

ЭПР ионов меди в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

© М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Н. Долинчук

Днепропетровский национальный университет,
49050 Днепропетровск, Украина
E-mail: trub@ff.dsu.dp.ua

(Поступила в Редакцию 18 декабря 2007 г.)

В кристаллах гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ зарегистрированы ЭПР-спектры ионов Cu^{2+} ($^2D_{5/2}$), которые локализованы в двух структурно-неэквивалентных положениях Cu1 и Cu2. В параэлектрической фазе $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ($T = 300$ К) измерены угловые зависимости ЭПР-спектров. Определены компоненты g -фактора и тензора сверхтонкого взаимодействия A , установлена ориентация магнитных осей относительно кристаллографического базиса. Измерения ЭПР-спектров проведены в температурном интервале вблизи точки перехода $T_C = 283$ К из пара- в сегнетоэлектрическую фазу. Определена позиционная симметрия центров Cu1 и Cu2 выше и ниже T_C . Обсуждается локализация парамагнитных центров в структуре. На основании полученных результатов показано, что в решетке $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ центры Cu1 и Cu2 замещают ионы Li в двух структурно-неэквивалентных узлах, симметрия которых выше T_C описывается соответственно триклинной C_i и моноклинной C_2 точечными группами.

PACS: 76.30.Fc, 76.30.-v

1. Введение

Кристаллы гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ привлекают внимание исследователей благодаря наличию сегнетоэлектрического фазового перехода [1,2] и совокупности физических свойств, которые находят свое объяснение в рамках теории слабополярного сегнетоэлектричества [3]. Ряд опубликованных ранее работ [4–9] посвящен изучению примесных ионов $3d$ -группы в структуре $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Исследование спектров ЭПР и люминесценции позволило предложить модели центров Cr и Mn в решетке, а также проанализировать влияние ионов примеси на температурные аномалии физических свойств в окрестности T_C .

Первые результаты по идентификации ЭПР-спектров и определению электронного состояния центров меди в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ были опубликованы в [10]. Настоящая работа продолжает исследования ЭПР в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cu}$. В ней представлены результаты измерения ориентационных и температурных зависимостей ЭПР-спектров, проведен расчет параметров спинового гамильтониана, определена локализация парамагнитных центров в решетке, обсуждаются возможные механизмы их зарядовой компенсации.

Монокристаллы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, активированные ионами Cu (0.05 и 0.09 wt.%), были выращены из расплава по методу Чохральского. Образцы вырезались в виде параллелепипедов с ребрами длиной около 3 мм, направленными вдоль кристаллографических осей $b > c > a$ [11,12]. ЭПР-спектры регистрировались при помощи серийного радиоспектрометра с частотой клистронного генератора 9 GHz.

2. Ориентационные зависимости ЭПР-спектров

При $T = 300$ К зарегистрирован ЭПР-спектр ионов Cu^{2+} в основном состоянии $^2D_{5/2}$ с электронным и

ядерным спинами $S = 1/2$, $I = 3/2$. Выделены спектры двух структурно-неэквивалентных центров меди, которые обозначены далее как Cu1 и Cu2. Сверхтонкие квартеты Cu1 и Cu2, записанные для ориентации магнитного поля \mathbf{B} вдоль оси c , приведены на рис. 1. Хорошо видно, что при комнатной температуре компоненты спектра Cu1 обладают более высокой амплитудой, тогда как линии Cu2 характеризуются большей шириной.

Для обоих спектров наблюдается удвоение сверхтонких компонент вследствие наличия изотопов ^{63}Cu ($I = 3/2$) и ^{65}Cu ($I = 3/2$) [13]. При $T = 300$ К и $\mathbf{B} \parallel c$ величина изотопного расщепления для высоко- и низ-кополевого компонент $m_I = \pm 3/2$ спектра Cu1 (0.84 mT) в 2.5 раза превышает собственную ширину резонансных линий (0.34 mT) (рис. 1). Для соответствующих линий сверхтонкого квартета Cu2 изотопное расщепление (0.62 mT) примерно равно ширине индивидуальных компонент (0.66 mT).

