

08,04

Парамагнитные центры в легированном хромом монокристалле $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$

© В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов

Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики, Екатеринбург, Россия

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 19 июня 2021 г.

В окончательной редакции 19 июня 2021 г.

Принята к публикации 3 июля 2021 г.

Исследован парамагнитный резонанс монокристаллов $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$ с примесью хрома. Обнаружены центры Cr^{3+} , замесившие триклинные позиции Al^{3+} . В локальной системе координат спектры этих центров описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии. Кроме того, наблюдаются центры ванадия и не идентифицированные центры триклинной симметрии.

Ключевые слова: примесные ионы, фосфат фторида алюминия, парамагнитный резонанс.

DOI: 10.21883/FTT.2021.11.51597.150

1. Введение

В процессе поиска новых суперионных материалов, в которых проводимость обеспечивается переносом ионов натрия [1], авторы работ [2–5] провели исследования кристаллической структуры и ионной проводимости соединений $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Na}_5\text{GaF}_2(\text{PO}_4)_2$; в обоих кристаллах был обнаружен структурный переход при ~ 545 К. Величина ионной проводимости этих соединений ($\sim 10^{-7}$ S/cm при 293 К) увеличивается с ростом температуры, достигая значения $\sim 10^{-4}$ S/cm при 600 К [4].

Сообщение о первом исследовании кристаллической структуры $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$ появилось в работе [2]. С точки зрения параметров элементарной ячейки и пространственной группы симметрии структура, полученная в [3] для соединения $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$, согласуется с результатами, описанными в [2]. Однако z -координаты атомов в этих двух исследованиях, очень близкие по своим значениям, отличаются знаком. Изменение знака параметра z должно привести к иной ориентации многогранников (тетраэдров PO_4 и октаэдров, содержащих ионы алюминия или натрия).

Настоящая работа представляет исследование методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) монокристалла $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$, легированного хромом, с целью сравнения ориентаций главных осей парамагнитных центров с элементами полиэдров двух представленных структур [2,3].

2. Образцы и методика измерений

Монокристаллы $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$ были выращены в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН методом кристаллизации из раствора-расплава [6] при температуре ~ 1000 К. Измерения проводились при

комнатной температуре на спектрометре ЭПР трехсантиметрового диапазона EMX Plus Bruker. Образцы, ориентированные на рентгеновском дифрактометре, помещались в микроволновый резонатор на держатель, обеспечивающий вращение как в горизонтальной, так и в вертикальной плоскостях.

Пространственная группа $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$ при комнатной температуре $P\bar{3}(C_{3i}^1)$, параметры решетки: $a = b = 10.483(1)$ Å, $c = 6.607(1)$ Å (из работы [2]), $a = b = 10.468(3)$ Å, $c = 6.599(2)$ Å (из работы [3]). Структура кристалла содержит шесть независимых позиций ионов натрия, имеющих координационное число шесть и точечные группы симметрии C_{3i} (2 позиции), C_3 (2), C_i (1) и C_1 (1) [2–3]. Окружение разных ионов натрия как чисто кислородное, так и смешанное — фтор-кислородное. Среднее расстояние фосфор-кислород в тетраэдрах PO_4 имеет размер, типичный для ортофосфатов [2]. Ионы алюминия в этом кристалле имеют одну позицию с симметрией $\bar{1}(C_i)$ (и окружены четырьмя кислородами и двумя фторами, при этом октаэдр сжат в направлении фтор-фтор [2,3]).

3. Экспериментальные результаты

Образцы $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$ демонстрируют в X -диапазоне интенсивный спектр ЭПР, при этом большинство наблюдаемых сигналов принадлежит (в соответствии с кристаллической структурой) центрам с триклинной симметрией. Об этом говорит тот факт, что при $B \parallel C_3$ (B — индукция магнитного поля, см. рис. 1) почти все сигналы собираются в эквивалентные группы (тройки). Это хорошо видно на рис. 2, представляющем ориентационную зависимость положений ЭПР сигналов, где магнитное поле вращается в произвольной плоскости, содержащей ось C_3 кристалла.

