

УДК 546.78; 538.113

ЭПР ЭЛЕКТРОННЫХ И ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ WO_3

В. С. Грунин, В. Л. Макаров, И. Б. Патрина, М. В. Разумеенко

Исследованы спектры ЭПР дефектов электронного и дырочного типа в монокристаллах WO_3 с примесями V, Nb, Mo и Ta (0.1—0.5 мол. %). Параметры и симметрия рассмотренных парамагнитных центров позволяют связать их с протяженными дефектами структуры типа плоскостей кристаллографического сдвига, обусловленными нестехиометрией кристалла.

Как известно, нестехиометрия оксидов элементов переменной валентности, таких как TiO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 , WO_3 и др., связана с образованием плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС). Этот тип нестехиометрии наблюдается как при восстановлении кристаллов, так и при введении различных примесей. Для WO_{3-x} образование ПКС характерно уже при незначительном отступлении от стехиометрии, $x \sim 0.0001$ [1], а также в тройных системах $(W, Me)O_{3-x}$, где $Me = Nb, Mo, Ta, Ti$ и др. [2].

В настоящей работе исследованы спектры ЭПР ионов V^{4+} и Mo^{5+} , а также радиационных центров в монокристаллах WO_3 . Предложена модель, связывающая дефекты электронного и дырочного типа в монокристаллах с плоскостями кристаллографического сдвига.

1. Экспериментальные результаты

Монокристаллы WO_3 выращивались из реактива марки ОСЧ-7-3 методом химических транспортных реакций при температуре ~ 1200 К с использованием $TeCl_4$ в качестве транспортера. Примеси V, Nb, Ta и Mo вводились в исходную шихту в виде оксидов в количествах $\sim 0.1 \div 0.5$ мол. %. Монокристаллы имеют хорошо выраженные грани $\{100\}$, максимальные размеры $\sim 10 \times 5 \times 5$ мм. Все кристаллы многодоменные с 90° -ной доменной структурой, доменные стенки — вдоль $[110]$.

Спектры ЭПР снимались на спектрометре JES-ME-3 в X-диапазоне при температуре 77 К. Облучение осуществлялось на рентгеновской установке при $T = 77$ К. В качестве лабораторной системы координат принята система псевдокубических осей a^* , b , c , где a^* перпендикулярна плоскости bc кристалла [3].

На рис. 1, а представлена угловая зависимость спектра ЭПР ионов V^{4+} в плоскостях a^*b и a^*c . Кажущаяся 90° -ная периодичность спектра связана с 90° -ной доменной структурой, так как ось a^* доменов (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$ параллельна оси b доменов $(\bar{1}10)$ и $(1\bar{1}0)$, т. е. оси a^* и b неразличимы.

Спектры ионов V^{4+} и Mo^{5+} описываются спин-гамильтонианом ромбической симметрии

$$\mathcal{H} = g\beta H\hat{S} + A\hat{I}\hat{S},$$

где $S = 1/2$, $I = 7/2$ для ионов V^{4+} и $I = 5/2$ для ионов Mo^{5+} .

Главные значения g^2 и A -тензоров приведены в таблице. Они получены диагонализацией квадратичных матриц g^2 и A^2 . Шесть независимых ком-

донт этих симметричных тензоров определялись из угловых зависимостей спектра в плоскостях a^*b , a^*c и bc [4]. Оси x , y и z каждого из тензоров связаны с осями a^* , b и c матрицей двух последовательных вращений $R(\theta, \psi)$ — на угол θ вокруг оси $[001]$ и на угол $\pm\psi$ вокруг оси $[110]$

$$(x, y, z) = R(\theta, \psi)(a^*, b, c),$$

$$R(\theta, \psi) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta \cos \psi & \cos \theta \cos \psi & \sin \psi \\ -\sin \theta \sin \psi & -\sin \psi \cos \theta & \cos \psi \end{pmatrix}.$$