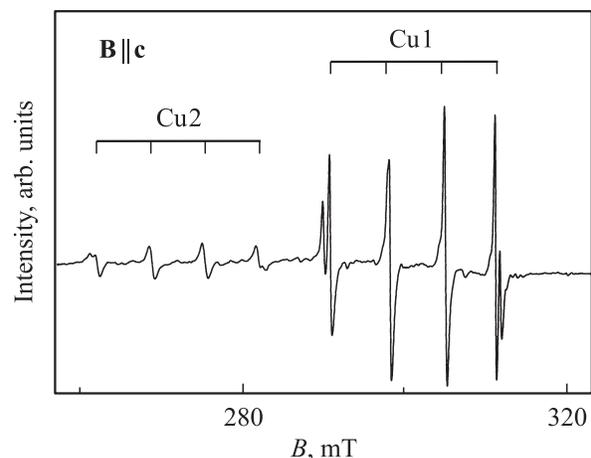


Рис. 1. ЭПР-спектр кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cu}$ при $\mathbf{B} \parallel c$. $T = 300$ К.

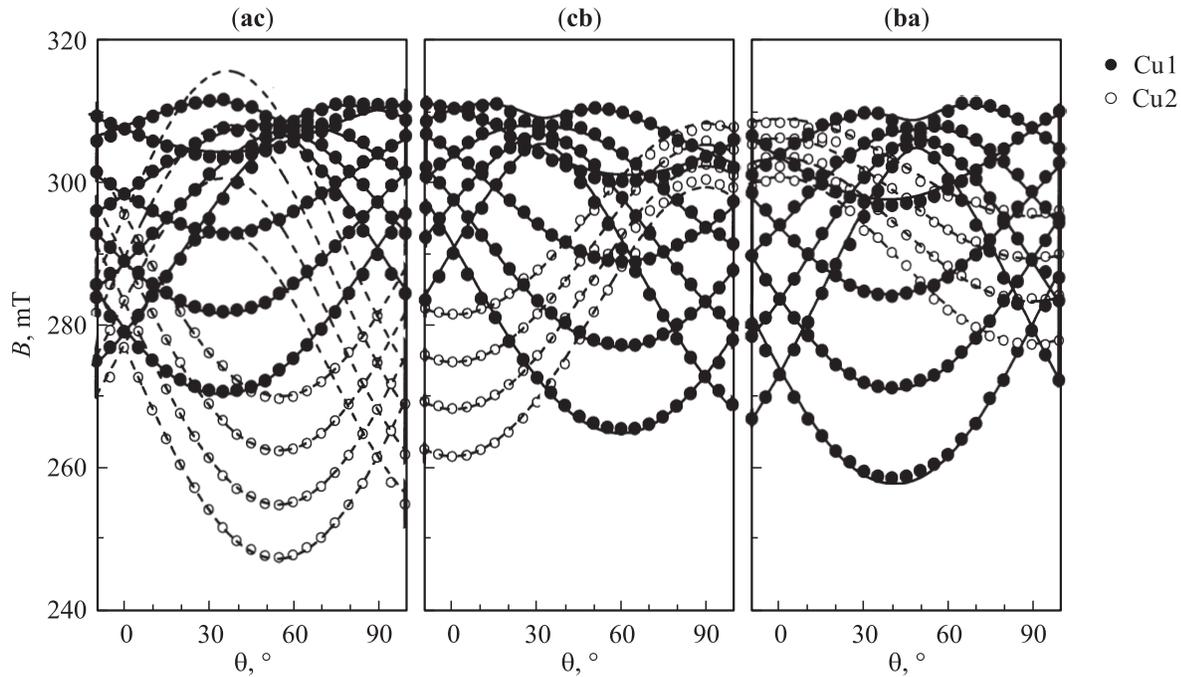


Рис. 2. Угловые зависимости положения ЭПР-линий $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cu}$ при вращении магнитного поля в кристаллографических плоскостях ($T = 300\text{ K}$, изотоп ^{63}Cu). Темные и светлые кружки соответствуют экспериментальным положениям сверхтонких компонент спектров Cu1 и Cu2. Сплошные и штриховые линии рассчитаны на основании спинового гамильтониана (1) и параметров, приведенных в таблице.

