

08,04

## ЭПР и парциальная плотность электронных состояний примесных ионов Cu в кристаллах $Pb_2MoO_5$

© И.П. Волнянская<sup>1</sup>, С.Г. Неделько<sup>2</sup>, Ю.А. Хижный<sup>2</sup>, В.П. Чорний<sup>2</sup>, М.П. Трубицын<sup>3</sup>, Д.С. Бондарь<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры, Днепропетровск, Украина

<sup>2</sup> Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко, Киев, Украина

<sup>3</sup> Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара, Днепропетровск, Украина

E-mail: trubitsyn\_m@ua.fm

(Поступила в Редакцию 20 октября 2014 г.)

В окончательной редакции 9 февраля 2015 г.)

Впервые изучены спектры ЭПР примесных ионов  $Cu^{2+}$  в кристаллах двойного молибдата свинца  $Pb_2MoO_5$ . Обнаружено дополнительное расщепление линий сверхтонкой структуры вследствие взаимодействия электронного спина меди с ядрами окружающих атомов. На основании измерения ориентационных зависимостей спектров ЭПР  $Cu^{2+}$  рассчитаны компоненты и направления главных осей тензоров  $g$ -фактора, а также сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействий. Анизотропия спектров ЭПР позволяет предположить, что примесные ионы меди расположены в одном из двух структурно-неэквивалентных узлов Pb1 или Pb2. Для двух вариантов центров замещения  $Cu(Pb1)$  и  $Cu(Pb2)$  проведен численный расчет парциальной плотности электронных состояний примесных ионов меди. На основании полученных результатов обсуждается локализация центров Cu в структуре кристаллов  $Pb_2MoO_5$ .

### 1. Введение

К оптическому качеству кристаллов активных диэлектриков, применяемых в оптоэлектронике и лазерной технике, предъявляются жесткие требования. Возможности получения высококачественных кристаллов, однако, ограничиваются наличием структурных дефектов, равновесная концентрация которых может быть существенной при рабочих температурах и условиях освещенности. В подобных случаях обычные технологические приемы по улучшению качества монокристаллов могут оказаться неэффективными. Контроль над содержанием собственных дефектов требует применения специальных подходов, среди которых одним из наиболее результативных является легирование малыми добавками примесных ионов.

Кристаллы семейства  $PbO-MoO_3$  являются перспективными для использования в устройствах акустооптики. В частности, привлекает внимание двойной молибдат свинца  $Pb_2MoO_5$ , обладающий сильной анизотропией акустооптических параметров [1–3]. Согласно [4–6], структура  $Pb_2MoO_5$  принадлежит пространственной группе симметрии  $C_{2h}^3$ , элементарная ячейка с параметрами  $a = 14.206 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.759 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.284 \text{ \AA}$  и углом моноклинности  $\beta = 114.29^\circ$  содержит четыре формульные единицы  $Z = 4$  (рис. 1). Кристаллическая решетка  $Pb_2MoO_5$  характеризуется наличием плоскости спаянности (201) в принятой установке  $[010] \parallel \mathbf{b} \parallel C_2$ .

Практическое использование кристаллов группы молибдатов свинца в акустооптических ячейках сдерживается их желтой окраской и фотохромным эффектом. Можно ожидать, что легирование кристаллов малыми

добавками определенных примесей позволит снизить содержание дефектов, ответственных за ухудшение оптического качества. При выборе легирующих добавок первостепенное значение имеют сведения о микроскопической структуре примесных центров. В настоящей работе приводятся результаты изучения спектров ЭПР и численного расчета парциальной плотности электронных состояний примесных ионов меди в кристаллах  $Pb_2MoO_5$ . По данным авторов представленные результаты получены впервые.

### 2. ЭПР ионов Cu в кристаллах $Pb_2MoO_5$

2.1. Методика эксперимента. Монокристаллы  $Pb_2MoO_5$  выращивались вытягиванием из расплава по методу Чохральского с добавлением в расплав 0.03 wt.% примеси CuO. Более подробная информация о техно-

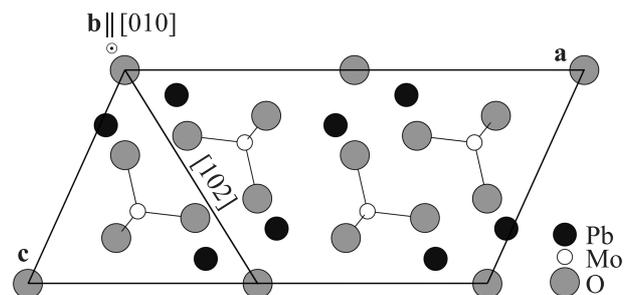


Рис. 1. Проекция элементарной ячейки кристаллов  $Pb_2MoO_5$  на плоскость (010) [6].

логии приготовления шихты и методике выращивания монокристаллов приведена в [7]. Образцы вырезались в виде кубиков размером  $3 \times 3 \times 3$  mm, две грани которых ориентировались параллельно плоскостям (010) и  $(\bar{2}01)$ . Спектры ЭПР измерялись на серийном радиоспектрометре Radiopan в частотном X-диапазоне (9.0 GHz) при комнатной температуре.

