

06,05

## Исследования дигидрофосфата калия методом ЯМР

© Н.И. Ускова<sup>1</sup>, Д.Ю. Подорожкин<sup>1</sup>, Е.В. Чарная<sup>1</sup>, Д.Ю. Нефедов<sup>1</sup>,  
С.В. Барышников<sup>2</sup>, А.С. Бугаев<sup>3</sup>, М.К. Lee<sup>4,5</sup>, L.J. Chang<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Благовещенский государственный педагогический университет,  
Благовещенск, Россия

<sup>3</sup> Московский физико-технический институт (Государственный университет),  
Долгопрудный, Россия

<sup>4</sup> Department of Physics, National Cheng Kung University,  
Tainan, Taiwan

<sup>5</sup> NSC Instrument Center at NCKU,  
Tainan, Taiwan

E-mail: natashazaitseva@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 9 сентября 2015 г.)

Проведены исследования порошкового образца дигидроортофосфата калия,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , методом ЯМР ядер  $^{31}\text{P}$  в широком температурном диапазоне, включающем сегнетоэлектрический фазовый переход. Выявлены изменения положения и формы резонансной линии при переходе в сегнетофазу. По полученным данным рассчитаны параметры тензора химического сдвига  $^{31}\text{P}$  (изотропный сдвиг, анизотропия и асимметрия) в сегнетоэлектрической фазе. Показано резкое возрастание анизотропии тензора при фазовом переходе. Для контроля температуры перехода были проведены также диэлектрические измерения.

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-07-12416).

### 1. Введение

Дигидроортофосфат калия,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP), является одним из наиболее известных сегнетоэлектриков [1]. Сегнетоэлектричество ниже фазового перехода при 122.5 К было обнаружено в KDP в 1935 г. При сегнетоэлектрическом фазовом переходе происходит изменение симметрии из тетрагональной (пространственная группа  $I4_2d$ ), которую имеет дигидрофосфат калия при комнатной температуре, в ромбическую фазу (пространственная группа  $Fdd2$ ). Ромбическая фаза считается стабильной во всей температурной области ниже перехода. Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению кристаллического KDP различными методами, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) применялся к KDP только в температурной области выше сегнетоэлектрического перехода. Ограничение области применения метода ЯМР в первую очередь было обусловлено аппаратными возможностями. Вследствие этого до настоящего времени в литературе отсутствовали данные о параметрах тензора химического сдвига (ТХС) линий ЯМР для ромбической фазы дигидрофосфата калия. Отметим, что спин ядер  $^{31}\text{P}$  равен 1/2 и, следовательно, квадрупольный момент  $^{31}\text{P}$  равен нулю. Компоненты ТХС ядер фосфора в монокристалле  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  при комнатной температуре и влияние на ТХС облучения протонами было исследовано в работе [2]. В соответствии с типом кристаллической решетки тензор обладал аксиальной симметрией. В [3] по данным температурных ЯМР-исследований были рас-

считаны компоненты ТХС  $^{31}\text{P}$  в монокристалле  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  выше и ниже сегнетоэлектрического фазового перехода, происходящего около 220 К. (Кристалл  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  является дейтерированным аналогом кристалла  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .) Было показано, что изотропный сдвиг не изменяется при фазовом переходе, что свидетельствовало о чисто структурном характере фазового перехода. Однако позднее более точные измерения методом ЯМР при вращении под магическим углом для дейтерированного кристалла KDP выявили незначительное уменьшение изотропного сдвига ниже фазового перехода [4,5].

В настоящей работе приводятся результаты исследования кристаллического порошка дигидрофосфата калия методом ЯМР ядер  $^{31}\text{P}$  в широком диапазоне температур, перекрывающим область сегнетоэлектрического фазового перехода. Выявлены изменения формы и положения линии ЯМР, связанные с сегнетоэлектрическим фазовым переходом около 122 К. По этим измерениям нами рассчитаны параметры ТХС ниже сегнетоэлектрического фазового перехода и температурная зависимость изотропного сдвига. Для контроля температуры фазового перехода проводились также измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