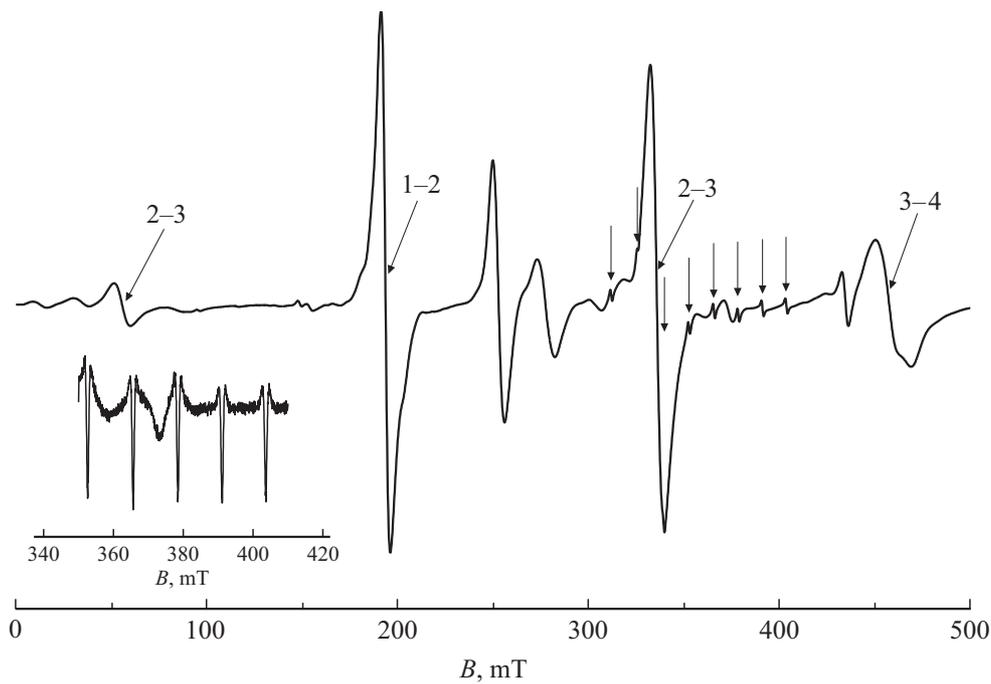


Рис. 1. Спектр ЭПР (производная сигналов поглощения) $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Cr}$ при $B \parallel C_3$ и 300 К на частоте 9849 МГц. Стрелки с цифрами показывают тип перехода центров Cr^{3+} , уровни энергии нумеруются снизу вверх. Вертикальные стрелки указывают на компоненты сверхтонкой структуры ванадия. На вставке — вторая производная верхних по полю компонент сверхтонкой структуры центров ванадия.

