резонанса составляет 90 мТ. С понижением температуры это расстояние возрастает и при  $T = 60$  К равно 240 мТ. Т.е. с понижением температуры удаление поверхностной моды от линии однородного резонанса составило 150 мТ, т.е. 1.5 мТ/градус. А для пленки с радиусом изгиба 20 см с понижением температуры это удаление составило более 2 мТ/градус.

Увеличение расстояния между однородной и поверхностной модами происходит в результате повышения напряженного состояния пленки. Интенсивность поверхностной моды при максимальном напряжении увеличивается на порядок.

На рис. 4.9 - 4.14 проиллюстрированы экспериментальные угловые зависимости однородной и поверхностной мод ФМР.

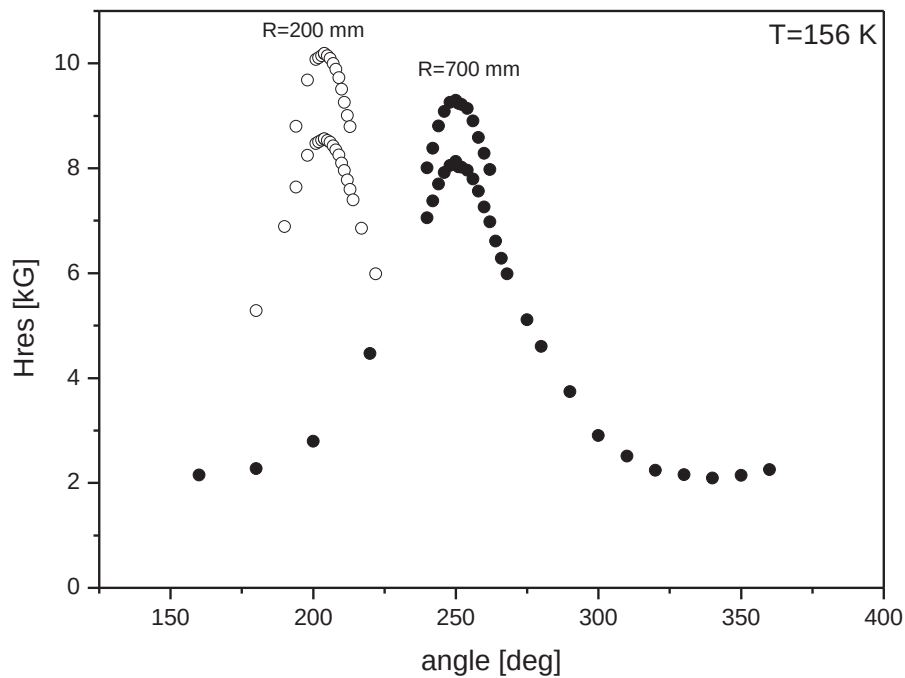


Рис. 4.9. Угловая зависимость положения резонансного поля поверхностной и однородной мод спектра ФМР для экстремальных случаев изгиба (при радиусах изгиба 700 и 200 мм).  $T = 156$  К.

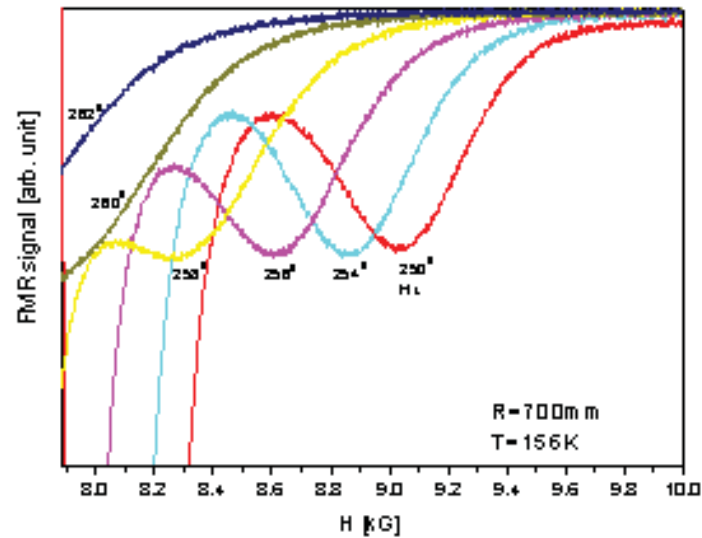


Рис. 4.10. Угловая зависимость положения в магнитном поле и формы поверхностной моды ФМР при минимальном напряжении – при радиусе изгиба 700 мм.  $T = 156 \text{ K}$ .

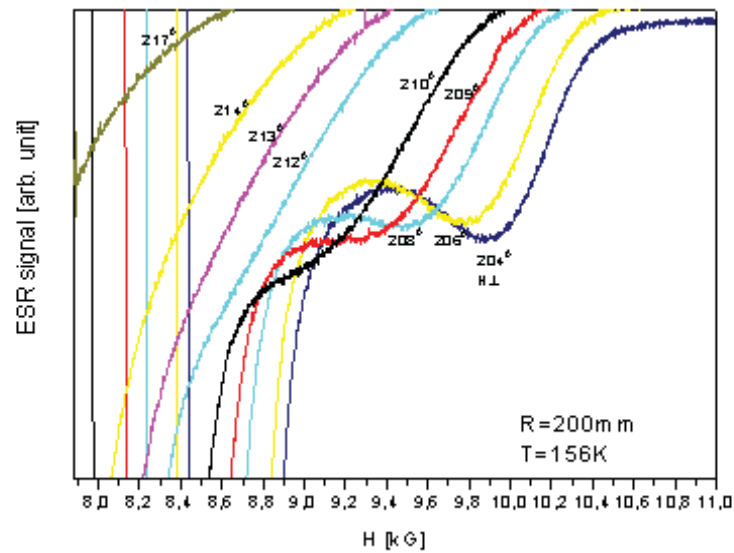


Рис. 4.11. Угловая зависимость положения в магнитном поле и формы поверхностной моды ФМР при максимальном напряжении, при радиусе изгиба 200 мм.  $T = 156 \text{ K}$ .

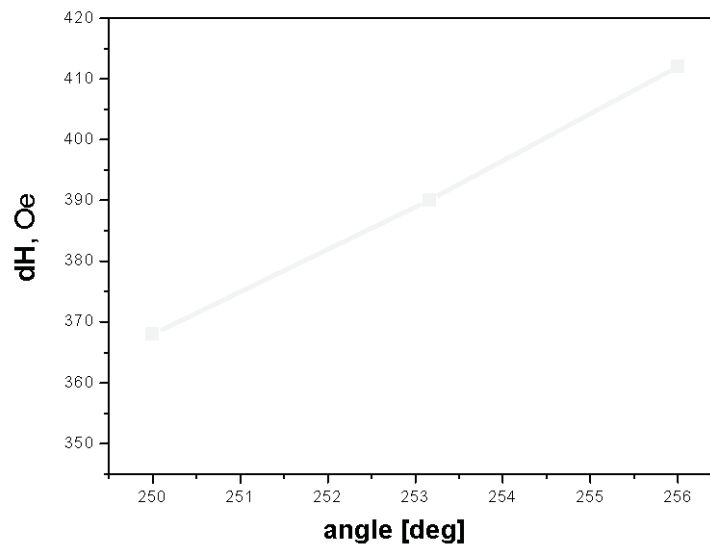


Рис. 4.12. Угловая зависимость ширины поверхностной моды ферромагнитного резонанса ФМР при минимальном напряжении (радиус изгиба 700 мм).  $T = 156\text{K}$ .

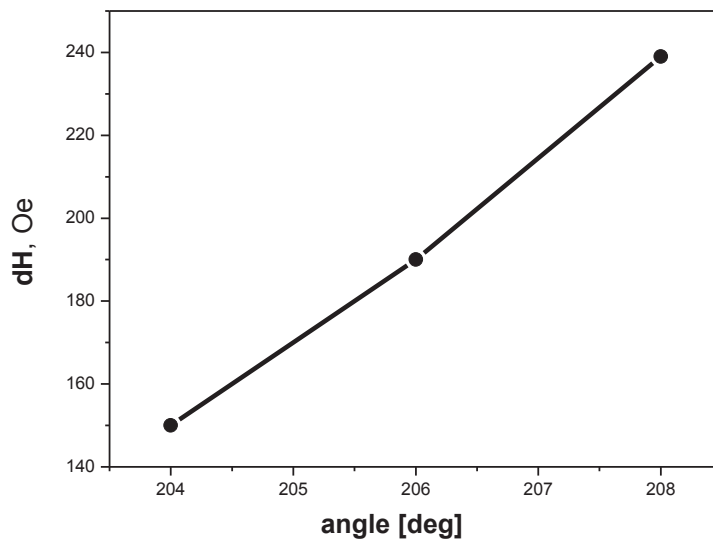


Рис. 4.13. Угловая зависимость ширины поверхностной моды ФМР при максимальном напряжении (радиус изгиба 200 мм).  $T = 156\text{K}$ .

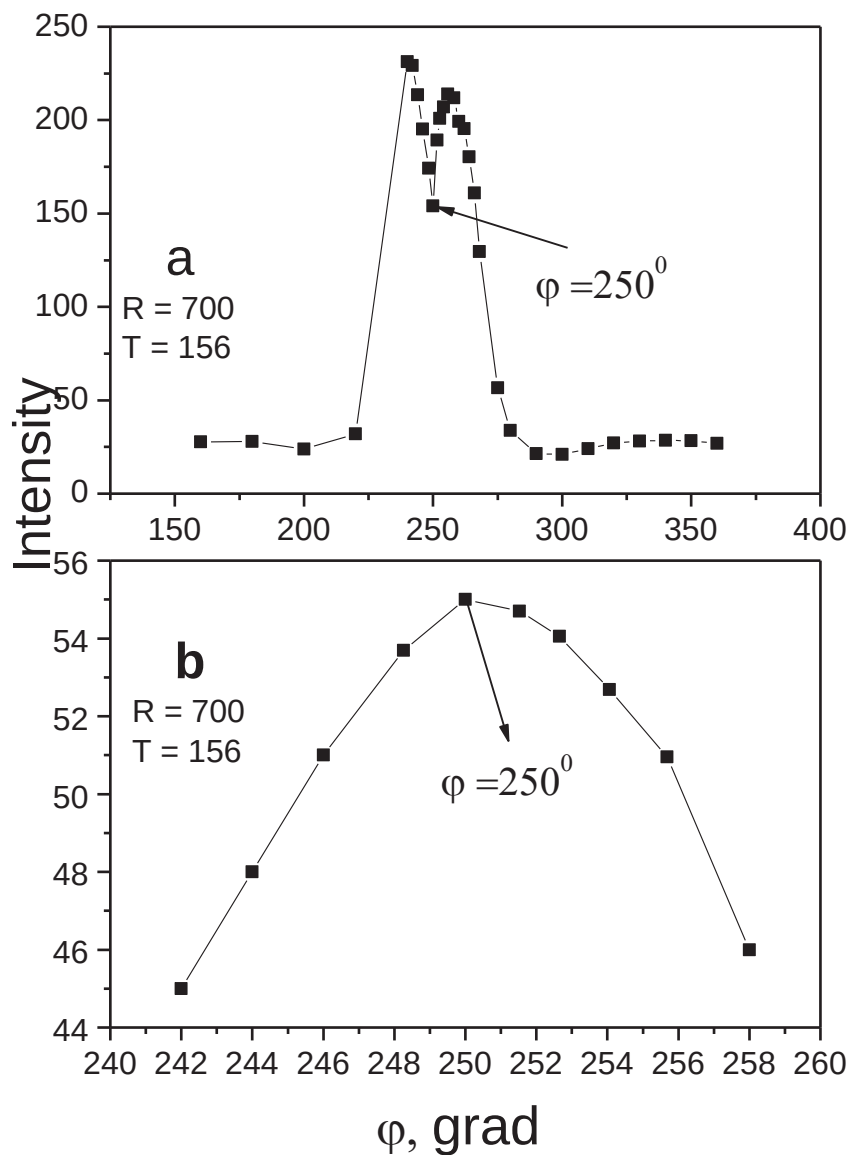


Рис. 4.14. Угловая зависимость интенсивности однородной моды (а) и поверхностной (в) при минимальном напряженном состоянии (радиус - 700 мм).  $T = 156$  К.

На рис. 4.15 – 4.16 представлены угловые зависимости интенсивностей однородной и поверхностной мод спектра ФМР в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  в зависимости от температуры и изгибных деформаций.

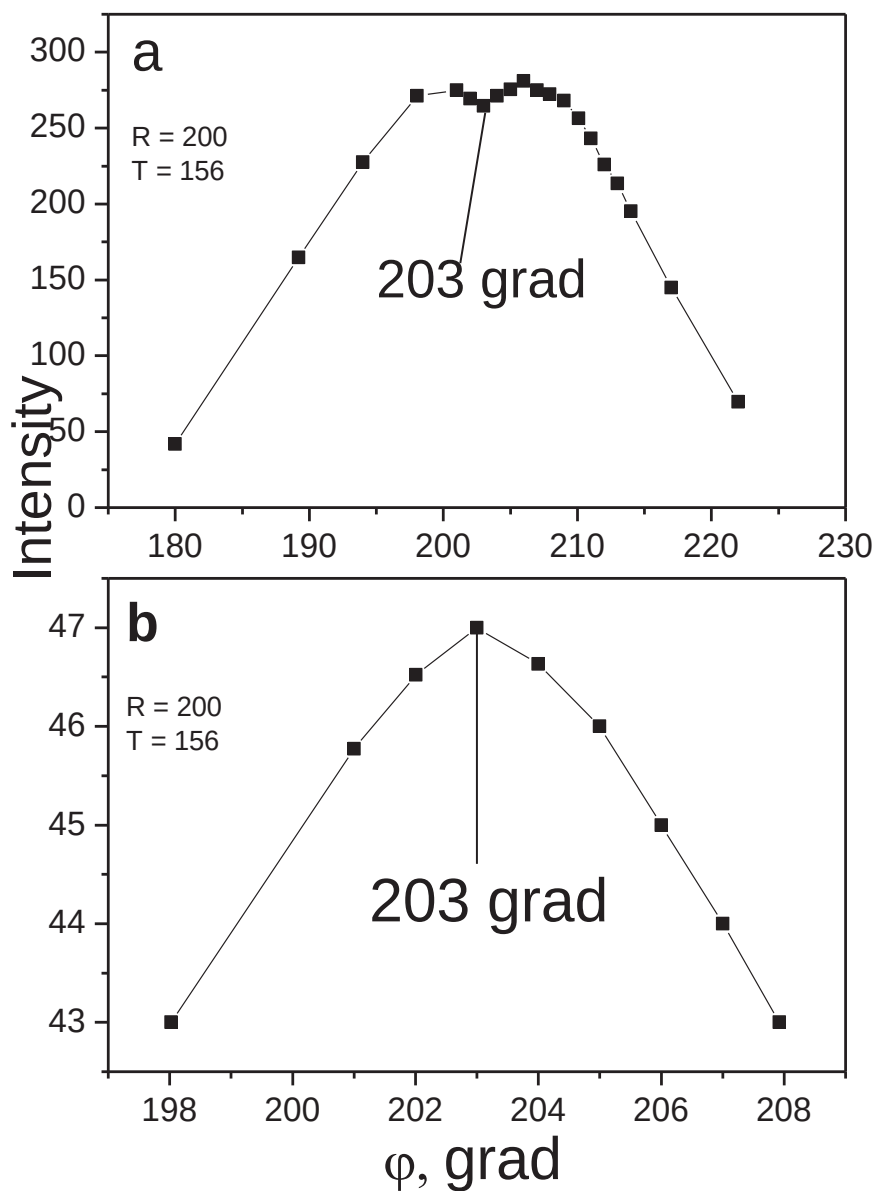


Рис. 4.15. Угловая зависимость интенсивности однородной (а) и поверхностной (в) моды при максимальном напряженном состоянии (радиус - 200 мм). T = 156 К.

Характер поведения поверхностной моды ярко проявляется вблизи перпендикулярной ориентации магнитного поля по отношению к пленке. Интенсивность поверхностной моды максимальна в случае

перпендикулярной ориентации и при отклонении от этой ориентации уменьшается. Область существования поверхностной моды составляет несколько градусов. При дальнейшем отклонении поверхностная и однородная моды не разрешены. Интенсивность однородной моды минимальна в случае перпендикулярной ориентации.

**Фазовое расслоение парамагнитного и ферромагнитного состояний.** Фазовое расслоение парамагнитного и ферромагнитного состояний наблюдалось авторами [109]. В данной работе наблюдалась поверхностная мода, которая сопровождает ферромагнитную фазу во всей области ее существования.

На рис. 4.16 и рис. 4.17 показана трансформация спектров магнитного резонанса в области температур  $T = 4.2 - 300\text{K}$ . При комнатной температуре ( $T = 300\text{K}$ ) наблюдается только спектр ЭПР. При температуре ниже  $187\text{K}$  существует ферромагнитная фаза и наблюдается спектр ФМР. В промежуточном интервале температур наблюдается сосуществование ЭПР- и ФМР – спектров, т. е. наблюдается сосуществование парамагнитной и ферромагнитной фаз, исследование которых возможно именно методом магнитного резонанса. Объем ферромагнитной фазы минимален при  $T=211\text{K}$  и при понижении температуры плавно возрастает. С ростом напряженного состояния пленки область сосуществования обеих фаз увеличивается.

Поверхностная мода сопровождает ферромагнитную фазу во всей области ее существования. Наблюдаемое фазовое расслоение связано с возникновением и сосуществованием кластеров конкурирующих фаз. Наблюдаются и разрешены спектры ЭПР от парамагнитной фазы и спектры ФМР от ферромагнитных областей. Впервые наблюдается такое фазовое расслоение в пленке при высоких давлениях.



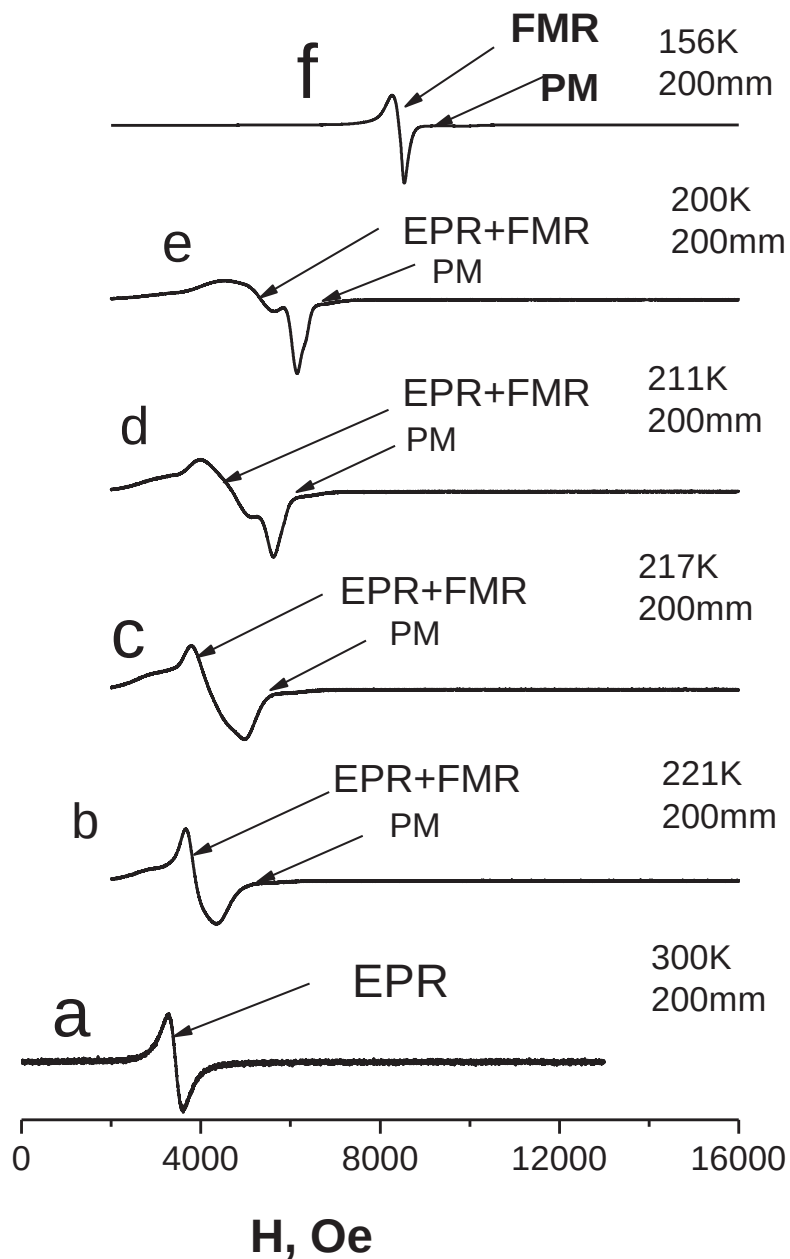


Рис. 4.16. Спектр магнитного резонанса пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$ . Спектр представлен для случая перпендикулярной ориентации магнитного поля при радиусе изгиба 200 мм при  $T = 156, 200, 211, 217, 221$  и 300 K (a, b, c, d, e, f).

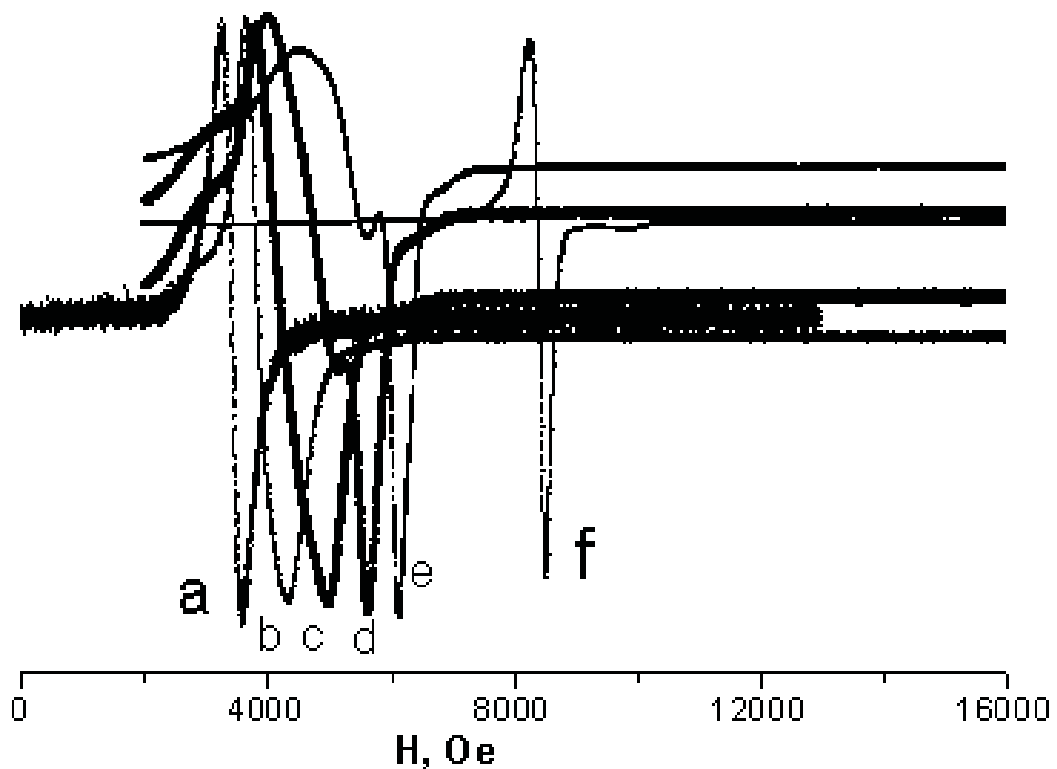


Рис. 4.17. Спектр магнитного резонанса пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$ . Спектр представлен для случая перпендикулярной ориентации магнитного поля при радиусе изгиба 200 мм при  $T = 156, 200, 211, 217, 221$  и  $300$  К (a, b, c, d, e, f).