2.2. Угловые зависимости спектров ЭПР. На рис. 2, *a* представлены спектры ЭПР кристаллов  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5:\text{Cu}$ , зарегистрированные при  $T = 290$  K для направлений магнитного поля  $\mathbf{B}$  вдоль осей  $[010] \parallel \mathbf{b}$  и  $[102]$ , последняя из которых является пересечением (010) и плоскости спаянности  $(\bar{2}01)$ . Видно, что спектр, характеризующийся наложением линий при  $\mathbf{B} \parallel [010]$ , превращается в четыре хорошо разделенные компоненты для  $\mathbf{B} \parallel [102]$ . Квартет линий (рис. 2, *a*,  $\mathbf{B} \parallel [102]$ ) возникает в результате сверхтонкого взаимодействия (СТВ) электронного  $S = 1/2$  и ядерного  $I = 3/2$  спинов двухвалентных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Наличие стабильных изотопов  $^{63}\text{Cu}$  (ядерный спин  $I = 3/2$ , природное содержание  $c = 69.09\%$ ) и  $^{65}\text{Cu}$  ( $I = 3/2$ ,  $c = 30.91\%$ ) [8] приводит к дублетному расщеплению компонент сверхтонкого квартета (рис. 2, *b*). Кроме того, имеет место дополнительное расщепление с характерным уменьшением интенсивности компонент от центра к краям группы линий. Подобное распределение возникает в результате суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ) электронного спина активного центра со спиновыми моментами ядер окружающих атомов [8,9].

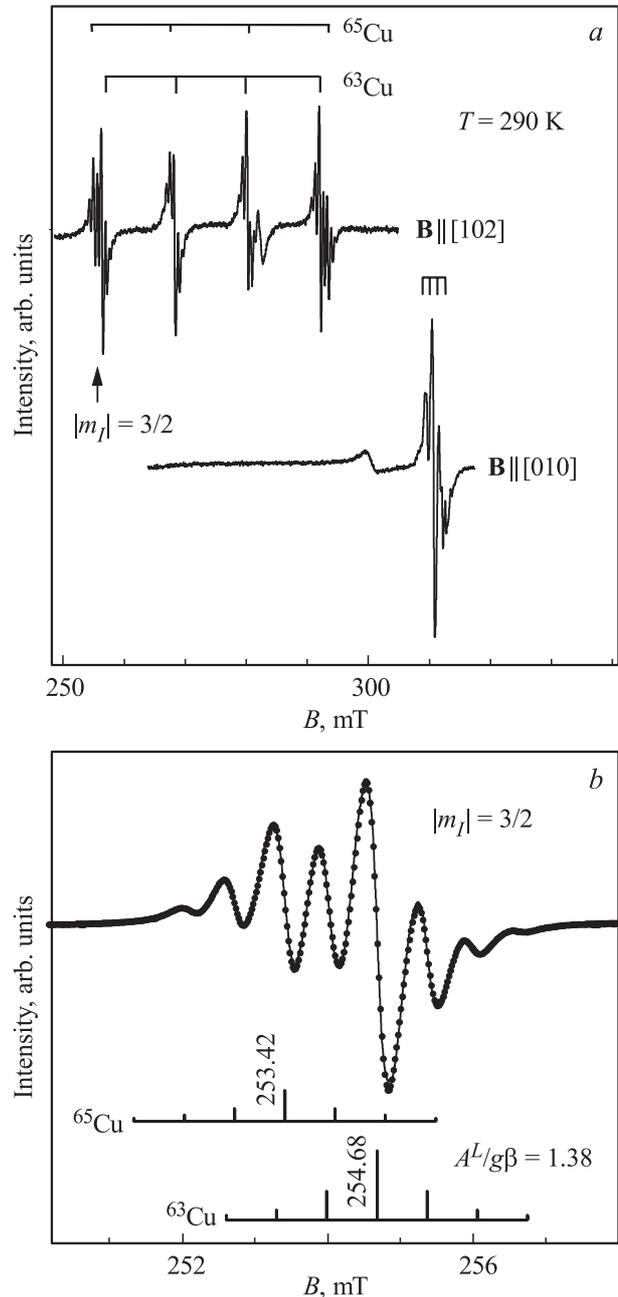
С целью определения позиционной симметрии активных центров изучены угловые зависимости положения сигналов ЭПР при вращении магнитного поля  $\mathbf{B}$  в плоскостях главных граней образцов (010),  $(\bar{2}01)$  и в плоскости ( $P$ ), перпендикулярной двум первым. В используемой лабораторной системе координат ось 3  $\parallel [010]$ , ось 2 совпадает с направлением  $[102]$ , ось 1 перпендикулярна 2 и 3. Угловые зависимости положения линий сверхтонкой структуры представлены на рис. 3 для компонент изотопа  $^{63}\text{Cu}$ . Видно, что для различных ориентаций поля  $\mathbf{B}$  регистрируется один квартет сверхтонких линий. Значит, в решетке  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$  ионы меди занимают структурно-эквивалентные позиции одного типа. Положения квартетов и сверхтонкое расщепление обладают аксиальной симметрией с осью вдоль  $[102]$ . При вращении поля  $\mathbf{B}$  в плоскости ( $P$ ), нормальной к  $[102]$ , расщепление между крайними линиями спектра составляет приблизительно 3.5 mT. При ширине индивидуальных компонент около 0.3 mT надежно определить положение линий и идентифицировать отдельные переходы сложно. Поэтому на рис. 3 для плоскости ( $P$ ) представлены положения только крайних компонент спектра.

Угловые зависимости положения линий сверхтонкой структуры спектров ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$  описаны спиновым гамльтонианом