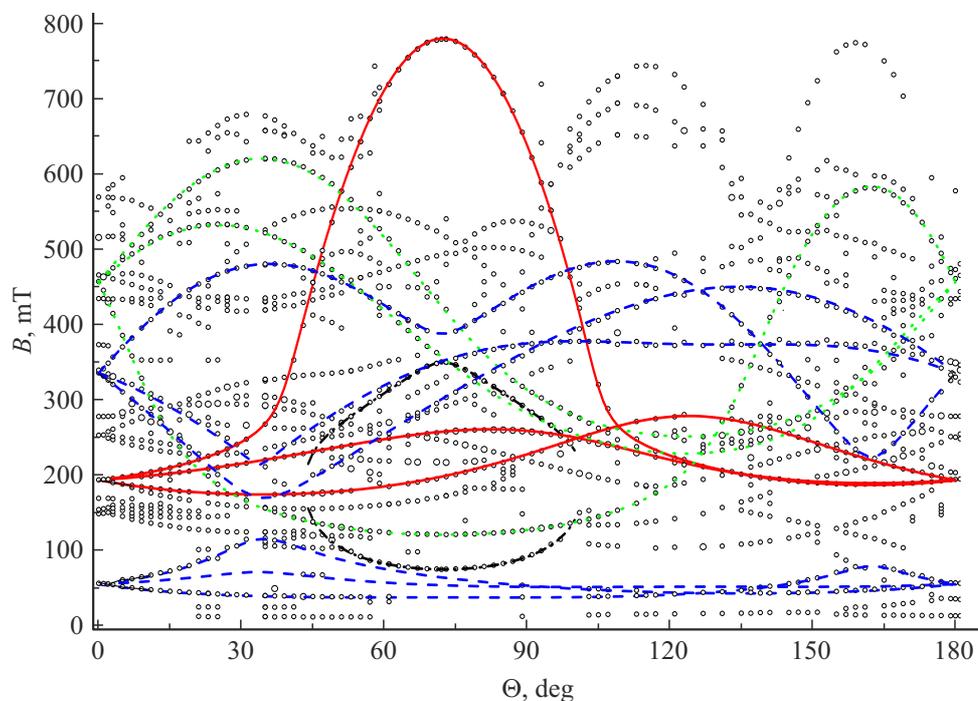


Рис. 2. Ориентационное поведение положений ЭПР-переходов $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Cr}$ в произвольной плоскости, содержащей ось C_3 кристалла ($Z \parallel C_3$). Кривые — результат расчета с гамильтонианом (1) и параметрами (2). Красные сплошные кривые — переход (1–2), синие штриховые — (2–3), зеленые пунктирные (3–4), черные штрих-пунктирные — (1–3).

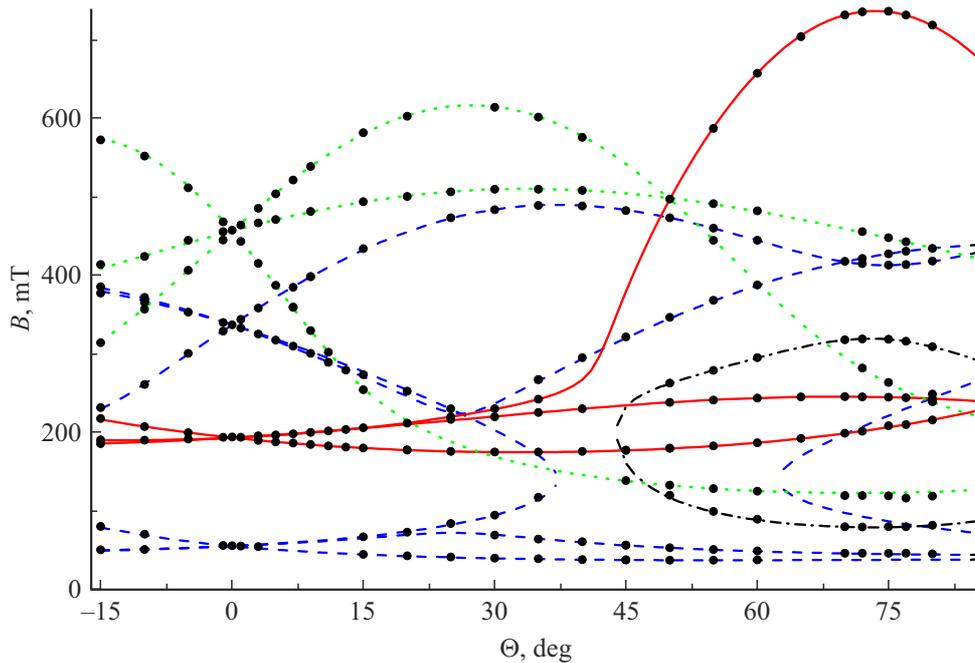


Рис. 3. Ориентационное поведение положений ЭПР-переходов $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Cr}$ в плоскости, перпендикулярной оси b , на частоте 9849 МГц. Кривые — результат расчета с гамильтонианом (1) и параметрами (3). Красные сплошные кривые — переход (1–2), синие штриховые — (2–3), зеленые пунктирные (3–4), черные штрих-пунктирные — (1–3).

Анализ угловых зависимостей резонансных положений сигналов на рис. 2 позволил выделить интенсивные переходы трех парамагнитных центров со спином $S = 3/2$, переходящих друг в друга при повороте на 120° вокруг C_3 . Учитывая, что кристалл легировался хромом, наблюдаемые центры отнесены к ионам Cr^{3+} ($S = 3/2$), заместившим ионы Al^{3+} (примесные ионы Cr^{3+} в структурах корунда, граната, хризоберилла, шпинели, алюмината иттрия, галлата лантана занимают октаэдрически координированные позиции алюминия или галлия). Большая ширина сигналов ($\Delta B_{pp} \geq 5 \text{ mT}$) не позволяет детектировать сверхтонкую (от ^{53}Cr с ядерным спином $I = 3/2$ и распространенностью 9.55%) и суперсверхтонкую (от ^{19}F с $I = 1/2$) структуры.