Ориентационные зависимости положения сверхтонких линий, полученные при вращении магнитного поля \mathbf{B} в кристаллографических плоскостях, изображены на рис. 2. Чтобы не загромождать рисунок, данные приведены для более интенсивного спектра от изотопа ^{63}Cu . В пределах точности измерений угловые зависимости положения линий спектра ^{65}Cu можно получить на основании табличных данных о ядерных гиромангнитных отношениях изотопов меди [13].

Из рис. 2 видно, что для каждой кристаллографической плоскости регистрируется по два сопряженных спектра Cu1 (темные кружки), которые соответствуют парамагнитным центрам в структурно-эквивалентных позициях. Для произвольных ориентаций магнитного поля относительно осей кристалла наблюдаются четыре ($k_m = 4$) сопряженных спектра Cu1.

Угловые зависимости положения линий спектра Cu2 (светлые кружки на рис. 2) показывают, что в плоскостях (ab) и (bc) регистрируется один сверхтонкий квартет Cu2. При вращении магнитного поля в плоскости (ac) и для произвольных ориентаций поля \mathbf{B} относительно осей кристалла наблюдается два ($k_m = 2$) сопряженных спектра Cu2. Отметим, что для плоскости (ac) на рис. 2 экспериментальные значения положения компонент одного из сопряженных квартетов Cu2 не показаны, так как их определение затруднено наложением более интенсивных линий Cu1.

ЭПР-спектры ионов Cu описаны при помощи спинового гамильтониана, включающего электронное зеемановское и электрон-ядерное сверхтонкое взаимодей-

ствия [13,14].

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S} + \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I}. \quad (1)$$

Параметры спинового гамильтониана (1) для спектров Cu1 и Cu2 представлены в таблице. Во втором столбце даны главные значения \mathbf{g} -фактора и тензора сверхтонкого взаимодействия \mathbf{A} , в третьем столбце приведены направляющие косинусы магнитных осей XYZ относительно кристаллографического базиса abc.

Из данных таблицы следует, что для спектров Cu1 и Cu2 симметрия \mathbf{g} -фактора близка к аксиальной ($g_z > g_x \approx g_y$). Поэтому ориентация магнитных осей Z центров Cu1 и Cu2 определяется с точностью $\pm 0.5^\circ$. Направления осей X и Y близки к вырождению и могут быть определены с заметно большей погрешностью ($\pm 5^\circ$). По сравнению с тензором сверхтонкого взаимодействия диагонализация \mathbf{g} -фактора дает более высокую точность при определении ориентации магнитных осей. Из экспериментальных зависимостей видно, что в пределах ошибки измерений положения линий и расстояния между сверхтонкими компонентами достигают экстремальных значений при одних значениях углов (рис. 2). Поэтому считалось, что для спектров Cu1 и Cu2 главные оси тензоров \mathbf{g} и \mathbf{A} совпадают, и в таблице приведены направляющие косинусы, полученные при диагонализации \mathbf{g} -фактора.

С использованием спинового гамильтониана (1) и компонент тензоров \mathbf{g} и \mathbf{A} получены расчетные угловые зависимости положения ЭПР-линий. Результаты представлены на рис. 2 сплошными и штриховыми линиями для спектров Cu1 и Cu2 соответственно.

Параметры спинового гамильтониана (1) для спектров Cu1 и Cu2 в парафазе $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ($T = 300$ К, данные для изотопа ^{63}Cu)

Центр	Главные значения тензоров \mathbf{g} и \mathbf{A} , 10^{-4} cm^{-1}	Направляющие косинусы магнитных осей \mathbf{XYZ} по отношению к осям кристалла \mathbf{abc}
Cu1	$g_x = 2.083(1)$ $A_x = 23(1)$ $g_y = 2.076(1)$ $A_y = 10(1)$ $g_z = 2.346(1)$ $A_z = 167(1)$	$\begin{pmatrix} -0.643 & 0.713 & -0.279 \\ -0.488 & -0.101 & 0.867 \\ 0.589 & 0.694 & 0.413 \end{pmatrix}$
Cu2	$g_x = 2.102(1)$ $A_x = 48(2)$ $g_y = 2.099(1)$ $A_y = 28(2)$ $g_z = 2.471(1)$ $A_z = 88(2)$	$\begin{pmatrix} 0.816 & 0 & -0.578 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0.578 & 0 & 0.816 \end{pmatrix}$