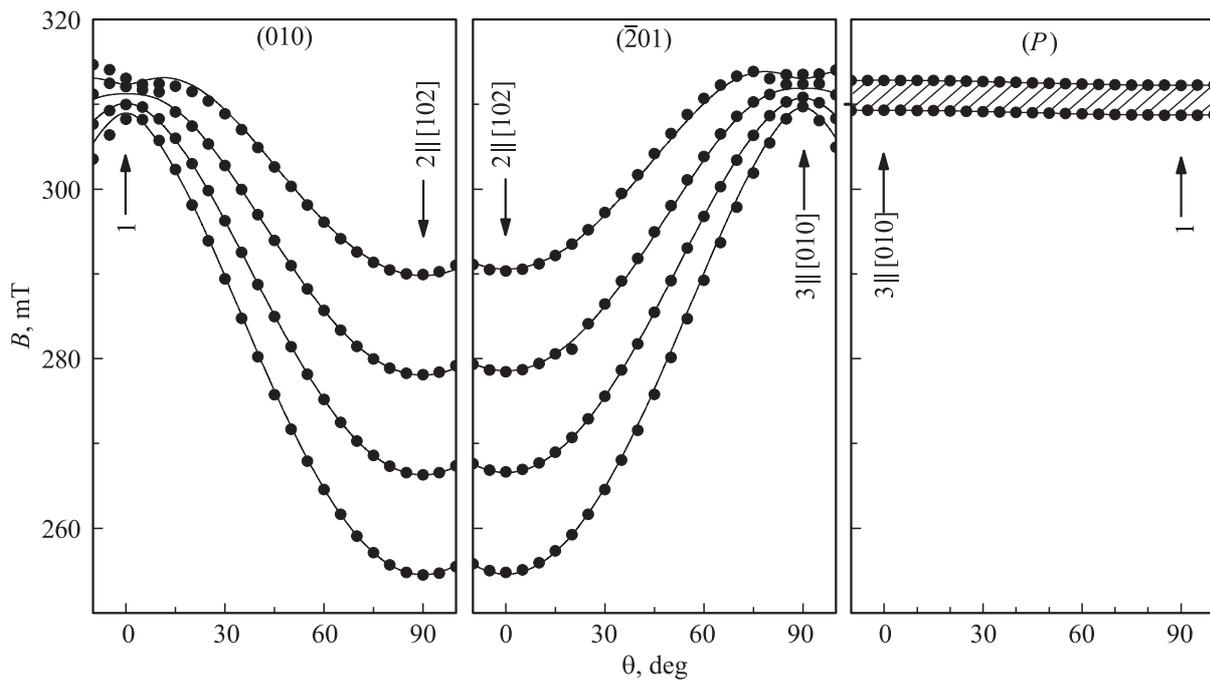
$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{B} g \hat{S} + \hat{S} \mathbf{A} \hat{I}, \quad (1)$$

где  $\beta$  — магнетон Бора, первое слагаемое соответствует энергии электронного зеемановского взаимодействия, а второе — электрон-ядерному СТВ [8–10].

Данные, приведенные в таблице, показывают, что тензоры  $g$ -фактора и СТВ являются приблизительно аксиальными:  $g_{\parallel} = 2.349$ ,  $g_{\perp} (\approx g_x \approx g_y) = 2.057$ ,  $A_{\parallel} = 130.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp} (\approx A_x \approx A_y) = 17 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .



**Рис. 2.** Спектры ЭПР кристаллов  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5:\text{Cu}$ . *a* — вид спектров для ориентаций внешнего поля  $\mathbf{B} \parallel [010]$  и  $\mathbf{B} \parallel [102]$ ,  $T = 290$  K. *b* — низкополевая группа линий  $|m_I| = 3/2$ , ( $\mathbf{B} \parallel [102]$ ), экспериментальный контур представлен точками, расчетный — сплошной линией. При расчете использовано распределение интенсивностей, указанное в тексте. Внизу схематически изображены положения компонент суперсверхтонких групп для линий  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$ . В единицах mT приведены положения центральных компонент  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$  и величина  $A^L/g\beta$ , характеризующая суперсверхтонкое расщепление.



**Рис. 3.** Угловые зависимости положения сверхтонких линий ЭПР  $Pb_2MoO_5:Cu$  при вращении магнитного поля в плоскостях (010), (201) и (P). Данные приведены для изотопа  $^{63}Cu$ . Точки — эксперимент, сплошные линии получены на основании спинового гамильтониана (1) и параметров, представленных в таблице.

Относительно осей лабораторной системы координат главная магнитная ось  $Z$  лежит в плоскости (010), так что  $Z \parallel 2 \parallel [102]$ ;  $Y \parallel 3 \parallel [010] \parallel \mathbf{b}$ ,  $X \parallel 1$ . Отметим, что данные таблицы получены в предположении совпадения главных осей тензоров  $g$ -фактора и СТВ  $A$ . Угловые зависимости положения линий сверхтонкой структуры, рассчитанные на основании (1) и параметров таблицы, изображены сплошными линиями на рис. 3.

Из рис. 3 также видно, что в плоскости (010) угловые зависимости несимметричны относительно ориентации  $\mathbf{B} \parallel 2 \parallel [102]$ , что обусловлено небольшой разориентацией главных осей тензоров  $g$ -фактора и  $A$ . Более детальные измерения показывают, что ось  $Z$   $g$ -фактора параллельна  $[102]$ , тогда как главная ось тензора  $A$  отклоняется на  $3-5^\circ$  от направления  $[102]$  в плоскости (010).

**2.3. Обсуждение результатов.** В соответствии с данными [6] в элементарной ячейке  $Pb_2MoO_5$  атомы молибдена и четыре атома кислорода  $O1, O2, O2'$  и  $O3$  образуют тетраэдры  $MoO_4$  (рис. 1). Атомы кисло-

рода  $O4$ , не входящие в состав групп  $MoO_4$ , формируют ряды вдоль оси  $\mathbf{b}$  и локализованы в узлах с четырьмя атомами свинца в ближайшем тетраэдрическом окружении. Атомы свинца располагаются в двух структурно-неэквивалентных узлах  $Pb1$  и  $Pb2$ .

Согласно [10], в решетке кристаллов  $Pb_2MoO_5$  (пространственная группа  $C_{2h}^3$ ) магнитная кратность спектра меди  $k_m = 1$  соответствует позициям с точечной симметрией  $C_{2h}, C_2$  либо  $C_s$ . Структурные данные [6] показывают, что в катионной подрешетке атомы  $Mo, Pb1$  и  $Pb2$  расположены в узлах с симметрией  $C_s$ . Учитывая соответствие ионных зарядов и соотношение радиусов, естественно предположить замещение примесными центрами  $Cu^{2+}$  ( $r_{Cu^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$ ) ионов  $Pb^{2+}$  ( $r_{Pb^{2+}} = 1.20 \text{ \AA}$ ).