#### **Определение константы магнитострикции пленки $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .**

Приложенное к пленке механическое напряжение  $\sigma$  вычисляется по наблюдаемой деформации подложки из поликристаллического  $\text{LiNbO}_3$ . Поэтому для расчета используются только упругие постоянные поликристаллического  $\text{LiNbO}_3$ . Теория пластин в условиях равновесия дает следующее значение изотропного напряжения

$$\sigma = \frac{Ed^2}{6(1-\nu)rt}, \quad (4.1.2)$$

где  $\sigma$  - напряжение в пленке,  $E$  - модуль Юнга подложки  $1.482 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>,  $d$  - толщина подложки  $1.65 \cdot 10^{-2}$  см,  $t$  - толщина пленки  $3 \cdot 10^{-5}$  см,  $r$  - радиус кривизны изогнутого образца,  $\nu = 0.227$  - коэффициент Пуассона подложки.

Величина приложенных к пленке механических напряжений  $\sigma$  в результате изгиба пленок составила для радиуса кривизны:

- 200 мм –  $0.145 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>;
- 700 мм –  $0.04 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>.

При  $T = 141$  К (рис. 4.1.7) магнитное поле однородной линии ФМР  $H_1$  для пленок с радиусами кривизны

- 200 мм –  $H_1 = 904$  мТ;
- 700 мм –  $H_1 = 790$  мТ.

По величине приведенных магнитных полей для пленок с соответствующими радиусами кривизны рассчитываем константу магнитострикции пленки:

$$\lambda_{пл} = 2 \Delta H_1 \cdot M_S / 3 \sigma = - 3.1987 \cdot 10^{-6}, \quad (4.1.3)$$

где  $M_S = 472$  гаусс – намагниченность насыщения.

**Определение константы магнитострикции поверхностного слоя пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .** Необходимо заметить, что поскольку напряжение в пленке вычисляется только по деформации подложки, становится очевидным, что в таком приближении упругие постоянные пленки не фигурируют.

Для определения константы магнитострикции поверхностного слоя пленки рассмотрим смещение магнитного поля линии поверхностной моды пленки при величине приложенных к ней механических напряжений  $\sigma$  в результате изгиба для радиуса кривизны:

- 200 мм –  $0.145 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>;
- 700 мм –  $0.04 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>.

При  $T = 141\text{K}$  магнитное поле поверхностной моды  $H_2$  для пленок с радиусами кривизны:

- 200 мм - 1096mT;
- 700 мм - 895mT.

Константа магнитострикции поверхностного слоя пленки

$$\lambda_{\text{surface}} = 2 \Delta H_2 \cdot M_S / 3 \sigma = - 6,023 \cdot 10^{-6}, \quad (4.1.4)$$

где  $M_S = 472$  гаусс – намагниченность насыщения.

Таким образом, величина константы магнитострикции при  $T=141\text{K}$  поверхностного слоя пленки  $\lambda_{\text{surface}}$  больше константы магнитострикции пленки  $\lambda_{\text{film}}$  в 1.88 раза. В поверхностном слое более эффективно проявляется воздействие внешних электромагнитных воздействий, механических, электрических, магнитных и других полей.

Таким образом, эффект проявления поверхностной моды связан с закреплением спинов, формирующих поверхностную моду спектра ФМР. В результате изгиба структуры подложка-пленка появляется угловая деформация, способствующая возникновению и увеличению деформационного градиента по толщине пленки. С ростом линейной деформации повышаются деформационные градиенты и по толщине поверхностного слоя пленки, что способствует усилению закрепления спинов, которое проявляется в возрастании интенсивности поверхностной моды SM1 (рис. 4.7).

За образование SM1 ответственен и поверхностный эффект. Около поверхностного слоя пленки, имеющего наноразмеры, изменяются величины модулей, постоянных решеток и т.п. Структура поверхностного слоя имеет наноструктуру. В этом поверхностном слое происходит закрепление спинов,

формирующих параметры поверхностной моды спектра ФМР в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Использование в данной работе резонансных методов исследования весьма актуально в связи с необходимостью изучения свойств поверхностного нанослоя.

#### **4.2. Спин-волновой резонанс в плёнке манганита**

На явлении резонансного взаимодействия электромагнитного поля с веществом – ФМР основаны весьма тонкие и эффективные методы изучения магнитного состояния вещества. Наличие сильной корреляции между магнитными моментами атомов магнитоупорядоченных систем обуславливает возможность существования в них, наряду с однородной прецессией, неоднородных магнитных колебаний, а именно магнитостатических спиновых волн. В частности, в тонких магнитных пленках с определенными граничными условиями возможно возбуждение стоячих спиновых волн спин-волнового резонанса (СВР).

Необходимым условием возбуждения спектра СВР в однородно намагниченной пленке однородным высокочастотным магнитным полем является наличие поверхностной анизотропии, отличающейся от объемной и определяющей характер и степень закрепления спинов на поверхностях пленки [99, 107, 108, 112, 115 - 123].

Динамическое закрепление спинов происходит в пленках с неоднородным распределением магнитных параметров по толщине пленки. Особенностью спектра ФМР, обусловленного динамическим закреплением спинов, является сильная зависимость его характера от ориентации плоскости пленки относительно направления внешнего магнитного поля. От этого зависит число возбуждаемых спин – волновых мод.

Различная степень поверхностного закрепления спинов определяет положение, амплитуду и ширину объемных и поверхностных спин - волновых мод.

Поверхностная мода появляется при понижении степени закрепления спинов. Уменьшение степени закрепления приводит к уменьшению амплитуды поверхностной моды, не влияя на положение объемной моды. При полном отсутствии закрепления спинов поверхностная мода переходит в однородную моду.

Исследование СВР представляет часть общей проблемы ФМР. Типичные спектры ФМР в магнитоупорядоченных пленках представляют собой только нулевые моды. Наблюдение СВР в тонких магнитных пленках является весьма затруднительным из-за довольно высокого затухания, при котором время жизни и длина пробега спиновых волн становятся малыми и спиновые волны не возбуждаются.

Спектр СВР является характеристикой магнитной пленки. Впервые СВР в пленке манганита  $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$  наблюдался в работе [100]. Вид и форма линий этого спектра зависят от параметров магнитной пленки.

В случае, если пленка является монокристаллической и имеет высокое сопротивление, количество линий спектра СВР может достигать нескольких десятков, как в случае тонких монокристаллических магнитных пленок  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  [108]. Линии спектра СВР в этом случае хорошо разрешены и имеют большую величину отношения сигнал – шум. Как видно из рис. 4.18, в перпендикулярной ориентации наблюдается СВР-спектр, состоящий из одиннадцати хорошо разрешенных линий. Две из них (на высокополевой стороне) SM1 и SM2 являются поверхностными модами, линия 1 – однородной модой, а все остальные линии – неоднородными модами.

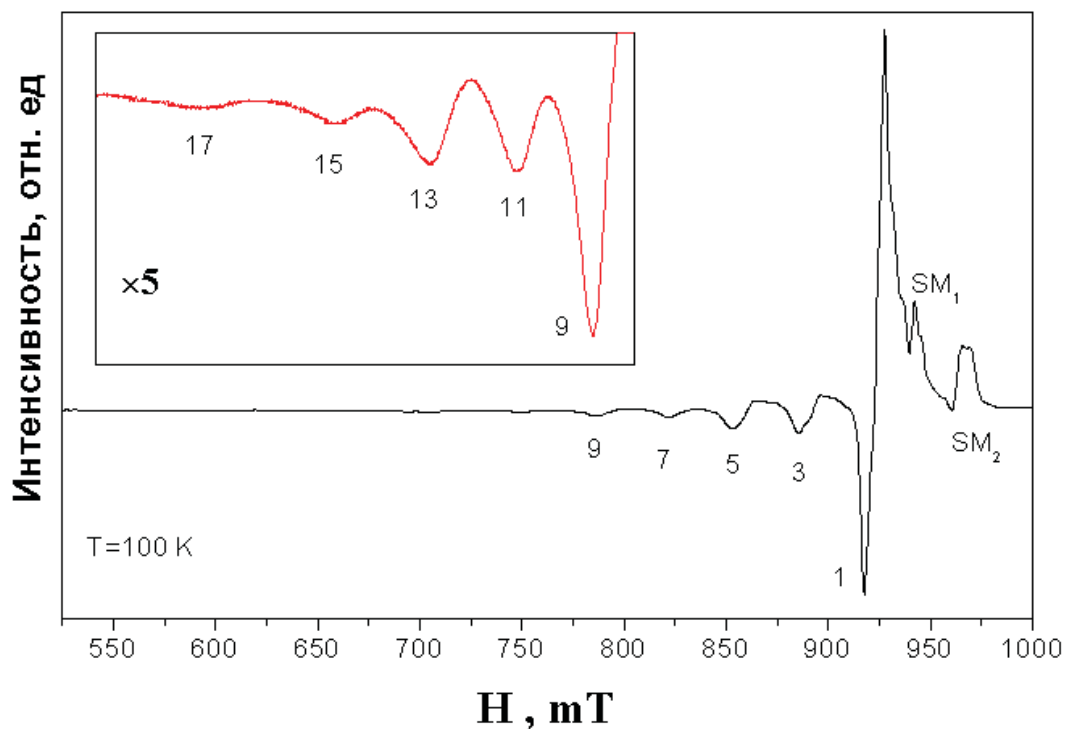


Рис. 4.18. Спектр СВР в перпендикулярной ориентации в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  с высоким сопротивлением,  $T = 100$  К. На вставке показаны моды 9–17, увеличенные в 5 раз.

В случае, если исследуемые пленки манганитов имеют высокую проводимость, линии спектра СВР весьма широки и их амплитуда довольно мала [99, 118] (рис.4.19).

Спектр СВР [106, 107] может быть возбужден в ферромагнитной тонкой пленке, если выполняются соответствующие граничные условия. Механизм пиннинга, который является ответственным за возбуждение СВР-спектра, связан или с поверхностной магнитной анизотропией, или с магнитной неоднородностью пленки. В любом случае магнитные неоднородности должны быть распределены регулярно по толщине пленки (или локализованы вблизи поверхности пленки).

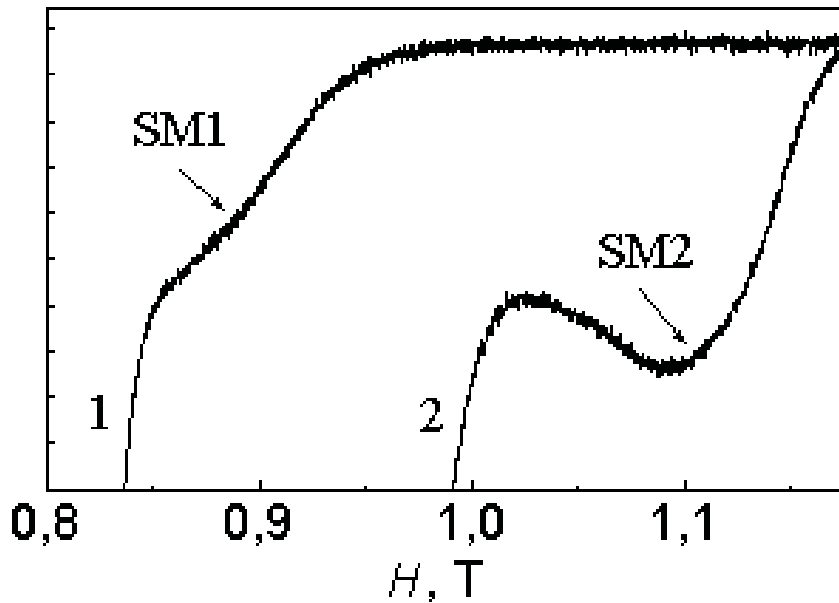


Рис. 4.19. Спектр ФМР в перпендикулярной ориентации в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  с низким сопротивлением при различных механических напряжениях: 1 – минимальное напряжение, радиус изгиба образца  $R_1 = 700$  mm, 2 – максимальное напряжение,  $R_2 = 200$  mm; 1, 2 – однородные моды, SM1, SM2 – поверхностные моды;  $T = 141$  K.

В работах [99, 103, 118], кроме объемных спиновых волн, в спектре СВР были идентифицированы поверхностные моды, теоретическое обоснование которых ранее было дано Puzkarski H. [113, 114]. Изучена эволюция поверхностных мод. Показано, что вследствие изменения величины напряженного состояния поверхностного слоя пленок, форма поверхностной моды и ее положение в магнитном поле относительно однородной моды ФМР трансформируются. В работе [103] наблюдался классический спектр СВР, состоящий из 11 мод (рис. 4.18). В работе [118] наблюдался спектр СВР, состоящий из четко наблюдаемых 6 мод (рис. 4.20). На основании результатов исследования температурных и угловых зависимостей линий ФМР и СВР установлены характерные особенности СВР и основные



характеристики исследуемой магнитной пленки: константы обмена и анизотропии, магнитная и структурная неоднородности.

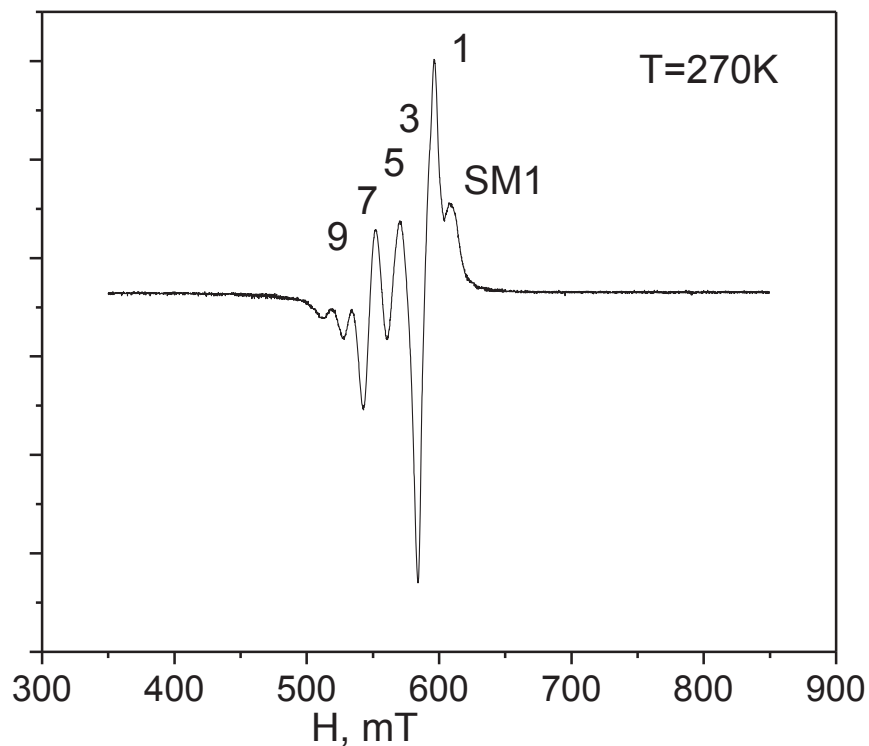


Рис. 4.20. Спектр СВР в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке  $\text{SrTiO}_3$ . Спектр представлен для случая перпендикулярной ориентации магнитного поля к пленке.

Исследования угловых зависимостей спектра СВР в эпитаксиальной пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$  [118], показали, что ширина линий в обеих ориентациях (параллельной и

перпендикулярной) достаточно узкая ( $\Delta H \sim 0.2 - 0.5$  кОе) и слабо зависит от температуры ниже температуры магнитного фазового перехода  $T_C$ , что указывает на высокое сопротивление и качество исследуемой пленки.

Когда приложенное магнитное поле перпендикулярно к плоскости ферромагнитной пленки, резонансное поле для длинноволновых мод спинового возбуждения, включающее размагничивающее и магнитокристаллическое поля, а также гейзенберговский обмен, может быть записано согласно [107] как:

$$H_n = \omega / \gamma + 4\pi M_0 + H_A - D k_n^2, \quad (4.2.1)$$

где  $\omega$  - угловая частота,  $\gamma$  - гиромагнитное отношение,  $M_0$  – намагниченность насыщения,  $D$  - константа спин-волновой жесткости,  $k_n = n\pi/L$  - волновой вектор для моды с  $n$  половинами длин волн в пленке толщиной  $L$ .

Киттель показал, что моды СВР, возбуждаемые в тонких магнитных пленках, зависят от поля эффективной анизотропии, действующего на поверхностные спины. Главными источниками поверхностной анизотропии, прежде всего, являются нарушение симметрии атомов на поверхности пленки, а также различные внутренние эффекты, такие как неоднородное распределение атомов и поверхностные напряжения. Согласно модели поверхностной неоднородности Пушкарского [113, 114] условия пиннинга на каждой поверхности пленки могут быть описаны эффективным параметром

$$A = 1 - (g\mu_B / 2SzJ)(K_S n), \quad (4.2.2)$$

где  $g$  - фактор спектроскопического расщепления,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $S$  - спин атома,  $J$  - параметр обменного взаимодействия Гейзенберга двух ближайших спинов,  $z$  - число ближайших спинов в кристаллической решетке,  $K_S$  - поле эффективной поверхностной анизотропии,  $n$  - единичный вектор, параллельный оси спинового квантования.

Параметр  $A$  определяет силу пиннинга поверхностных спинов. Когда  $A < 1$ , могут возбуждаться только объемные спин-волновые моды с реальными значениями волновых векторов  $\vec{k}_n$ .

В случае  $A > 1$  появляются также поверхностные моды. Если  $A = 1$  (случай отсутствия поверхностной анизотропии), наблюдается только один резонанс, соответствующий однородной спин-волновой моде с  $\vec{k} = 0$ . Для  $A > 1$  высокополевая мода в СВР- спектре является поверхностной модой. Эта поверхностная мода отличается от магнитостатических мод, которые в общем случае являются длинноволновыми модами, имеющими незначительные энергии обмена [113 - 115]. Когда намагниченность отклоняется от направления, перпендикулярного к поверхности пленки, можно определить критический угол  $\varphi_{cr}$ , при котором поверхностные и спин-волновые моды трансформируются в однородную моду.

Линии, наблюдаемые в ФМР- спектре в перпендикулярной ориентации, являются поверхностными или объемными модами СВР. Такая интерпретация коррелирует с наблюдаемой эволюцией спектра при вращении образца в магнитном поле. Действительно, в магнитном поле, перпендикулярном плоскости пленки наблюдался резонансный спектр, состоящий из шести хорошо разрешенных линий (рис. 4.20). Линия 1 – это однородная мода, линии 3 – 9 являются неоднородными модами, линия SM1-поверхностной модой.

Следующие экспериментальные факты доказывают поверхностный характер моды SM1:

- а) резонансное поле этой моды выше поля однородной моды;
- б) интенсивность моды меньше, чем низкополевая мода с  $n = 1$ ;
- в) угловая зависимость этой моды согласуется с предсказаниями модели Пушкарского для поверхностных мод [113 - 114].

Теория, основанная на модели поверхностной неоднородности, предсказывает, что мульти-пиковый СВР возникает, если  $A \neq 1$ . Однородная мода ( $k = 0$ ) не появляется в этом случае. Согласно [113 - 114] обменные

поверхностные моды имеют мнимый волновой вектор  $k_z = i\delta$ , нормальный к поверхности пленки, и нулевую компоненту в плоскости пленки.

Наблюдаемое сильное увеличение диссипации от 9 моды и далее (рис. 4.20) связано с тем, что длина спиновых волн высоких мод сравнима с размером неоднородности пленки. В работе [121, 122] наблюдалось влияние магнитного беспорядка на спектр СВР. Было показано, что, если вектор спиновой волны становится порядка или больше некоторого значения  $k_0 = 2/b$  (где  $b$  - характерный размер неоднородности), то закон дисперсии  $\omega(k)$  будет существенно отличаться от квадратичного и диссипация (рассеяние) спиновой волны значительно увеличивается. Это указывает на сильные взаимодействия спиновой волны и дефектов рассеивания.

Оценим величину неоднородности в исследуемой пленке. Максимальное число наблюдаемых мод  $n = 6$ . Известно, что волновой вектор нормальной моды спиновой волны  $k_n = n \pi / L$ , где  $L = 3000 \text{ \AA}$  есть толщина пленки. Из условия  $k_6 \sim k_0$  получаем размер магнитной неоднородности:

$$b \sim 2L/6\pi \sim 318 \text{ \AA} \quad (4.2.3)$$

Полученная величина магнитных неоднородностей в этой пленке является максимальной и обеспечивает наблюдение 9-й моды. Интенсивность следующей 11-й моды ( $I(n) \sim 1/n^2$ ) находится на пределе экспериментальной чувствительности.

**Спин-волновой резонанс в плёнке манганита  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  при упругих деформациях.** Исследованы спектры ФМР и СВР в эпитаксиальных пленках  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенных на подложках ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  (LNO), алюмината лантана  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) и титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$  (STO) [118], имеющих разные параметры решетки, которые отличаются от параметров решетки пленки. Исследования проводились в условиях упругой деформации пленки. Упругий характер напряжений в пленке обеспечивался

тем, что различие параметров кристаллических решеток пленок и подложек невелико.

**Кристаллическая структура. Механические напряжения в пленках.** Пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  толщиной 3000 Å выращены методом лазерного импульсного напыления на монокристаллических перовскитовых подложках  $\text{LaAlO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  с ориентацией (001) и на неотожженных перовскитовых подложках  $\text{LiNbO}_3$ , которые являются поликристаллическими. Толщина подложки составляла  $1.65 \cdot 10^{-2}$  см.

Монокристаллические перовскитовые подложки  $\text{LaAlO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  имеют кубическую структуру с параметрами элементарной ячейки  $a = 3.788$  Å и  $a = 3.903$  Å соответственно. Параметры элементарных ячеек пленок  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , нанесенных на подложки LAO и STO, равны  $a = b = 3.862$  Å;  $c = 3.872$  Å и  $a = b = 3.868$  Å;  $c = 3.859$  Å соответственно [124].

Подложка по сравнению с пленкой является массивной. Поэтому пленка оказывается в напряженном состоянии, которое носит упругий характер. Упругий характер напряжений в пленке обеспечивается тем, что различие параметров кристаллических решеток пленок и подложек невелико. Для подложек  $\text{LaAlO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  эта разность составляет 0.084 Å и 0.044 Å соответственно.

