

УДК 548:[537.611.43:539.124]

©1995

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ Cu^{2+} В РЕШЕТКЕ KN_2PO_4 И KD_2PO_4

О.Ф.Гатауллин, Е.П.Жеглов, Ю.М.Рыжманов

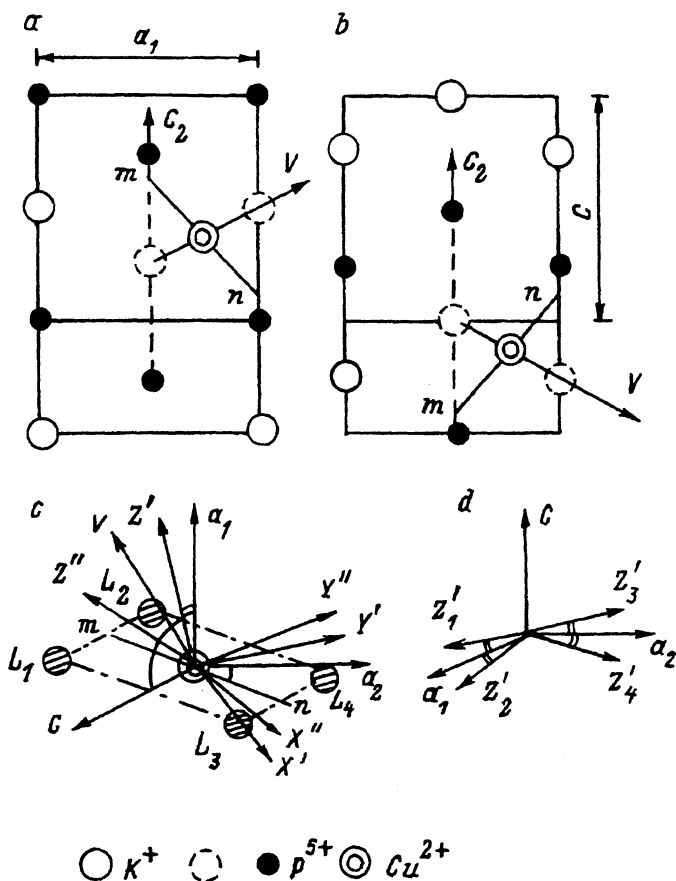
Казанский физико-технический институт РАН
(Поступила в Редакцию 1 августа 1994 г.)

Методом ЭПР на частоте 9.3 GHz при $T = 100\text{--}300$ К исследовались особенности локализации дефектов, образуемых примесными гетеровалентными ионами Cu^{2+} в монокристаллах KN_2PO_4 и KD_2PO_4 . Для $T > T_c$ наблюдалось четыре осевых магнитно-неэквивалентных центра, для которых определены параметры спин-гамильтониана. Структура центров анализируется с учетом симметрии точечной подгруппы и магнитной симметрии центра.

При изовалентном замещении локальная симметрия примесных центров обычно совпадает с локальной симметрией замещаемых атомов. Захват решеткой гетеровалентной примеси сопровождается зарядовой компенсацией, в результате чего возникают локальные смещения (дефекты). В частности, подобные дефекты наблюдались при внедрении иона Cu^{2+} в решетку сегнетоэлектрика KN_2PO_4 (KDP) [1–3]. В данной работе продолжены исследования методом ЭПР структуры дефектов, образующихся от примесных ионов Cu^{2+} , в решетках KN_2PO_4 (I) и KD_2PO_4 (II).

В параэлектрической фазе KDP кристаллизуется в классе $42m$ тетрагональной сингонии пространственная группа $G_0 = 142d (D_{2d}^{12})$ с параметрами элементарной ячейки: $a = b = 7.433 \text{ \AA}$ (далее a_1 и a_2) и $c = 6.945 \text{ \AA}$, $z = 4$ [4]. Ячейка формируется двумя ($K_A = 2$) трансляционно-неэквивалентными решетками $a(0, 0, 0)$ и $b(0, 0, 1/2)$ [5], каждая из которых образует правильную систему точек (ПСТ). В пространственной решетке KDP можно выделить два мотива из ПСТ на плоскости (100) (аналогично (010)), которые повторяются через $a_1/2$ ($a_2/2$). Атомы кислорода, образующие тетраэдрическое окружение вокруг каждого атома фосфора (черный кружок), на рисунке не указаны (см. рисунок, a, b). Трехмерный каркас фосфатных групп $(\text{PO}_4)^{3-}$ участвует в образовании структурной сетки водородных связей (Н-связи) в кристалле.