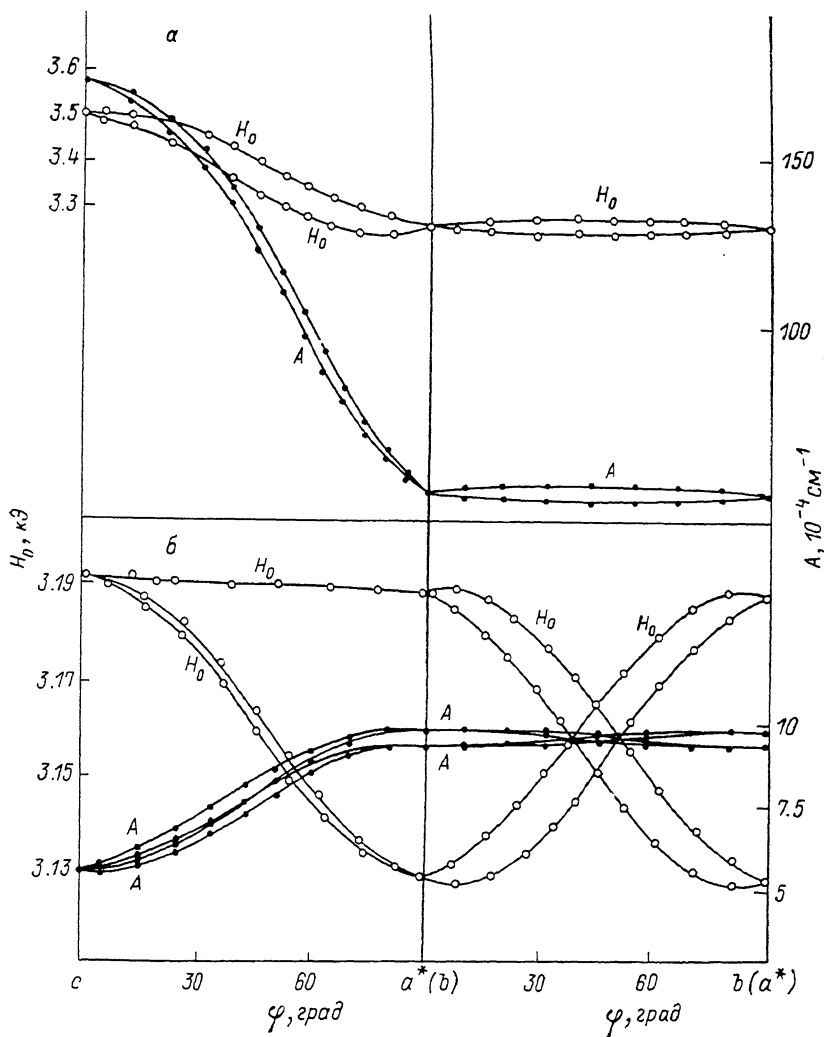


Рис. 1. Угловая зависимость спектра ЭПР ионов V^{4+} (а) и дырочного центра (D_2) (б) в монокристаллах WO_3 с примесью ванадия.

В монокристаллах с большой концентрацией ванадия (0.5 мол. %), кроме рассмотренного выше, наблюдался слабоинтенсивный спектр ионов V^{4+} другой симметрии, занимающих четыре физически неэквивалентных позиции с близкими g - и A -тензорами. Слабая интенсивность не позволила определить параметры этого центра.

В облученных монокристаллах WO_3 с примесями V , Nb и Ta наблюдались спектры ЭПР центров дырочного типа. При этом в кристаллах с примесью ванадия наряду с дырками появляются ионы V^{4+} , идентичные рассмотренным выше.

Все дырочные центры в WO_3 имеют одинаковую симметрию и описываются спин-гамильтонианом вида

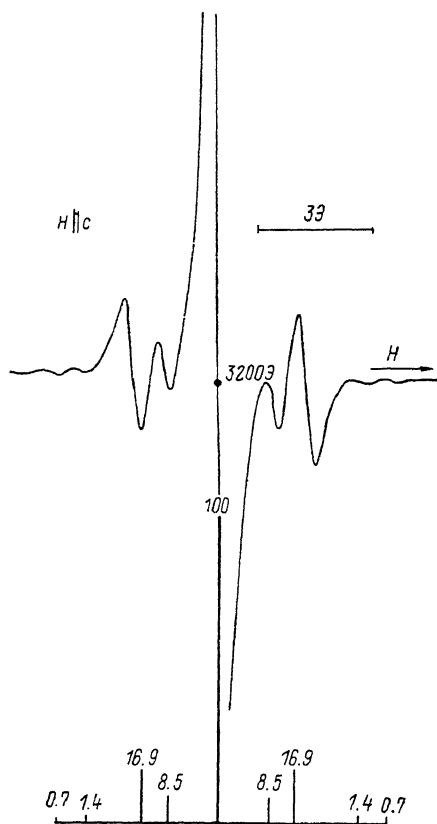
$$\mathcal{H} = g\beta H\hat{S} + \sum_i A_i I_i \hat{S}_i$$