В случае подложки  $\text{SrTiO}_3$  в пленке возникают напряжения сжатия. Механическое напряжение  $\sigma$  является отрицательным. В случае подложки  $\text{LaAlO}_3$  в пленке возникают напряжения растяжения. Механическое напряжение  $\sigma$  является положительным. Распределение напряжений по толщине в полученных пленках носит градиентный характер и обусловлен тем, что с одной стороны пленка примыкает к подложке, а с другой стороны поверхность пленки является свободной. С целью исключения возникновения напряженного состояния в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  была выбрана подложка из поликристаллического  $\text{LiNbO}_3$ . Такой материал получается при определенных температурных условиях. Дополнительный отжиг (монокристаллизация) для образования монокристалла не проводится. В

поликристаллическом образце параметры элементарной ячейки такие же, как в монокристалле, но о какой-либо ориентации говорить нельзя.

Кристаллическая структура поверхностного слоя пленки отличается от кристаллической структуры объема пленки тем, что с нижней стороны поверхностный слой пленки примыкает к объему пленки, а с другой стороны поверхностным слоем пленки является граница материала – пленка-воздух.

**Результаты исследований.** Исследования спектров ФМР были проведены на радиоспектрометре с частотой  $\nu = 9.756 \pm 0.001$  ГГц в температурном диапазоне  $T=4.2 - 300$  К. Спектр ФМР приведен на рис. 4.21.

Как видно на рис. 4.21, в спектре ФМР наблюдаются две резонансные линии. Линия 1 является однородной модой спектра ФМР. На некотором расстоянии от нее в высоких полях наблюдается поверхностная мода спектра ФМР – SM1. В пленке, выращенной на подложке  $\text{LiNbO}_3$ , расстояние между линией однородного резонанса 1 и линией поверхностной моды SM1 является максимальным (82 мТ) для трех рассматриваемых случаев. Пленка в этом случае не напряжена.

В спектре ФМР в пленке, выращенной на подложке  $\text{SrTiO}_3$ , расстояние между линиями однородного резонанса 1 и поверхностной моды SM1 равно 41 мТ. Пленка в этом случае напряжена, т.к. рассогласование параметров элементарных ячеек пленки и подложки равно  $0.044 \text{ \AA}$ .

В спектре ФМР в пленке, выращенной на подложке  $\text{LaAlO}_3$ , также наблюдаются линии однородного резонанса 1 и поверхностной моды SM1. Пленка в этом случае также напряжена, т.к. рассогласование параметров элементарных ячеек пленки и подложки равно  $0.084 \text{ \AA}$ .

Из рассмотрения рис. 4.21 видно, что в исследуемых пленках, нанесенных на различные подложки, линия поверхностной моды SM1 находится на различном расстоянии от линии однородного резонанса 1 спектра ФМР. Это расстояние изменяется благодаря изменению магнитной анизотропии пленок. Магнитная анизотропия пленок изменяется в результате изменении напряженного состояния пленок из-за различия параметров

элементарных ячеек пленок и подложек благодаря магнитострикционному механизму.

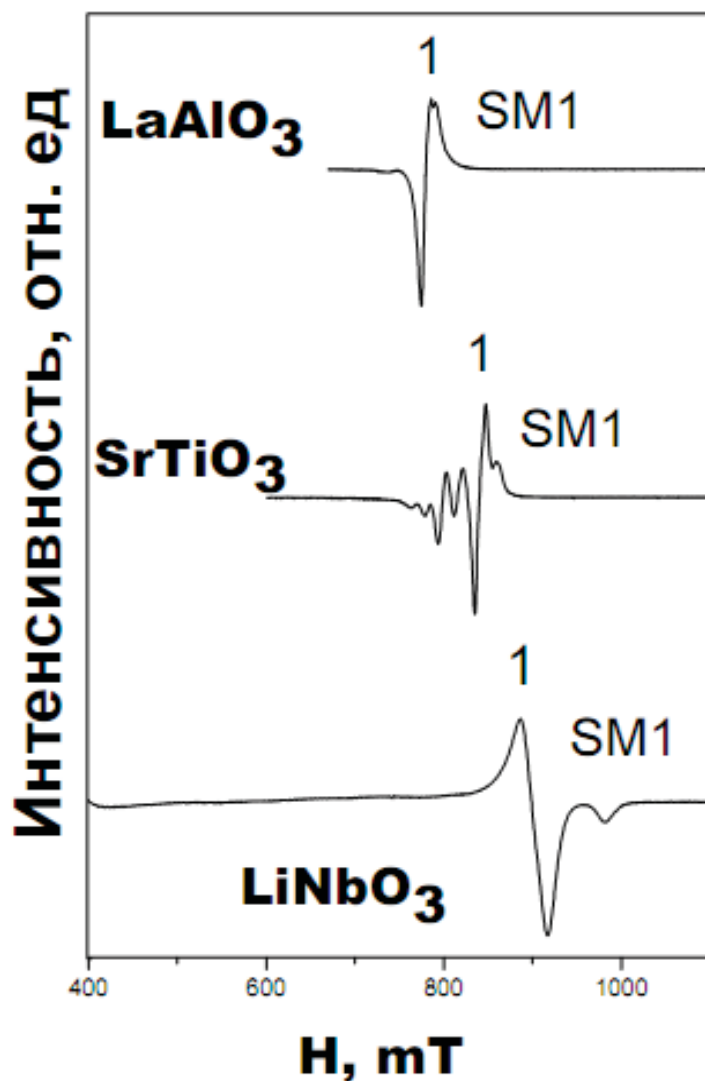


Рис. 4.21. Спектры ФМР в пленках  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенных на подложках  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{LaAlO}_3$ . Спектры представлены для случая перпендикулярной ориентации магнитного поля к пленке.

Ширина линии однородного резонанса 1 для пленки, выращенной на подложке ниобата лития, равна 30 мТ. Ширина линии 1 для пленки, выращенной на подложке титаната стронция, равна 12 мТ. По ширине линий

однородного резонанса можно заключить, что в них сильно отличается величина проводимости, а именно проводимость пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке  $\text{LiNbO}_3$ , намного больше проводимости пленки, выращенной на подложке  $\text{SrTiO}_3$ . Поэтому спектр СВР для пленки, выращенной на подложке  $\text{LiNbO}_3$  визуальнo отсутствует, а спектр пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке  $\text{SrTiO}_3$ , состоит из 6 линий.

**Угловая зависимость линий спектра СВР.** На рис. 4.22 представлена угловая зависимость положения линий спектра ФМР в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$ , в магнитном поле.

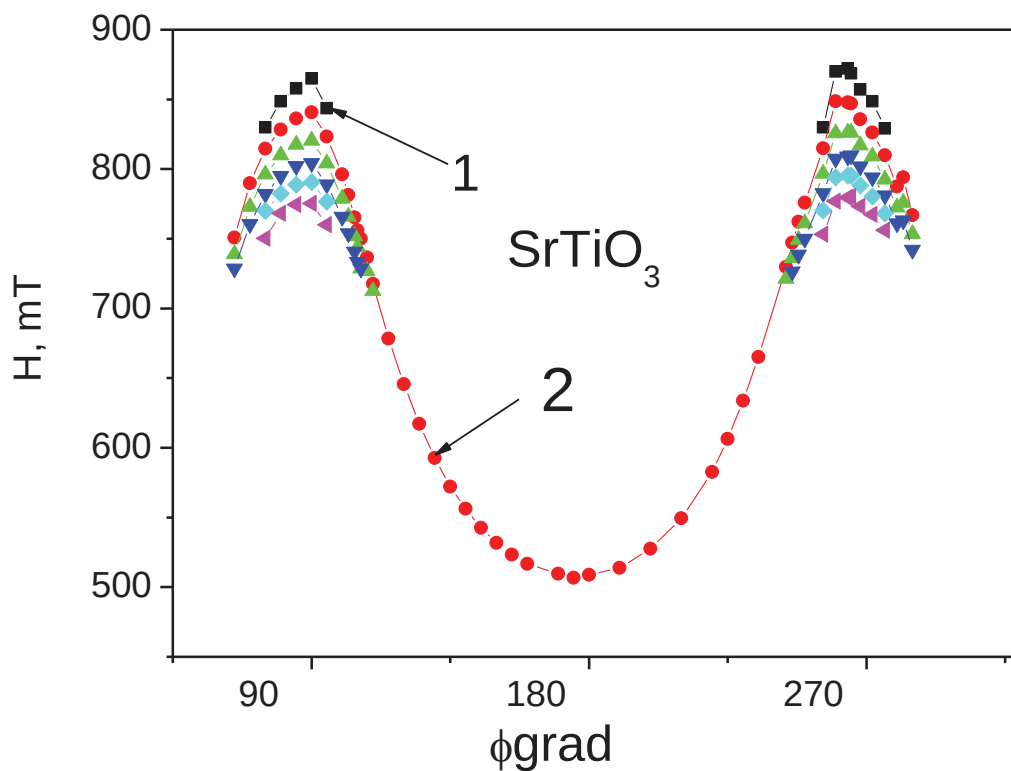


Рис. 4.22. Угловая зависимость положения линий спектра ФМР в магнитном поле в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке  $\text{SrTiO}_3$ .

Для перпендикулярной ориентации магнитного поля к пленке (рис. 4.22,



$\varphi = 90^\circ$ ) спектр СВР состоит из 6 линий. В этом случае расстояние между линиями однородного резонанса 1 и поверхностной моды SM1 равно  $\Delta H_3 = 41$  мТ. При отклонении пленки от перпендикулярной ориентации расстояние между линиями однородного резонанса 1 и поверхностной моды SM1 уменьшается.

Существует критический угол  $\varphi_{cr} \approx 6^\circ$  между направлением магнитного поля и нормалью к пленке ( $\varphi = 90^\circ \pm \varphi_{cr}$ ), при котором намагниченность образца перпендикулярна к полю поверхностной анизотропии,  $\mathbf{M} \perp \mathbf{K}_S$ , и параметр  $A = 1$ . При отклонении на угол более 6 градусов линии однородного резонанса 1 и поверхностной моды SM1 сливаются вместе. Линия однородного резонанса 1 хорошо разрешена в широком диапазоне углов ( $\varphi = 90^\circ - 270^\circ$ ). При  $\varphi < \varphi_{cr}$  наблюдается хорошо разрешенный многопиковый спектр СВР, в то время как для  $\varphi > \varphi_{cr}$  спектр содержит только одну резонансную линию поглощения. При критическом угле поверхностные и первая спин-волновая моды трансформируются в однородную моду. Эти результаты согласуются с моделью поверхностной неоднородности Пушкарского [113, 114].

Сильная зависимость числа возбужденных спин-волновых мод и их параметров от температуры и ориентации пленки в магнитном поле указывает на доминирование динамического механизма пиннинга спинов на поверхности пленки [121].

Количественная и качественная корреляция между экспериментом и расчетами проявляется также в угловой зависимости СВР- мод. Известно [121], что резонансное поле ФМР может быть выражено через тензор  $N_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$  or  $x, y, z$ ) размагничивающих факторов эллипсоида формулой:

$$(\omega / \gamma)^2 = [H \cos(\theta - \varphi) + (N_{11} - N_{33}) M + 2H_A \cos^2 \theta] \times \\ \times [H \cos(\theta - \varphi) + (N_{22} - N_{33}) M + 2H_A \cos 2\theta] - (N_{12} M)^2 \quad (4.2.4)$$

где  $\varphi$  – угол между z-осью и направлением магнитного поля,  $\theta$  – азимутальный угол намагничивания.

Ось  $z$  перпендикулярна поверхности пленки, находящейся в  $x$ - $y$  плоскости. В системе координат с осью  $z'$ , параллельной направлению намагниченности, тензор  $N_{ij}$  трансформируется, и его компоненты могут быть представлены в виде:  $N_{11} = 4\pi \cos^2 \alpha \sin^2 \theta$ ,  $N_{22} = 4\pi \sin^2 \theta \sin^2 \alpha$ ,  $N_{33} = 4\pi \cos^2 \theta$ ,  $N_{12} = -2\pi \sin(2\alpha) \sin^2 \theta$ , где  $\alpha$  – полярный угол вектора  $M$  в сферической системе координат.

Из условия минимума свободной энергии [121]:

$$E = -H_S M \sin \theta \sin \alpha - H_0 M \cos \theta - H_A M \cos^2 \theta + \\ + 1/2(4\pi M^2) \cos^2 \theta, \quad (4.2.5)$$

где  $H_S = H \sin \varphi$ ,  $H_0 = H \cos \varphi$ , равновесный угол равен  $\alpha = \pi / 2$ , а угол  $\theta$  определяется из уравнения:

$$H \sin(\theta - \varphi) - H_{\text{eff}} \sin \theta \cos \theta = 0, \quad (4.2.6)$$

где  $H_{\text{eff}} = 4\pi M - 2H_A$ .

Из уравнений (4.2.4) и (4.2.5) для двух предельных случаев имеем:

а) если поле  $H \perp$  плоскости пленки,

$$\omega = \gamma (H_{\perp} - H_{\text{eff}}); \quad (4.2.7)$$

б) если поле  $H //$  плоскости пленки,  $\omega = \gamma \{ H_{//} (H_{//} + H_{\text{eff}}) \}^{1/2}$ .

Из эксперимента имеем  $H_{\perp} > H_{//}$ . Поэтому в нашем случае реализуется анизотропия легкоплоскостного типа.

Сравнение угловой зависимости резонансного поля  $H_{\text{res}}$  для  $n = 1$ , вычисленной с использованием уравнения (4.2.4) и (4.2.5), с

экспериментальными данными представлено на рис. 4.23. Видно удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом.

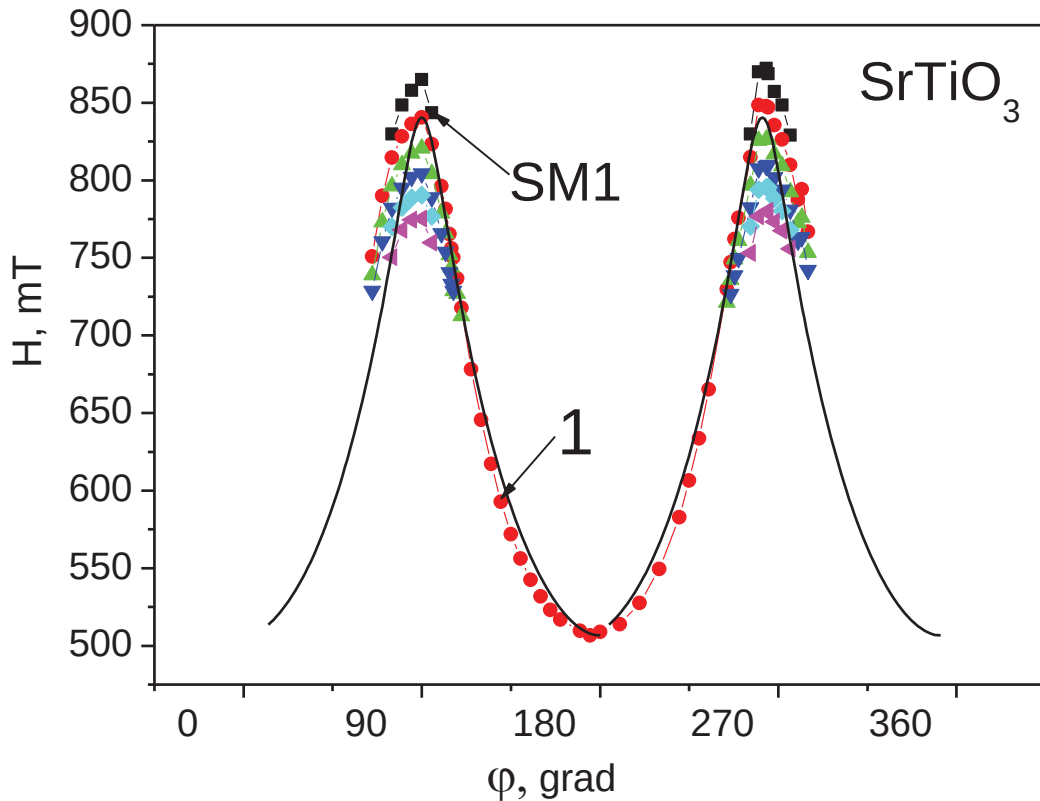


Рис. 4.23. Угловая зависимость положения линий экспериментального спектра ФМР в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  в магнитном поле. Сплошная линия является теоретической линией для угловой линии однородного резонанса.

Согласно уравнению (4.2.4) расстояние между резонансными полями  $\pi_i$ -й и  $\pi_j$ -й модами может быть выражено как :

$$\Delta H = H_{\pi_i} - H_{\pi_j} = D(\pi / L)^2 (\pi_j^2 - \pi_i^2) \quad (4.2.8)$$

где  $D$  - константа спин-волновой жесткости, а  $L$  – толщина пленки.

Рис. 4.24 показывает зависимость  $\Delta H_n = H_1 - H_n$  от квадрата номера спин-волновой моды  $n^2$  при  $T = 82$  К (где  $H_1$  и  $H_n$  - резонансные поля для первой и  $n$  - мод). Видно, что при  $n > 5$  мы имеем линейный спектр  $\omega$  от  $k_n$ . СВР-моды с малым  $n$  отклоняются от линейной зависимости  $\Delta H_n (n^2)$ , определяемой модами более высокого порядка. Это находится в качественном согласии с моделью, учитывающей поверхностную анизотропию и неоднородность [113, 114]. Отклонение  $\Delta H_n(n^2)$  зависимости от линейной также показывает, что пиннинг спинов на границах пленки становится слабее с увеличением номера спиновой волны.

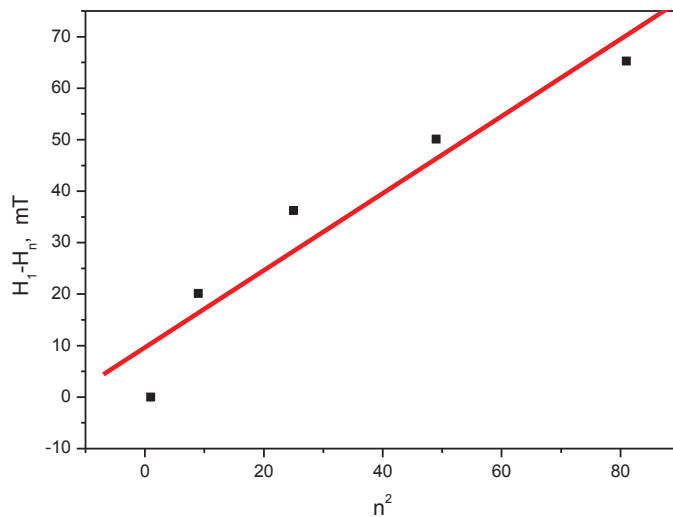


Рис. 4.24. Зависимость  $\Delta H_n = H_1 - H_n$  от квадрата номера спин-волновой моды  $n^2$  при  $T = 82$  К.

Согласно [103] условия пиннинга спинов на поверхности пленки могут нарушаться. Это может быть связано с существованием неоднородности в распределении намагниченности насыщения, флуктуаций параметра обменного взаимодействия и (или) магнитокристаллической анизотропии, а также механическими напряжениями в пленке [116]. Так как магнитная анизотропия в исследованной пленке слабая, можно предположить, что

неоднородное распределение намагниченности насыщения ответственно за наблюдаемое отклонение от закона  $n^2$ .

Используя данные рис. 4.24, получили тангенс угла наклона  $R = \pi^2 / \hbar \gamma L^2 = 10.3$ . Намагниченность насыщения  $M_0 = 450$  Э, определенная из выражения (4.19) и данных рис. 4.24, близка к значению, полученному из анализа температурной зависимости размагничивающего поля.

Используя линейную зависимость  $\Delta H_n(n^2)$  (4.2.8), вычислили величину константы спин-волновой жесткости  $D = 74 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2$ . Значение  $D$ , определенное методом СВР для пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$ , находится в удовлетворительном согласии с величинами, полученными для других манганитов, например:  $D = 134 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2$  для  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$  [122],  $170 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2$  для  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [123],  $188 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2$  для  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [124].

Согласно спин-волновой теории константа спин-волновой жесткости  $D(0) = 2JSa^2$ . Используя уравнение для резонансного поля (4.2.5) и параметр  $D$ , получаем выражение для параметра обмена  $J$ :

$$J = \frac{Rg\mu_B}{2S\pi^2k_B} \left( \frac{L}{a} \right)^2 \quad (4.2.9)$$

Из выражения (4.2.9) получаем величину параметра обменного взаимодействия:  $J \approx 32 \text{ K}$  для  $R = 10.3$ ,  $L = 3500 \text{ \AA}$  и  $a = 3.9 \text{ \AA}$ , которая согласуется с  $J$ , полученной в работе [125, 126].

**Определение константы магнитострикции поверхностного слоя пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  на подложке  $\text{SrTiO}_3$ .** Напряжение  $\sigma$  в пленке создается разностью параметров элементарных ячеек подложки и пленки. В случае подложки  $\text{SrTiO}_3$  эта разность составляет  $0.044 \text{ \AA}$ . Пленка растянута. В случае подложки из поликристаллического ниобата лития пленка находится в ненапряженном состоянии.

Исследуемые образцы пленок  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенных на подложке титаната стронция, имеют малые размеры, и измерение радиуса

кривизны затруднительно. Поэтому величина механического напряжения пленки рассчитывалась по разности параметров элементарных ячеек подложки и пленки в направлении, перпендикулярном плоскости пленки:

$$\sigma = \frac{E(a_0 - a)}{2\nu a_0} \\ = 0.0617 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2,$$

где  $\sigma$  - напряжение в пленке,  $E$  - модуль Юнга [119] подложки  $3.03 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>,  $a_0 = 3.903 \text{ \AA}$  и  $a = 3.859 \text{ \AA}$  - постоянные решетки для подложки и пленки соответственно,  $\nu = 0.276$  - коэффициент Пуассона.

Для определения константы магнитострикции пленки использовалась величина смещения резонансного поля линии 1 в результате напряжений. Величина резонансного поля линии однородного резонанса ненапряженной пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке  $\text{LiNbO}_3$ ,  $H_1 = 900 \text{ мТ}$ . Величина резонансного поля линии однородного резонанса пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке  $\text{SrTiO}_3$ ,  $H_1 = 840 \text{ мТ}$ . То есть, в результате магнитострикции механическое напряжение  $\sigma = 0.0617 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup> приводит к смещению резонансного поля пленки  $H_{\text{пленки}}$  на величину  $\Delta H_1 = 60 \text{ мТ}$ . По величине этих изменений была определена константа магнитострикции пленки  $\lambda_{\text{film}}$  [142, 143]:  $\lambda_{\text{film}} = \Delta H \cdot M / 3\sigma = -1,43 \cdot 10^{-6}$ , где  $M = 450$  гаус – намагниченность насыщения.

