

УДК 537.226

© 1991

ЭПР V^{4+} В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ МОНОКРИСТАЛЛЕ $KTiOPO_4$

И. Н. Гейфман, П. Г. Нагорный, А. Н. Усов, Фам за Нгы

В широком интервале температур ($T=77\div 800$ К) в 3-см диапазоне длин волн изучен ЭПР V^{4+} в монокристаллах $KTiOPO_4$. Обнаружены два типа структурно-неэквивалентных центров: к каждому типу относятся по четыре магнитно-неэквивалентных центра. Измерены константы спин-гамильтона: $|A_{\parallel}|=(166\pm 0.5)\cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, $g_{\parallel}=1.938\pm 0.001$, $|A_{\perp}|=(53.3\pm 0.7)\cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, $g_{\perp}=1.959\pm 0.001$ для второго типа центров и $|A_{\parallel}|=(168\pm 1)\cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$ для первого. Предложена модель центров. Определено местоположение ионов V^{4+} в решетке $KTiOPO_4$.

В последние годы установлены уникальные оптические свойства монокристаллов оксиортофосфата калия и титана $KTiOPO_4$ (КТР). Эти монокристаллы имеют значительные нелинейные оптические восприимчивости, высокий коэффициент преобразования генерации второй гармоники, обладают стойкостью к лазерному разрушению, негигроскопичны. Все эти свойства способствуют его практическому использованию в качестве удвоителя частоты и частотного смесителя [1-3]. Следующим этапом исследования этого материала является изучение поведения примесей и динамики их вхождения в КТР. К этому разделу исследований и относится настоящая работа.

Рассмотрим возможность легирования КТР примесью ванадия. Метафосфатные—метаванадатные системы щелочных металлов характеризуются достаточно низкими температурами плавления и являются неплохими растворителями оксидов поливалентных металлов, в частности диоксида титана [4]. При повышенных температурах в системах MPO_3-MVO_3 ($M=Li, Na, K$) происходит частичное восстановление V^{5+} до V^{4+} [5]. В расплавах системы KPO_3-KVO_3 , насыщенных TiO_2 , при температурах 1100—1300 К в достаточно широком диапазоне соотношений KPO_3-KVO_3 происходит образование в твердой фазе двойного фосфата калия и титана $KTiOPO_4$ [4]. Использование составов системы KPO_3-KVO_3 для выращивания монокристаллов КТР путем спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве приводит к образованию КТР, который содержит от 0.12 до 0.32 масс. % ванадия (IV), определенного, согласно [6], в зависимости от исходного соотношения $KPO_3 : KVO_3$ в расплаве. Ниже высвечены валентное состояние и местоположение ионов ванадия в кристаллической решетке КТР.

Исследование электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выполнено в 3-см диапазоне длин волн в интервале температур 77—800 К.

В монокристаллическом КТР, содержащем 0.23 масс. % ванадия (IV), был обнаружен спектр ЭПР, состоящий из двух групп (I и II) по 4 спектра с характерной сверхтонкой структурой каждого (рис. 1), соответствующей изотопу V^{51} с ядерным спином 7/2. Каждая группа принадлежит к своей системе магнитно-неэквивалентных центров аксиальной симметрии, в которых ионы ванадия изоморфно заместили ионы Ti^{4+} в кристаллической решетке и находятся в окружении кислородного октаэдра. Пиковые интенсивности и ширины линий ЭПР групп I и II относятся

как 1 : 4 и 1.3 : 1 соответственно (ширина одиночной линии группы II составляет 9 ± 1 Э). Сравнивая интегральные интенсивности линий ЭПР этих групп, можно заключить, что в позициях Ti (1) находится в 2.4 раза меньше ионов V^{4+} , чем в позиции Ti (2).

Рассмотрим некоторые детали спектров. При направлении $H \parallel [001]$ наблюдается только одна восьмерка линий, что соответствует совпадению всех четырех спектров магнитно-неэквивалентных центров и совпадению линий групп I и II (H — вектор напряженности магнитного поля). При $H \parallel [100]$ и $H \parallel [010]$ спектры магнитно-неэквивалентных центров также совпадают, но линии групп I и II разнесены (рис. 1).