Для параметров спинового гамильтониана [7] указанных центров Cr^{3+}

$$H_{sp} = \beta(\mathbf{BgS}) + 1/3(b_{20}O_{20} + b_{21}O_{21} + b_{22}O_{22} + c_{21}\Omega_{21} + c_{22}\Omega_{22}), \quad (1)$$

где \mathbf{g} — g -тензор, β — магнетон Бора, $O_{2m} = O_2^m$ и $\Omega_{2m} = \Omega_2^m$ — спиновые операторы Стивенса [7], $b_{2m} = b_2^m$ и $c_{2m} = c_2^m$ — параметры тонкой структуры [7], в системе координат $Z \parallel c$ кристалла получены следующие значения (среднеквадратичное отклонение 53 МГц по 216 экспериментальным положениям переходов, см. рис. 2):

$$\begin{aligned} g &= 1.973, & b_{20} &= -2501 \text{ МГц}, & b_{21} &= 10704 \text{ МГц}, \\ b_{22} &= 7500 \text{ МГц}, & c_{21} &= 2564 \text{ МГц}, & c_{22} &= -825 \text{ МГц}. \end{aligned} \quad (2)$$

Измерения при гелиевых температурах не проводились, вследствие чего абсолютные знаки параметров тонкой структуры определены не были. Приведенные в (2) знаки обусловлены первоначальным выбором уровней энергии (как 1-2) для самого высокополевого перехода в ориентационной зависимости (рис. 2) при $\theta = 72^\circ$. Параметры (2) были определены численными методами с использованием комплексной матрицы энергии 4-го порядка ($2 \cdot S + 1$).

Кривые на рис. 2 представляют результаты расчета угловых зависимостей положений переходов трех центров Cr^{3+} , развернутых вокруг C_3 на углы $\pm 120^\circ$, с гамильтонианом (1) и параметрами (2).

Чтобы связать локальную систему координат центров Cr^{3+} с псевдоосями искаженного кислородно-фторового октаэдра, содержащего ион алюминия, были проведены измерения ориентационного поведения ЭПР спектра при вращении магнитного поля вокруг кристаллографической оси b (рис. 3). В прямоугольной системе координат, оси которой связаны с осями кристалла $Z \parallel c$ и $Y \parallel b$, для параметров спинового гамильтониана (1) центра Cr^{3+} при обработке 128 резонансных положений переходов получены следующие величины:

$$\begin{aligned} g &= 1.973, & b_{20} &= -2506 \text{ МГц}, & b_{21} &= 9914 \text{ МГц}, \\ b_{22} &= 7120 \text{ МГц}, & c_{21} &= 4870 \text{ МГц}, & c_{22} &= 2420 \text{ МГц} \end{aligned} \quad (3)$$

(при среднеквадратичном отклонении 20 МГц).

Предыдущая плоскость, в которой проводились измерения (рис. 2), отстоит от данной (рис. 3) на 12.5° .

Следует заметить, что поведение угловых зависимостей (особенно перехода 2–3) на рис. 2, 3 заметно отличается. При изотропном g -факторе и отсутствии сверхтонкой структуры главные оси центра можно найти, вращая систему координат для максимизации абсолютного значения параметра b_{20} тензора тонкой структуры. Для центра Cr^{3+} в локальной (главной) системе координат ($x_1y_1z_1$), параметр b_{20} имеет максимальное значение, а тензор второго ранга содержит только два параметра

$$b_{20} = 5857 \text{ MHz} \text{ и } b_{22} = 1730 \text{ MHz}. \quad (4)$$

Таким образом, в пределах погрешности измерений центр Cr^{3+} можно считать ромбическим. Данная система координат $x_1y_1z_1$ связана с системой XYZ углами Эйлера $\alpha_1 = 11.13^\circ$, $\beta_1 = 72.31^\circ$, $\gamma_1 = 120.17^\circ$, задающими последовательные повороты вокруг осей zyz . Системы координат двух других магнитно-неэквивалентных центров получают дополнительным поворотом на 120 градусов вокруг оси C_3 кристалла: $\alpha_2 = 131.13^\circ$, $\beta_2 = 72.31^\circ$, $\gamma_2 = 120.17^\circ$ и $\alpha_3 = -108.87^\circ$, $\beta_3 = 72.31^\circ$, $\gamma_3 = 120.17^\circ$.