где первый член описывает зеемановское взаимодействие, второй — взаимодействие неспаренного спина с соседними магнитными ядрами.

Угловая зависимость линий дырочного центра в монокристаллах с примесью ванадия приведена на рис. 1, б; параметры представлены в таблице.

По характеру суперсверхтонкой структуры различаются дырочные центры двух типов. Спектр первого типа наблюдался только в монокристаллах с примесями тантала и ниобия (D_1). Он состоит из центральной линии и боковых сателлитов, интенсивность которых соответствует взаимодействию дырки с тремя ядрами ^{183}W ($I=1/2$, 14.4 %), где $A_1=A_2 > A_3$ (рис. 2). Константа A_3 определена только для направлений, соответствующих осям a^* , b и c в монокристаллах с примесью Ta ($\sim 3.6 \cdot 10^{-4}$, $\sim 2.7 \cdot 10^{-4}$ и $\sim 2.7 \cdot 10^{-4}$ см^{-1} соответственно), и для оси c в монокристаллах с примесью Nb ($\sim 3.9 \cdot 10^{-4}$ см^{-1}).

Спектр второго типа (D_2) наблюдался в монокристаллах с примесями V и Nb. В соответствии с ядерными спинами ^{51}V ($I=7/2$, 100 %) и ^{93}Nb ($I=9/2$, 100 %) спектры состоят из 8 и 10 компонент соответственно (рис. 3). Боковые сателлиты каждой линии спектра обусловлены взаимодействием с соседними ядрами ^{183}W . Константа этого взаимодействия оценивалась только для кристаллов с примесью ванадия для $\vec{H} \parallel a^*$, b , c ($\sim 3.9 \cdot 10^{-4}$,



$\sim 7.2 \cdot 10^{-4}$ и $\sim 4.2 \cdot 10^{-4}$ см^{-1} соответственно). В монокристаллах с примесью ниобия центры D_1 и D_2 появляются одновременно, при этом количество центров D_1 значительно превышает число центров D_2 .

Рис. 2. Спектр ЭПР дырочного центра (D_1) в монокристаллах WO_3 с примесью тантала.

2. Обсуждение результатов

Прототипом структуры WO_3 является кубическая решетка ReO_3 . Вблизи комнатной температуры, согласно [5], существуют три фазы WO_3 : моноклинная M_1 ($T > 290$ K), триклинная (290—230 K) и моноклинная M_2 ($T < 230$ K). Структура M_1 описывается пространственной группой $P2_1/n$, триклинная — $P1$. Данные для M_2 -фазы противоречивы и позволяют с одинаковой вероятностью трактовать их как в моноклинном Pc , так и в триклинном $P1$ базисах [6]. Этого явно недостаточно для точной привязки центров ЭПР к структуре кристалла при 77 K, однако наши и литературные данные позволяют это сделать. Известно [7], что в оксидах дырка локализуется на несвязывающей орбите атома кислорода, ко-