Так как в эксперименте наблюдается спектр с  $k_m = 1$  (рис. 3) центров в структурно-эквивалентных позициях, можно полагать, что ионы меди замещают свинец в одном из двух узлов  $Pb1$  или  $Pb2$ . Окружение ионов свинца в узлах  $Pb1$  и  $Pb2$  в решетке  $Pb_2MoO_5$  представлено на рис. 4. Согласно [6], кислородное окружение

Параметры спинового гамильтониана (1) и тензора ССТВ, а также направления магнитных осей для ЭПР-спектров  $Pb_2MoO_5:Cu^{2+}$  ( $T = 290 \text{ K}$ , компоненты  $g$ -фактора и тензора СТВ приведены для изотопа  $^{63}Cu$ )

$g$ -фактор	Тензор СТВ, $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	Тензор ССТВ, $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
$g_x = 2.058 (1)$	$A_x = 11 (2)$	$(A^L)_x = 3.7 (0.5)$
$g_y = 2.055 (1)$	$A_y = 22 (5)$	$(A^L)_y = 16.3 (0.5)$
$g_z = 2.349 (1)$	$A_z = 130.3 (0.5)$	$(A^L)_z = 10.4 (0.5)$
$Z \parallel [102], Y \parallel [010]$		$Z^L \parallel [010], < Y^L, [102] = 40.5^\circ$

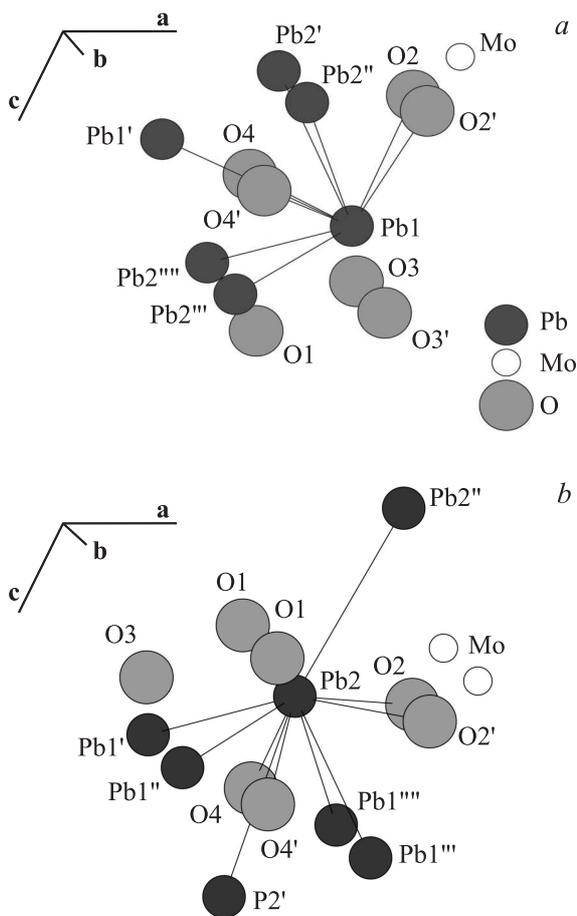
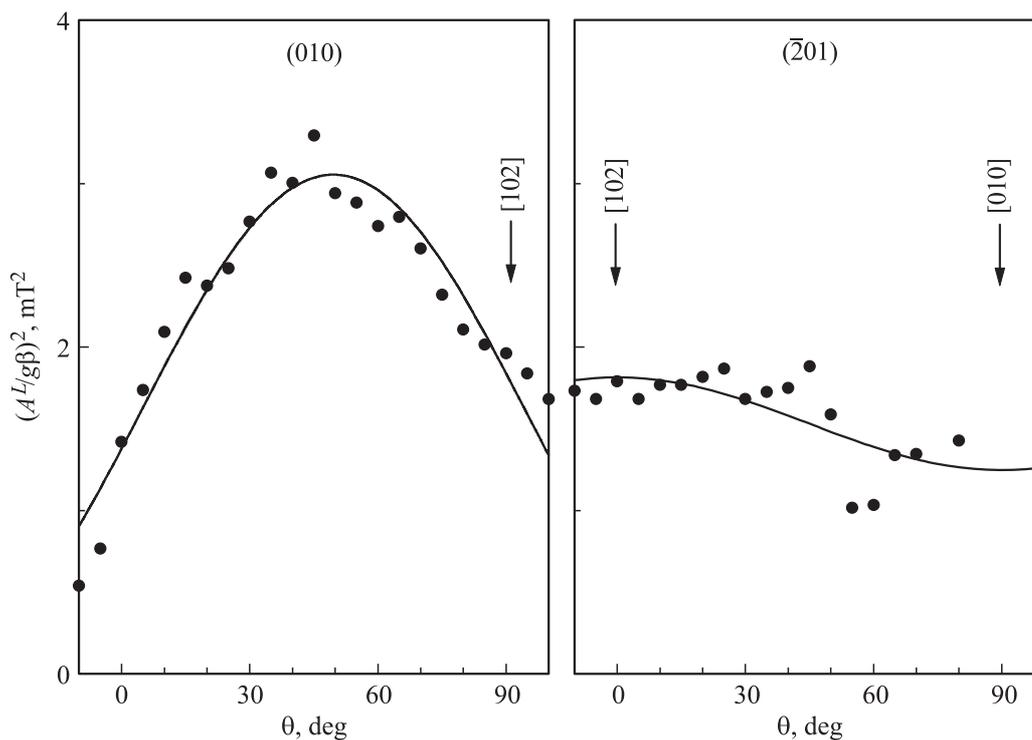


Рис. 4. Окружение ионов свинца в структурно-неэквивалентных узлах Pb1 (a) и Pb2 (b) [6].