### 2. Образцы и эксперимент

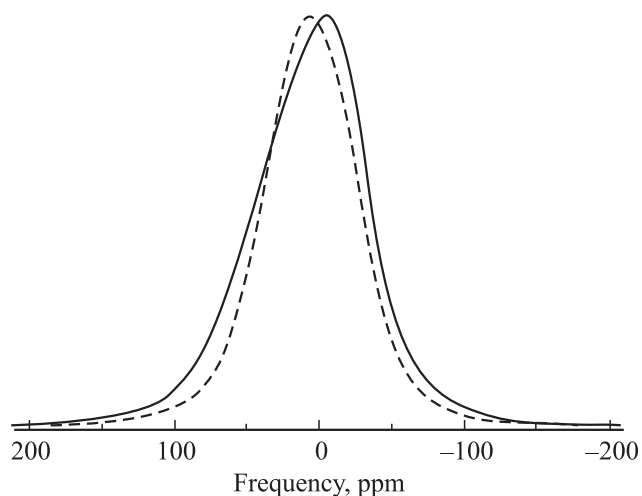
В качестве образцов использовался кристаллический порошок KDP квалификации „особо чистый“. Для диэлектрических измерений из порошка прессовалась таблетка толщиной 1 мм и диаметром 1 см.

ЯМР-измерения проводились на импульсном спектрометре Avance400 фирмы Bruker в магнитном поле 9.4 Т на частоте 162 МГц в диапазоне температур от комнатной температуры до 90 К. Использовался низкотемпературный датчик широких линий HPLTSTAT.49 с криостатной системой JANIS RESEARCH STVP-XG. Стабилизация температуры была не хуже 0.2 К. Линия ЯМР  $^{31}\text{P}$  получалась Фурье преобразованием сигнала свободной прецессии после  $90^\circ$  импульса. Положение линии находилось относительно сигнала ЯМР  $^{31}\text{P}$  от молярного раствора ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при комнатной температуре. Дополнительно при комнатной температуре измерялся спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  при вращении под магическим углом для точного определения изотропного химического сдвига. Скорость вращения составляла 15 кГц.

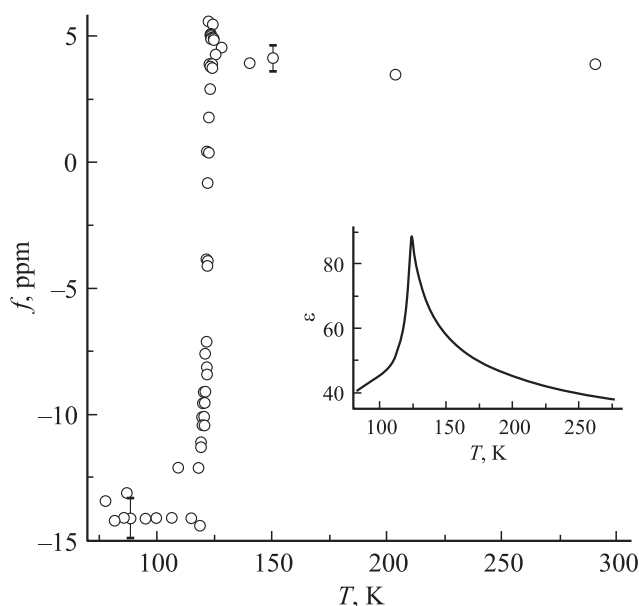
Для измерения диэлектрической проницаемости применялся цифровой измеритель импеданса E7-25 с частотным диапазоном от 20 Гц до 1 МГц. Измерения проводились в режиме непрерывного охлаждения и нагрева со скоростью 1 К/мин. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости не превышала 5%. Точность определения температуры была около 0.2 К.