Монокристаллы KDP: Cu^{2+} выращены методом кристаллизации при испарении растворителя из концентрированного водного (H_2O или D_2O) раствора KDP, в который добавлялся раствор комплекса



Мотивы ПСТ кристалла KDP на плоскости a_1c .

$a - a_2 = 0$; b — трансляция на $a_2/2$, выделена элементарная ячейка; c — модель дефекта. X', Y', Z' — магнитные оси одного из четырех центров в I, X'', Y'', Z'' — соответственно для II, пунктирный кружок — вакансия в позиции иона калия; d — направления магнитных осей Z четырех центров.

$Cu(H_2PO_4)_2$ из расчета $\sim 5\%$ ионов Cu^{2+} к K^+ . Кислотность раствора (pH) влияет на качество кристалла, а в случае присутствия парамагнитной примеси определяет и равновесную конфигурацию парамагнитных комплексов [6]. Оказалось, что при захвате матрицей KDP примесных гетеровалентных ионов (ион замещения Cu^{2+}), pH влияет на число парамагнитных центров в ячейке. Только четыре центра можно наблюдать при $3 \leq pH \leq 4$. Вероятность образования восьми центров увеличивается при $4 < pH < 6$. Очевидно, в первом случае при избытке в растворе ионов водорода зарядовая компенсация создается вакансиями в позициях иона K^+ . Во втором случае компенсация, по-видимому, определяется протонными вакансиями [2]. Для исследования примесных центров использовались кристаллы, выращенные при $pH \sim 3 \div 4$.

Эксперимент проводился на частоте 9.3 GHz (спектрометр E-12 фирмы «Varian») в интервале температур 100–300 К. Угловая зависимость

спектров ЭПР регистрировалась в ортогональном базисе кристаллографических осей $a_1 a_2 c$. Локальная система координат X, Y, Z задается магнитными осями частного магнитного спектра (главные оси g -тензора). В произвольной ориентации H наблюдается полный спектр от четырех магнитно-неэквивалентных центров. Каждая группа линий центра включает четыре перехода сверхтонкой структуры. Изотопный эффект от ^{63}Cu и ^{65}Cu проявляется как дополнительное расщепление крайних линий СТС. Оси тензоров g и A совпадают. При $H \parallel c$ линии от всех четырех спектров полностью совпадают (магнитная эквивалентность центров). Попарно магнитная эквивалентность центров проявляется в плоскости $(a_1 a_2)$, причем при $\angle H a_1 = \angle H a_2 = \pi/4$ происходит наложение линии спектров. Угол между направлением оси Z (одна из главных магнитных осей (g_{\parallel}) центра) и осями a_1 или a_2 в плоскостях $a_1 c$ или $a_2 c$ для I составил $\sim 5^\circ$. Для II этот угол увеличивается до 36° (см. рисунок, d).

Температурная зависимость параметров g и A , включая точку Кюри ($T_c(\text{I}) = 123$ и $T_c(\text{II}) = 231$ K), хорошо описывается непрерывными линейными функциями, из которых следует, что

$$\partial g_{\parallel} / \partial T (\text{I}) = 0.049 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}; \quad \partial |A_{\parallel}| / \partial T (\text{I}) = -0.05 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\partial g_{\parallel} / \partial T (\text{II}) = 0.055 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}; \quad \partial |A_{\parallel}| / \partial T (\text{II}) = -0.04 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Особенностей поведения (излом или разрыв на графиках $g = f(T)$ и $A = f(T)$) в точке фазового перехода не обнаружено.