для обоих узлов свинца образуют четыре иона O2, O2' ( $d = 2.85, 2.62 \text{ \AA}$ ) и O4', O4 ( $d = 2.30, 2.30 \text{ \AA}$ ), где в скобках для соответствующих пар указаны расстояния от Pb1 и Pb2. Ионы кислорода расположены в вершинах искаженного квадрата, плоскость которого (11 0 7) перпендикулярна (010), почти нормальна направлению [102] (угол расхождения около  $3^\circ$ ) и лежит в стороне от узлов Pb1,2. Линии, соединяющие ионы свинца с „центром тяжести“ кислородного квадрата O2, O2', O4', O4, находятся в плоскости (010) и отклоняются от направления [102] на углы  $23.6$  и  $5.2^\circ$  для узлов Pb1 и Pb2 соответственно. Следует заметить также, что в отличие от рентгеноструктурных данных работы [4] результаты дифракции нейтронов [6] указывают на наличие в окружении Pb1 и Pb2 одиночных атомов кислорода O1 ( $d = 2.46 \text{ \AA}$ ) и O3 ( $d = 2.54 \text{ \AA}$ ) соответственно (рис. 4). Направления Pb1–O1 и Pb2–O3 лежат в плоскости (010) и составляют с [102] углы  $72.2$  и  $50.8^\circ$ , которые явным образом не связаны с ориентацией магнитных осей. Таким образом, сопоставление ориентации главной магнитной оси  $\mathbf{Z} \parallel [102]$   $g$ -фактора с выделенными направлениями для кислородного окружения узлов Pb1,2 (рис. 4) не позволяет однозначно судить о том, в какой из позиций (Pb1 или Pb2) локализованы центры меди.

Как видно из рис. 2, b, компоненты сверхтонкой структуры спектра характеризуются дополнительным расщеплением в результате ССТВ электронного спина Cu со спинами ядер лигандов. Соответствующую структуру спектра описывают добавлением к (1) суммы вида  $\mathcal{H}_{\text{SHF}} = \sum_i \hat{\mathbf{S}} A^{Li} \hat{\mathbf{I}}^{Li}$ , которая учитывает взаимодействие электронного спина  $\hat{\mathbf{S}}$  парамагнитного центра с ядерными спинами  $\hat{\mathbf{I}}^{Li}$  окружающих атомов. В кристаллах  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$  подобное взаимодействие может иметь место с ядрами изотопов свинца  $^{207}\text{Pb}$  ( $I = 1/2, c = 22.6\%$ ) и молибдена  $^{95}\text{Mo}$  ( $I = 5/2, c = 15.72\%$ ),  $^{97}\text{Mo}$  ( $I = 5/2, c = 9.46\%$ ) [8]. Так как ионы Pb1,2 и Mo расположены в узлах с симметрией  $C_5$  [6], для ориентации  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z} \parallel [102]$  возможно наблюдение ССТВ с одним лигандом, если он находится в той же зеркальной плоскости, что и активный центр, либо с двумя эквивалентными лигандами, расположенными вне этой плоскости. Поскольку ширина индивидуальных линий ( $0.34 \text{ mT}$ ) сравнима с расщеплением между компонентами суперсверхтонкой структуры ( $0.69 \text{ mT}$ ,  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z} \parallel [102]$ , рис. 2, b), а также ввиду того, что гиромагнитные отношения близки по абсолютной величине  $|\gamma(^{97}\text{Mo})/\gamma(^{95}\text{Mo})| \approx 1.02$ , разделить сигналы от изотопов  $^{95,97}\text{Mo}$  не представляется возможным. Тогда для случая ССТВ электронного спина  $S = 1/2$  с ядрами молибдена в одном узле либо в двух эквивалентных узлах с учетом природного содержания изотопов  $^{95,97}\text{Mo}$  можно ожидать, что надежно детектироваться будет расщепление одиночной линии в одну несмещенную линию и шесть равноотстоящих менее интенсивных компонент с одинаковой амплитудой. Очевидно, что экспериментальный контур суперсверхтонкой структуры (рис. 2, b) не соответствует такой картине и характеризуется уменьшением интенсивности линий от центра к краям группы. Подобный контур можно ожидать от взаимодействия электронного спина Cu с ядрами изотопа  $^{207}\text{Pb}$ .

Согласно данным [6], в случае замещения Cu(Pb1) (рис. 4, a) возможно ССТВ спина  $S$  меди с ядрами  $^{207}\text{Pb}$ , расположенными: 1) в одном узле Pb1', удаленном от центрального иона на расстояние  $d = 3.56 \text{ \AA}$ ; 2) в двух структурно-эквивалентных узлах Pb2' и Pb2'' ( $d = 3.74 \text{ \AA}$ ); 3) в двух структурно-эквивалентных узлах Pb2''' и Pb2'''' ( $d = 3.94 \text{ \AA}$ ). Для случая Cu(Pb2) (рис. 4, b) могут проявиться такие взаимодействия: 1) с одним Pb2' ( $d = 3.62 \text{ \AA}$ ); 2) с одним Pb2'' ( $d = 3.70 \text{ \AA}$ ); 3) с двумя эквивалентными Pb1' и Pb1'' ( $d = 3.74 \text{ \AA}$ ); 4) с двумя эквивалентными Pb1''' и Pb1'''' ( $d = 3.94 \text{ \AA}$ ). Взаимодействие парамагнитного иона с ядрами свинца в одной позиции приводит к расщеплению каждой линии в триплет с симметричным распределением относительных интенсивностей  $14.6:100:14.6$ , что определяется содержанием в природном свинце четных изотопов  $^{204,206,208}\text{Pb}$  ( $I = 0$ , совокупное содержание  $77.4\%$ ) и  $^{207}\text{Pb}$  ( $I = 1/2, 22.6\%$ ). Если в окружении парамагнитного иона расположена группа из двух эквивалентных атомов свинца, то с учетом природного содержания изотопов ССТВ с ядрами Pb приводит к



**Рис. 5.** Угловые зависимости квадрата величины  $A^L/g\beta$ , характеризующей суперсверхтонкое расщепление, для низкополевой линии  $|m_l| = 3/2$  (рис. 2, *b*) спектра ЭПР  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5:\text{Cu}$ . Точки — экспериментальные значения, сплошные линии рассчитаны с использованием данных таблицы.