### 3. Экспериментальные результаты

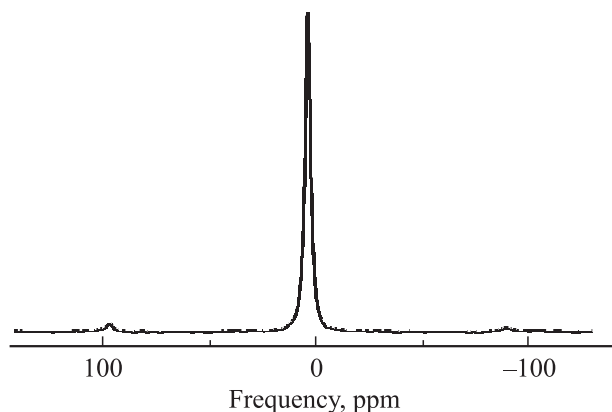
Положение и форма линии ЯМР  $^{31}\text{P}$  в образце KDP слабо изменялись при уменьшении температуры от комнатной до 123 К. При температуре сегнетоэлектрического фазового перехода происходило резкое уменьшение резонансной частоты, определяемой по максимуму резонансной кривой. Примеры линий ЯМР  $^{31}\text{P}$ , измеренных при 123.5 К (выше фазового перехода) и при 120.3 К (ниже фазового перехода) приведены на рис. 1. Кроме того, при фазовом переходе резонансная линия уширялась и становилась более асимметричной. Темпера-



**Рис. 1.** Линии ЯМР  $^{31}\text{P}$  в порошковом образце KDP при температуре 120.3 К (сплошная кривая) и 123.5 К (штриховая кривая).



**Рис. 2.** Температурная зависимость частоты  $f$  максимума линии ЯМР  $^{31}\text{P}$  в порошковом образце KDP. На вставке показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости, измеренная при охлаждении на частоте 10 кГц.



**Рис. 3.** Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  при вращении под магическим углом при комнатной температуре.

турная зависимость положения максимума резонансной линии показана на рис. 2. Температура скачкообразного изменения положения резонансной линии около 123 К совпадала с температурой максимума диэлектрической проницаемости, наблюдаемого при 123.2 К. Результаты измерений диэлектрической проницаемости приведены на вставке к рис. 2.

Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ , полученный при вращении под магическим углом при комнатной температуре, представлен на рис. 3. Найденный по положению центральной линии относительно положения линии в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  изотропный химический сдвиг равнялся  $3.89 \pm 0.03$  ppm.

Наблюдаемые изменения формы линии ЯМР  $^{31}\text{P}$  в образце KDP при фазовом переходе свидетельствуют об

изменении ТХС, обусловленные изменением структуры кристалла. Анализ формы линии дает возможность определить параметры ТХС в низкотемпературной ромбической фазе.

#### 4. Обсуждение

Параметрами ТХС в обозначениях Хаберлена являются: изотропный химический сдвиг  $\delta_{\text{iso}}$ , анизотропия  $\delta$  и асимметрия  $\eta$ , которые связаны с компонентами ТХС в главных осях  $\delta_{xx}$ ,  $\delta_{yy}$  и  $\delta_{zz}$  следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \delta_{\text{iso}} &= (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})/3, \\ \delta &= \delta_{zz} - \delta_{\text{iso}}, \quad \eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/\delta. \end{aligned} \quad (1)$$

В элементарной ячейке кристаллов KDP имеется четыре молекулярные единицы и соответственно четыре атома фосфора. В высокотемпературной параэлектрической фазе атомы фосфора расположены в центрах кислородных тетраэдров  $\text{PO}_4$ . Главные оси ТХС совпадают с кристаллографическими осями [3]. В соответствии с симметрией кристаллической решетки ТХС является аксиально симметричным, так что  $\delta_{yy} = \delta_{xx}$  и  $\eta = 0$ . При переходе в сегнетоэлектрическую фазу с ромбической симметрией атомы фосфора смещаются из центров тетраэдров  $\text{PO}_4$  вдоль кристаллографической оси  $c$ . Четыре атома фосфора становятся физически неэквивалентными. Для каждой из неэквивалентных позиций главная ось  $z$  ТХС совпадает с осью  $c$ , а две другие главные оси ТХС имеют различные направления. Однако все четыре ТХС имеют одинаковые собственные числа  $\delta_{xx}$ ,  $\delta_{yy}$  и  $\delta_{zz}$ . Поэтому результат усреднения по различным ориентациям в магнитном поле кристалликов KDP в порошковом образце дает одинаковую форму линии ЯМР  $^{31}\text{P}$  для всех четырех атомов фосфора в элементарной ячейке.