При $T = 300$ К кристаллы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ находятся в параэлектрической фазе, структура которой соответствует пространственной группе симметрии D_{2h}^{14} [11,12]. Анизотропия и число сопряженных спектров k_m позволяют сделать следующие заключения о позиционной симметрии центров Cu1 и Cu2.

Магнитная кратность $k_m = 4$ и отсутствие выбранных направлений магнитных осей спектра Cu1 (см. таблицу) свидетельствуют о том, что соответствующие центры занимают триклинные позиции в решетке [15]. Измерения ЭПР-спектров в парафазе не позволяют сделать однозначный выбор между точечными группами C_i и C_1 , поскольку любой магнитный спектр centrosymmetric. Это заключение, однако, можно уточнить путем измерения ЭПР-спектров ниже точки перехода в сегнетоэлектрическую фазу ($T_C = 283$ К). В структуре полярной фазы (пространственная группа симметрии C_{2v}^5 [11,12]) возможен лишь один тип позиции $k_m = 4(4)$, C_1 , где после значения k_m в скобках дана кратность соответствующей правильной системы точек и указана точечная группа симметрии [15]. Если в парафазе центры Cu1 занимают позиции $k_m = 4(4)$, C_i , то при фазовом переходе теряется центр инверсии $C_i \rightarrow C_1$, при этом число сопряженных спектров в сегнетофазе не изменится и магнитная кратность $k_m = 4$ ниже T_C сохранится. С другой стороны, если выше T_C центры Cu1 локализованы в позициях $k_m = 4(8)$, C_1 [15], то при переходе в полярную фазу произойдет расщепление спектра Cu1 на две группы структурно-неэквивалентных спектров, каждая из которых обладает магнитной кратностью $k_m = 4$.

Число сопряженных спектров Cu2 ($k_m = 2$) и наличие выбранного направления главной оси \mathbf{g} -фактора $\mathbf{Y} \parallel \mathbf{b}$ (см. таблицу) свидетельствуют о том, что в парафазе соответствующие парамагнитные центры занимают позиции моноклинной симметрии $k_m = 2(4)$, C_2 , где поворотная ось второго порядка направлена вдоль $\mathbf{Y} \parallel \mathbf{b}$ [15]. При охлаждении ниже T_C локальная симметрия понижается $C_2 \rightarrow C_1$, что приводит к удвоению магнитной кратности спектра Cu2. С учетом единственно возможного в сегнетофазе типа позиции ($k_m = 4(4)$, C_1) ниже T_C следует ожидать возникновения четырех ($k_m = 4$) сопряженных спектров Cu2 без выделенных направлений магнитных осей [15].

Представленные соображения подтверждаются теоретико-групповым анализом, который проведен автора-

ми [4] для аналогичной ситуации. С целью уточнения позиционной симметрии центров меди спектры ЭПР были измерены в температурном интервале, включающем точку перехода кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ из параэлектрической в сегнетофазу.

3. Температурные зависимости ЭПР-спектров

ЭПР-спектры изучались в интервале 220–320 К с использованием стандартного криостата. Температура образцов изменялась путем нагревания паров жидкого азота, измерения проводились при помощи медь-константановой термодпары.

Предполагаемые в сегнетофазе расщепления ЭПР-спектров можно зарегистрировать при определенных ориентациях магнитного поля \mathbf{B} относительно элементов позиционной симметрии активных центров [16]. Если точечная группа позиции содержит элемент, исчезающий ниже T_C , то расщепление ЭПР-линий наблюдается для тех ориентаций, при которых поле \mathbf{B} нарушает этот элемент.