При вращении магнитного поля вокруг кристаллографических направлений $[010]$ и $[100]$ наблюдается расщепление линий на две, спектры сохраняют вырождение (каждому из них соответствуют два магнитно-неэквивалентных центра). Вращение магнитного поля вокруг произвольного направления снимает это вырождение, и каждый спектр расщепляется на четыре. Эти результаты согласуются с ромбической сингонией структуры кристалла КТР, установленной рентгеноструктурными методами [7, 8] (пространственная группа $Rna2_1$, параметры ячейки: $a=12.814$, $b=6.404$, $c=10.616$ Å), соответствующая наличию плоскостей отражения (010)

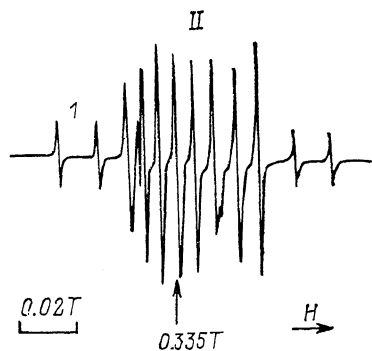


Рис. 1. Спектр ЭПР V^{4+} в $KTiOPO_4$ при ориентации магнитного поля $H \parallel [010]$. Восьмерки линий меньшей и большей интенсивности относятся соответственно к ионам V^{4+} в узлах Ti (1) и Ti (2).

и (100). Отметим, что расщепление на две линии наблюдалось и при вращении H вокруг направления $[001]$.

В элементарной ячейке содержится восемь формульных единиц. Причем восемь ионов титана, находящихся в окружении искаженных кислородных октаэдров двух видов, образуют две группы Ti (1) и Ti (2) по четыре магнитно-неэквивалентных центра. С этим согласуется наблюдаемая картина спектра.

Установлены направления магнитных осей центров по отношению к кристаллографическим направлениям. Магнитные оси z центров первой группы линий составляют углы 75 и 105° с кристаллографическим направлением $[100]$, а с направлениями $[010]$ и $[001]$ — угол, близкий к 47°. Магнитные оси z центров, соответствующих второй группе линий, составляют углы 46 и 316° с кристаллографическими направлениями $[100]$ и $[001]$ и 80 и 100° с кристаллографическим направлением $[010]$ (рис. 2).

Основной вклад в спектр ЭПР вносит ближайшее окружение парамагнитного иона. Если ион V^{4+} замещает ион Ti^{4+} (в пользу такого замещения свидетельствует близость ионных радиусов ионов Ti^{4+} и V^{4+}), то ближайшими атомами оказываются ионы кислорода O(Ti1) на расстоянии 1.718 Å от иона Ti (1) и O(Ti2) на расстоянии 1.738 Å от иона Ti (2). Расчет углов между направлениями Ti—O и кристаллографическими направлениями показал, что направление на ближайший ион кислорода близко к направлению магнитной оси z парамагнитных центров, причем первой группе соответствует замещение ванадием позиций Ti (1), а второй — Ti (2). Близость ориентаций магнитных осей с направлениями на ближайший ион O^{2-} подтверждает предположение о замещении ионов Ti^{4+} ионами V^{4+} и позволяет приписать спектры ЭПР конкретным позициям, в которых находятся ионы V^{4+} .

Спектр ЭПР V^{4+} (электронная конфигурация $3d^1-^2D_{3/2}$) можно описать следующим спиновым гамильтонианом ($S=1/2$, $I=7/2$):

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_x \hat{S}_x + g_{\perp}\beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + A_{\parallel} \hat{I}_x \hat{S}_x + A_{\perp} (\hat{I}_x \hat{S}_x + \hat{I}_y \hat{S}_y), \quad (1)$$

где \hat{S} и \hat{I} — операторы электронного и ядерного спинов, g — анизотропный фактор спектроскопического расщепления, A — константа сверхтонкой структуры, β — магнетон Бора. Направления всех магнитных осей не совпадают с кристаллографическими, что согласуется с данными таблицы из [9] для пространственной группы симметрии $R\bar{3}m2_1$, к которой принадлежит КТР [7, 8].