Для определения константы магнитострикции поверхностного слоя пленки использовалась величина смещения резонансного поля линии SM1 поверхностной моды пленки в результате приложенных напряжений. Значения резонансных магнитных полей в случае подложки  $\text{LiNbO}_3$  следующие: для линии однородного резонанса  $H_1 = 900 \text{ мТ}$ , для линии поверхностной моды  $H_{\text{SM1}} = 982 \text{ мТ}$ . Различие полей  $\Delta H_2 = 82 \text{ мТ}$ .

В случае пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке  $\text{SrTiO}_3$ , значения резонансных магнитных полей следующие: для линии однородного резонанса  $H_1 = 840 \text{ мТ}$ , для линии поверхностной моды  $H_{\text{SM1}} = 881 \text{ мТ}$ . Различие полей  $\Delta H_3 = 41 \text{ мТ}$ .

Такое смещение линии поверхностной моды  $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_3$  относительно линии однородной моды произошло вследствие механических напряжений, вызванных рассогласованием параметров элементарных ячеек пленки и подложки на  $0.044 \text{ \AA}$ . Общее смещение резонансного поля линии поверхностной моды пленки  $\Delta H = 60 + (82-41) = 101 \text{ mT}$ .

По величине смещения линии SM1 поверхностной моды благодаря магнитострикции можно оценить константу магнитострикции  $\lambda_{\text{surface}}$  поверхностного слоя пленки  $\lambda_{\text{surface}} = \Delta H \cdot M / 3\sigma = -2,46 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, величина константы магнитострикции поверхностного слоя пленки  $\lambda_{\text{surface}}$  больше константы магнитострикции пленки  $\lambda_{\text{film}}$  в 1.7 раза.

Результаты наших исследований свидетельствует о том, что форма, интенсивность и положение поверхностной моды спин - волнового резонанса относительно однородной моды ФМР зависят от напряженного состояния поверхностного слоя пленки. Характер этого состояния обусловлен напряжениями, возникающими на границе пленка-подложка, и градиентом напряжений по толщине пленки.

Величина механического напряжения пленки обусловлена разностью параметров элементарных ячеек подложки и пленки. В случае подложки  $\text{SrTiO}_3$  в переходном слое возникают напряжения растяжения. В результате присутствия такого напряжения в плоскости пленки появляется напряжение сжатия, перпендикулярное к поверхности пленки.

В случае подложки  $\text{LaAlO}_3$  в переходном слое возникают напряжения сжатия. В результате в плоскости пленки появляется напряжение растяжения, перпендикулярное к поверхности пленки. Величина его максимальна в переходном слое и уменьшается по направлению к поверхности, где становится минимальной.

Константа магнитострикции  $\lambda_{\text{пленки}}$  меньше константы магнитострикции  $\lambda_{\text{surface}}$ , по-видимому, потому, что кристаллическая

структура поверхностного слоя пленки отличается от кристаллической структуры ее объема, т.к. с одной стороны поверхностный слой пленки примыкает к объему пленки, а с другой - является границей материала. Т.е. поверхностный слой пленки является более магниточувствительным по сравнению с ее объемом.

Таким образом, в исследованных пленках  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенных на подложках ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$ , алюмината лантана  $\text{LaAlO}_3$  и титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$ , присутствует поверхностная мода СВР, по смещению которой в результате напряжений впервые определена константа магнитострикции поверхностного слоя и проведена сравнительная оценка ее по отношению к константе магнитострикции пленки.

#### **4.3. Магнитострикция феррит - гранатовых пленок**

Для определения магнитострикции в феррит – гранатовых пленках было проведено их детальное изучение [127–142]. Результаты экспериментальных исследований магнитных свойств феррит – гранатовых пленок, имеющих кубическую симметрию, в широком диапазоне температур при плоскостных и осевых давлениях показали, что механические напряжения понижают симметрию структуры пленки. В результате изменяется магнитная анизотропия [164]. По изменению магнитной анизотропии определялась магнитострикция изучаемой структуры.

Исследование феррит-гранатовых пленок интересно тем, что доменная структура в них очень хорошо видна под микроскопом в поляризованном свете [143 – 145]. Доменная структура наблюдается в виде одиночных и полосовых доменов, решеток доменов и очень чувствительна к внешним воздействиям (магнитное поле и механические напряжения). В настоящее время по изучению магнитных свойств феррит - гранатовых пленок имеется



большое число экспериментальных и теоретических работ. Однако, некоторые свойства пленок требуют дополнительного исследования.

Изолированные ЦМД в пластинах (пленках) магнитоодноосных кристаллов представляют собой локализованное устойчивое магнитное состояние и обладают многими свойствами, похожими на свойства заряженных частиц. В связи с этим:

- 1) ЦМД можно контролируемо создавать, уничтожать и, следовательно, осуществлять ввод и стирание информации;
- 2) ЦМД можно управляемо и реверсивно перемещать в двух измерениях, что соответствует режиму записи и сдвига информации. С использованием косвенных методов управления движение ЦМД осуществляют внешними полями;
- 3) ЦМД является стабильным образованием по отношению к внешним возмущающим полям. Диапазон устойчивого существования ЦМД составляет 20 - 40 Э. При этом спонтанное зарождение ЦМД (появление "ложной" информации) практически исключено, поскольку оно требует локального приложения поля величиной более 1000 Э;
- 4) регистрация присутствия или отсутствия ЦМД в любой точке кристалла производится с применением существующих технических методов.

Цилиндрические магнитные домены наблюдают в монокристаллических, существенно одноосных магнитных материалах, когда кристалл разрезают в форме пластины таким образом, что легкая ось намагничивания наносимой магнитной пленки перпендикулярна поверхности пластины. Можно выделить основные требования к ЦМД – материалам, которые должны обладать:

- 1) достаточно выраженной одноосной анизотропией;
- 2) низкими значениями намагниченности;
- 3) малой коэрцитивной силой (для перемещения ЦМД), а следовательно, по возможности минимальным числом дефектов;

- 4) высокой подвижностью стенок доменов, необходимой для обеспечения работы устройств на высоких частотах;
- 5) хорошей температурной стабильностью параметров;
- 6) размеры доменов должны быть достаточно малыми (2 - 8 мкм).

Указанному набору свойств удовлетворяют материалы с определенными свойствами. Для ферромагнитных материалов не выполняются главные (1 и 2) пункты. Ферриты и магнитодиэлектрики обладают малым магнитным моментом (т.е. пункт 2 выполняется), но все же не могут применяться в ЦМД - устройствах, т.к. не являются кристаллами. Эти свойства в равной мере могут быть реализованы в редкоземельных ортоферритах и в редкоземельных ферритах со структурой граната (редкоземельные феррит - гранаты).

Ортоферриты явились первым семейством материалов, которые рассматривались с целью применения их для построения ЦМД - устройств. Промышленно синтезирован новый класс материалов - магнитоодноосные редкоземельные гранаты, применение которых позволило более чем на порядок улучшить характеристики соответствующих устройств по сравнению с устройствами на ортоферритах.

Упрощенная химическая формула гранатов представляется в виде  $R_3Fe_5O_{12}$ , где R – редкоземельный элемент или иттрий. Подобно ортоферритам гранаты оптически прозрачны, поэтому доменная структура в них может наблюдаться с использованием эффекта Фарадея.

Преобладающая кристаллографическая анизотропия редкоземельных гранатов имеет кубическую структуру с осью легкого намагничивания, направленной вдоль диагоналей элементарной ячейки. Известны два механизма, способные вызвать появление нужной одноосной магнитной анизотропии: первый состоит в наведении анизотропии во время роста кристалла и связан с катионным расположением определенных ионов в смешанных системах; при втором анизотропия достигается путем индуцирования напряжений, возникающих вследствие неравенства парамет-

ров ячеек наносимой монокристаллической пленки и подложки.

**Регистрация доменов.** Оптическая прозрачность ортоферритов и феррит - гранатов в диапазоне видимого спектра позволяет наблюдать доменную структуру кристаллов в поляризованном свете, используя магнитооптические эффекты первого порядка.

Магнитооптические эффекты являются результатом взаимодействия электромагнитного излучения с намагниченным веществом. Для регистрации намагниченности образца, содержащего домены, наибольший интерес представляют магнитооптические эффекты первого порядка, пропорциональные первой степени намагниченности, эффект Фарадея и эффект Керра.

Эффект Фарадея заключается в повороте плоскости поляризации и одновременном возникновении эллиптичности при прохождении первоначально линейно-поляризованного света через тонкие намагниченные пленки. Эффект Керра проявляется как в повороте плоскости поляризации, так и в изменении интенсивности отраженного от намагниченного образца линейно - поляризованного света. В то время как эффект Керра является исключительно результатом изменения граничных условий в тонком поверхностном слое при нарушении непрерывности среды, эффект Фарадея - это результат взаимодействия электромагнитного излучения со всей массой вещества. Поэтому эффект Фарадея проявляется гораздо сильнее и позволяет получить значительно больший уровень сигнала при регистрации. В связи с этим во всех случаях, когда материал обладает сравнительно низкой поглощающей способностью, в качестве метода регистрации предпочтительнее использовать эффект Фарадея. Эффект же Керра применяется лишь в случаях, когда требуется наблюдать поверхностную намагниченность.

Все это в полной мере относится к материалам, предназначенным для использования в доменных устройствах и обладающим, как правило, хорошей прозрачностью в сочетании с большим фарадеевским вращением. Среди таких материалов в настоящее время выделяют монокристаллы

редкоземельных феррит - гранатов и ортоферритов, в которых фарадеевское вращение достигает 1000 град/см и выше. При толщинах пластин 0,2 мм получаем, что плоскость поляризации света, прошедшего через ЦМД, будет повернута относительно плоскости поляризации света, прошедшего через пластину вне ЦМД, на угол порядка  $20^\circ$ , что позволяет осуществить регистрацию.

**Образование доменов.** Заметим, что ЦМД можем наблюдать лишь в тонких пленках. Суммарная площадь полосовых доменов, намагниченных в одном направлении, равна суммарной площади доменов, намагниченных в противоположном направлении. При приложении небольшого магнитного поля, направленного перпендикулярно к плоскости пластинки, размеры доменов с намагниченностью вдоль поля увеличиваются с уменьшением доменов с противоположной намагниченностью. С ростом поля противофазные полосы становятся настолько тонкими, что не могут существовать по всей длине образца, в результате чего образуется островковая структура. При дальнейшем увеличении поля домены, имеющие форму островков, внезапно сжимаются и переходят в цилиндрические домены с противоположным полю направлением намагниченности.

Дальнейшее увеличение поля монотонно уменьшает размер доменов, и при некотором радиусе, равном примерно одной трети начального, домены сжимаются и исчезают (коллапсируют), оставляя образец однородно намагниченным вдоль магнитного поля. Связь между диаметром ЦМД и напряженностью поля смещения практически линейна.

В фундаментальной работе Ландау и Лифшица было показано, что возникновение доменной структуры в кристалле соответствует уменьшению общей энергии магнитного дипольного взаимодействия. Вместо нее получаем энергию, приходящуюся на доменные границы. Размеры доменов при этом определяются конкуренцией этих двух энергий.

Условия стабильного существования ЦМД сформулированы в модели [146, 147]:

1. Тонкая пластина толщиной  $h$  является безграничной в плоскости, перпендикулярной оси  $Z$ . Это позволяет считать, что все положения ЦМД в плоскости пластины эквивалентны. Т.е. при смещении ЦМД в плоскости пластины энергия последней не меняется.
2. Толщина доменной границы значительно меньше размеров доменов, и энергия, приходящаяся на единицу ее площади, не зависит ни от кривизны доменной стенки, ни от координат, а в монокристаллических пластинах - от ориентации отдельных ее участков относительно кристаллографических осей.
3. Домены имеют форму прямого цилиндра диаметром  $d$  с осью, перпендикулярной поверхности пластины (искривление стенок вдоль оси отсутствует).
4. Намагниченность  $M_s$  во всех точках пластины направлено строго вдоль оси  $Z$ .

Степень отклонения ориентации намагниченности от нормали к поверхности определяется параметром, называемым фактором качества  $Q$ .

Доменная структура может быть лабиринтной, образованной полосовыми доменами, в виде прямолинейных полосовых доменов или гексагональной решетки ЦМД и др. доменов.

Создаются эпитаксиальные феррит – гранатовые пленки (ЭФГП) путем наращивания магнитной пленки на немагнитную подложку, например, из галлий-гадолиниевого граната с кристаллографической плоскостью  $\{111\}$ . Несоответствие кристаллографических решеток и различные температурные коэффициенты расширения пленки и подложки приводят, как правило, к напряжениям в пленке, которые благодаря магнитострикционному эффекту вносят определенный вклад в одноосную магнитную анизотропию по направлению нормали к плоскости пленки. Величину, знак, а также градиент распределения таких напряжений можно в определенных пределах изменять, варьируя физико-технические условия получения пленки и способ приложения внешних напряжений.

Таким образом, с помощью внешних напряжений (высоких давлений) можно управлять конфигурацией и плотностью магнитных доменных структур, изучать природу и условия магнитных фазовых переходов, в итоге получая магнитные доменные структуры с необходимыми свойствами.

**Одиночные цилиндрические магнитные домены.** Одиночные цилиндрические магнитные домены исследовались в магнитном поле смещения, параллельном оси легкого намагничивания (ОЛН) в монокристаллических магнитных гранатовых пленках, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на немагнитных гранатовых подложках, вырезанных в плоскости  $\{111\}$ . Толщина пленок  $h = 9$  мкм, намагниченность насыщения  $4\pi M_s = 160$  Гс, поле анизотропии  $H_a = 1000$  Э. Зависимость диаметра ЦМД от магнитного поля приведена на рис. 4.25. Штриховой линией приведена кривая, рассчитанная с помощью силовой функции [146, 147] согласно уравнению:

$$(l/h) + (d/h)(H/4\pi M_s) - F(d/h) = 0, \quad (4.3.1)$$

где  $l$  - характеристическая длина материала.

Кривая Тилля (рис. 4.25) имеет монотонный характер.

Экспериментально полученная зависимость  $d = f(H)$  носит скачкообразный характер, за который ответственен эффект Баркгаузена [128-129]. Величина скачков Баркгаузена и их статическое распределение зависят от числа и распределения дефектов в пленке. Феррит – гранатовые пленки имеют различного рода магнитные неоднородности и топографию, величину которых необходимо определять.

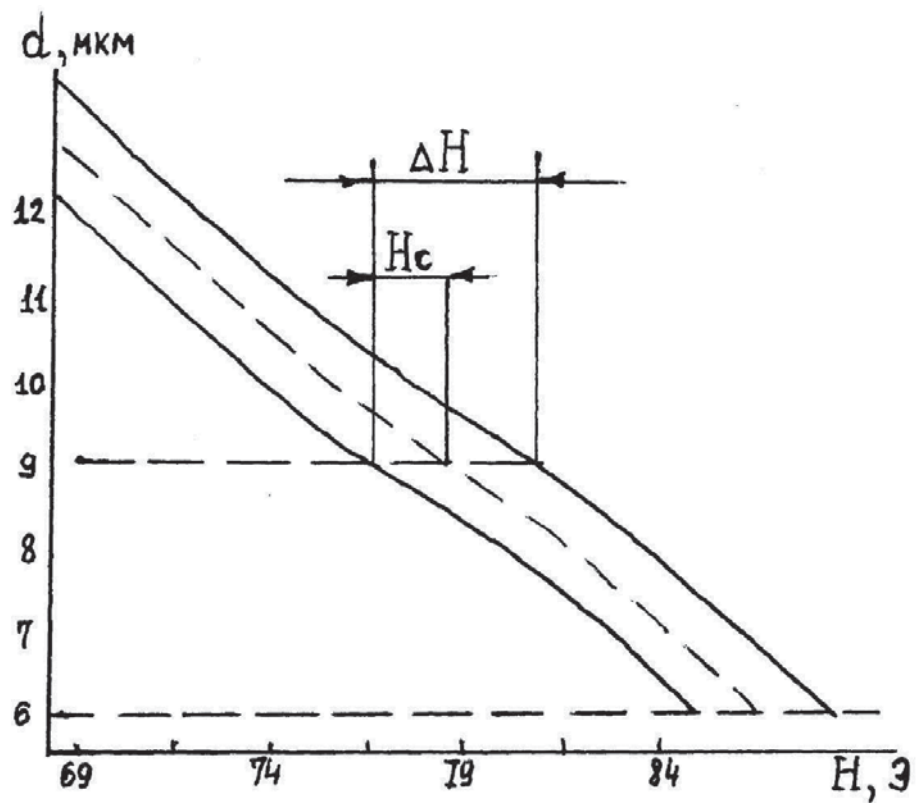


Рис. 4.25. Зависимость диаметра ЦМД от магнитного поля с учетом коэрцитивной силы.

Для этого в качестве датчика информации может служить ЦМД, с помощью которого можно определять коэрцитивность малых дефектов, величина которых незначительно отличается от общей коэрцитивности пленки.

Последнее обстоятельство было применено для получения "Способа контроля неоднородностей тонких магнитных пленок с ЦМД" [128], в котором использовался рабочий ЦМД, т.е. находящийся в оптимальном поле смещения, непосредственно в зоне локального дефекта.



Измерения заключаются в следующем. Вначале составляется магнитооптическая топография пленки. Для этого после получения коллектива доменов вводится переменное магнитное поле и при помощи поляризационного микроскопа последовательно просматривается вся пленка. В поле зрения микроскопа видны колеблющиеся и неподвижные (или малоподвижные) захваченные дефектами ЦМД, координаты которых фиксируются. С ростом переменного магнитного поля, когда величина последнего соответствует коэрцитивной силе дефекта, происходит отрыв ЦМД с меньшей  $H_c$ . Домены же, захваченные дефектами с большей  $H_c$ , остаются малоподвижными. После составления такой топографии пленки производится измерение коэрцитивности локальных ЦМД – неоднородностей, которое осуществляется при помощи ЦМД, захваченных дефектами. Для этого в поле зрения микроскопа оставляется только исследуемый домен и многократно изменяются поля смещения ЦМД в области существования рабочего диаметра ЦМД. Измерения производятся фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) с записью, по координате  $X$  которой записывается поле смещения  $H$ , а по  $Y$  - диаметр домена. Таким образом, получается зависимость  $d = f(H)$ , имеющая область разброса размеров доменов ввиду наличия  $H_c > 0$ , которая противодействует изменению размеров ЦМД. Величина максимального противодействия соответствует коэрцитивности  $H_c = \Delta H/2$ , где  $\Delta H$  - разность между максимальной и минимальной величинами поля смещения при заданном рабочем диаметре ЦМД.

**Неоднородные процессы зарождения доменных структур феррит-гранатовых пленок.** Интерес к изучению магнитных неоднородностей в доменных стенках значителен [148]. В эпитаксиальных феррит-гранатовых пленках магнитные неоднородности (МН) наблюдались в виде перетяжек, проходящих через весь полосовой домен перпендикулярно доменной стенке. МН существовали в диапазоне температур 110—130 К [149].

В настоящей работе предпринято дальнейшее изучение подобных МН при комнатной температуре 300К. МН возникают в полосовых доменах в



результате процесса неоднородного зарождения. Исследования неоднородных магнитных состояний в ЭФГП, индуцируемых магнитным полем, приложенным под разными углами к поверхности пленки, проведены в [150]. Формирующиеся при этом доменные структуры по сравнению с однородно намагниченным состоянием пленки имеют меньшую энергию. Возможность существования различных магнитных доменных структур объясняется наличием для каждой структуры своего ярко выраженного минимума энергии. Формирование и существование таких доменных структур зависит от анизотропных свойств ЭФГП (величины одноосной, кубической и ромбической анизотропии) и ориентации однородного постоянного магнитного поля по отношению к плоскости пленки.

Эксперимент проводился на пленке состава  $(\text{LuBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ , выращенной на подложке из гадолиний-галлиевого граната с кристаллографической ориентацией  $\langle 111 \rangle$ . Толщина пленки 3 мкм,  $K_0 = 36750$  эрг/см<sup>3</sup>,  $K_1 = -1440$  эрг/см<sup>3</sup>, намагниченность насыщения  $4\pi M_s = 600$  Гс. Образец ЭФГП помещался в однородном магнитном поле между наконечниками электромагнита в двухкоординатном поворотном устройстве, точность отсчета угла которого составляла 2'. Устройство обеспечивало поворот исследуемой ЭФГП во взаимно перпендикулярных плоскостях по углам  $\theta$  и  $\varphi$ . В случае поворота ЭФГП по углу  $\varphi$  магнитное поле находилось в плоскости пленки.

Магнитные доменные структуры наблюдались с помощью поляризационного микроскопа. При этом микроскоп с помощью поляризаторов настраивался таким образом, чтобы на общем фоне выделить доменную стенку как можно контрастнее. Находилась область однородного зарождения доменов. Возникающая в такой области доменная структура имела вид изолированных полос без магнитных неоднородностей. Поворот пленки по углу  $\theta$  или  $\varphi$  приводил к неоднородному зарождению доменов, при котором происходило образование решеток ЦМД или смешанных доменных структур, состоящих из полосовых доменов и ЦМД.

При наблюдении за поведением полосовых доменов в области формирования смешанных структур были обнаружены магнитные неоднородности. МН появляются в полосовых доменах при уменьшении магнитного поля, выводящего ЭФГП из монодоменного состояния, в виде темных подвижных образований. МН появляются также и в случае увеличения магнитного поля от нулевой величины. Таким образом, имеется определенная область существования МН в полосовых доменах. Такие МН приводили к образованию неполных и полных (по ширине полосовых доменов) перетяжек. При плотной упаковке, т. е. при максимально возможном количестве П, они равномерно располагаются на полосовом домене. На рис. 4.26 приведен пример такого короткого полосового домена с полными перетяжками, указаны реальные размеры в микронах.

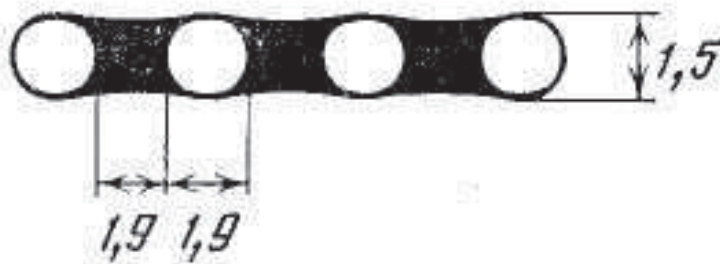


Рис. 4.26. Полосовой домен с перетяжками (размеры указаны в микронах).

На рис. 4.27 представлены экспериментальные результаты, иллюстрирующие область существования МН и П в магнитном поле  $H_{\perp}$  при отклонении ЭФГП на определенный угол  $\theta$ . При значении угла  $\theta = 0$  направление магнитного поля  $H_{\perp}$  совпадает с плоскостью пленки. Область однородного зарождения находится при отрицательном значении угла  $\theta$ . Кривые 1 и 2 показывают зависимость полей исчезновения и зарождения

доменов от угла  $\theta$  соответственно. Кружками и буквами ABCDEF обозначена область существования МН и П. Эксперимент проводился в случае угла  $\varphi$ , соответствующего кристаллографическому направлению  $\langle 112 \rangle$ .