Если позиционная симметрия центров Cu1 при $T > T_C$ соответствует группе C_i , то ниже фазового перехода магнитная кратность спектра сохраняется и расщепления линий не будет ни для каких ориентаций \mathbf{B} относительно осей кристалла. В другом возможном случае локальная симметрия Cu1 выше T_C описывается группой C_1 и не содержит элементов, теряемых при фазовом переходе. Ниже T_C возникают две группы структурно-неэквивалентных спектров, и дублетное расщепление линий Cu1 должно регистрироваться при любых ориентациях \mathbf{B} .

Для центров Cu2 при фазовом переходе исчезает поворотная ось C_2 . Следовательно, ниже T_C расщепление спектра Cu2 не будет иметь места при \mathbf{B} , параллельном и перпендикулярном оси $C_2 \parallel \mathbf{b}$. Для плоскостей (\mathbf{ab}) и (\mathbf{bc}) удвоение компонент Cu2 в сегнетофазе должно наблюдаться при отклонении поля от главных ориентаций $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$, \mathbf{b} и \mathbf{c} .

С учетом сказанного измерение температурной зависимости ЭПР-спектров было проведено при $\angle \mathbf{B}, \mathbf{a} = 11^\circ$, $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$. Для данной ориентации магнитного поля симметрия разрешает предполагаемые при фазовом переходе

спектральные расщепления. Кроме того, крайние сверхтонкие компоненты спектров Cu1 и Cu2 не накладываются друг на друга, что позволяет определить параметры линии наиболее точно.

Фрагмент спектра, включающий низкополевые компоненты $|m_I| = 3/2$ сверхтонких квартетов Cu1 и Cu2, представлен на рис. 3 для температур выше и ниже точки фазового перехода. Хорошо видно, что при охлаждении через переход линии Cu1 не претерпевают расщепления и соответствующий спектр сохраняет магнитную кратность $k_m = 4$. Напротив, сверхтонкие линии Cu2 ниже T_C испытывают дублетное расщепление и, как обсуждалось выше, магнитная кратность спектра Cu2 повышается от $k_m = 2$ до 4. На рис. 4 представлены температурные зависимости положения низкополевых компонент спектров Cu1 и Cu2 в окрестности фазового перехода.

4. Локализация центров меди в структуре $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

Полученные результаты позволяют определить местоположения центров меди в решетке кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Температурные зависимости (рис. 3, 4) свидетельствуют о том, что изменение магнитной кратности спектров и локальной симметрии центров Cu1 и Cu2 при переходе из параэлектрической в сегнетофазу про-

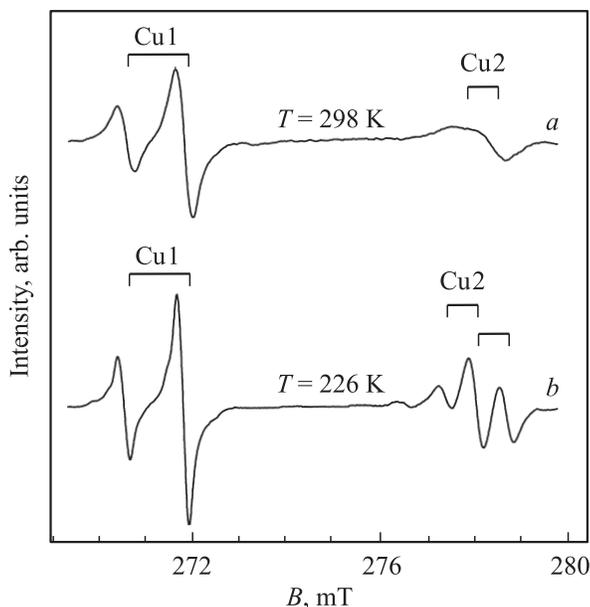


Рис. 3. Фрагмент ЭПР-спектра кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cu}$, зарегистрированный в пара- (a) и сегнетоэлектрической (b) фазах при $\angle \mathbf{B}, \mathbf{a} = 11^\circ$, $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$. Указаны положения низкополевых изотопных дублетов $|m_I| = 3/2$ квартетов Cu1 и Cu2. В сегнетофазе ($T = 226 \text{ K}$) наблюдается расщепление линий спектра Cu2. На левом крыле линии Cu2 заметно наложение компонентов дополнительного слабоинтенсивного спектра (см. раздел 4).