Наблюдаемый полный спектр соответствует четырем магнитно-неэквивалентным осевым центрам. Каждый описывается спин-гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \beta \left[g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) \right] + A_{\parallel} \hat{I}_z \hat{S}_z + A_{\perp} (\hat{I}_x \hat{S}_x + \hat{I}_y \hat{S}_y),$$

где β — магнетон Бора, H — внешнее магнитное поле. Параметры представлены в таблице.

Ниже точки Кюри все линии спектра СТС дополнительно расщепляются. Таким образом, фиксируются восемь сопряженных спектров

Параметры спектров ЭПР иона Cu^{2+} в кристаллах KH_2PO_4 (I) и $\text{KD}_2(\text{PO}_4)$ (II), $T = 293$ K

Вводимая парамагнитная примесь	Константа СТС, *		g -фактор **		K_{α}^M	Литературная ссылка
	10^{-4} cm^{-1}		g_{\parallel}	g_{\perp}		
	A_{\parallel}	A_{\perp}				
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	148	19	2.388	2.06	8	[1]
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	142	19	2.364	2.08	8	[2]
	145	20	2.34	2.072	4	[2]
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, I	153	14	2.359	2.07	4	Наст.
	94	66	2.389	2.028	4	раб.

* Ошибка эксперимента $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

** Ошибка эксперимента ± 0.003 .

с параметрами СТС, как и в параэлектрической фазе. Это обусловлено тем, что низкотемпературная сегнетоэлектрическая фаза KDP ($G_0 = Fdd2 (C_{2V}^{19})$) включает два возможных сегнетоэлектрических домена, сдвинутых вдоль оси c в противоположные стороны (индекс подгруппы $mm2$ равен двум [4]).

Сопоставляя параметры для I и II, необходимо отметить, что, хотя имеется заметное различие констант СТС и g -факторов, в обоих случаях ось Z остается в плоскости a_2c или a_1c , и осевая симметрия центра сохраняется.

Основное состояние иона Cu^{2+} с конфигурацией $3d^9$ ($^2D, S = 1/2, I = 3/2$) в кристаллическом поле октаэдрической симметрии, которое формируется ближайшим окружением, представляет собой орбитальный дублет (E_g), который в тетрагональном поле расщепляется на два синглета ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) с двукратным спиновым вырождением [7]. В представлении молекулярных орбиталей для основного состояния комплекса B_{1g} в группе симметрии D_{4h} конфигурацию координационного полиэдра можно представить как плоский квадрат со слабым возмущением от удаленных «осевых» лигандов с локализацией неспаренного электрона на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали ($g_{||} > g_{\perp}$). То, что конфигурация комплекса отвечает магнитной симметрии D_{4h} , следует из соотношения между параметрами g и A : ослабление (усиление) плоскостной ($d_{x^2-y^2}$) σ -связи Me-L увеличивает (уменьшает) g -фактор ($g_{||}$), константа СТС при этом должна уменьшаться (увеличиваться) [7]. Действительно, такая закономерность однозначно проявляется, если сравнивать между собой значения g -фактора и константы СТС для I и II из таблицы, а также наблюдаемые изменения g и A от температуры.

Поскольку локализация в решетке дефекта, возникающего при внедрении парамагнитной примеси, будет определять конфигурацию комплекса, то, анализируя спектры ЭПР, можно конкретизировать модель самого дефекта. В случае изовалентного замещения координационный полиэдр вокруг иона замещения (калия) формируется из атомов кислорода, входящих в состав четырех ближайших к иону внедрения тетраэдрических групп $(PO_4)^{3-}$, и представляет собой сильнодеформированный (вытянутый вдоль оси C_2) тетраэдр (пунктирная линия на рисунке, $a, b, C_2 \parallel c$). Число эквивалентных точек в элементарной ячейке KDP соответствует четырем (кратность $K_{\alpha} = 4$) позициям (b), в которых расположены ионы калия, и соответственно четырем позициям (a), где располагаются ионы фосфора [5]. Поскольку структура нецентросимметрична, магнитная кратность спектра $K_{\alpha}^M = K_{\alpha}$ и в параэлектрической фазе легированного кристалла возможно образование четырех комплексов с локальной симметрией S_4 и ориентацией кристаллографически выделенной оси каждого центра вдоль $[001]$, которая совпадает с направлением оси деформации полиэдра C_2 [8]. Поэтому угловая зависимость таких центров должна быть нерзличима. Центры магнитно-эквивалентны.