В выделенном четырехугольнике ABCD объем фазы П максимален. Для других углов  $\varphi$  указанная область сужается, приближаясь к прямой AB. Следует отметить, что МН и П появлялись и исчезали при плавном изменении  $\theta$  и  $H_{\perp}$ . При переходе с помощью изменения угла  $\theta$  через границу, обозначенную на рис. 4.27 прямой AB, в районе перетяжек (рис. 4.26) происходит быстрое сближение доменных границ и отщепление от полосовых доменов ЦМД и коротких полосовых доменов.

Таким образом, в исследуемой ЭФГП образование решеток ЦМД и смешанных доменных структур происходит благодаря возникновению в полосовых доменах магнитных неоднородностей, преобразующихся в дальнейшем в перетяжки. Решетки ЦМД образуются в том случае, если во всех полосовых доменах происходит возникновение П с максимальной плотностью. Если же плотность П мала (в предельном случае на полосовом домене может быть одна перетяжка), образуются смешанные доменные структуры в виде ЦМД и коротких полосовых доменов. Для объяснения механизма возникновения и природы наблюдаемых МН и П следует отметить, что они появляются в концах полосовых доменов, играющих, повидимому, роль своеобразного генератора таких неоднородностей, объем фазы которых с изменением угла  $\theta$  и величины  $H$  может расти вплоть до образования определенного критического размера. При дальнейшем изменении  $\theta$  или  $H$  магнитные неоднородности отделяются от генератора и продвигаются вдоль полосового домена. При делении полосовых доменов с помощью П на ЦМД процесс дискретным образом также начинается с обоих концов полосовых доменов.

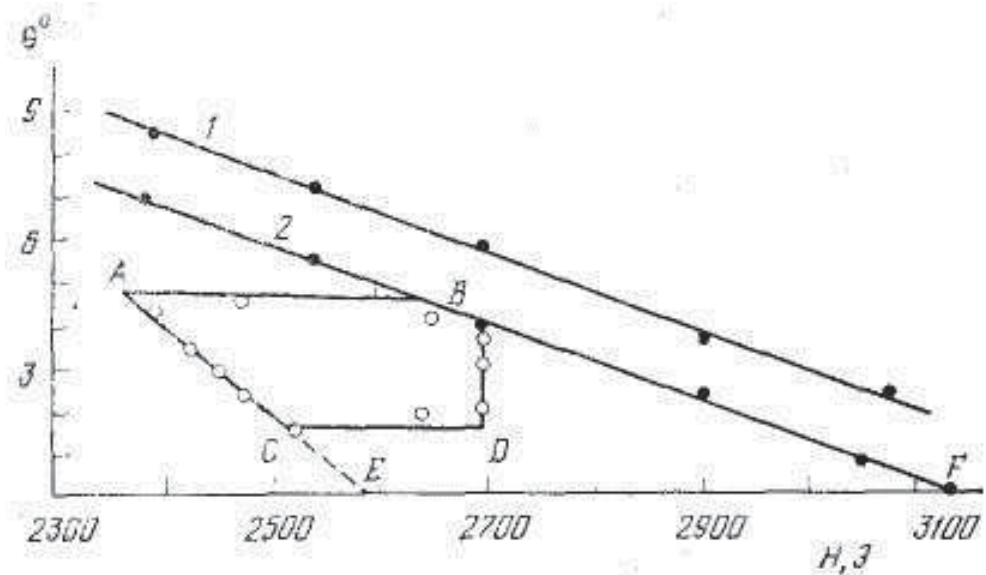


Рис. 4.27. Зависимость компонент поля области существования магнитных неоднородностей  $H_{\perp}$  от угла  $\theta$ .

Структура доменной стенки таких концов полосовых доменов имеет некоторую особенность в виде участка неелевской стенки и переходной области между блоховской и неелевской стенками (рис. 4.28).

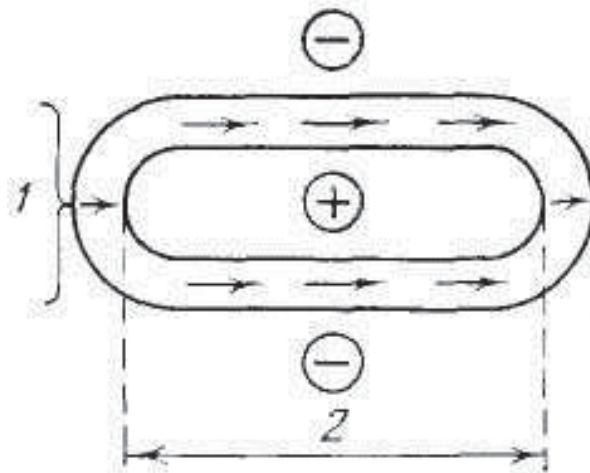


Рис. 4.28. Структура доменной стенки полосового домена в сильном магнитном поле: 1-участок неелевской стенки; 2-участок блоховской стенки.

Такая структура образуется при наличии сильного поля в плоскости ЭФГП, когда намагниченность в доменных стенках будет в основном ориентирована по полю. Известно также, что формировать решетки ЦМД в ЭФГП можно с помощью магнитного поля  $H_{\perp}$ . Получаемая при этом решетка состоит из ЦМД с закрученной парой блоховских линий, которые, по-видимому, образуются из указанных неелевских участков доменной стенки.

**Комплексные устройства высокого давления.** Для получения напряженного состояния пленок путем создания пространственно различных давлений разработаны устройства высокого давления [151 - 152].

Для исследования влияния механических напряжений на свойства ЭФГП создавались осевые (в плоскости пленки), плоскостные (изотропные по плоскости пленки) и объемные давления. Устройства изготовлены из немагнитных материалов и являются приставками к поляризационным микроскопам, на которых проводятся исследования доменных структур пленок. Устройства с пленками помещались между наконечниками электромагнита. Исследования проводятся визуально.

Плоскостные давления создаются обжимным устройством, представляющим собой конусообразную разрезную втулку, которая помещена в соответствующее конусное отверстие концентратора. Внутри втулки в круглом отверстии помещается образец, вырезанный в виде диска диаметром 5 мм и толщиной 0,5 мм. Давление на боковую поверхность диска ЭФГП осуществляется движением штока. При этом давление через концентратор и втулку прикладывается равномерно к образцу в направлении, параллельном плоскости пленки.

Для обеспечения необходимого характера осевых давлений в плоскости исследуемой пленки было учтено расположение кристаллографических направлений в ней. Чередование осей  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 112 \rangle$  происходит через каждые  $30^\circ$ , а чередование однотипных осей - через  $60^\circ$ .

Для осуществления давлений по осям изготавливались образцы различной формы (прямоугольной, шестиугольной) или другая втулка, подобная втулке описываемого устройства, но имеющая отверстие не круглое осевое, а квадратной, треугольной или шестиугольной формы. Таким образом, создавались давления по одной, двум и трем осям в плоскости пленки.

**Магнитные доменные структуры при воздействии на ЭФГП высоких давлений и отжига.** Изучение влияния магнитной анизотропии в плоскости пленки  $\{111\}$  проводилось на образцах состава  $(\text{YGdTM})_3(\text{FeGa}_5)\text{O}_{12}$  с намагниченностью насыщения  $4\pi M_s = 160$  Гс и толщиной  $h = 9$  мкм.

Феррит-гранатовые пленки  $(\text{YSmLuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$  выращены на подложках  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ориентации  $\langle 111 \rangle$ . Уменьшение магнитной анизотропии при отжиге и давлении объясняется катионным перераспределением и магнитострикционным механизмом в пленке ЭФГС.

Исследовано влияние планарных давлений в диапазоне  $0 - 40$  кг/мм<sup>2</sup> на доменную структуру и магнитные свойства пленок. Отжиг осуществлялся на воздухе при температурах  $1000, 1100^\circ\text{C}$  в течение 3 часов.

Исследовались образцы диаметром 5 мм. Для создания в них напряжений  $\sigma = 0 - 40$  кг/мм<sup>2</sup> образцы зажимались в специальные обоймы. Таким образом создавались высокие планарные всесторонние давления. Исследование магнитных характеристик пленок проводилось на магнитооптических установках с использованием эффекта Фарадея. Для измерения магнитной анизотропии образцы помещались в специальное поворотное устройство между наконечниками электромагнита, обеспечивающего однородное плавно регулируемое поле в диапазоне от 0 до 6 кЭ. Измерение параметра кристаллической решетки пленок и подложек производилось на дифрактометре ДРОН - 2.

С увеличением магнитного поля смещения  $H$  ширина полосовых доменов, магнитный момент которых направлен противоположно полю,

уменьшается; резкое уменьшение параметров доменов наблюдается также с ростом температуры отжига.

Исследованы формирование решетки ЦМД в импульсном ( $H \parallel OLN$ ) и планарном ( $H \perp OLN$ ) магнитных полях, поведение решеток и одиночных доменов в поле смещения  $H$  при различных внешних напряжениях и температурах отжига.

Анализ кривых показывает, что для данной пленки плотность решеток ЦМД с повышением температуры отжига и внешних давлений значительно возросла, а поле коллапса одиночных ЦМД увеличилось. Существование стабильной решетки ЦМД необходимой плотности для пленок разного состава можно обеспечить подбором оптимальной температуры и режимов отжига и величины внешних давлений.

Исследовано влияние высокотемпературного отжига и давлений на магнитную анизотропию пленки. На рис. 4.29 (а, б) приведены угловые зависимости магнитного насыщения пленки в планарном поле  $H_{\perp}$ , перпендикулярном ОЛН, при вращении ее вокруг нормали на угол  $\varphi = 0 - 360^{\circ}$  при различных температурах отжига и фиксированных напряжениях. Угловые зависимости имеют четко выраженные максимумы и минимумы, ответственные за кубическую анизотропию пленки, и соответствующие кристаллографическим направлениям  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 112 \rangle$  (рис. 4.29).

Анализ приведенных зависимостей  $H_{\perp} = f(\varphi)$  показывает, что при отжиге и внешних сжимающих давлениях в пленке состава  $(YSmLuCa)_3(FeGa)_5O_{12}$ , имеющей отрицательные константы магнитострикции, одноосная анизотропия существенно уменьшается.



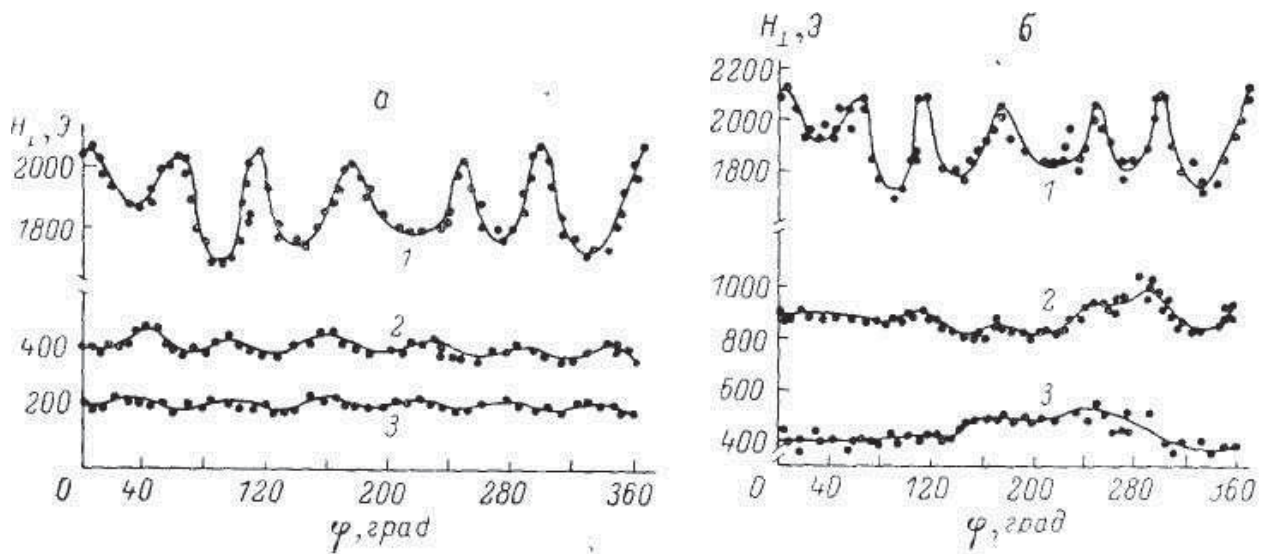


Рис. 4.29. Угловые зависимости поля насыщения  $H_{\perp}$  от угла поворота пленки  $\varphi$  при различных температурах отжига (а) и фиксированных напряжениях  $\sigma$  (б); а : 1 — без отжига, 2 — 1000 °С, 3 — 1100 °С; б —  $\sigma$ , кг/мм<sup>2</sup>: 1 — 0, 2 — 25, 3 — 39.

Уменьшение магнитной анизотропии пленок при отжиге объясняется катионным разупорядочением в подрешетках пленки. Уменьшение магнитной анизотропии пленок под давлением происходит вследствие изменения напряженного состояния пленки за счет рассогласования  $\Delta a = a_s - a_f$  постоянных решеток пленки ( $a_f$ ) и подложки ( $a_s$ ).

Получение слоистости в пленках состава  $(Y\text{SmLuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$  объясняется диффузией ионов  $\text{Ga}^{3+}$  из подложки в пленку, а ионов  $\text{Fe}^{3+}$  - из пленки в подложку, что приводит к образованию слоев с различной намагниченностью. Подтверждением этого предположения может служить значительное уширение профиля линии (888) и увеличение рассогласования  $\Delta a$  до 0.015 Å (после отжига при  $T = 1200$  °С). Структурные исследования



пленок и подложек до отжига и после показали малые изменения параметров решеток ( $\Delta a = a_s - a_f < 0.001 \text{ \AA}$ ).

В эпитаксиальных феррит - гранатовых пленках одноосная магнитная анизотропия представляет сумму индуцированной ростом и упругими напряжениями анизотропии. Для определения величины магнитоупругого вклада в одноосную анизотропию пленки были измерены параметры кристаллических решеток пленки  $a_f^\perp$  и подложки  $a_s^\perp$  в перпендикулярном направлении к пленке. Измерения проведены для исходных и находящихся под внешним давлением ЭФГП. Исходные параметры пленки -  $a_f^\perp = 12.3830(5) \text{ \AA}$ , подложки -  $a_s^\perp = 12.3850(5) \text{ \AA}$ .

Напряжения в пленках из-за рассогласования параметра пленки и подложки  $\Delta a = a_s - a_f$  и магнитоупругий вклад в анизотропию соответственно составили:

$$\sigma = 0.56 \cdot 10^9 \text{ дин/см}^2, K_\sigma = 1932 \text{ эрг/см}^3. \quad (4.3.2)$$

По данным структурных исследований рассчитаны напряжения и магнитострикционный вклад в магнитную анизотропию пленки, находящейся под воздействием внешних сжимающих сил в плоскости:

$$\sigma'' = - E \varepsilon^\perp / 2\nu, \quad (4.3.3)$$

$$K_\sigma = - 3/2 \lambda_{111} \sigma, \quad (4.3.4)$$

где  $E = 2 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$  - модуль Юнга граната,  $\nu = 0.29$  - коэффициент Пуассона,  $\lambda_{111} = - 2.5 \cdot 10^{-6}$  - магнитострикционная константа,  $\varepsilon^\perp = \Delta a^\perp / a_0$ ,  $a_0$  — параметр ненапряженной решетки пленки или подложки,  $\Delta a^\perp$  - разность между параметрами напряженной и ненапряженной решеток пленки или подложки.

На рис. 4.30 приведены измеренные параметры решетки подложки  $a_s^\perp$  и пленки  $a_f^\perp$  состава  $(\text{YSmLuCa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  и соответствующие им рассчитанные напряжения и значения константы одноосной анизотропии  $K_u$

в пленке. Напряжения в пленке и значение константы одноосной анизотропии, определенные из рентгеновских и магнитооптических измерений, хорошо согласуются.

Анализ рис. 4.30 показывает, что рассогласование  $\Delta a$  решеток пленки  $a_f$  и подложки  $a_s$  при сжатии ЭФГП практически не изменилось. Следовательно, магнитоупругий вклад в одноосную анизотропию вследствие рассогласования решеток остается постоянным для исходной и сжатых пленок. Уменьшение  $K_u$  происходит в результате магнестрикционного механизма при планарном всестороннем сжатии. Так как общие изменения значений параметра решетки пленки  $\Delta a_f$  и подложки  $\Delta a_s$  близки (см. рис. 4.30) и рассогласование  $\Delta a = a_s - a_f$  изменилось незначительно, можно сделать вывод, что данная ЭФГП при давлениях до  $40 \text{ кг/мм}^2$  ведет себя, как упругая система.

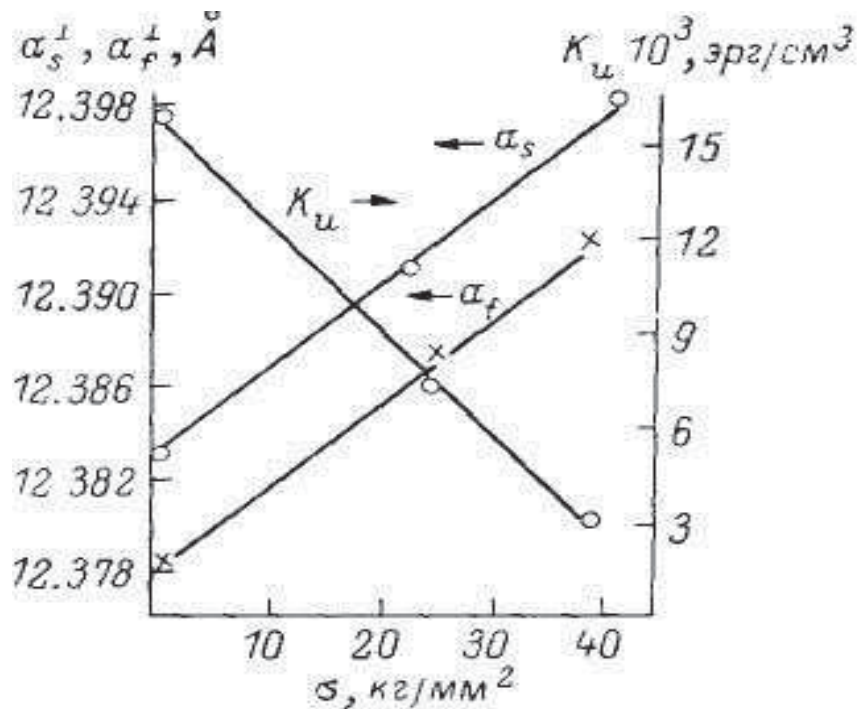


Рис. 4.30. Изменение параметра решетки подложки  $a_s^\perp$ , пленки  $a_f^\perp$  и константы одноосной анизотропии  $K_u$  от внешних напряжений  $\sigma$ .

Для определения механизма передачи напряжений от обоймы к пленке выполнен следующий эксперимент. На сжатом образце ЭФГП в пленке было сделано концентрическое кольцо на глубину, превосходящую толщину магнитной пленки. Поле анизотропии в центральной области пленки и кольцевой части, контактирующей с обоймой, практически не изменилось, следовательно, внешние напряжения передаются на пленку через подложку.

**Магнитострикция феррит – гранатовых пленок – магнитооптический метод.** Информационная плотность носителей информации в эпитаксиальных феррит-гранатовых пленках определяется параметрами магнитной доменной структуры, т.е. размерами (диаметром) ЦМД и периодом решетки ЦМД (минимальным расстоянием между центрами смежных ЦМД) или шириной полосового домена.

Регулирование магнитных параметров эпитаксиальной феррит - гранатовой пленки возможно с помощью механических напряжений. При сжимающем давлении в плоскости пленки происходит изменение параметра кристаллической решетки подложки и пленки, и вследствие эффекта магнитострикции изменяется целый ряд магнитных параметров пленки: одноосной анизотропии, характеристической длины, намагниченности насыщения, ширины страйпа, диаметра одиночного ЦМД, плотности решетки ЦМД и т.д.

Нижний предел 0,1 кбар выбран из условия начала влияния давления на магнитные параметры, а верхний 5 кбар определяется прочностью эпитаксиальной пленки. Образцы вырезались в виде круглого диска нужного диаметра и торцы их притирались. Всесторонние радиальные сжимающие напряжения в плоскости пленки создавались с помощью обжимающих устройств различных конструкций или специальных обойм из немагнитного материала: бериллиевой бронзы, дюралюминия и т.д. Давление передавалось от внутреннего торца цилиндрической поверхности обойм на торцевую цилиндрическую поверхность образца.

Затем на рентгеновском дифрактометре Дрон-2 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ) измеряется параметр кристаллической решетки пленки (по положению линии 888) для исходного и находящихся под внешним давлением образцов. По данным рентгеноструктурных исследований рассчитываются напряжения в пленке

$$\sigma^{\parallel} = -E\varepsilon^{\perp} / 2\nu, \quad (4.3.5)$$

где  $E$  - модуль Юнга монокристалла подложки,  $\nu$  - коэффициент Пуассона,

$$\varepsilon^{\perp} = \Delta a^{\perp} / a_0, \quad (4.3.6)$$

$a_0$  - параметр кристаллической решетки пленки при внешнем давлении  $p = 0$ ,

$\Delta a^{\perp}$  - разность между параметрами решеток пленки при  $p = 0$  и  $p > 0$ .

Затем производится измерение необходимых магнитных характеристик исходных пленок и пленок, находящихся под давлением, на магнитооптических установках с использованием эффекта Фарадея.

Расчет констант магнитострикции феррит – гранатовых пленок проводится по формуле

$$\lambda_{\text{film}} = \Delta H_A \cdot M_S / 3 \sigma = -2,5 \cdot 10^{-6}. \quad (4.3.7)$$

Изучено влияние внешнего всестороннего давления, приложенного в плоскости феррит - гранатовых пленок, на их магнитные свойства. Исследования проведены на образцах  $(\text{YSmLuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ , имеющих отрицательное значение коэффициента магнитострикции. Подложка вырезана в плоскости  $\{111\}$ . Ось легкого намагничивания расположена перпендикулярно плоскости пленки.

**Параметры феррит – гранатовых пленок в условиях давления, приложенного в плоскости пленки.** На рис. 4.31 [136] приведены результаты теоретического расчета изменения анизотропии от приложенного внешнего давления.