расщеплению линий на пять компонент с относительными интенсивностями от центра к краю 100:28.0:2.0. Перечисленные варианты ССТВ с ядрами свинца в окружении узлов  $\text{Pb1}$  и  $\text{Pb2}$  приводят к расщеплению резонансных линий на большое число компонент, при этом каждое из взаимодействий характеризуется своими главными значениями и ориентацией осей тензора  $A^L$ . Уверенно разделить можно только ограниченное число компонент в центре группы, и сопоставить расщепленные линии определенным переходам становится сложно.

Рассмотрение суперсверхтонкой структуры низкополевого перехода  $|m_l| = 3/2$  ( $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z} \parallel [102]$ , рис. 2, *a*) показало, что каждая линия изотопного дублета  $^{63,65}\text{Cu}$  расщепляется не менее чем на семь компонент. В предположении лоренцевой формы индивидуальных линий низкополевая группа  $|m_l| = 3/2$  описана расчетным контуром, который получен с учетом природного содержания изотопов  $^{63,65}\text{Cu}$ . Сравнение расчетной кривой и экспериментального спектра приведено на рис. 2, *b*. Для структуры, возникающей в результате ССТВ, получено распределение относительных интенсивностей 100:42:10:1. Внизу схематически изображены положения компонент суперсверхтонкой структуры для линий  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ . Приведены также резонансные поля центральных линий  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$  и расщепление  $A^L/g\beta$ , характеризующее суперсверхтонкую структуру.

Число расщепленных компонент и распределение их интенсивностей указывают на то, что взаимодействие имеет место более чем просто с ядрами  $\text{Pb}$  в одной

позиции или группами из двух эквивалентных ядер  $\text{Pb}$ . Экспериментальное распределение интенсивностей является достаточно близким к случаю взаимодействия с четырьмя эквивалентными атомами свинца, для которого ожидается расщепление линий на девять компонент с распределением интенсивностей от центра к краю: 100:49.37:10.31:0.99:0.04. Чтобы зафиксировать наложение нескольких ССТВ с различной анизотропией, необходим анализ формы линии для широкого интервала углов между полем  $\mathbf{B}$  и осями кристалла. В этой работе в качестве первого шага при изучении обнаруженного ССТВ мы измерили ориентационные зависимости расстояния между центральной линией  $^{65}\text{Cu}$  и ближайшей к ней низкополевой компонентой суперсверхтонкой структуры (рис. 2, *b*). Эти линии не налагаются на другие переходы для наиболее широкого интервала углов при повороте поля  $\mathbf{B}$  относительно осей лабораторной системы координат. Полученные таким образом угловые зависимости суперсверхтонкого расщепления для плоскостей (010) и  $(\bar{2}01)$  приведены на рис. 5. Для плоскости ( $P$ ) измерение указанного расщепления не проводилось вследствие наложения большого числа переходов в малом интервале полей (рис. 3). Главные значения и направления осей тензора ССТВ  $A^L$ , определенные исходя из расщепления между упомянутыми компонентами (рис. 5), приведены в таблице. Ось  $\mathbf{Y}^L$ , вдоль которой наблюдается максимальное суперсверхтонкое расщепление, лежит в плоскости (010) и отклоняется от направления  $[102]$

на угол  $40.5^\circ$  (см. таблицу). Для позиций Pb1,2 линии связи до ближайших узлов свинца Pb1–Pb1' (удаление  $d = 3.56 \text{ \AA}$ ) и Pb2–Pb2' ( $d = 3.62 \text{ \AA}$ ) также лежат в (010) и составляют с направлением [102] углы  $32.5$  и  $50.7^\circ$  соответственно. Оценка угла отклонения главной оси тензора  $A^L$  (см. таблицу) от линий связи узлов Pb1,2 с ближайшими атомами свинца дает близкие величины:  $8.0$  и  $10.2^\circ$  соответственно. Таким образом, рассмотрение ориентации осей тензоров  $g$ -фактора и ССТВ не позволяет уверенно говорить о том, в каком из узлов (Pb1 или Pb2) локализованы ионы меди.

### 3. Парциальная плотность электронных состояний центров Cu в Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>

3.1. Методы численного расчета. Для уточнения особенностей вхождения примесных ионов меди проведен *ab initio* расчет электронной зонной структуры кристалла Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>:Cu. Для расчета использован модифицированный метод присоединенных плоских волн FP-LAPW (full potential linearized augmented plane wave), реализованный в программном пакете Wien2k [11]. В настоящей работе представлены результаты расчетов парциальных плотностей электронных состояний (ППЭС), которые получены из рассчитанной зонной структуры  $E(\mathbf{k})$  при помощи соотношения (детали см. в [11])

$$N(E) = \sum_{nk_j} f_{k_j}^n w_{k_j}^n [\exp((\epsilon_{k_j}^n - E)/\sigma^2)/(\sqrt{\pi}\sigma)], \quad (2)$$

где  $\exp((\epsilon_{k_j}^n - E)/\sigma^2)/(\sqrt{\pi}\sigma)$  — функции гауссового „размытия“; для полуширины контура использовано значение  $\sigma = 0.1 \text{ eV}$ ;  $f_{k_j}^n$  — весовой множитель, который характеризует заселенность состояния  $(n, \mathbf{k}_j)$ ;  $w_{k_j}^n$  — весовой множитель, связанный с методикой выбора точек  $\mathbf{k}_j$  [12];  $\epsilon_{k_j}^n$  — одноэлектронные уровни кристалла.

