

УДК 537.635:537.312.6

©1994

## ЭПР $V^{4+}$ , ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СУПЕРИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ $NaTiOPO_4$

*И. Н. Гейфман, П. Г. Нагорный, М. В. Ротенфельд*

Описан способ получения монокристаллов  $NaTiOPO_4$ , легированных ванадием. Изучен ЭПР  $V^{4+}$  в  $NaTiOPO_4$  в 3-сантиметровом диапазоне длин волн при  $T = 300 \div 870$  К. Определены константы спин-гамильтониана ( $T = 300$  К):

$$g_x = g_y = 1.978 \pm 0.001, \quad A_x = A_y = (56.4 \pm 0.8) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

$$g_z = 1.934 \pm 0.001, \quad A_z = (172.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$$

и направления магнитных осей парамагнитных центров. Углы между магнитными осями  $z$  парамагнитных центров и кристаллографическими направлениями  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$  составляют 19, 71,  $124^\circ$  — для центров типа I; 19, 109,  $124^\circ$  — для центров типа II. Предложена модель парамагнитных центров. Измерены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  и проводимости  $\sigma$  в интервале 4.2–870 К. При температурах выше 400 К обнаружен рост  $\epsilon$ ,  $\text{tg } \delta$  и  $\sigma$  близкий к экспоненциальному вдоль различных кристаллографических направлений с ярко выраженной анизотропией вдоль оси  $a$ , где проводимость является максимальной. При температурах выше 520 К предполагается наличие суперионной проводимости.

Двойной оксифторфосфат натрия и титана  $NaTiOPO_4$  относится к сложным фосфатным соединениям щелочных металлов типа  $MeTiOPO_4$  ( $Me = K, Li, Na$ ), в основе строения которых лежит каркасная структура из тетраэдров  $PO_4$  и октаэдров  $TiO_6$   $[1-4]$ . Наиболее изучены в этой группе монокристаллы  $KTiOPO_4$  (КТР), разнообразные уникальные свойства которых, в частности высокая нелинейная оптическая восприимчивость, обеспечили им большое практическое применение. Пороводились исследования диэлектрических параметров КТР в широком интервале температур. Обнаружены аномалии диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  и суперионная проводимость  $[5-7]$ . Ряд работ посвящен изучению поведения примесей методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР):  $V^{4+}$   $[8]$ ,  $Mo^{5+}$   $[9]$ ,  $Fe^{3+}$   $[10]$ ,  $Ti^{3+}$   $[11]$ ,  $Cr^{3+}$   $[12]$  в КТР и  $V^{4+}$  в  $LiTiOPO_4$   $[2]$ .

С целью изучения характера высокотемпературной проводимости  $NaTiOPO_4$  в данной работе исследованы диэлектрические характеристики и проводимость этих монокристаллов. Примесь ванадия вводилась для исследования возможных изменений структуры методом ЭПР. В представляемой работе также описывается способ получения монокристаллов  $NaTiOPO_4$ , легированных ванадием, и определяется местоположение ионов  $V^{4+}$ .

## 1. Получение монокристаллов $\text{NaTiOPO}_4$ , легированных ванадием

Монокристаллы  $\text{NaTi}_{1-x}\text{V}_x\text{OPO}_4$  получены медленным охлаждением расплавов системы  $\text{NaPO}_3\text{-NaVO}_3$ , насыщенной диоксидом титана при  $1050^\circ\text{C}$ . Мольное соотношение  $\text{NaPO}_3\text{:NaVO}_3$  составляло 70:30%М, скорости охлаждения равнялись  $5\text{-}7^\circ/\text{ч}$ . Кристаллизующие расплавы охлаждали до  $900\text{-}890^\circ\text{C}$ . Полученные монокристаллы  $\text{NaTi}_{1-x}\text{V}_x\text{OPO}_4$ , отмывавшиеся от расплава разбавленными растворами соляной или азотной кислот при умеренном нагревании, оказались прозрачными, золотисто-коричневого цвета. Форма огранки — искаженно-призматическая. Боковые грани призмы образованы плоскостями типа (110), линии пересечения которых (боковые ребра) параллельны оси *c*. Торцы образуют плоскости типа (001), составляющие с боковыми ребрами угол приблизительно  $54^\circ$  и имеющие форму параллелограмма с углами приблизительно  $100$  и  $80^\circ$ , что соответствует расчетам по параметрам моноклинной ячейки (см. далее). Ось *b* перпендикулярна оси *c* и является биссектрисой острого угла, образованного плоскостями (110) и ( $\bar{1}10$ ). На боковых гранях плоскости типа (20 $\bar{1}$ ) образуют срезы в виде треугольников.