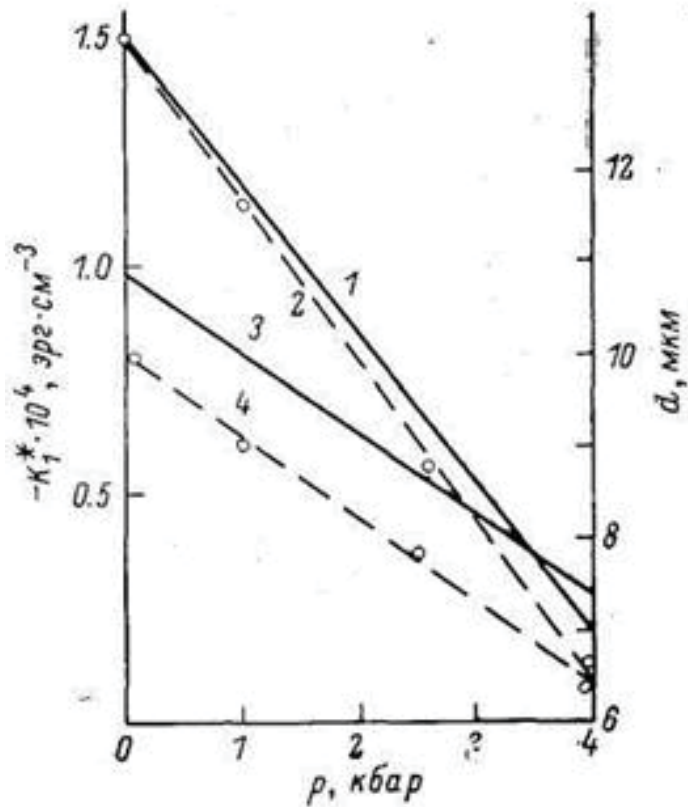


Рис. 4.31. Изменение параметра решетки монокристалла подложки  $a_s^\perp$ , пленки  $a_f^\perp$  и константы одноосной анизотропии  $K_u$  от внешних напряжений  $\sigma$ .

При учете стандартным образом магнитострикции [154] добавка к энергии одноосной магнитной анизотропии, обусловленная внешним давлением, имеет вид

$$\Delta E = 1/12(p\lambda_{111}\cos^2\theta), \quad (4.3.8)$$

где  $\lambda_{111}$  - коэффициент магнитострикции,  $p$  - внешнее давление.

С учетом (4.3.8) выражение для части свободной энергии пленки, обусловленной одноосной магнитной анизотропией и давлением, имеет вид

$$E = -K_1 \cos^2\theta + 1/12(p\lambda_{111}\cos^2\theta) = -K^*_1 \cos^2\theta, \quad (4.3.9)$$

где  $K_1$  — константа естественной одноосной анизотропии

$$K^*_1 = K_1 - 1/12 p\lambda_{111}. \quad (4.3.10)$$

Уравнение (4.3.10) описывает влияние внешнего всестороннего давления в плоскости на одноосную магнитную анизотропию пленки. Из этого выражения видно, что с ростом давления величина анизотропии уменьшается.

При проведении экспериментальных исследований использовалось однородное планарное магнитное поле, с ростом которого до определенной величины происходило насыщение пленки, что и позволяло находить магнитную анизотропию. В случае отсутствия давления, т. е. при  $p=0$ , анизотропия представляет собой величину  $K_1$ , намагниченность насыщения  $4\pi M = 190$  Гс. При  $p = 2.5$  и  $4$  кбар величина  $4\pi M = 170$  и  $140$  Гс соответственно. Т. е. с ростом давления относительное уменьшение намагниченности насыщения незначительно.

На рис. 4.31 приведены теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости константы анизотропии от давления. Видно, что с увеличением давления до 4 кбар одноосная анизотропия уменьшается в несколько раз. При внешнем давлении происходит соответственно изменение параметров цилиндрических магнитных доменов. На рис. 4.31 приведены теоретическая (3) и экспериментальная (4) кривые, описывающие изменение диаметра одиночного цилиндрического магнитного домена (ЦМД), находящегося в рабочем поле смещения  $H$  с изменением давления  $p$ .

Расчетные значения параметров ЦМД при  $\lambda_{111} = -4 \cdot 10^{-5}$  находятся в хорошем согласии с экспериментальными. Некоторые различия между ними при увеличении давления могут быть обусловлены тем, что не учитывалась коэрцитивность, а также считалось, что деформации однородны.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать заключение о том, что влияние внешнего давления на анизотропию пленок и изменение параметров существующих в них ЦМД описывается магнитострикционным механизмом.

**Магнитострикция феррит – гранатовых пленок – метод низкой частотной восприимчивости.** В результате изучения магнитных свойств феррит – гранатовых пленок магнитооптическим методом был выявлен целый ряд недостатков, заключающихся в невозможности проведения этим методом неразрушающих измерений. Так как в результате сжимающих давлений происходит растрескивание пленки, более того, точность измерений является невысокой, появилась необходимость разработки нового более точного метода измерения констант магнитострикции феррит – гранатовых пленок.

Разработка устройств памяти на цилиндрических магнитных доменах (ЦМД) предполагает решение проблемы магнитострикционных эффектов. Она возникает, например, в оценке пограничной одноосной магнитной анизотропии (обусловленной анизотропией магнитострикционных констант) в ионно-имплантированных доменопродвигающих структурах. Особую актуальность эффекты магнитострикции приобретают в запоминающих устройствах на ЦМД с токовым управлением (в силу сравнительно малой глубины магнитостатических ловушек) и в перспективных устройствах памяти на вертикальных блоховских линиях ВБЛ [155]. Одной из задач в этой области является измерение констант магнитострикции в ЦМД-содержащих материалах.

Известно несколько методов измерения констант магнитострикции. Достаточно высокую точность измерения  $\lambda$  (около 15%) обеспечивает метод двухкристальной рентгеновской дифракции [156]. Он основан на измерении сдвига дифракционного рентгеновского пика от ЭФГП, возникающего при включении внешнего магнитного поля. Однако для регистрации этого эффекта требуется очень точная юстировка исследуемой пленки, что затрудняет его применение для метрологического контроля ЭФГП в промышленных условиях.

Менее точными являются методы измерения константы магнитострикции в ЭФГП, основанные на измерении деформации образца во внешнем магнитном поле под действием механических напряжений [157] и на измерении электрической емкости конденсатора, между обкладками которого расположен исследуемый магнитный материал [158]. Практическое использование первого из этих методов ограничено необходимостью приложения к ЭФГП значительных механических напряжений. Недостатком второго является требование независимого измерения диэлектрической проницаемости образца.

Для неразрушающего измерения констант магнитострикции широко используют метод ферромагнитного резонанса (ФМР), который основан на измерении сдвига резонансной линии под действием приложенного к пленке механического напряжения [159]. Этот метод также обладает недостатками. Низкая разрешающая способность, низкая чувствительность к магнитоупругому эффекту и большая погрешность измерений (более 20%) обусловлены большой по сравнению со смещением шириной резонансной линии. Ширина линии ФМР в ЦМД - содержащих пленках определяется быстрорелаксирующими редкоземельными ионами, входящими в состав ЭФГП, и обычно составляет величину порядка 1 - 2 кЭ [160]. В то же время сдвиг линии при изгибе системы пленка - подложка до половины ее толщины не превышает нескольких десятков эрстед [159].



Предлагаемый метод измерения констант магнитострикции основан на измерении полевой зависимости низкочастотной магнитной восприимчивости при перемагничивании ЭФГП. Он заключается в одновременном воздействии на магнитную пленку радиочастотного магнитного поля, механических напряжений и поля перемагничивания. При определенных значениях напряженности подмагничивающего поля наблюдаются особенности на кривой полевой зависимости дифференциальной низкочастотной магнитной восприимчивости  $\chi(H)$ . Такие поля соответствуют переходам пленки либо из многодоменного в однодоменное состояние, либо из состояния с одной доменной структурой в состояние со структурой другого типа. В частности, в магнитном поле, параллельном плоскости пленки и перпендикулярном оси легкого намагничивания  $\langle 111 \rangle$ , особенность в поведении  $\chi(H)$  обнаруживается в поле эффективной магнитной анизотропии  $H_{//}$ . Величина  $H_{//}$  изменяется в результате механического воздействия на пленку. По величине этих изменений можно судить о константе  $\lambda$ . Механизмы, определяющие ширину особенностей  $\chi(H)$ , не зависят от скорости релаксации редкоземельных ионов, а обусловлены в основном размагничивающими полями и перераспределением объемов доменов различных магнитных фаз [161]. Типичные значения ширины таких особенностей  $\chi(H)$  составляют величину в 100 Э [162], что на порядок меньше ширины линии ФМР.

Измерения были проведены на индуктивно-частотной установке [162] с модернизированным измерительным датчиком. Он предусматривал возможность равномерного механического нагружения исследуемой пленки, которое достигалось закреплением подложки в качестве мембраны и откачиванием или накачиванием воздуха с одной стороны от нее. В этом случае для системы пленка - подложка, выполненной в виде диска с радиусом  $R$ , много большим толщины  $h$ , однородное механическое нагружение реализуется при прогибе центра диска до

величины, не превышающей половины его толщины (рис. 4.32). Прогиб контролировался измерением разности давлений  $p$  по обе стороны диска. При этом напряжение  $\sigma$  в пленке выражается через  $p$  согласно формуле [163]:

$$\sigma = \frac{3}{8}(3+\nu)p\left(\frac{R}{h}\right)^2, \quad (4.3.11)$$

где  $\nu$  — коэффициент Пуассона.

Приложенное к пленке механическое напряжение  $\sigma$  в результате эффекта магнитострикции приводит к смещению поля эффективной магнитной анизотропии  $H_{//}$  [159] на величину

$$\delta H_{//} = \frac{3}{2} \frac{\lambda_{111}}{M_s} \sigma, \quad (4.3.12)$$

где  $M_s$  - намагниченность насыщения,  $\sigma$  принимается положительным в случае растяжения пленки.

Расчетная формула для определения константы магнитострикции  $\lambda$  с учетом соотношений (4.3.11), (4.3.12) приобретает вид

$$\lambda_{111} = \frac{\delta H_{//} M_s}{p} \left(\frac{h}{R}\right)^2 \frac{16}{9(3+\nu)}. \quad (4.3.13)$$

Увеличение точности измерения константы  $\lambda$  в методе низкочастотной восприимчивости (НВ) обеспечивается сужением полосы заметных изменений  $\chi(H)$  по сравнению с шириной линии ФМР. При прочих равных условиях ошибка в определении значения резонансного магнитного поля (для ФМР - метода) или в максимуме  $d\chi/dH_{//}$  (для НВ - метода) пропорциональна ширинам линий. Т. к. полоса заметных изменений  $\chi(H)$  на порядок уже ширины ФМР- линии, то погрешность измерения константы

$\lambda$ , обусловленная ошибкой при измерении сдвига магнитного поля  $\delta H_{//}$  в НВ-методе, на порядок меньше, чем в ФМР-методе.

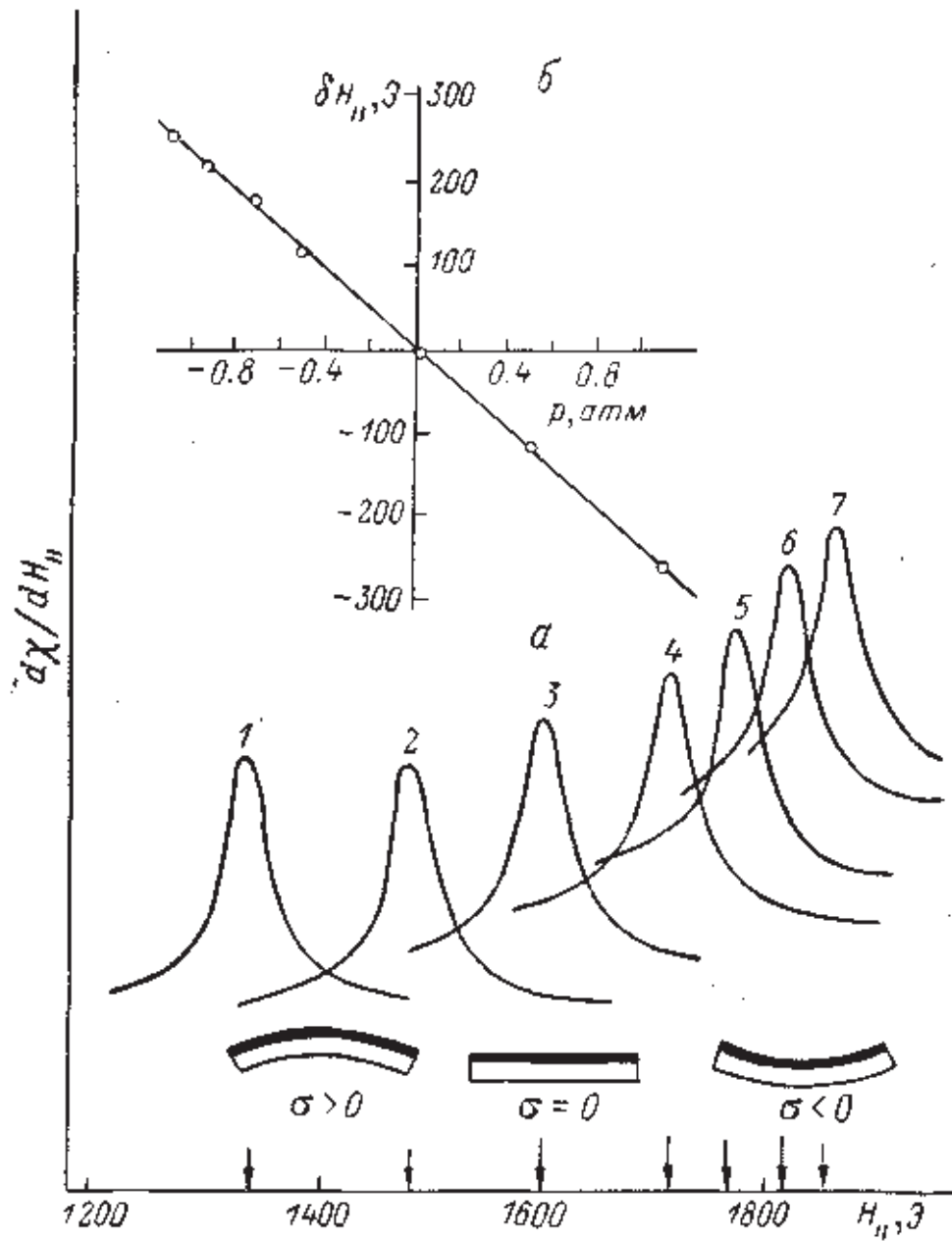


Рис. 4.32. Восприимчивость  $d\chi/dH_{//}$  в функции планарного магнитного поля  $H_{//}$  для различных давлений  $p$  (а) и зависимость величины смещения поля эффективной магнитной анизотропии  $\delta H_{//}$  от давления  $p$  (б): 1, 2 — растяжение пленки ( $\sigma > 0$ ); 4—7 — сжатие ( $\sigma < 0$ ).

Для измерения  $\lambda$  использовалась стандартная пленка граната  $(\text{YSmLuCa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  с осью легкого намагничивания  $\langle 111 \rangle$ , перпендикулярной плоскости пленки. Намагниченность насыщения пленки  $4\pi M_s = 190$  Э. Пленка была нанесена на галлий-гадолиниевую подложку (коэффициент Пуассона  $\nu = 0.29$ ) толщиной  $h = 0.527$  мм, которая свободно опиралась на кольцо радиуса  $R = 14$  мм. К системе пленка - подложка прикреплялась многослойная катушка индуктивности диаметром 5 мм. По разные стороны системы пленка - подложка создавалась разность давлений  $p$  до 1 атм. Измерения дифференциальной магнитной восприимчивости велись на частоте 1 МГц в планарном магнитном поле до 2 кЭ.

По смещению поля магнитной анизотропии (рис. 4.32) по формуле (4.3.13) определена константа магнитострикции  $\lambda = - 2.55 \cdot 10^{-6}$  с точностью  $\pm 1,5$  %.

### Выводы к разделу 4

1. Температурные зависимости резонансного поля  $H_{\text{res}}(T)$  хорошо описываются функцией Бриллюэна. Определена намагниченность насыщения и температура Кюри.

2. Изучена трансформация поверхностной моды с изменением температуры и нелинейного градиента деформаций. С увеличением нелинейного градиента деформаций происходит изменение закрепления спинов и резкое повышение интенсивности поверхностной моды.

3. Исследован эффект температурного расслоения пара- и ферромагнитной фаз. Поверхностная мода сопровождает ферромагнитную фазу во всей области ее существования. Наблюдаемое фазовое расслоение связано с возникновением и сосуществованием кластеров конкурирующих фаз.

Впервые наблюдается такое фазовое расслоение в пленке манганита при высоких давлениях.

4. Вычисления констант магнитострикции поверхностного слоя и объёма пленки показали, что магнитострикция поверхностного слоя в 1.88 раза больше магнитострикции объёма пленки, что связано с разной структурой поверхности и объёма пленки.

5. Впервые в пленках манганитов, находящихся в различных напряженных состояниях, наблюдались поверхностные спиновые волны. Данные о поверхностной моде согласуются с моделью поверхностной неоднородности в теории Пушкарского, в которой поле поверхностной анизотропии воздействует на поверхностные спины.

6. По смещению резонансных полей под действием механического напряжения определены константы магнитострикции пленки и поверхностного слоя. Последний является более магниточувствительным по сравнению с объемом пленки, т. к. его константа магнитострикции  $\lambda_s$  больше константы магнитострикции пленки  $\lambda_f$ .

7. Показано, что спектр СВР является характеристикой магнитной пленки. Вид и форма линий этого спектра зависят от параметров пленки. В случае, если пленка является монокристаллической и обладает высоким сопротивлением, количество линий спектра СВР может достигать нескольких десятков. Линии спектра СВР в этом случае хорошо разрешены и имеют большую величину отношения сигнал – шум. В случае, если исследуемые пленки манганитов обладают малым сопротивлением, линии спектра СВР весьма широки, и их амплитуда довольно мала.

8. Обнаружено, что спектр СВР, как правило, содержит поверхностную моду, которая не зависит от проводимости материала пленки. Показано, что положение, интенсивность и форма этой моды трансформируются относительно однородной моды при изменении напряженного состояния пленки.

9. Спектр спин-волнового резонанса возбуждается в ферромагнитной тонкой пленке при выполнении соответствующих граничных условий. Механизм пиннинга, который является ответственным за возбуждение СВР-спектра, связан с поверхностной магнитной анизотропией и с магнитной неоднородностью пленки. Определен размер магнитной неоднородности  $b \sim 318 \text{ \AA}$  в пленке  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , выращенной на подложке  $\text{SrTiO}_3$ . Такая величина магнитных неоднородностей в этой пленке обеспечивает наблюдение 3-, 5-, 7- и 9-й мод. Интенсивность следующей 11-й моды  $I(n) \sim 1/n^2$  находится на пределе экспериментальной чувствительности.

10. Анализ показал, что при изменении направления магнитного поля от перпендикулярного до параллельного относительно поверхности пленки волновой вектор высокополевых мод изменяется от мнимого значения в перпендикулярном поле до нуля при критическом угле.

11. Существует критический угол  $\varphi_{\text{cr}} \approx 6^\circ$  между направлением магнитного поля и нормалью к пленке ( $\varphi = 90^\circ \pm \varphi_{\text{cr}}$ ), при котором намагниченность образца перпендикулярна к полю поверхностной анизотропии ( $\mathbf{M} \perp \mathbf{K}_s$ ) и параметр  $A = 1$ . При отклонении на угол более 6 градусов линии однородного резонанса 1 и поверхностной моды SM1 сливаются вместе. При критическом угле поверхностные и первая спин-волновая моды трансформируются в однородную моду. Эти результаты согласуются с моделью поверхностной неоднородности Пушкарского.

12. Сильная зависимость числа возбужденных спин-волновых мод и их параметров от температуры и ориентации пленки в магнитном поле указывает на доминирование динамического механизма пиннинга спинов на поверхности пленки.

13. Вычислены основные микроскопические параметры: спин-волновая жесткость  $D$ , обменная константа  $J$  и  $g$ -фактор для пленки  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .

14. Впервые для увеличения точности измерения константы магнито-стрикции  $\lambda$  использован метод низкочастотной восприимчивости при упругой деформации образца. Метод неразрушающего контроля. По

сравнению с ранее применяемыми методами точность измерения константы магнитострикции  $\lambda$  на порядок выше.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Обнаружено, что в исследованных соединениях с нецентральными ионами существует многоминимумность потенциала кристаллического поля, которая проявляется в спектрах ЭПР.

Экспериментально установлено, что при низких температурах заселены уровни, расположенные у дна потенциальных минимумов, при высоких температурах происходит заселение возбужденных уровней, расположенных в околобарьерных и надбарьерных состояниях потенциальных минимумов, высота барьера потенциала кристаллического поля определяется из этих экспериментальных исследований. Высота барьера характеризует природу ближайшей структуры комплекса с магнитным ионом, которая может подвергаться искажениям в зависимости от технологии роста соединения.

Впервые обнаружено, что упругие статические деформации в пленках манганитов приводят к экспериментальному проявлению поверхностной моды спектра спин – волнового резонанса.

В результате проведения научных исследований по теме диссертационной работы:

1. Изучена и решена проблема температурной трансформации спектров ЭПР нецентральными ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с различным орбитально – решеточным взаимодействием в координационных соединениях с разной симметрией структуры (монокристаллы, порошки, полимеры и др.).

2. В соединениях с высокой симметрией структуры – в монокристаллах с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  определен новый параметр (высота барьера потенциала кристаллического поля) аттестации соединений.

3. В соединениях с низкой симметрией структуры порошки, полимеры и др.) определен новый параметр (высота барьера потенциала кристаллического поля) аттестации соединений. Эффект многоминимумного



потенциала кристаллического поля в комплексах с магнитными центрами ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в этих соединениях проявляется в спектрах ЭПР в результате того, что комплексы с ионом  $\text{Fe}^{3+}$  хаотически ориентированы, а энергетические уровни ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в этих соединениях являются смешанными.

4. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  принадлежат одному центру в соединениях с низкой симметрией структуры. Общепринятое утверждение заключалось в том, что в элементарной ячейке таких соединений – 2 центра ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Особенности спектра ЭПР обусловлены проявлением многоминимумности потенциала кристаллического поля, это проявление заключается в перераспределении интенсивностей низкотемпературного и высокотемпературного спектров ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

5. Показано, что эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля позволяет объяснить аномальную (обратную) температурную зависимость ширины линий спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в соединениях с низкой симметрией структуры.

6. Проявление поверхностной моды в спектре спин-волнового резонанса в пленках манганитов происходит при упругой деформации пленки. Параметры этой моды не зависят от проводимости пленки. Впервые измерена константа магнитострикции поверхностного слоя пленки.

7. Метод измерения константы магнитострикции пленок на основе измерения низкочастотной магнитной восприимчивости при упругой деформации позволяет увеличить на порядок точность измерения константы магнитострикции по сравнению с ранее применяемыми методами.

## ПРИМЕЧАНИЕ

Основные результаты диссертации изложены в 32 статьях [39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 57, 69, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 118, 127, 137, 138, 140, 141, 143, 170, 171, 172], которые являются статьями в профессиональных научных журналах, в тезисах докладов на конференциях и в 5 авторских свидетельствах [128, 130, 139, 142, 153].