Параметры ТХС  $^{31}\text{P}$ , найденные в работе [2] при комнатной температуре, равны  $\delta_{xx} = \delta_{yy} = 3.20$  ppm и  $\delta_{zz} = -26.05$  ppm. Это дает  $\delta = -19.50$  ppm и  $\eta = 0$ . Малая анизотропия при комнатной температуре приводит к тому, что форма линии ЯМР от порошкового образца, в основном, определяется не ТХС, а уширяющими взаимодействиями другой природы, например, диполь-дипольным взаимодействием и присутствием дефектов кристаллической решетки. Вследствие этого, полученные нами данные ЯМР не позволяют рассчитать параметры ТХС в параэлектрической фазе.

Однако в сегнетоэлектрической фазе линия ЯМР (рис. 1) значительно уширяется, а ее форма изменяется. Это дает основание полагать, что анизотропия ТХС начинает доминировать в формировании формы линии. Нами была проведена подгонка экспериментальной формы линии  $^{31}\text{P}$  с использованием трех подгоночных параметров: изотропного химического сдвига  $\delta_{\text{iso}}$ , анизотропии  $\delta$  и асимметрии  $\eta$  с учетом дополнительного уширения, описываемого суммой лоренцевского и гауссовского

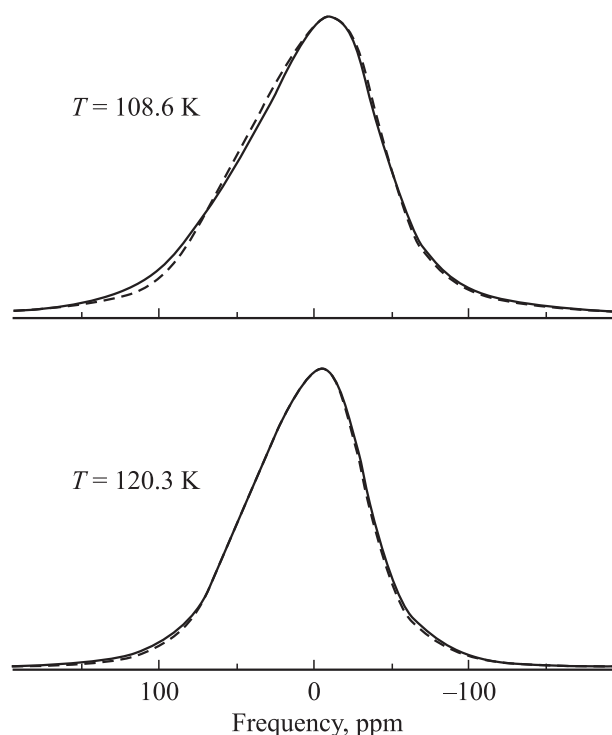


Рис. 4. Экспериментальные (сплошные кривые) и теоретические (штриховые кривые) линии ЯМР  $^{31}\text{P}$  в порошковом образце KDP при температурах, указанных на рисунке.

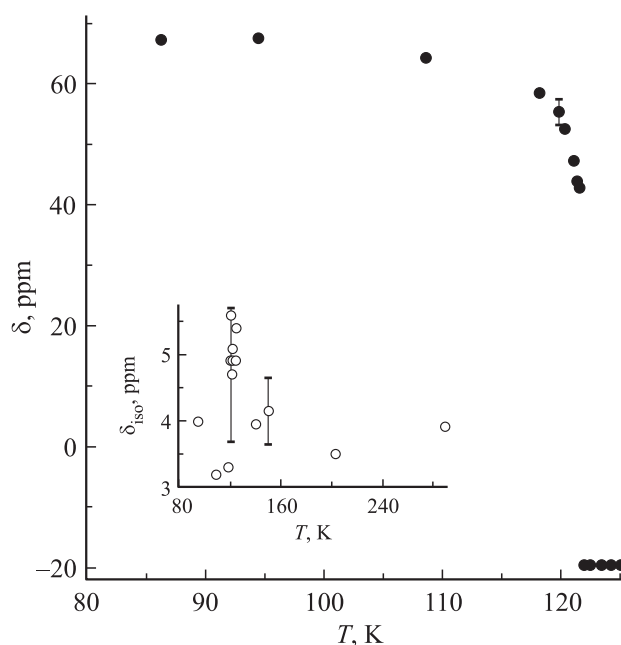


Рис. 5. Температурная зависимость анизотропии ТХС  $^{31}\text{P}$ . На вставке приведена температурная зависимость изотропного химического сдвига (см. текст).