Параметры спектров ЭПР монокристаллов WO_3 с различными примесями

Примесь	Тип спектра ЭПР	g					A, 10^{-4} см $^{-1}$				
		g_x	g_y	g_z	θ°	ψ°	A_x	A_y	A_z	θ°	ψ°
Mo	Mo $^{5+}$	1.781	1.852 ± 0.001	1.774	45 ± 0.5	12.2	27.0	25.2 ± 0.2	62.2	45 ± 0.5	9.6
V	V $^{4+}$	1.936	1.949 ± 0.001	1.811	45 ± 0.5	11.7	51.2	47.9 ± 0.5	161.0	45 ± 0.5	1.1
	D $_2$	2.0094	2.0502 ± 0.0002	2.0076	7.8 ± 0.5	4.0	9.3	(A V) 9.8 ± 0.1	5.6	16.5 ± 0.5	4.7
Nb	D $_1$	2.0098	2.0430 ± 0.0002	2.0052	2.7 ± 0.5	5.0	—				
	D $_2$	2.0090	2.0520 ± 0.0002	2.0040	3.9 ± 0.5	3.9	12.8	(A Nb) 15.0 ± 0.2	11.2	10.6 ± 0.5	9.5
Ta	D $_1$	2.0099	2.0427 ± 0.0002	2.0066	2.5 ± 0.5	5.3	(A $_1^W$ = A $_2^W$) 5.3	7.4 ± 0.1	4.4	10.3 ± 0.5	4.4

ординационное число которого в структуре WO_3 равно двум, т. е. в ближайшем окружении дырки в основной структуре 2 атома W. Спектр центра D $_1$ однозначно показывает, что в окружении дырки 3 атома W. И P $_s$, и P $_1$

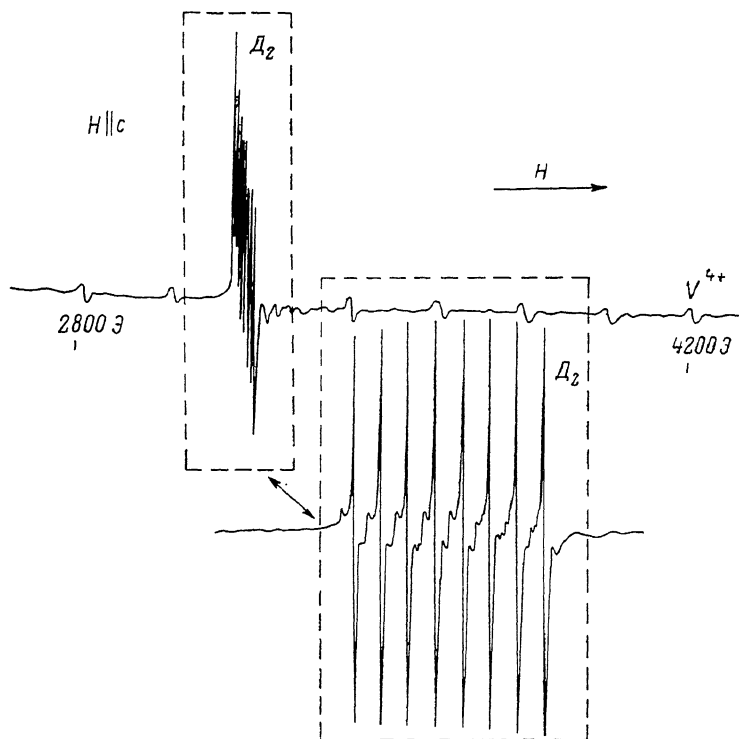


Рис. 3. Спектр ЭПР облученных монокристаллов WO_3 с примесью ванадия.

группы симметрии, возможные для фазы M $_2$, подразумевают физическую неэквивалентность катионов замещения за счет слабого искажения и разворотов структурных полиэдров. Такая неэквивалентность, очевидно,

проявляется в спектрах ЭПР ионов Cr^{3+} [8] и ионов V^{4+} , появляющихся при больших концентрациях примеси, но отсутствует в основном спектре ионов V^{4+} , Mo^{5+} [9, 10] и W^{5+} [11]. Вызывает удивление и константа взаимодействия электрона иона W^{5+} с двумя соседними ядрами ^{183}W , равная $10.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что составляет $\sim 44\%$ от константы взаимодействия с собственным ядром ($24 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$). Величина ССТ взаимодействия через промежуточный кислород (единственно возможное в основной решетке WO_3) в оксидах обычно составляет 3—8% константы СТС [12].

Данные электронной микроскопии высокого разрешения указывают на образование в кристаллах WO_3 при небольших отступлениях от стехиометрии ПКС типа W_nO_{3n} , фрагмент которых схематически показан на рис. 4 [13]. В этих вольфрамовые полиэдры соединяются между собой ребрами в отличие от основной структуры, где они соединяются только вершинами. Часть атомов кислорода, относящихся к ПКС, имеет в ближайшем окружении уже не 2, как в основной структуре, а 3 атома W.