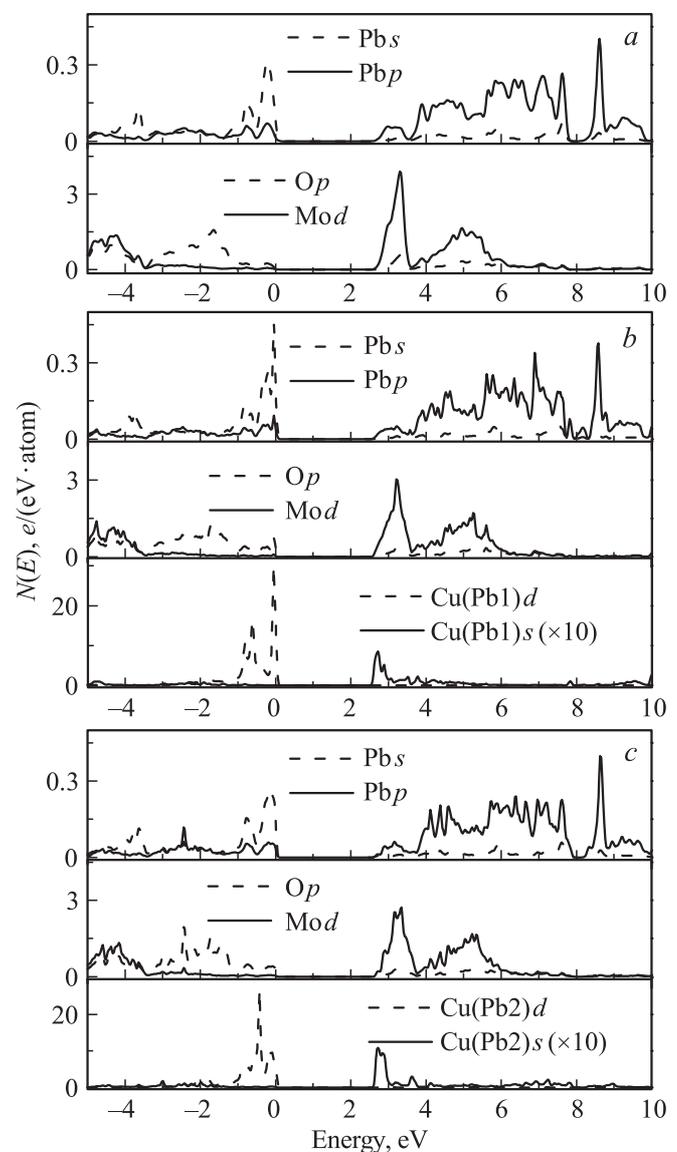
В настоящей работе рассчитанные ППЭС кристалла с примесью Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>:Cu сопоставляются с соответствующими характеристиками бездефектного кристалла Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>. Детальный анализ ППЭС и других параметров электронной структуры бездефектного Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub> был выполнен в нашей предыдущей работе [13], поэтому здесь они используются в основном для сравнения со случаем Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>:Cu.

Примесный кристалл смоделирован при помощи сверхъчейки, в которую включены две элементарные ячейки, взятые вдоль кристаллографического направления  $a$ . Рассмотрены два варианта вхождения примеси в решетку: Cu(Pb1) и Cu(Pb2), где Pb1 и Pb2 — структурно-неэквивалентные узлы катионов свинца в решетке кристалла. Соотношение числа атомов Pb к Cu в рассмотренной сверхъчейке составляло 15:1 для обоих типов размещения.

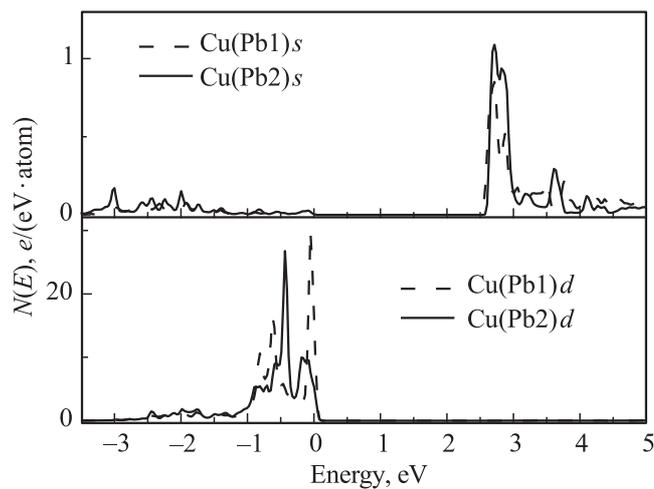
При расчете электронной структуры кристалла Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>:Cu использованы те же приближения и параметры метода, что и для Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub> в [13]. Радиус

MT-сферы (маффин-тин сферы или касающиеся атомные сферы) атомов меди  $R_{\text{MT}}^{\text{Cu}}$  выбирался равным таковому для атомов свинца ( $1.98 \text{ bohr}$ ). Расчет проведен для  $6k$ -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Критерий сходимости выбран следующим образом: итерационная процедура останавливается при условии, что разница полных энергий системы в двух последовательных итерациях не превышает значения  $0.0001 \text{ Ry}$ .

В качестве первого шага исследований расчет проведен без оптимизации геометрических позиций атомных ядер и без учета спиновой поляризации. Следует также заметить, что величина энергетической щели кристалла  $E_g$  в наших расчетах недооценивается, так как метод расчета основан на формализме функционала



**Рис. 6.** Рассчитанные ППЭС бездефектного Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub> (a) и легированных кристаллов Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>:Cu, в которых ионы Cu находятся в структурно-неэквивалентных узлах Pb1 (b) и Pb2 (c). Значение  $E = 0$  на оси абсцисс соответствует энергии Ферми  $E_F$ .