вкладов. При этом использовалось программное обеспечение спектрометра. Примеры подгонки формы линии в сегнетоэлектрической фазе показаны на рис. 4. Как видно, имеется очень хорошее совпадение эксперимен-

тальных и теоретических линий. Результаты расчетов  $\delta$  и  $\delta_{\text{iso}}$  представлены на рис. 5 и на вставке к нему. Для параэлектрической фазы в качестве  $\delta$  для построения графика использовано значение анизотропии ТХС из работы [2], а в качестве  $\delta_{\text{iso}}$  использовалось положение максимума линии ЯМР. Как следует из рис. 5, анизотропия ТХС резко возрастает в результате сегнетоэлектрического фазового перехода, изменяясь от  $-19.5$  ppm при комнатной температуре до  $67$  ppm ниже  $90$  К. Изотропный сдвиг в пределах погрешности не изменяется. Асимметрия  $\eta$  ниже фазового перехода определялась по подгонке формы линии значительно менее точно и изменялась в пределах от  $0.1$  до  $0.2$ , не влияя заметным образом на степень согласия эксперимента и теоретической кривой. Эти результаты можно сравнить с результатами исследований методом ЯМР кристаллов дейтерированного KDP в работе [3]. В этой работе изотропный сдвиг также был найден одинаковым и равным  $3$  ppm при комнатной температуре и при  $-60^\circ\text{C}$  (примерно на  $10$  градусов ниже фазового перехода). Анизотропия  $\delta$  при комнатной температуре и в сегнетофазе была определена как  $-18$  ppm и  $67$  ppm соответственно. Асимметрия в сегнетофазе была рассчитана и составила  $0.46$ . В настоящей работе изотропный сдвиг при комнатной температуре составлял  $3.89$  ppm по данным измерений при вращении под магическим углом. Это значение практически совпадает с результатом для дейтерированного KDP. Таким образом, полученные в настоящей работе результаты по изменению анизотропии ТХС при переходе в сегнетофазу и по величине изотропного сдвига при комнатной температуре для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  полностью согласуются с результатами для дейтерированного KDP. Однако, так как в работе [3] измерения дейтерированного кристалла в сегнетоэлектрической фазе проводились только при одной температуре, то не представляется возможным провести сравнение температурной зависимости анизотропии ниже перехода. Отметим, что изотропный сдвиг для кристалла KDP, рассчитанный по данным в работе [2], составлял  $-6.55$  ppm. Причины некоторого расхождения величин изотропного сдвига при комнатной температуре, полученных в настоящей работе при вращении под магическим углом и в работе [2], не ясны.

Таким образом, в настоящей работе проведены исследования ТХС ядер  $^{31}\text{P}$  в порошковом образце кристаллического KDP методом ЯМР. Путем подгонки формы линии ЯМР  $^{31}\text{P}$  ниже сегнетоэлектрического фазового перехода были рассчитаны температурные зависимости параметров ТХС. Показано, что в результате перехода резко возрастает анизотропия ТХС и появляется асимметрия тензора. Величина изотропного химического сдвига в пределах погрешности не изменяется с температурой.

Измерения методом ЯМР проводились в Ресурсном центре „Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники“ Санкт-Петербургского государственного университета.

## Список литературы

- [1] M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford (2001).
- [2] S.-H. Kim, K.W. Lee, B.H. Oh, C.E. Lee, K.S. Hong. Phys. Rev. B **76**, 172 101 (2007).
- [3] R. Blinc, M. Burgar, V. Rutar, J. Seliger, I. Zupančič. Phys. Rev. Lett. **38**, 92 (1977).
- [4] A. Bussmann-Holder, N. Dalal, R. Fu, R. Migoni. J. Phys.: Condens. Matter. **13**, L231 (2001).
- [5] N.S. Dalal, O. Gunaydin-Sen, R. Fu, R. Achey, K.L. Pierce. Ferroelectrics **337**, 3 (2006).