В заключение автор выражает глубокую благодарность научному консультанту, доктору физико-математических наук, профессору Дьяконову Владимиру Петровичу за неоценимую помощь в постановке и решении многих научных вопросов, связанных с выполнением настоящего исследования, постоянные плодотворные дискуссии, доброжелательную поддержку и чуткое повседневное внимание при выполнении работы.

Автор благодарит также всех сотрудников отдела за помощь в работе.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

|                           |                                                                  |
|---------------------------|------------------------------------------------------------------|
| ЭПР                       | электронный парамагнитный резонанс                               |
| ФМР                       | ферромагнитный резонанс                                          |
| СВР                       | спин – волновой резонанс                                         |
| $H_p$                     | резонансное магнитное поле                                       |
| $M$                       | Намагниченность                                                  |
| $H_s$                     | спиновый гамильтониан                                            |
| $g_{ij}$                  | тензор спектроскопического расщепления                           |
| $D_{ij}$                  | тензор, определяющий тонкую структуру спектра ЭПР                |
| $A_{ij}$                  | тензор, определяющий сверхтонкую структуру спектра ЭПР           |
| $\nu$                     | рабочая частота радиоспектрометра                                |
| $T_c$                     | температура Кюри                                                 |
| $K$                       | постоянная Больцмана                                             |
| $\lambda_{\text{пленки}}$ | константа магнитострикции пленки                                 |
| $S$                       | электронный спин                                                 |
| $I$                       | ядерный спин                                                     |
| $E_0$                     | высота потенциального барьера кристаллического поля              |
| $\sigma$                  | напряжения в пленке                                              |
| $A$                       | параметр элементарной ячейки                                     |
| $\Delta a$                | разность между параметрами элементарной ячейки пленки и подложки |
| $\chi(H)$                 | магнитная восприимчивость                                        |
| $\{110\}$                 | основная плоскость симметрии октаэдра                            |
| $\Delta H_{p-p}$          | ширина линии спектра ЭПР                                         |
| $B$                       | магнетон Бора                                                    |
| НТ                        | низкотемпературный спектр ЭПР                                    |

|    |                                |
|----|--------------------------------|
| BT | высокотемпературный спектр ЭПР |
| 3d | электронная конфигурация иона  |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Завойский, К. Е. Парамагнитная абсорбция в перпендикулярных и параллельных полях для солей, растворов и металлов: дис. ... доктора физ.-мат. наук/ К. Е. Завойский. – М.: ФИАН, 1944.
2. Лоу, В. Парамагнитный резонанс в твердых телах / В. Лоу. – М.: Иностранная литература, 1962. – 242 с.
3. Альтшуллер, С. А. Электронный парамагнитный резонанс / С. А. Альтшуллер, Б. И. Козырев. – М.: Наука, 1972. – 672 с.
4. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А.Абрагам, Б. Блини. – М.: Мир, 1972. – Т. 1 - 652 с.
5. Инграм, Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах / Д. Инграм. – М.: Изд. Иностранной литературы, 1961. – 652 с.
6. Карлов, Н. В. Итоги науки. Радиофизика 1964-1965. Квантовые усилители / Н. В. Карлов, А. А Маненков. – М., 1966. – 232 с.
7. Дейген, М. Ф. Параэлектрический резонанс нецентральных ионов / М. Ф. Дейген, М. Д. Глинчук // УФН. - 1974. - Т. 114, вып. 2. - С. 185-211.
8. Вугмейстер, Б. Е. Кооперативные явления в кристаллах с нецентральными ионами – дипольное стекло и сегнетоэлектричество / Б. Е. Вугмейстер, М. Д. Глинчук // УФН. - 1985. - Т.146, вып. 3. - С. 459 - 491.
9. Клява, Я. Г. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел. / Я. Г. Клява. - Рига: Изд."Зинатне", 1988. - 320 с.
10. Bensimon, Y. Comparison between the electron paramagnetic resonance spectra obtained in X- and W- bands on a fired clay: a preliminary study. / Y. Bensimon, B. Deroide and J. V. Zanchetta // Journal of Physics and Chemistry of Solids, -1999. – V. 60, № 6. – P. 813-818.

11. Деркачев, К. Г. Магниторезонансные исследования низкоразмерного маг-нетика  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  / К. Г. Деркачев, М. И. Кобец, Е. Н. Хацько // Физика низких температур. – 2005. – Т. 31, № 5. – С. 530-535.
12. Смит, Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн. – М.: Изд. ИЛ, 1962. – 251 с.
13. Рабкин, Л. И. Ферриты / Л. И. Рабкин., С. А. Соскин, Б. И Энштейн. – Л.: Изд. «Энергия», 1968. – 205 с.
14. Wyckoff, G. Crystall Structures / G. Wyckoff. - New-York: Interaciencie, 1965. – 451 p.
15. Ансельм, Л. Н. Электронный парамагнитный резонанс ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в литий – алюминиевой шпинели / Л. Н. Ансельм, Г. Л. Бир // ФТТ. - 1966. – Т.8, вып.4. - С. 1013 – 1020.
16. Шаповалов, В. А. Спектр ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_4$  / А. Ю. Кожухарь, В. Н. Селезнев, Г. А. Цинцадзе, В. А. Шаповалов // ФТТ. - 1972. - Т.14. - С. 3428 - 3430.
17. Гортер, Е. В. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферримагнитных окислов / Е. В. Гортер // УФН. - 1955. - Т. 57, вып. 2. - С. 279 – 346.
18. Шаповалов, В. А. Магнитная кристаллографическая анизотропия монокристаллов литиевого и литий – цинкового ферритов с малыми добавками кобальта / В. Н Селезнев, И. К. Пухов, А. К. Дрокин и В. А. Шаповалов // ФТТ. - 1970. - Т.12, вып.3. - С. 885 – 891.
19. Сорин, Л.А. Введение в радиоспектроскопию парамагнитных кристаллов / Л. А. Сорин, И. В. Власова, В. Д. Левандовский. – К.: Наукова думка, 1969. – 255 с.
20. Ландау, Л.Д. Квантовая механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. – М.: Наука, 1965. – 767 с.
21. Зарипов, М. М. Исследование ЭПР ионов группы железа в  $\text{NH}_4\text{Cl}$  / М. М. Зарипов, Г. К. Чиркин // Парамагнитный резонанс. Вып. III. - Казань: Изд. Казанского университета, 1968. - С. 55 – 100.

22. Леушин, А.Н. О расщеплении основного состояния ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в кристаллических полях низкой симметрии / А. Н. Леушин // ФТТ. - 1963. - Т.5, вып. 8. - С. 2353 - 2358.
23. Леушин, А. И. Сб. «Парамагнитный резонанс» / А. И. Леушин. - Издательство Казанского университета, 1964. - С.42 - 47.
24. Кобец, М. И. ЭПР редкоземельных ионов  $Yb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  в двойных молибдатах и вольфраматах / М. И. Кобец, Е. Н. Хацько, К. Г. Деркачев, П. С. Калинин // Физика низких температур. - 2010. - Т. 36, № 7. - С. 767 – 775.
25. Кожухарь, А.Ю. Электронный парамагнитный резонанс ионов  $Co^{2+}$  в литий – галлиевой шпинели / А. Ю. Кожухарь, В. Н. Селезнев., Г. А., Цинцадзе, В. А. Шаповалов // ФТТ. - 1973. - Т.15, вып. 3. - С. 706 – 709.
26. Tsintsadze, G. A. EPR Spectrum of  $Mn^{2+}$  Ions in  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  / G. A. Tsintsadze, V. A. Shapovalov, V. N. Seleznev // Phys. Stat. Sol. (A). - 1974. - Т.22. - P.K205 – K208.
27. Галкин, А. А. Изотопическая сверхтонкая структура спектра ЭПР  $Cu^{2+}$  в  $ZnWO_4$  / А. А. Галкин, А. Д. Прохоров, Г. А. Цинцадзе, В. А. Шаповалов // ДАН СССР. - 1967. - Т.173, вып. 2. - С. 309.
28. Галкин, А. А. Электронный парамагнитный резонанс некоторых ионов группы железа в вольфрамате цинка / А. А. Галкин, Г. Н. Нейло, А. Д. Прохоров, Г. А. Цинцадзе, В. А. Шаповалов // Сб. Вопросы физики конденсир. состояния. - Киев: Изд. „Наукова Думка”, 1969. - С. 47.
29. Bleany, B. The cupric ion a trigonal crystalline electric field / B. Bleany, K. D. Bowers // Proc. Phys. Soc. - 1952. - A65, N.392. - P.667-668.
30. Берсукер, И. Б. Строение и свойства координационных соединений / И. Б. Берсукер. - Л.: Изд. «Химия», Ленинградское отделение, 1971. - 236 с.
31. Берсукер, И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений / И. Б. Берсукер. – Л.:Изд. «Химия», Ленинградское отделение, 1976. - 349 с.

32. Van Vleck, J. H. The Yahn – Teller effect and crystalline stark splitting for clusters of the form  $XY_6$  / J. H. Van Vleck // J. Chem. Phys. - 1939. - V.7. - P.72 – 84.

33. Opik, U. Sludies of the Jahn – Teller effect. A survey of the static problem / U. Opik, M. H. L. Pryce // Proc. Roy. Soc. - 1957. - V.A238. - P.425 – 447.

34. O'Brien, Mary C. M. The dynamic Jahn – Teller effect in octahedrally coordinated  $d^9$  ions / Mary C. M. O'Brien // Proc. Roy. Soc. - 1957. - V.A238, P.425 – 447.

35. O'Brien, Mary C. M. The Jahn – Teller Effect – Fundamental and Implications for Physics and chemistry. / Mary C. M. O'Brien // Proc. Roy. Soc. - 1964. - V.A281. - P.323 - 333.

36. Ham, F. S. Dynamic Jahn – Teller effect in paramagnetic resonance spectra / F. S. Ham // Phys. Rev. - 1965. - V.138. - P.A1727 – A1740.

37. Ham, F. S. Effect of linear Jahn – Teller coupling on paramagnetic resonance in a  $^2E$  state / F. S. Ham // Phys. Rev. - 1968. - V.66, N.2. - P.307 – 321.

38. Shapovalov, V. A. The Jahn – Teller effect in Lithium Gallium Spinel / V. A. Shapovalov, A. Yu. Kozuhar, G. A. Tsintsadse, V. N. Selesnev // Physics Letters. - 1973. - V.42A. - P.377 - 380.

39. Shapovalov, V. A. Multiminimum potential of a crystal field in the monocrystal normal spinel  $ZnAl_2O_4$ , doped by  $Cu^{2+}$  ions / V. A. Shapovalov, E. S. Zhitluchina, K. V. Lamonova, V. V. Shapovalov, S. M. Orel, Yu. G. Pashkevich // Journal of Physics : Cond. Matter. - 2010. - V.22. - P.1-7.

40. Shapovalov, V. Jahn-Teller effect in  $LiGa_5O_8$  spinel / V. Shapovalov, H. Szymczak, S. Piechota, M. Borowiec, V. Djakonov // Molec. Phys. Rep. - 1995. - N.5. - P.256-260.

41. Shapovalov, V. Jahn-Teller effect in copper-doped spinel group / V. Shapovalov, H. Szymczak, S. Piechota // Journal de Physique IV, France. - 1997. - V.7. - P. C1-243 - C1-244.

42. Васюков, В. Н. Особенности проявления эффекта Яна-Теллера в спектре ЭПР монокристалла  $LiGa_5O_8 : Cu^{2+}$  / В. Н. Васюков, В. В. Шаповалов,



Г. Шимчак, С. Пехота, В. А. Шаповалов // Радиоспектроскопия конденсированных сред (коллективная монография в двух частях). – К.: Наукова думка, 1998. – Ч. 1. – С. 209.

43. Шаповалов, В. А. Проявление локальных деформаций кристалла  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  в спектре ЭПР иона  $\text{Cu}^{2+}$  / В. А. Шаповалов, В. Н. Васюков, В. П. Дьяконов, Н. Szymczak, S. Piechota, М. М. Лукина // ФТВД. - 2000. - Т.10, N2. - С. 37 – 42.

44. Shapovalov, V. A. Plastic Deformation-Induced Orientation of Kaolinite Nanocrystals in Ultrahigh-Molecular Weight Polyethylene / V. A. Shapovalov, S. A. Schwarz, V. A. Shapovalov, E. E. Zubov, V. A. Beloshenko, S. F. Myronova, O. I. Aksimentyeva, M. H. Rafailovich, V. I. Kozlov // Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 2007. - V.468. - P.245 – 256.

45. Shapovalov, Vladimir. Percolation Phenomena and Electron Spin Resonance in Nanoscale Polyaniline – Polymethylmethacrylate Blends / Vladimir Shapovalov, Olena Aksimentyeva, Oksana Konopelnyk, Vitalyi Yurkiv, Galina Martinyuk // Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 2007. - Vol. 468. - P.309 – 316.

46. Шаповалов, В. А. Механизм формирования спектра ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в нитрозо- $\beta$ -нафтоле / В. П. Дьяконов, В. Н. Васюков, Е. И. Аксиментьева, В. А. Шаповалов, Н. Szymczak, S. Piechota // ФТВД. – 1998. – Т.8, №4. – С. 60-64.

47. Дьяконов, В. Температурные вариации ЭПР спектра  $\text{Fe}^{3+}$  в полианилине / В. Дьяконов, В. Васюков, Е. Аксиментьева, В. Шаповалов, Г. Шимчак, С. Пехота // ФНТ. - 2000. - Т.26, №4. - С. 265-269.

48. Vasyukov, V. N. Temperature-induced changes in the EPR spectrum of the magnetic center in kaolin/ V. N. Vasyukov, V. V. Shapovalov, S. A. Schwarz, M. H. Rafailovich, J. C. Sokolov, V. A. Shapovalov // J. Magn. Resonance. - 2002. - V.154. - P.15 – 21.

49. Vasyukov, V. N. Investigation of structure of  $\text{Fe}^{3+}$  magnetic center in polyparaphenylene / V. N. Vasyukov, V. A. Shapovalov, V. P. Dyakonov, A. F.

Dmitruk, E. I. Aksimentjeva, H. Szymczak, S. Piechota // International Journal of Quantum Chemistry.- 2002. - V.88, N4. - P.425 - 529.

50. Vasyukov, V. N. Temperature induced change in EPR spectrum of  $\text{Fe}^{3+}$  ion in the complex of iron with 2-hydroxy-1-nitrozonaphthalene / V. N. Vasyukov, V. V. Shapovalov, V. A. Shapovalov, V. P. Dyakonov, O. I. Aksimentyeva, H. Szymczak, S. Piechota // Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 2002. - V.384. - P.13-23.

51. Shapovalov, V. A. Nanocrystals of montmorillonite in composites of ultrahigh-molecular weight polyethylene / V. A. Shapovalov, S. A. Schwarz, V. A. Shapovalov, V. A. Beloshenko, Z. A. Samoilenko, M. H. Rafailovich, J. C. Sokolov, E. I. Aksimentyeva, Nan-Loh Yang, Min-Hui Cui // Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 2004. - V.388. - P.201 - 206.

52. Gerber, P. Microwave spectra of  $\text{Fe}^{3+}$  in the  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  / P. Gerber, F. Waldner // Helvetica Physica Acta. - 1971. - V.44, N3. - P.401-406.

53. Лебедев, А. И. Параметры потенциальной ямы нецентрального аТ.а Ge в твердом растворе GeTe – SnTe. / А. И. Лебедев, И. А. Случинская // ФТТ. - 2007. - Т.49, вып. 6. - С. 1077 – 1085.

54. Сафонов, А. И. Выращивание и оптические свойства монокристаллов селенитов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  / А. И. Сафонов, С. А. Барышев, Т. И. Никифоров, С. Н. Антонов, С. А. Федулов // Кристаллография. - 1968. - Т.13. - С. 914 - 916.

55. Abrahams, S. C. The Czochralski growth of bismuth – germanium oxide single crystals / S. C. Abrahams, P. B. Jamieson, J. L. Bernstein // J. Chem. Phys. - 1967. - V.47. - P. 4034 - 4040.

56. Bernstein, J. L. The Czochralski growth of bismuth – germanium oxide single crystals / J. L. Bernstein // J. Cryst. Growth. - 1967. - V.1. - P. 45 - 48.

57. Шаповалов, В. А. Магнитные центры с исходной высокой симметрией ближайшего окружения и высоким порядком симметрии структуры / В. А. Шаповалов // ФТВД. - 2009. - Т. 19, вып. 2. - С.103 – 109.

58. Wardzynski, W. Reversible photochromic effects in doped single crystals  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  / W. Wardzynski, T. Kukasiewicz and J. Zmija // Optics Communications. - 1979. - V.30. - P. 203 - 205.

59. Wardzynski, W. EPR of magnetic centers in  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  single crystals / W. Wardzynski, M. Baran, H. Szymczak // *Physica*. - 1981. - V.111B. - P. 47 - 50.
60. Кравчина, О. В. Низкотемпературный спектр ЭПР кластерного магнетика  $\text{CeNi}_2$  / О. В. Кравчина, А. И. Каплиенко, А. Г. Андерс, Д. А. Червинский, Ю. Г. Пашкевич, A. Orendachova and M. Kajnakova // *ФНТ*. - 2007. - Т. 33, № 11. - С. 1298 – 1303.
61. Кутько, В. И. Спектр ЭПР и магнитное упорядочение орбита меди / В. И. Кутько, А. И. Каплиенко, Э. П. Николава, А. Г. Андерс, О. В. Шишкин, Р. И. Зубатюк // *ФНТ*. - 2005. - Т. 31, № 5. - С. 507 – 512.
62. Кравчина, О. В. ЭПР в порошковых образцах металлоорганических соединений меди / О. В. Кравчина, А. И. Каплиенко, А. Г. Андерс, M. Orendach, A. Orendachova, M. Kajnakova and A. Feher // *ФНТ*. - 2007. - Т. 30, № 2. - С. 198 – 204.
63. Кобец, М. И. ЭПР в молекулярном магнетике  $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\}6\text{DMF}$  / М. И. Кобец, К. Г. Деркачев, Е. Н. Хацько, В. А. Пащенко, Ю. А. Савина // *ФНТ*. - 2010. - Т. 36, № 4. - С. 368 – 375.
64. Чабаненко, В. В. Спектр ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в бромкрезоловом зеленом ( $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$ ), особенности динамики молекул окружения / В. В. Чабаненко, В. Н. Васюков, Р. О. Кочканян, М. М. Нечитайлов, Г. Шимчак, С. Пехота, А. Набялек // *ФТТ*. - 2002. - Т. 28, № 1. - С. 66 - 72.
65. Васюков, В. Н. Спектр ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  в бромкрезоловом зеленом ( $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$ ), особенности динамики молекул окружения / В. Н. Васюков, В. В. Чабаненко, Р. О. Кочканян, М. М. Нечитайлов, Г. Шимчак, С. Пехота, А. Набялек // *ФТТ*. - 2004. - Т. 30, № 12. - С. 1272 - 1278.
66. Castner, T. ESR and Mossbauer studies of  $\text{Fe}^{3+}$  ion in calcium boro – aluminate / T. Castner, G.S. Newell, W.C. Holton, C.P. Slechter // *J. Chem. Phys.* - 1960. - V.32. - P.668 - 672.
67. Степанов, Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов. - М.: Химия, 1984. - 488 с.

68. Рождественский, А. П. Органические красители / А. П. Рождественский, Ю.А. Шульман. - Калининград: Высшая школа, 1984. – 150 с.
69. Аксиментьева, Е. Особенности структуры и физико – химические свойства комплекса железа (II) с 1-нитрозо-2-нафтолом / Е. Аксиментьева, В. Шаповалов, В. Дьяконов, З. Самойленко, С. Пехота // Журнал общей химии. - 2000. - Т. 70, №10. - С. 1680-1684.
70. Беляев, Е.Ю. Ароматические нитрозосоединения / Е.Ю. Беляев, Б.В. Гидаспов. – Л.: Химия, 1989. - 110 с.
71. Драго, Р. Физические методы в химии. Т. 2 / Р. Драго. – М.: Мир, 1981. - С. 360-404.
72. Стрекаловский, В.Н. Оксиды с примесной разупорядоченностью / В.Н. Стрекаловский, Ю.М. Полежаев, С.Ф. Пальгуев. – М.: Наука, 1987. - 144 с.
73. Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей / Под ред. А. В. Ельцова. – Л.: Химия, 1985. – С. 40-41.
74. Белецкий, И. П. Спектры ЭПР примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в силикагелях / И. П. Белецкий, Ю. И. Горлов, А. А. Чуйко // Теоретическая и экспериментальная химия.- 1980. - Т. 16, вып. 2. - С. 273 - 276.
75. Burzo, E. Magnetic interaction between iron/III/ ions in its complexes / E. Burzo, M. Chipara, D. Ungur, I. Ardelean // Phys.Stat.Solidi (b). - 1984. - V.124. - P. K117 – K120.
76. Singh, R. Effect of Fe ions on electrical conductivity and ESR in tellurium – vanadate glasses / R. Singh // J. Phys. D : Appl. Phys. - 1984. - V.17. - P. L57 – L60.
77. Wickman, H. H. High temperature ESR study on ferric ions in amorphous lead silicates / H. H. Wickman, M. P. Klein, D. A. Shirley // J. Chem. Phys. - 1963. - V.42. - P. 2113 – 2116.

78. Dowsing, R. D. Paramagnetic resonance studies of a possible spin crossover system / R. D. Dowsing, J. F. Gibson // J. Chem. Phys.- 1969. - V.50. - P. 294 - 300.
79. Aasa, R. EPR of substitutional  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{TiO}_2$  / R. Aasa // J. Chem. Phys. - 1970. - V.52. - P. 3919 - 3924.
80. Бокий, Г. Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий. – М.: Наука, 1971. – 250 с.
81. Манк, В. В. Изучение состояния железа в каолинах методом ЭПР / В. В. Манк, Ф. Д. Овчаренко, Л. С. Сонин // ДАН СССР. - 1977. - Т. 233, № 4. - С. 675 – 678.
82. Lim, Y. T. Nanocomposites: Morphological and Rheological Properties / Y. T. Lim, O. OkPark // Macromol Rapid Commun.- 2000. - V.21. - P. 231-235.
83. Alexandre, M. Polymer-layered silicate nano- composites: preparation, properties and uses of a new class of materials / M. Alexandre, P. Dubois // Materials Science and Engineering. - 2000. - V.28. - P. 1-63.
84. Beloshenko, V. A. Properties of ultra-high-molecular polyethylene and related polymerization-filled / V. A. Beloshenko, G. V. Kozlov, V. N. Varyuhin and V. G. Slobodina // Acta Polimer. - 1997. - V.48. - P. 181-187.
85. Druts, A. Crystallography and crystal structure investigation in the Academy of science / A. Druts and A. A. Kashaev // Kristallographiya. - 1960. - V.5, N2. - P. 224-227.
86. Dow, R. B. Inhibition of crystallization of rubber by high pressure / R. B. Dow // J. Chem. Phys. - 1939. - V.7. - P. 201 - 205.
87. Parks, W. High pressure radical polymerisation of ethylene with nitrogen / W. Parks and R. B. Richard // Trans. Faraday Soc. - 1949. - V.45. - P. 203 - 206.
88. Weir, E. Molecular motion of polytetrafluoroethylene under high pressure // E. Weir // J. Res. Natl. Bur. Stand. - 1951. - V.46. - P. 207 – 210.
89. Weir, E. Phase transitions in polytetrafluoroethylene under high pressure / E. Weir // J. Res. Natl. Bur. Stand. - 1953. - V.50. - P. 95 - 98.
90. Бриджмен, П. Новейшие работы в области высоких давлений / П. Бриджмен // УФН. - 1947. - Т. 31, вып.1. - С. 152 – 157.