Как видно на рис. 1–2, в ЭПР спектре $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Cr}$ присутствует еще довольно большое количество более слабых, нами не идентифицированных сигналов. Эти сигналы могут быть обусловлены ионами группы железа, сопутствующими примеси хрома. В частности, вблизи $g = 2$ (рис. 1) наблюдается октет узких (ширина $\Delta B_{pp} \approx 1 \text{ мТ}$) слабых сигналов протяженностью 92 мТ . Такая сверхтонкая структура скорее всего обусловлена изотопом иона ванадия ^{51}V , имеющим ядерный спин $I = 7/2$ и естественную распространенность 99.76% (спектр ЭПР кобальта с $I = 7/2$, распространенностью 100% и $g > 2$ при комнатной температуре наблюдается крайне редко).

Поскольку ионы ванадия (V^{2+} , V^{3+} , V^{4+}) хорошо замещают катионы с октаэдрическим окружением в кристаллах Al_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, MgO , CaO , KMgF_3 , KCaF_3 , NaCl наблюдаемый в $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$ спектр можно было бы отнести к центрам ванадия, локализованным в низко симметричных позициях Al^{3+} . Тем более, что указанные сигналы при уходе от ориентации $B \parallel C_3$ расщепляются на три компоненты. Парамагнитные центры ванадия в кристаллах KMgF_3 и CaF_2 , имея фторовое окружение [8–10], как правило, демонстрируют суперсверхтонкую структуру, обусловленную взаимодействием с ядерным спином фтора ($I = 1/2$, распространенность 100%). Отсутствие каких-либо признаков суперсверхтонкой структуры (см. вставку на рис. 1) при наличии в ближайшем окружении позиции иона Al^{3+} на расстоянии 1.828 \AA двух ионов фтора позволяет допустить иную локализацию ванадия. Например, замещение ионом ванадия позиции натрия с кислородным окружением (точечная симметрия C_{3i} или C_3) и локальной компенсацией заряда вакансией соседнего натрия.

4. Обсуждение результатов

На рис. 4.1 приведено положение оси z локальной системы координат относительно трех полиэдров AlO_4F_2 в структуре кристалла $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$ согласно работе [2]. Хорошо видно, что главная локальная ось близка к квази-тригональным осям трех кислородно-фторовых октаэдров. При этом, надо осознавать, что нет возможности однозначно сопоставить данную локальную систему с определенным октаэдром, содержащим ион Cr^{3+} , то есть определить какой парамагнитный центр обуславливает данный спектр со связанными с ним главными осями. Тем не менее оказалось, что z -ось локальной системы координат проходит через все октаэдры CrO_4F_2 в структуре $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$ [2] вблизи центров треугольных граней O-O-F (рис. 4.1).

Этот факт довольно удивителен, учитывая заметное сжатие исходного октаэдра AlO_4F_2 вдоль направления