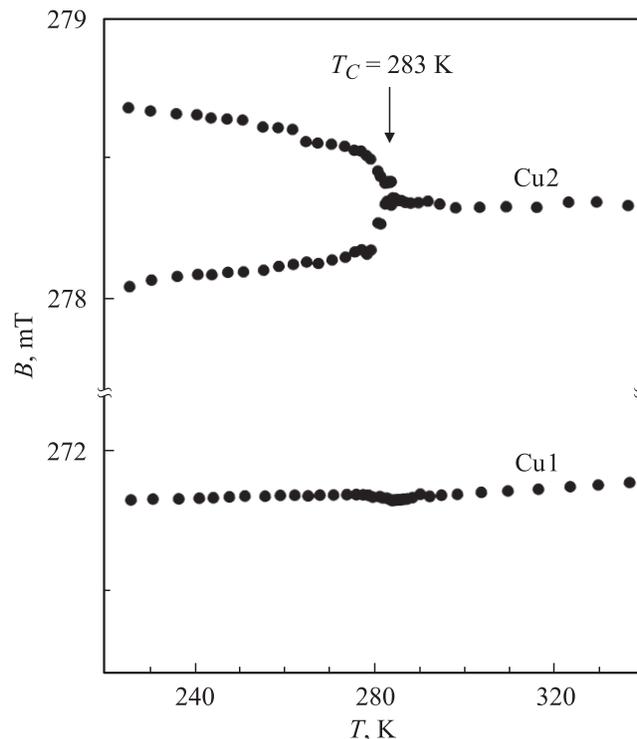


Рис. 4. Температурные зависимости положения низкополевых сверхтонких линий $|m_I| = 3/2$ спектров Cu1 и Cu2 (рис. 3) в интервале сегнетоэлектрического фазового перехода кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. $\angle \mathbf{B}, \mathbf{a} = 11^\circ$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, приведены данные для изотопа ^{63}Cu .

исходит следующим образом:

$$\begin{array}{l} \text{Сегнетофаза } (C_{2v}^5) \quad T_C = 283 \text{ K} \quad \text{Парафаза } (D_{2h}^{14}) \\ \text{Cu1: } \quad k_m = 4(4), C_1 \quad \leftrightarrow \quad k_m = 4(4), C_i \\ \text{Cu2: } \quad k_m = 4(4), C_1 \quad \leftrightarrow \quad k_m = 2(4), C_2. \end{array}$$

С учетом ионных зарядов и радиусов примеси и катионов в составе формульной единицы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ($r_{\text{Cu}^{2+}} = 0.70 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ge}^{4+}} = 0.4\text{--}0.5 \text{ \AA}$, $r_{\text{Li}^+} = 0.6\text{--}0.7 \text{ \AA}$) наиболее вероятным является замещение центрами Cu^{2+} ионов Li^+ . Согласно нейтронографическим данным [11,12], ионы лития в элементарной ячейке парафазы локализованы в двух структурно-неэквивалентных узлах — Li1 (точечная группа симметрии C_i) и Li2 (группа C_2).

Анизотропия ЭПР-спектров указывает на прямое соответствие локальной симметрии центров меди точечным группам указанных узлов бездефектной решетки. Это обстоятельство позволяет предположить, что центры меди замещают ионы лития в структурно-неэквивалентных позициях $\text{Cu1} \rightarrow \text{Li1}$ и $\text{Cu2} \rightarrow \text{Li2}$. В качестве зарядового компенсатора при гетеровалентном замещении $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ могут выступать вакансии ионов лития, которые сравнительно слабо связаны с германиево-кислородным каркасом решетки [11,12]. Поскольку центры Cu1, Cu2 сохраняют локальную симметрию занятых узлов, следует предположить, что заряд-

компенсирующие дефекты расположены на значительном удалении от парамагнитных ионов.