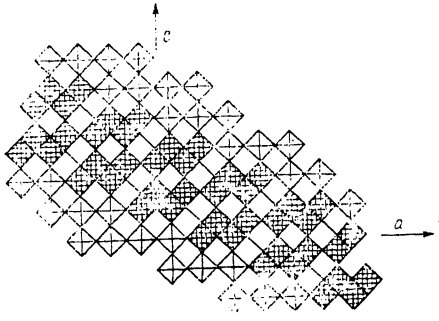


Рис. 4. Фрагмент структуры WO_3 с плоскостью кристаллографического сдвига типа $\{102\}$ (схема).

Заштрихованы октаэдры, принадлежащие плоскости $\{102\}$.

Спектр центра D_2 хорошо согласуется с положением дырки на таком атоме кислорода. В этой модели центр D_2 отличается от центра D_1 тем, что один из трех атомов W в ближайшем окружении дырки замещен примесными атомами V или Nb. Таким образом, V и небольшая часть Nb встраиваются в ПКС, в то время как основная часть Nb и атомы Ta замещают W в основной решетке. Компенсация избыточного заряда осуществляется за счет электронов, локализованных в ПКС. Как уже отмечалось, ионы V^{4+} , Mo^{6+} и W^{5+} имеют одинаковую симметрию, которая не соответствует основной структуре WO_3 . В работе [2] вхождение примесей Me^{n+} , где

$n=3-5$, в структуру протяженных дефектов обнаружено по данным электронной микроскопии высокого разрешения. Полагая, что наблюдаемые электронные центры отражают симметрию атомов W в ПКС, легко объяснить спектры ЭПР ионов V^{4+} , Mo^{5+} и W^{5+} . Как следует из рис. 4, оси этих центров направлены в середину ребер вольфрам-кислородных октаэдров, поэтому основным состоянием d^1 -ионов является функция $d_{x^2-y^2} - \lambda d_{z^2}$ [15]. В этом случае взаимодействие неспаренного электрона иона W^{5+} с двумя соседними ядрами ^{183}W может осуществляться двумя путями. Первый — по двум идентичным цепочкам $\text{W}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{W}^{6+}$. В модели конфигурационных взаимодействий [16] изотропная часть ССТС описывается детерминантной функцией вида

$$\psi_s = N_1 \det \{ p_\sigma^+ p_\sigma^- 5s^+ 5s^- \} + a_{\sigma d}^{(+)} V_2 \det \{ d_{xy}^+ p_\sigma^- 5s^+ 5s^- \} + a_{\sigma d}^{(-)} N_3 \det \{ p_\sigma^+ d_{xy}^- 5s^+ 5s^- \} + a_{\sigma s} N_4 \det \{ 6s^+ p_\sigma^- 5s^+ 5s^- \} + a_{\sigma s} N_5 \det \{ p_\sigma^+ 6s^- 5s^+ 5s^- \}.$$

Здесь первый член определяет основную конфигурацию, остальные — примесь возбужденных конфигураций, в которых электрон с p_σ -орбиты кислорода виртуально переходит на пустые $5d_{xy}$ - и $6s$ -орбитали ионов W^{5+} и W^{6+} соответственно. Коэффициенты $a_{\sigma d}$ и $a_{\sigma s}$ определяют вес возбужденных состояний в волновой функции основного состояния. Различие в коэффициентах $a_{\sigma d}^{(+)}$ и $a_{\sigma d}^{(-)}$ связано с большей вероятностью перехода электрона со спином, параллельным спину неспаренного электрона иона W^{5+} , $a_{\sigma d}^{(+)} > a_{\sigma d}^{(-)}$.

Контактный член имеет вид

$$A_\sigma = f_\sigma S_{\sigma 6s} \{ A_{6s} S_{\sigma 6s} - A_{5s 6s} a_{\sigma 6s} \},$$

$$f_\sigma = [(a_{\sigma d}^{(-)})^2 - a_{\sigma d}^{(+2)} + 2s_{\sigma d} (a_{\sigma d}^{(-)} - a_{\sigma d}^{+})],$$

$$A_{6s} = \frac{16}{3} \pi g_N \beta \beta_N \psi_{6s}^2(0), \quad A_{5s6s} = \frac{16}{3} \pi g_N \beta \beta_N \psi_{5s} \psi_{6s}(0) \psi_{6s}(0),$$

где S_{6s} и S_{5s6s} — интегралы перекрытия p_x -орбитали O^{2-} с $5d_{xy}$ - и $6s$ -орбиталами W^{5+} и W^{6+} соответственно.