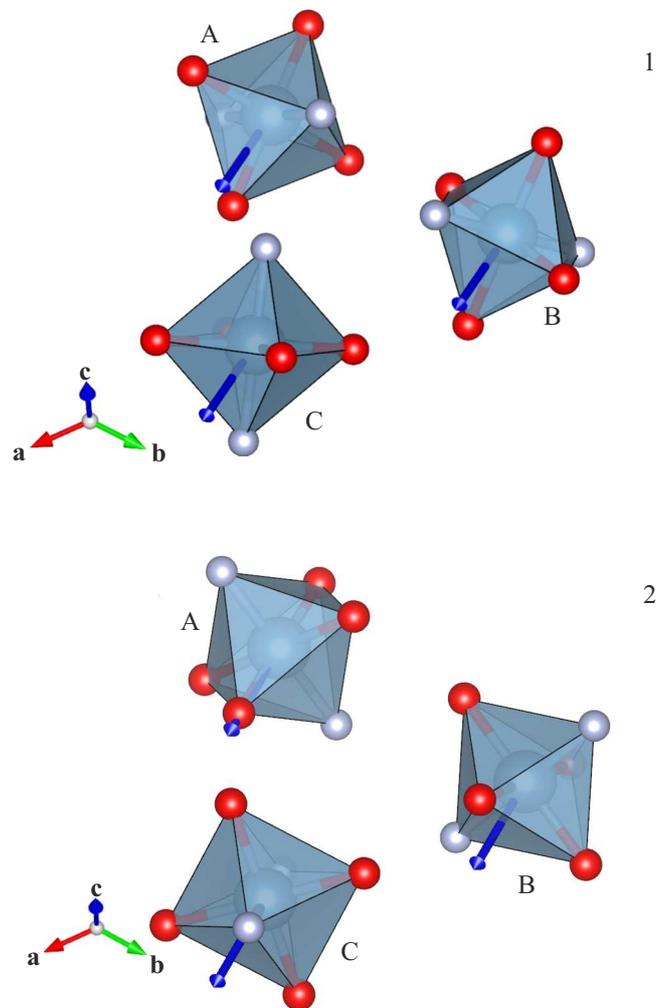


Рис. 4. Ориентация оси z локальной системы координат в структуре трех полиэдров AlO_4F_2 . 1 — данные о структуре [2], 2 — данные о структуре [3]. abc — кристаллографическая система координат. Красные сферы — кислород, серые — фтор.

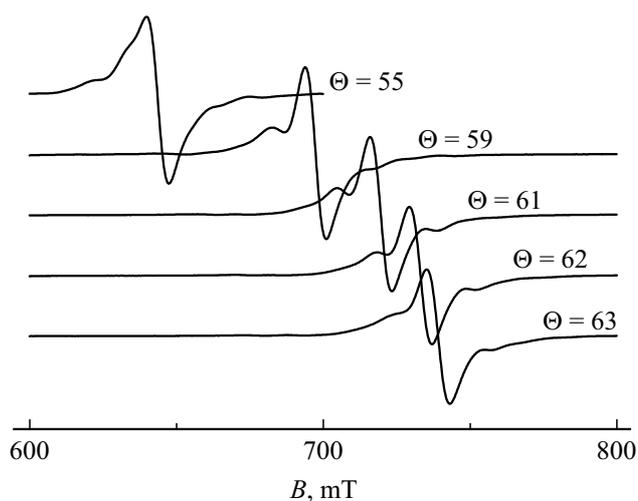


Рис. 5. Вид перехода 1–2 центра Cr^{3+} с сателлитами при углах θ , соответствующих рис. 2.

фтор–фтор [2,3], то есть вдоль квази-оси четвертого порядка октаэдра. Однако, согласно работам [11–13], только главные оси тензора тонкой структуры четвертого (возможно шестого) ранга отражают направления осей связи искаженных октаэдрических, кубических и тетраэдрических кластеров. Параметры тензора второго ранга и их главные оси нетривиально зависят от характера искажений полиэдра, включая и те, которые возникают из-за замены катиона, и типа взаимодействия с лигандами. Для их расчета необходимо задействовать сложные механизмы, включающие совместное действие кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия, а также учитывать релаксацию окружения примесного иона.

Иная ситуация складывается при наложении оси z локальной системы координат на структуру полиэдров AlO_4F_2 (рис. 4.2), полученную авторами [3]. В двух октаэдрах AlO_4F_2 ось z оказывается близка к их квазитригональным осям, тогда как в октаэдре А (рис. 4.2) эта ось совпадает с диагональю кислородного „квадрата“. Следует заметить, что и на рис. 4.1 локальная ось в октаэдре А несколько повернута от квазитригональной оси к направлению на ион кислорода. Также можно заметить, что на рис. 4.2 для октаэдра С наблюдается смещение главной оси парамагнитного центра к направлению фтор–фтор. Таким образом, в связи с низким спином исследованного парамагнитного центра остается нерешенным вопрос, которая из работ [2,3] лучше отражает структуру изучаемого кристалла.