Отметим, что помимо сверхтонких кватрето Cu1 и Cu2 также регистрируются группы линий Cu^{2+} существенно меньшей амплитуды. Положения компонент и величины сверхтонких расщеплений слабоинтенсивного спектра близки к соответствующим параметрам Cu2. Вместе с тем в отличие от Cu2 дополнительный спектр в парафазе характеризуется магнитной кратностью $k_m = 4$, что свидетельствует о триклинной позиционной симметрии. Поэтому логично предположить, что слабоинтенсивный спектр дают ионы меди, расположенные в узлах Li2, но симметрия позиции оказывается искаженной ($C_2 \rightarrow C_1$) из-за присутствия близкорасположенного заряд-компенсирующего дефекта.

5. Заключение

В параэлектрической фазе кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ зарегистрированы ЭПР-спектры ионов Cu^{2+} ($^2D_{5/2}$) в двух структурно-неэквивалентных позициях Cu1 и Cu2. На основании результатов измерения ориентационных зависимостей ЭПР-спектров проведен расчет компонент g -фактора и тензора сверхтонкого взаимодействия A , определены направления магнитных осей центров Cu1 и Cu2 относительно кристаллографического базиса. ЭПР-спектры исследованы в температурном интервале перехода из параэлектрической в сегнетофазу кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Полученные результаты позволяют заключить, что в парафазе локальная симметрия центров Cu1 соответствует центросимметричной точечной группе C_i , тогда как центры Cu2 располагаются в моноклинных позициях симметрии C_2 . При переходе в сегнетофазу локальная симметрия обоих центров меди понижается до триклинной группы C_1 . Сопоставление с данными нейтронографии [11,12] показывает, что симметрия позиций центров Cu1 и Cu2 соответствует точечным группам двух структурно-неэквивалентных узлов Li1 и Li2, занимаемых ионами лития. На этом основании сделан вывод о замещении центрами меди ионов лития в позициях $\text{Cu1} \rightarrow \text{Li1}$ и $\text{Cu2} \rightarrow \text{Li2}$. С учетом особенностей кристаллического строения $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ предполагается, что избыточный положительный заряд Cu^{2+} в узлах Li^+ компенсируется литиевыми вакансиями, наличие которых типично для структур литиевых германатов.

Авторы благодарны В.Г. Поздееву за участие в обсуждении работы и полезные рекомендации.

Список литературы

- [1] M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 1811 (1981).
- [2] P. Preu, S. Haussuhl. Solid State Commun. **41**, 627 (1982).
- [3] А.К. Таганцев, И.Г. Синий, С.Д. Прохорова. Изв. АН СССР. Сер. физ. **51**, 2082 (1987).
- [4] А.А. Галеев, Н.М. Хасанова, А.В. Быков, В.М. Винокуров, Н.М. Низамутдинов, Г.Р. Булка. В. сб.: Спектроскопия, кристаллохимия и реальная структура минералов и их аналогов / Под ред. В.П. Морозова. Изд-во Казан. ун-та, Казань (1990). С. 77.
- [5] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. Кристаллография **36**, 1472 (1991).
- [6] С.А. Басун, А.А. Каплянский, С.П. Феофилов. ФТТ **34**, 3377 (1992).
- [7] С.А. Басун, А.А. Каплянский, С.П. Феофилов. ФТТ **36**, 3429 (1994).
- [8] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, И.А. Бусоул. ФТТ **40**, 1102 (1998).
- [9] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. ФТТ **46**, 1676 (2004).
- [10] M.P. Trubitsyn, M.D. Volnianskii, A.Yu. Kudzin. Ferroelectrics **316**, 121 (2005).
- [11] Y. Iwata, I. Shibuya, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 2420 (1987).
- [12] Y. Iwata, N. Koyano, I. Shibuya, Ann. Rep. Res. React. Inst. (Kyoto Univ) **19**, 11 (1987).
- [13] Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР. Пер. с англ. Мир, М. (1975). 552 с.
- [14] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Пер. с англ. Мир, М. (1972). Т. 1. 651 с.
- [15] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР-активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). 272 с.
- [16] R. Blinc. Phys. Rep. **79**, 331 (1981).