Монокристаллы  $\text{NaTi}_{1-x}\text{V}_x\text{OPO}_4$  — моноклинные, пространственная группа  $P2_1/a$ , параметры ячейки представлены в [4]. Возможные группы точечной симметрии  $C_1$  и  $C_i$  (см. таблицу П.1 из [13]). В элементарной ячейке четыре формульные единицы. Далее будет описано положение ионов ванадия в кристаллической решетке монокристаллов  $\text{NaTiOPO}_4$ .

## 2. Спектры ЭПР $\text{V}^{4+}$

Исследование спектров ЭПР проводилось на радиоспектрометрах РЕ-1301 и РЕ-1307 в интервале температур  $290\div 870\text{ K}$ , в 3-сантиметровом диапазоне длин волн. Обнаружено два спектра ЭПР  $\text{V}^{4+}$ , соответствующих аксиальной симметрии центров с характерной сверхтонкой структурой каждого, благодаря изотопу  $\text{V}^{51}$  с ядерным спином  $7/2$ .

Измерены угловые зависимости резонансных магнитных полей  $H_{\text{res}}$  в плоскостях (001) (рис. 1), (100) и (010) при комнатной температуре. При  $\mathbf{H} \parallel [010]$ ,  $[010]$  и  $[001]$  наблюдалась только одна восьмерка линий, что соответствует совпадению обоих спектров магнитно-неэквивалентных центров, т.е. их магнитные оси *z* образуют с кристаллографическими осями одинаковые углы. При вращении магнитного поля в плоскости (010) также наблюдалась только одна восьмерка линий, что означает симметричное расположение магнитных осей парамагнитных центров относительно этой плоскости. Установлены направления магнитных осей *z* парамагнитных центров. Они составляют с кристаллографическими направлениями  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$  углы  $19$ ,  $71$ ,  $124^\circ$  — для центров типа I и  $19$ ,  $109$ ,  $124^\circ$  — для центров типа II соответственно. Из этого видно, что магнитные оси *z* парамагнитных центров лежат в кристаллографической плоскости (001). При сопоставлении этих данных с кристаллографическими данными для ячейки  $\text{NaTiOPO}_4$  [4] видно, что угол между осью *a* и направлением титан-ближайший атом кислорода имеет значение, близкое к углу между магнитной осью *z* парамагнитного центра и осью *a* монокристалла.