Таким образом, эта часть изотропного взаимодействия определяется разностью коэффициентов переноса электронов со спином различной ориентации вдоль цепочки $W^{5+}-O^{2-}-W^{6+}$.

Другой путь взаимодействия связан с виртуальным переносом спиновой плотности с иона W^{5+} непосредственно на пустую $6s$ -орбиту иона W^{6+} через общее ребро двух соседних октаэдров структуры ПКС. Это дает вклад в изотропную часть суперСТС

$$A'_s \sim \gamma^2 A_{6s}, \quad \gamma \sim \lambda' a'_{6s},$$

где λ' — составляющая $(d_{x^2-y^2} - \lambda d_{z^2})$ -орбиты в направлении связи $W^{5+}-W^{6+}$; a'_{6s} — коэффициент переноса спиновой плотности в паре $W^{5+}-W^{6+}$.

При взаимодействии одновременно по двум цепочкам $W^{5+}-O^{2-}-W^{6+}$ в соответствии с окружением вольфрама в ПКС контактный член, определяемый величиной A_s , удваивается и изотропное взаимодействие ионов W^{5+} с соседними ядрами ^{183}W можно записать в виде: $A = 2A_s + A'_s$. A значительно превосходит A_s , которая отражает величину ССТС в основной структуре WO_3 , где взаимодействие передается только по цепочкам $W^{5+}-O^{2-}-W^{6+}$.

Таким образом, основные экспериментальные результаты хорошо укладываются в предложенную модель, связывающую дефекты электронного и дырочного типа с плоскостями кристаллографического сдвига нестехиометрического кристалла WO_{3-x} .

Л и т е р а т у р а

- [1] Allpress J. G., Tilley R. J. D., Sienko M. J. J. Sol. St. Chem., 1971, vol. 3, N 2, p. 446—451.
- [2] Tilley R. J. D. Chem. Scr., 1978—1979, vol. 14, N 1, p. 141—159; Viswanthan K., Salje E. Acta Cryst., 1981, vol. A37, N 3, p. 449—456.
- [3] Salje E. Ferroelectrics, 1976, vol. 12, N 1, p. 215—217.
- [4] Верту Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., 1975, с. 147—164.
- [5] Удалов В. В., Ключковская В. В. Сб. «Кристаллография и кристаллохимия». М., 1986, с. 224—238.
- [6] Tanisaki S. J. Phys. Soc. Jap., 1960, vol. 15, N 4, p. 573—581.
- [7] O'Brien M. C. M. Proc. Roy. Soc., 1955, vol. A231, N 2, p. 404—408.
- [8] Hirose T., Kawaminami M. J. Phys. Soc. Jap., 1981, vol. 50, N 3, p. 843—849.
- [9] Hirose T., Kawaminami M., Arokawa M. J. Phys. Soc. Jap., 1985, vol. 54, N 9, p. 3584—3590.
- [10] Deb S. K. Phys. Rev., 1977, vol. B16, N 3, p. 1020—1024.
- [11] Shirmer O., Salje E. Sol. St. Commun., 1980, vol. 33, N 3, P. 333—336.
- [12] Owen J., Harris S. A. In: Electron Paramagnetic Resonance / Ed. S. Geschwind. New York; London, 1974, p. 428—492.
- [13] Bursill L. A. J. Sol. St. Chem., 1983, vol. 48, N 1, p. 256—271.
- [14] Berglund S., Sahle W. J. Sol. St. Chem., 1981, vol. 36, N 1, p. 66—73.
- [15] Shimizu T. J. Phys. Soc. Jap., 1967, vol. 23, N 2, p. 848—856.
- [16] Simanec S., Sroubek Z. In: Electron Paramagnetic Resonance / Ed. S. Geschwind. New York; London, 1974, p. 535—574.

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
24 июля 1987 г.
В окончательной редакции
18 марта 1988 г.