**Рис. 7.** Рассчитанные ППЭС примесных ионов Cu в кристаллах Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>:Cu для двух вариантов размещения Cu(Pb1) и Cu(Pb2).

электронной плотности. Этот вопрос рассмотрен более детально в нашей предыдущей работе [13]. В случае такой недооценки реальное значение  $E_g$  кристалла, как правило, оценивается по экспериментальным данным. В настоящей работе данные по ППЭС анализируются без корректировки. Определение величины  $E_g$  кристалла Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub> является предметом наших дальнейших исследований.

3.2. Полученные результаты и их обсуждение. Рассчитанные ППЭС бездефектного и двух примесных вариантов кристалла Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub> представлены на рис. 6. Как видно из этих данных, в обоих вариантах размещения  $d$ -состояния меди вносят вклад в формирование электронных зон кристалла в верхней части валентной зоны (ВЗ), в диапазоне  $-3-0$  eV. Особенно заметен этот вклад в области потолка ВЗ — на участке энергий  $-1-0$  eV (рис. 6, *b* и *c*). Отметим, что  $s$ -состояния меди расположены в основном в области дна зоны проводимости — на участке  $2.6-3$  eV (рис. 6, *b* и *c*). Такое расположение состояний на краях зон свидетельствует о том, что в обоих вариантах размещения примесные ионы Cu могут формировать дополнительные полосы оптического поглощения в области края фундаментального поглощения кристалла Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>.

Результаты расчета ППЭС примесных ионов Cu в кристаллах Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub> в более детальном масштабе приведены на рис. 7. Из этого рисунка хорошо видно различие в энергетической электронной структуре примесных центров Cu(Pb1) и Cu(Pb2). В частности, положения и интенсивности пиков плотности  $d$ -состояний ионов Cu(Pb1) и Cu(Pb2) существенно различаются вблизи потолка валентной зоны — в интервале  $-1-0$  eV. В окрестности дна зоны проводимости — в интервале энергий  $2.5-3$  eV — хорошо видно также различие частичной плотности соответствующих  $s$ -состояний. Из изложенного следует, что спектры поглощения при-

месных ионов Cu для двух рассмотренных вариантов их расположения в решетке Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub> должны различаться.

Таким образом, представленные данные расчетов свидетельствуют о том, что электронные свойства примесных центров Cu(Pb1) и Cu(Pb2) существенно различаются. Можно полагать, что вероятность локализации примесных центров Cu в узлах Pb1 и Pb2 также является разной. Этот результат согласуется с данными изучения ЭПР (см. раздел 2), согласно которым центры Cu локализованы в одном из двух структурно-неэквивалентных узлов, занимаемых атомами свинца.

## 4. Заключение

Впервые изучены спектры ЭПР кристаллов Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>:Cu. На основании измерения угловых зависимостей спектров определена позиционная симметрия ( $C_S$ ) примесных центров Cu<sup>2+</sup> в решетке Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>, рассчитаны компоненты и направления осей тензоров  $g$ -фактора, СТВ  $A$  и ССТВ  $A^L$ . Исходя из симметрии спектров ЭПР и соотношения ионных зарядов и радиусов предполагается, что примесные ионы Cu замещают ионы Pb в одном из двух структурно-неэквивалентных узлов: Pb1 или Pb2. Вместе с тем проведенные исследования спектров ЭПР не позволяют однозначно определить, в каком из узлов (Pb1 или Pb2) располагаются ионы меди. Для получения дополнительной информации планируется изучить взаимодействие электронного спина Cu с ядрами окружающих лигандов путем анализа контура суперсверхтонких групп для различных ориентаций поля  $\mathbf{B}$  относительно осей кристалла.

Проведен численный расчет электронной структуры примесных центров меди для двух вариантов локализации Cu(Pb1) и Cu(Pb2) в решетке Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>. Результаты расчета позволяют предполагать существенное различие в оптических полосах поглощения, определяемых двумя типами центров замещения Cu(Pb1) и Cu(Pb2). В ближайшей перспективе планируется провести дополнительные численные расчеты с использованием геометрической оптимизации координат атомов и учетом спиновой поляризации. Ожидается, что полученные расчетные данные вместе с результатами дополнительных экспериментальных исследований оптического поглощения позволят определить локализацию центров меди и дадут обширную информацию об оптических и магнитных свойствах системы Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub>:Cu.

## Список литературы

- [1] N. Uchida. J. Quant. Electron. **7**, 160 (1971).
- [2] Y. Ohmachi. J. Appl. Phys. **42**, 521 (1971).
- [3] М.Г. Мильков, М.Д. Волнянский, А.М. Антоненко, В.Б. Волошинов. Акуст. журн. **58**, 206 (2012).
- [4] W.P. Binnie. Acta Cryst. **4**, 471 (1951).
- [5] S. Miyazawa, H. Iwasaki. J. Cryst. Growth **8**, 359 (1971).
- [6] B.F. Mentzen, A. Latrach, J. Bouix, A.W. Hewat. Mater. Res. Bull. **19**, 549 (1984).

- [7] A.M. Antonenko, M.D. Volniansky, A.A. Krutko, O.D. Makarov. In: Abstract Book of Int. Conf. „Crystal materials’2005“, Kharkov, Ukraine (2005). P. 93.
- [8] Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР. Пер. с англ. Мир, М. (1975). 552 с.
- [9] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Пер. с англ. Мир, М. (1972). Т. 1. 651 с.
- [10] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). 272 с.
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Techn. Universität, Wien, Austria (2001). 113 p.
- [12] P.E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen. Phys. Rev. B **49**, 16 223 (1994).
- [13] S. Nedilko, V. Chornii, Yu. Hizhnyi, M. Trubitsyn, I. Volnyanskaya. Opt. Mater. **36**, 1754 (2014).