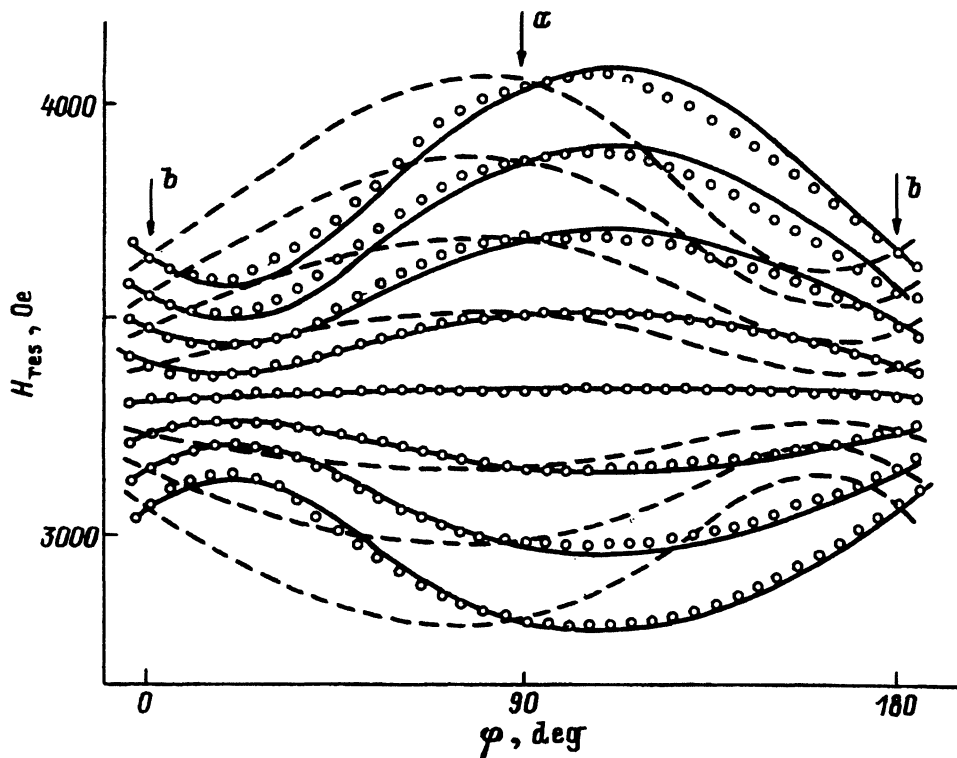


Рис. 1. Угловая зависимость резонансных магнитных полей линий ЭПР  $V^{4+}$  в  $NaTiOPO_4$  в кристаллографической плоскости (001).

Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет для одной пары центров, связанных операций инверсии. Штриховые линии — угловая зависимость для другой пары центров, связанных операций инверсии.

Спектр ЭПР  $V^{4+}$  (электронная конфигурация  $3d^{1-2}D_{3/2}$ ,  $S = 1/2$ ,  $I = 7/2$ ), описывается спин-гамильтонианом

$$\hat{H} = g_x \beta H_x \hat{S}_x + g_y \beta H_y \hat{S}_y + g_z \beta H_z \hat{S}_z + A_x \hat{I}_x \hat{S}_x + A_y \hat{I}_y \hat{S}_y + A_z \hat{I}_z \hat{S}_z,$$

где  $\hat{S}$  и  $\hat{I}$  — операторы электронного и ядерного спинов,  $g$  — анизотропный фактор спектроскопического расщепления,  $A$  — константы сверхтонкой структуры,  $\beta$  — магнетон Бора.

Параметры спин-гамильтониана, описывающие оба спектра, следующие:

$$g_x = g_y = 1.978 \pm 0.001, \quad A_x = A_y = (56.4 \pm 0.8) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1};$$

$$g_z = 1.934 \pm 0.001, \quad A_z = (172.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

Мы предполагаем, что ионы  $V^{4+}$  замещают ионы  $Ti^{4+}$ . В пользу такого замещения свидетельствуют следующие факты.

1) В элементарной ячейке находится четыре иона  $Ti^{4+}$ , которые связаны попарно операциями инверсии и занимают структурно-эквивалентные позиции (e) [14] с локальной симметрией  $C_1$  (требуемое соотношение количества парамагнитных центров к количеству наблюдаемых спектров, равное 4:2 для точечной группы симметрии  $C_1$

пространственной группы  $P2_1/a$ , к которой относится  $\text{NaTiOPO}_4$  (см. таблицу раздела 1 из [13]), соответствует эксперименту).

2) Направления всех магнитных осей не совпадают с кристаллографическими, что также соответствует точечной группе симметрии  $C_1$  (см. там же).