При исследовании ориентационного поведения спектра было замечено, что переходы центров Cr^{3+} сопровождаются несколькими высоко- и низкополевыми сателлитами (см. рис. 5). Такие сателлиты можно объяснить наличием центров Cr^{3+} в позиции Al^{3+} , ассоциированных с далекими дефектами. Похожая ситуация была обнаружена нами в сегнетоэлектрическом германате

свинца, легированном гадолинием и галогенами, где кроме тригональных центров Gd^{3+} наблюдались триклинные центры Gd^{3+} , ассоциированные с междоузельными ионами галогенов, удаленными от парамагнитного иона на расстояние $> 6 \text{ \AA}$ [14,15].

В кристалле, демонстрирующем ионную проводимость, следует ожидать довольно большую концентрацию вакансий натрия и, следовательно, компенсирующих их заряд вакансий кислорода и фтора. Присутствие в окружении парамагнитного иона далекой вакансии приводит к небольшому изменению параметров спинового гамильтониана и ориентации локальной системы координат, а значит и к небольшому сдвигу положений переходов таких центров.

5. Заключение

В X -диапазоне исследованы спектры парамагнитного резонанса легированных хромом монокристаллов $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$. Обнаружены интенсивные спектры ионов Cr^{3+} , заместивших ионы Al^{3+} в триклинных позициях, определены параметры тонкой структуры как в прямоугольной системе XYZ , оси которой связаны с кристаллографическими осями, так и в локальной системе координат. В системе главных осей спектры этих центров описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии. Кроме того, в этих кристаллах наблюдаются триклинные центры ванадия, ионы Cr^{3+} в позиции Al^{3+} , ассоциированные с далекими заряженными дефектами (вероятно вакансиями), а также неидентифицированные центры триклинной симметрии.

Благодарности

Авторы благодарны Б.К. Севастьянову и В.Ф. Тарасову за предоставление образцов, Г.С. Шакурову — за интерес к работе, В.А. Шустову — за ориентацию кристаллов на рентгеновском дифрактометре.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема № FEUZ-2020-0054.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Randy Jalem, Ryosuke Natsume, Masanobu Nakayama, Toshihiro Kasuga. *J. Phys. Chem. C* **120**, 1438 (2016).
- [2] J. Arlt, M. Jansen, H. Klassen, G. Schimmel, G. Heymer. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **547**, 179 (1987).
- [3] D.M. Poojary, A. Clearfield, V.A. Timofeeva, S.E. Sigaryov. *Solid State Ionics* **73**, 75 (1994).

- [4] А.К. Иванов-Шипц, С.Е. Сигарёв, В.А. Тимофеева. ФТТ **32**, 624 (1990).
- [5] A.K. Ivanov-Shits, S.E. Sigaryov. Solid State Ionics **40–41**, 76 (1990).
- [6] В.А. Тимофеева. Рост кристаллов из растворов-расплавов. Наука, М. (1978). 267 с.
- [7] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 121.
- [8] T.P.P. Hall, W. Hayes, R.W.H. Stevenson, J. Wilkens. J. Chem. Phys. **38**, 1977 (1963).
- [9] М.М. Зарипов, В.С. Кропотов, Л.Д. Ливанова, В.Г. Степанов. ФТТ **9**, 209 (1967).
- [10] М.М. Зарипов, В.С. Кропотов, Л.Д. Ливанова, В.Г. Степанов. ФТТ **10**, 325 (1968).
- [11] J.M. Gaite, G.R. Bulka, N.M. Hasanova, N.M. Nisamutdinov, V.M. Vinokurov. J. Phys. C **19**, 2077 (1986).
- [12] Н.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова, Г.Р. Булка, В.М. Винокуров, И.С. Рез, В.М. Гармаш, Н.И. Павлова. Кристаллография **32**, 695 (1987).
- [13] В.А. Важенин, М.Ю. Артёмов, А.П. Потапов, В.А. Чернышёв, А.В. Фокин, А.В. Сердцев. ФТТ **59**, 942 (2017).
- [14] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. ФТТ **28**, 1916 (1986).
- [15] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев, Л.И. Левин, Ф.М. Мусалимов. ФТТ **29**, 409 (1987).

Редактор Т.Н. Василевская