Сопоставление наблюдаемых угловых зависимостей резонансных магнитных полей и рассчитанных по (1) позволило определить следующие параметры спин-гамильтониана для центров, соответствующих спектрам второй группы линий: $|A_{\parallel}| = (166 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g_{\parallel} = 1.938 \pm 0.001$; $|A_{\perp}| = (53.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g_{\perp} = 1.959 \pm 0.001$. Для центров, которым

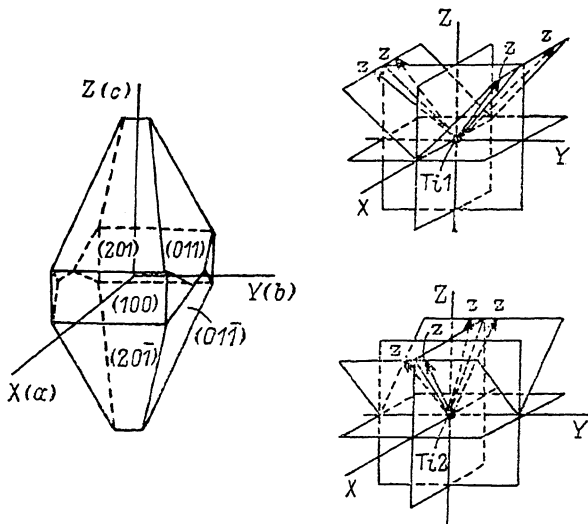


Рис. 2. Форма исследовавшегося монокристалла и ориентация магнитных осей Z парамагнитных центров при замещении Ti (1) и Ti (2).

соответствуют спектры первой группы линий, константы несколько отличаются: $|A_{\parallel}| = (168 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g_{\parallel} = 1.939 \pm 0.001$.

Отличия в параметрах спинового гамильтониана, в ширинах и интегральных интенсивностях линий ЭПР для структурно-неэквивалентных центров, соответствующих группам I и II, связаны, вероятно, с различным искажением решетки при замещении ионов Ti^{4+} ионами V^{4+} . Большая ширина линии для центров I свидетельствует о большем искажении в случае замещения позиций Ti (1) по сравнению с позициями Ti (2). Это может быть обусловлено тем, что ионы ближайшего окружения к парамагнитному иону в позициях Ti (1) расположены в решетке ближе, чем в позициях Ti (2), приводя при введении V^{4+} к большим упругим напряжениям. Рост упругих напряжений в позициях Ti (1) ведет к уширению линий ЭПР и уменьшению вероятности замещения ионов Ti (1), что отражается на интегральной интенсивности спектра.

Обратим внимание на то, что спектр ЭПР практически не изменяется в интервале температур 77—600 К. При $T > 600$ К уширяются и становятся ненаблюдаемыми линии ЭПР первой группы, а при $T > 800$ К — второй. Возможность регистрировать спектры ЭПР при $T > 300$ К подтверждает замещение ионами ванадия ионов титана. При таком замещении ионы ванадия оказываются в октаэдрическом окружении. Замещая же ионы фосфора, парамагнитные ионы оказались бы в тетраэдрическом окружении, а в таком случае спектр ЭПР наблюдаем лишь при $T < 80$ К.

Отсутствие спектра при $T > 80$ К связывают с короткими временами релаксации, обусловленными низколежащими возбужденными состояниями [10].

Таким образом, в работе установлены зарядовое состояние и соотношение вероятности расположения парамагнитных ионов в различных узлах решетки.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Massey G. A., Lochr T. M., Willis L. J., Johnson J. C. // *Appl. Optics*. 1980. V. 19. N 24. P. 4136—4137.
- [2] Рез И. С. // актуальные проблемы сегнетоэлектрических фазовых переходов. Рига, 1983. С. 53.
- [3] Lin Y. S., Dentz D., Belt R. // *Optics Letters*. 1984. V. 9. N 1. P. 76.
- [4] Нагорный П. Г., Слободяник Н. С., Корниенко З. И. // *ЖНХ*. 1989. Т. 34. № 8. С. 2131—2134.
- [5] Слободяник Н. С., Нагорный П. Г., Корниенко З. И., Карманов В. И. // *УХЖ*. 1985. Т. 51. № 12. С. 1236—1237.
- [6] Уильямс У. Дж. Определение анионов. М.: Химия, 1982. 620 с.
- [7] Tordjman P. I., Masse R., Guitel J. C. // *Z. Kristallographie*. 1974. Bd. 139. N. 2. S. 103—115.
- [8] Довченко Д. Н., Дьяков В. А., Прялкин В. И. // *Изв. АН СССР, сер. физ.* 1988. Т. 52. № 2. С. 225—230.
- [9] Мейльман М. Л., Самойлович М. И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М.: Атомиздат, 1977. 270 с.
- [10] Siegel I. // *Phys. Rev. A*. 1964. V. 134. N 1. P. 193—197.

Институт полупроводников АН Украины
Киев
Киевский государственный университет

Поступило в Редакцию
25 января 1991 г.
В окончательной редакции
24 апреля 1991 г.