91. Белошенко, В. А. Перспективные направления структурной модификации полимеров и полимерных композитов с использованием высоких давлений / В. А. Белошенко, А. А. Аскадский, В. Н. Варюхин // Успехи химии. - 1998. - Т. 67, № 11. - С. 1044 – 1067.

92. Белошенко, В. А. Твердофазная экструзия полимеров / В. А. Белошенко, Я. Е. Бейгельзиммер, В. Н. Варюхин. - Киев: Наукова Думка, 2008. – 208 с.

93. Белошенко, В. А. Эффект памяти формы в полимерах и его применение / В. А. Белошенко, В. Н. Варюхин. - Киев: Наукова Думка, 2005. – 190 с.

94. Prut, V. In high – pressure Chemistry and Physics of Polymers / Ed. L. Kovarskij. - CRC Press, Boca Raton, 1994. - P. 341.

95. Ultra – high modulus polymers / Edited by A. Ciferri and I. M. Ward. - London: Applied Science Publishers, 1979. – 325 P.

96. Adelman R. L., Howard E. G. Pat. 41511226, USA.

97. Манк, В. В. О природе стабильных радикалов в каолините / В. В. Манк, Ф. Д. Овчаренко, Л. В. Головкин, Н. В. Васильев, А. Я. Карушкина // ДАН СССР. - 1975. - Т. 223, № 1. - С. 389 – 392.

98. Пащенко, А. В. Дефектность наноструктуры, фазовые переходы, ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  и магниторезистивные свойства керамики  $\text{La}_{0.7}^{3+}\text{Ca}_{0.3-x}^{2+}\text{Sr}_x^{2+}\text{MnO}_{3\pm\delta}$  / А. В. Пащенко, А. А. Шемяков, В. П. Пащенко, В. А. Турченко, В. К. Прокопенко, Ю. Ф. Ревенко, Ю. В. Медведев, Б. М. Эфрос, Г. Г. Левченко // ФТТ. - 2009. - Т. 51, вып. 6. - С. 1127-1136.

99. Shapovalov, V. Linear deformation effect on the SWR acoustic mode in the  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  manganite film / V. Shapovalov, V. Dyakonov, P. Aleshkevych, K. Dyakonov, I. Zhikharev, M. Kuzminski, H. Szymczak // Physica Status Solidi (b). - 2007. - V.244, No. 1. - P. 347 – 351.

100. Dyakonov, V. Spin - wave resonance in the  $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3-\delta}$  film / V. Dyakonov, A. Prohorov, V. Shapovalov, S. Khartsev, V. Krivoruchko, V.

Mihailov, V. Pashchenko, E. Zubov, P. Aleshkevych, K. Dyakonov, S. Piechota, H. Szymczak // Phys. Lett.- 2000. - V.A268. - P.202 – 207.

101. Dyakonov, V. Ferromagnetic resonance in  $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  films / V. Dyakonov, V. Shapovalov, E. Zubov, P. Aleshkevych, A. Klimov, V. Varyukhin, V. Pashchenko, V. Kamenev, V. Mikhailov, K. Dyakonov, V. Popov, S. J. Lewandowski, M. Berkowski, R. Zuberek, A. Szewczyk, H. Szymczak // J. Applied Physics. - 2003. - V.93, No. 4. - P. 2100-2106.

102. Dyakonov, V. FMR in the  $\text{La}_{0.63}\text{Ca}_{0.27}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$  film / V. Dyakonov, V. Shapovalov, E. Zubov, P. Aleshkevych, R. Zuberek, A. Szewczyk, A. Jedrzejczak, H. Szymczak // Phys. Stat. Solidi. - 2003. - V.A196 (1). - P. 90-92.

103. Dyakonov, V. P. Surface and bulk spin-wave resonances in  $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$  / V. P. Dyakonov, A. Prokhorov, V. Shapovalov, V. Krivoruchko, V. Pashchenko, E. Zubov, V. Mikhajlov, P. Aleshkevich, M. Berkowski, S. Piechota, H. Szymczak // J. Phys. : Condens. Matter. - 2001. - V.13. - P. 4049 - 4064.

104. Dyakonov, V. Studies of manganites by magnetic resonance spectroscopy methods / V. Dyakonov, A. Prohorov, V. Shapovalov, V. Pashchenko, P. Aleshkevych, S. Piechota, H. Szymczak // SPIE. - 2001. - V.4412. - P. 272-274.

105. Kundys, B. FMR studies of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  film under stress / B. Kundys, V. P. Dyakonov, V. A. Shapovalov, M. Baran, P. Gierłowski, R. Szymczak // Act. Phys. Pol. - 2004. - V.A 105, No. 1-2. - P. 133 – 139.

106. Саланский, Н. М. Физические свойства и применение магнитных пленок / Н. М. Саланский, М. Ш. Ерухимов. - Новосибирск: Наука, 1975. - 220 с.

107. Kittel, C. Excitation of Spin Waves in Ferromagnet by a Uniform RF Field / C. Kittel // Phys. Rev. - 1958. - V.110, No. 6. - P. 1295 - 1258; Phys. Rev., 1951, V.82, No. 3. - P. 440 - 444.

108. Farle, M. Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers / M. Farle // Rep. Prog. Phys. - 1998, V.61. - P. 755 - 826.

109. Ацаркин, В. А. Управляемое магнитным полем фазовое расслоение в



манганитах: исследование методом электронного парамагнитного резонанса / В. А. Ацаркин, В. В. Демидов // ЖЭТФ. - 2006. - Т. 130, вып. 4. - С. 677 – 685.

110. Coey, J.M.D. Mixed Valences Manganites / J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar // Adv. Phys. - 1999. - V.48, No. 2. - P. 167-193.

111. Zener, C. Interaction Between the d-Shells in the Transition Metals. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure / C. Zener // Phys. Rev. - 1951. - V.82, No. 3. - P. 403 - 405.

112. Krivoruchko, V.N. Transport and magnetic properties of DC-magnetron sputtering  $\text{Ln}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3-\delta}$  thin films / V.N. Krivoruchko, S. I. Khartsev, A.D. Prokhorov, V. I. Kamenev, R. Szymczak, M. Baran and M. Berkowski // J. Magn. Magn. Mater. - 1999. - V.207. - P. 168-179.

113. Pushkarski, H. Quantum Theory of Spin Wave Resonance in Thin Ferromagnetic Films. Part I. Spin Waves in Thin Films / H. Pushkarski // Acta Phys. Polonica A. - 1970. - V.38. - P. 217 - 238.

114. Pushkarski, H. Quantum Theory of Spin Wave Resonance in Thin Ferromagnetic Films. Part I. Spin Waves Resonance Spectrum / H. Pushkarski // Acta Phys. Polonica A. - 1970. - V.38. - P. 899 - 913.

115. Eshbach, J. R. Surface Magnetostatic Modes and Surface Spin Waves / J. R. Eshbach, R. W. Damon // Phys. Rev. - 1960. - V.118, No. 5. - P. 1208 - 1210.

116. Hennion, M. Evidence of anisotropic magnetic polarons in  $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$  by neutron scattering and comparison with Ca-doped manganites / M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi // Phys. Rev. B. - 2000. - V.61, No. 14. - P. 9513 – 9522.

117. Hoekstra, B. Spin-wave resonance spectra of inhomogeneous bubble garnet films / B. Hoekstra, R.P. van Staple, and J.M. Robertson // J. Appl. Phys. - 1977. - V.48, No. 1. - P. 382 - 395.

118. Шаповалов, В. А. Спин - волновой резонанс и его поверхностная мода в пленке манганита / В. А. Шаповалов // ФТВД.- 2010. - Т. 20, No. 1. - С. 56 – 61.



119. Сухоруков, Ю.П. Влияние изовалентного легирования пленок манганитов  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 1$ ) на оптические, магнитооптические и транспортные свойства вблизи перехода металл – изолятор / Ю.П. Сухоруков, Н.Н. Лошкарева, Е.А. Ганьшина, А.П. Кауль, О.Ю. Горбенко, Е.В. Мостовщикова, А.В. Телегин, А.Н. Виноградов, И.К. Родин // ФТТ. - 2004. - Т. 46, вып. 7. - С. 1203 - 1213.

120. Игнатченко, В.А. Спиновые волны в случайно неоднородной среде / В.А. Игнатченко, Р.С. Исхаков // ЖЭТФ.- 1977. - Т. 72, вып. 3. - С. 1005 - 1017.

121. Гуревич, А. Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках / А.Г. Гуревич. – М.: Наука, 1973. – 591 с.

122. Perring, T.G. Spin waves throughout the Brillouin zone of a double-exchange ferromagnet / T.G. Perring, G. Aeppli, S.M. Hayden, S.A. Carter, J.P. Remeika, and S.-W. Cheong // Phys. Rev. Lett. - 1996. - V. 77, No. 4. - P. 711 – 714.

123. Lynn, J.W. Unconventional ferromagnetic transition in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  / J.W. Lynn, R. W. Erwin, J.A. Borchers, Q. Huang, A. Santoro, J-L. Peng, and Z.Y. Li // Phys. Rev. Lett. - 1996. - V.76, No. 21. - P. 4046 – 4049.

124. Martin, M.C. Magnetism and structural distortion in the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  metallic ferromagnet / M.C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Moritomo, and Y. Tokura // Phys. Rev. B. - 1996. - V.53, No. 21. - P. 14285 – 14290.

125. Huber, D.L. Analysis of electron paramagnetic resonance experiment in colossal magnetoresistive materials / D.L. Huber // J. Appl. Phys. - 1998. - V.83, No. 11. - P. 6949 - 6951.

126. Hennion, M. Evidence of anisotropic magnetic polarons in  $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$  by neutron scattering and comparison with Ca-doped manganites / M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi // Phys. Rev. B. - 2000. - V. 61, No. 14. - P. 9513 – 9522.

127. Шаповалов, В. А. Измерение константы магнитострикции феррит – гранатовых пленок методом низкочастотной восприимчивости / В. А.

Шаповалов, А. М. Гришин, В. Ф. Дроботько, Н. Н. Усов // ЖТФ. - 1989. - Т. 59, вып. 8. - С. 97 – 100.

128. А. с. №675451 СССР. Способ контроля неоднородностей тонких магнитных пленок с цилиндрическими магнитными доменами / В. А. Шаповалов, В. Г. Барьяхтар, В. Т. Довгий. - Оpubл. в бюл. “Откр., изобрет., пром. обр., тов. Знаки”, 1979. - №27.

129. Шаповалов, В. А. Особенности поведений ЦМД во внешнем магнитном поле / В. А. Шаповалов, Ю. И. Горобец, В. Т. Довгий // УФЖ. - 1977. - Т. 10. - С. 1745 - 1747.

130. Шаповалов, В. А. Решетки ЦМД с заданными параметрами / В. А. Шаповалов, В. Т. Довгий // ФТТ. - 1979. - Т. 20. - С. 7799 - 7805.

131. Шаповалов, В. А. Особенности образования и существования решеток ЦМД / В. А. Шаповалов, В. Т. Довгий // Микроэлектроника. - 1980. - Т. 9. - С. 188 - 192.

132. Шаповалов, В. А. Формирование решеток ЦМД из полосовых доменов / В. А. Шаповалов, В. Т. Довгий // ФММ. - 1980. - Т. 49. - С. 888 - 892.

133. Шаповалов, В. А. Два типа цилиндрических магнитных доменов и их взаимные переходы / В. А. Шаповалов, В. Т. Довгий Е. Ф. Ходосов // ФММ. - 1981. - Т. 51, вып. 5. - С. 345 - 349.

134. Шаповалов, В. А. Влияние анизотропии ЭФГС на доменную структуру в планарном магнитном поле / В. А. Шаповалов, В. Т. Довгий. Е. Ф. Ходосов // УФЖ. - 1981. - Т. 26, №11. - С. 1825 – 1829.

135. Шаповалов, В. А. Влияние упругих напряжений на магнитные свойства эпитаксиальных эпитаксиальных феррит – гранатовых пленок / В. А. Шаповалов, В. Т. Довгий. Е. Ф. Ходосов, В. А. Субботина, А. А. Хома // ЖТФ. - 1982. - Т. 52, вып. 7. - С. 1416 – 1417.

136. Шаповалов, В. А. Одноосная магнитная анизотропия пленок эпитаксиальных феррит – гранатовых систем при высоких давлениях / В. А.

Шаповалов, Ю. И. Горобец, В. Т. Довгий, С. Н. Самсоненко // ФТТ. - 1982. - Т. 24, вып. 5. - С. 1573 – 1574.

137. Шаповалов, В. А. Доменная структура и магнитные свойства пленок эпитаксиальных феррит – гранатовых систем при воздействии отжига и высоких давлений / В. А. Шаповалов, В. Г. Барьяхтар, В. Т. Довгий, В. Я. Сухаревский // ФТТ. - 1983. - Т. 25, вып. 5. - С. 1415 - 1422.

138. А. с. №1069002 СССР. Способ регулирования магнитных параметров эпитаксиальных феррит – гранатовых пленок / В. А. Шаповалов, В. Т. Довгий, А. А. Калкин, Е. Ф. Ходосов, А. А. Галкин. – Оpubл. 1984, Бюл. №3.

139. Шаповалов, В. А. Магнитные неоднородности доменных структур в квазипланарном магнитном поле / В. А. Шаповалов, А. А. Калкин // УФЖ. - 1986. - Т. 31, №3. - С. 400 - 401.

140. Шаповалов, В. А. О неоднородных процессах зарождения доменных структур феррит – гранатовых пленок / В. А. Шаповалов, А. А. Калкин // Микроэлектроника. - 1986. - Т. 15, вып. 6. - С. 557 - 560.

141. А. С. №1501158 СССР. Индуктивно – частотный способ измерения константы магнитострикции тонких магнитных пленок с цилиндрическими доменами / В. А. Шаповалов, А. М. Гришин, В. Ф. Дроботько, Н. Н. Усов. - Оpubл. 1989, Бюл. №30.

142. Шаповалов, В. А. Измерение константы магнитострикции феррит – гранатовых пленок методом низкочастотной восприимчивости / В. А. Шаповалов, А. М. Гришин, В. Ф. Дроботько, Н. Н. Усов // ЖТФ. - 1989. - Т. 59, вып. 8. - С. 97 - 100.

143. Kaczer, I. Remagnet structure of magnetoplumbite. / I. Kaczer, R. Gemperle // Czech. J. Phys. - 1960. - V.10, No.8. - P. 614 – 616.

144. Kaczer, I. Honeycomb domain structure / I. Kaczer, R. Gemperle // Czech. J. Phys. - 1961. - V.10, No.7. - P. 510 - 522.

145. Bobek, A. H. Properties and device applications of magnetic domains in orthoferrites / A. H. Bobek // Bell System Tech. J. - 1967. - V.46, No.10. - P. 1901 - 1925.

146. Thiele, A. A. Theory of cylindrical magnetic domains / A. A. Thiele // Bell System Tech. J. - 1969. - V.48, No.10. - P. 3287 – 3335.

147. Thiele, A. A. Theory of static stability of cylindrical domains in uniaxial platelets / A. A. Thiele // J. Appl. Phys., 1970. - V.41, No.3. - P. 1139 – 1145.

148. Малоземов, А. Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами / А. Малоземов, Дж. Слонзуски. – М.:Мир, 1982. - 245 с.

149. Аваева, И.Г. / И.Г. Аваева, Ф. В. Лисовский, Е. Г. Мансветова // Письма в ЖТФ. - 1978. - Т. 4, № 24. - С. 1485 - 1488.

150. Дикштейн, И.Е. / Дикштейн И. Е., Лисовский Ф. В., Мансветова Е. Г., Тарасенко В. В. - М.: ИРЭ АН СССР, 1984. – (Препринт / АН СССР, ИРЭ; № 6(378)).

151. Шаповалов, В. А. Комплекс устройств высокого давления для исследования тонких магнитных пленок / В. Т. Довгий, А. А. Калкин, Е. Ф. Ходосов, В. А. Шаповалов // В сб.: Физика и техника высоких давлений. –К.: Наук. думка, 1984. - Вып.16. - С. 25 - 28.

152. А.с. № 991506 СССР. Устройство для магнитооптического измерения параметров носителей информации с цилиндрическими магнитными доменами / В.Т. Довгий, Г. И. Сиренко, В. А. Субботина, Е. Ф. Ходосов, В. А. Шаповалов. - Оpubл. 23.01.1983 в Б.И. № 3.

153. Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупичка. – М.: Мир, 1976. – 246 с.

154. Вонсовский, С. В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро - и ферримагнетиков / С. В. Вонсовский. – М.:Наука, 1971. - 1032 с.

155. Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах / Под ред. Н. Н. Евтихиева и Б. Н. Наумова. – М.: Радио и связь, 1987. – 488 с.

156. Mada, J. Measurements of magnetostriction constants of epitaxial garnet films by double – crystal x – ray diffraction / J. Mada, K. I. Yamaquhi // J. Appl. Phys. – 1982. - V.53, № 1. - P. 596 - 600.

157. Jida, I. J. Magnetostriction constants of Rare Earth Iron Garnets / I. J. Jida // Phys. Soc. Jap. – 1967. - V.22, № 5. - P. 1201 - 1209.

158. Callen, E. R. Magnetostriction in Cubic Neel Ferrimagnets with Application to YIG / E. R. Callen, A. E. Clerk, B. Desavage // Phys. Rev. – 1963. - V.130, № 5. - P. 1735 - 1740.

159. Вела – Колейро, Г.П. Измерение константы магнитострикции феррит – гранатовых пленок методом ФМР / Г.П. Вела – Колейро // ПНИ. – 1979. - № 9. - С. 97 - 100.

160. Телеснин, Р.В. Физика магнитных материалов. / Р.В. Телеснин, А.М. Зюзин, А.Ф. Мартынов, В.В. Рандошкин. - Иркутск, 1981. - С. 94 - 97.

161. Белов, К.П. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках / К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин. – М.: Наука, 1979. – 317 с.

162. Барьяхтар, Ф. Г. Метод изучения доменной структуры в феррит – гранатовых пленках / Ф.Г. Барьяхтар, А.О. Хребтов, А.И. Савуцкий. – Донецк, ДонФТИ АН УССР, 1986. - 60 С. – (Препринт / НАН Украины, ДонФТИ; № 1 (169)).

163. Тимошенко, С. П. Курс теории упругости / С. П. Тимошенко. - К.: Наукова думка, 1972. - 501 с.

164. Лесник, А. Г. Наведенная магнитная анизотропия / А. Г. Лесник. - К.: Наукова думка, 1976. – 163 с.

165. Reynolds, R. W. Dynamic, intermediate, and Jahn- Teller effect in the EPR spectra of 2E orbital states / R. W. Reynolds, L. A. Boatner // Physical Review B.- 1975. - V.12, No.11. - P. 4735.

166. Воротынов, А. М. Исследование эффекта Яна – Теллера ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  методом ЭПР / А. М. Воротынов, Г. А. Петраковский // ФТТ. – 2010. - Т. 52, вып. 11. - С. 2259 – 2262.

167. Домрачева, Н. Е. ЭПР железосодержащих жидкокристаллических дендримеров / Н. Е. Домрачева, В. И. Морозов, М. С. Груздев и др. // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2009. - Т. 1. - С. 1-4.

168. Головина, И. С. Структура и ЭПР низкоразмерных порошков  $\text{KNb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  / И. С. Головина //Journal of Kharkiv National University. - 2013. - №1059. - P. 96-101.

169. Shapovalov, V.A. Dynamic Characteristic of Molecular Structure of Poly(ortho-methoxyaniline) with Magnetic Probes / V.A. Shapovalov, V.V. Shapovalov, M. Rafailovich et al. // The Journal Physical Chemistry C. - 2013. -V. 117. - P. 7830–7834.

170. Шаповалов, В.А. Эффект структурной неэквивалентности магнитных зондов в координационных соединениях 3d-переходных металлов / В.А. Шаповалов, А.С. Мазур, В.В. Штырхунова и др. // Вестник Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого. Научно-теоретический и прикладной журнал - ISSN 2076-8052. -2013. -Т. 2. - С. 129-134.

171. Шаповалов, В.А. Исследование рельефа адиабатического потенциала в монокристаллах с ионами меди / В.А. Шаповалов, Е.С. Житлухина, К.В. Ламонова и др. // ФНТ. - 2014. - Т. 40, № 5. - С. 595-603.

172. Петраковский, Г.А. Магнитные свойства монокристаллов людвицитов  $\text{Cu}_2\text{MBO}_5$  ( $\text{M}=\text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ ) / Г.А. Петраковский, Л. Н. Безматерных, Д. А. Великанов и др. // ФТТ. - 2009. – Т.51, № 10. – С. 1958-1954.

173. Боровик-Романов, С. Магнитоупругие эффекты спонтанно нарушенной симметрии и мягкие моды при магнитных фазовых переходах / С. Боровик-Романов, Е.Г. Рудашевский, Е.А. Туров, В.Г. Шавров // УФН. – 1984. - Т.143, № 4. - С.674-676.

174. Гуляев, Ю.В. Новый тип поверхностных магнитоакустических волн, обусловленных пьезомагнетизмом / Ю.В. Гуляев, Ю.А. Кузавко, И.Н. Олейник, В.Г. Шавров // ЖЭТФ. – 1984. - Т.87, № 2. - С.674-676.

175. Гуляев, Ю.В. Поверхностные магнитоакустические волны в магнитных кристаллах в области ориентационных фазовых переходов / Ю.В. Гуляев, И.Е. Дикштейн, В.Г. Шавров // УФН. – 1997.- Т. 167, № 7. - С. 735-750.

176. Belyaeva, A.I. Some Features of the spin-wave spectrum of CsMnF<sub>3</sub> and their manifestation in light absorption / A.I. Belyaeva, V.S. Kuleshov, V.I. Silaev, N.V. Gapon // Soviet Physics, JETP. 1972. - V.34. – P. 794.

177. Belyaeva, A.I. Visual investigation of the domain structure of ferrimagnetic RbNiF<sub>3</sub> / A.I. Belyaeva, S.V. Petrov, V.P. Yuriyev // Sov. Phys. JETP. – 1980. – V. 52(6). – P. 1140.

178. Aksimentyeva, O.I. Metallic behavior of the conductivity in the polyaniline – poly-(methylemethacrylate) nanoscale blends. / O.I. Aksimentyeva, B.R. Tsizh, V.A. Shapovalov et al. // Nanosystems. Nanomaterials. Nanotechnologies. -2007. – V. 5. - №1. - P. 293-300.