Эксперимент показал, что для наблюдаемых четырех осевых магнитно-неэквивалентных центров угол между направлением оси Z и осью c составляет 85 и 54° для I и II соответственно. Из этого следует, что с внедрением гетеровалентной примеси (Cu^{2+}) равновесное положение примесных атомов не совпадает с положением атомов бес-

примесных структур. Предполагается, что примесный ион занимает междоузельные позиции ПСТ (a) и (b), а статически однородная деформация решетки создается Н-связями. Вследствие локальной зарядовой компенсации примеси образуется дефект решетки, который включает две соседние вакансии в позициях иона калия, расположенные на расстоянии $\sim 2.1 \text{ \AA}$ от Cu^{2+} . Образование вакансий связано с зарядовой компенсацией и сопровождается смещением (поворотом) структурных элементов решетки KDP. Четыре Н-связи, действующие на каждую $(\text{PO}_4)^{3-}$ -группу, стремятся повернуть ее вокруг оси параллельной c , этому препятствует реакция четырех ионов калия, окружающих (PO_4) -группу [9]. Очевидно, равновесие нарушится, если позиция иона калия остается вакантной. На рисунке, c представлена модель дефекта. Ион Cu^{2+} и атомы кислорода (L_1-L_4), входящие в структуру соседних $(\text{PO}_4)^{3-}$ -групп, располагаются на плоскости, повернутой относительно ca_2 на $\sim 30^\circ$. Линия mn соединяет центры ребер тетраэдра $(\text{PO}_4)^3$ (на рисунке, a и b линия mn расположена в плоскости рисунка). Расстояние Me-L составляет $\sim 2.8 \text{ \AA}$. Z' — магнитная ось (g_{\parallel}) одного из четырех центров в I, $\angle a_1 Z' \approx 5^\circ$. Z'' соответствует центру в II, $\angle a_1 Z'' \approx 36^\circ$. Направление оси V , которая проходит через две вакансии и составляет с a_1 угол $\sim 26^\circ$, логично связать с направлением оси деформации комплекса, а вакансии логично рассматривать как удаленные «осевые» лиганды. Все указанные оси располагаются в плоскости ca_1 . Действительно, наблюдаемое отклонение Z' от V составляет 20° , а для Z'' — всего 10° . В целом представленная модель дефекта отражает конфигурацию магнитного комплекса, соответствующую «плоскоквадратной» (группа магнитной симметрии D_{4h}).

В заключение отметим, что количество центров, возникающих в решетке KDP от примесных гетеровалентных ионов Cu^{2+} , определяется кислотностью растворителя, из которого выращены кристаллы. Предложенная модель дефекта удовлетворительно коррелирует с координатой примесного иона.

Авторы выражают признательность И.В.Овчинникову за ряд полезных замечаний.

Список литературы

- [1] Koda H., Hukuda K. // J. Phys. Soc. Jap. 1968. V. 25. P. 630.
- [2] Otani A., Makishima S. // J. Phys. Soc. Jap. 1969. V. 26. P. 85–90.
- [3] Гатауллин О.Ф., Рыжманов Ю.М. // Радиоспектроскопия кристаллов с фазовыми переходами. Киев: ИПМ АН УССР, 1989. С. 115–118.
- [4] Желудев И.С. // Основы сегнетоэлектричества. М.: Атомиздат, 1973. С. 472.
- [5] Бокий Г.Б. // Кристаллография. М.: Наука, 1971. С. 400.
- [6] Современная кристаллография: Образование кристаллов. М.: Наука, 1979. Т. 3. С. 410.
- [7] Драго Р. // Физические методы в химии. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 456; Kivelson D., Neiman R. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 149–155.
- [8] Мейльман М.Л., Самойлович М.И. // Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М.: Атомиздат, 1977. С. 268.
- [9] Pirenne J. // Physica. 1955. V. 21. P. 971–987.