3) Направление магнитной оси  $z$  каждого из парамагнитных центров близко к направлению оси, соединяющей соответствующий атом титана и ближайший атом кислорода.

4) Ионные радиусы  $\text{V}^{4+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  близки по величине.

### 3. Диэлектрические свойства и проводимость $\text{NaTiOPO}_4$

Для эксперимента были подготовлены три монокристалла  $\text{NaTiOPO}_4$ , на каждом из которых были отшлифованы по две плоскости, попарно перпендикулярные кристаллографическим осям  $a$ ,  $b$  и  $c$ . На эти плоскости наносились электроды из серебряной пасты.

Измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ , проводимости  $\sigma$  проводились на цифровом измерителе E7-8 на частоте 1 кГц. Прибор позволяет определить  $\text{tg } \delta$  только до единицы, поэтому значения  $\text{tg } \delta > 1$  рассчитывались из соответствующих экспериментальных значений  $\sigma(T)$  и  $\epsilon(T)$ .

Диэлектрические характеристики измерялись в температурном интервале 4.2–870 К. До 300 К был зарегистрирован незначительный рост  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  со значениями, близкими в обоих случаях для всех трех направлений. В направлении оси  $b$  до 360 К наблюдался более резкий рост

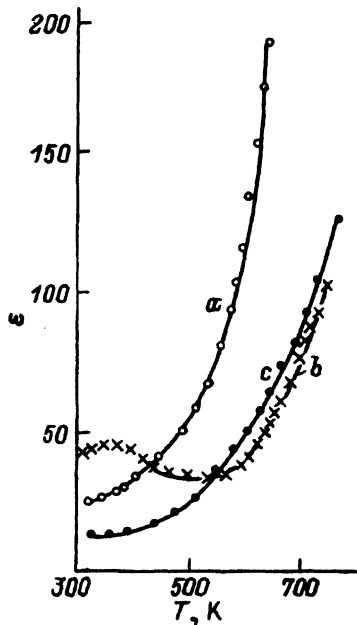


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от температуры на частоте 1 кГц в направлениях кристаллографических осей  $a$ ,  $b$  и  $c$ .

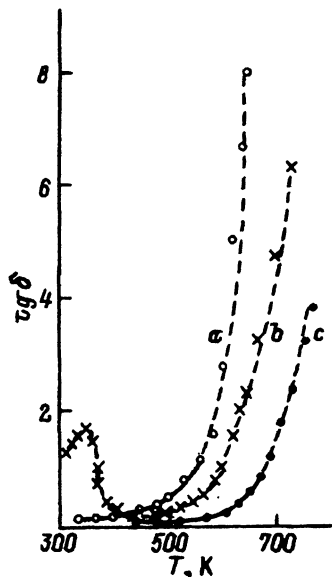


Рис. 3. Зависимость диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  от температуры на частоте 1 кГц в направлениях вдоль кристаллографических осей  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Пунктир — расчетные значения  $\text{tg } \delta$ .

значений  $\varepsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  с последующим спадом в интервале 360–520 К. Выше 400 К для осей *a* и *c* и 520 К для осей *b* температурные зависимости  $\varepsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  имеют близкий к экспоненциальному характер, с ярко выраженной анизотропией вдоль оси *a* (рис. 2, 3). Предыдущие исследования диэлектрических параметров, проведенные для кристаллов с подобной структурой (т.е. имеющих зигзагообразные каналы вдоль цепочек октаэдров  $\text{TiO}_6$ -КТР, дали еще более резкую анизотропию этих характеристик вдоль различных кристаллографических направлений [5].

Температурная зависимость проводимости имеет аналогичный характер с максимальными значениями  $\sigma$  в направлении оси *a* (рост  $\sigma$  составляет четыре порядка в использованном интервале температур). Перенос зарядов в ионных кристаллах может осуществляться как ионами, так и электронами, однако электронная проводимость  $\sigma_e \ll \sigma_i$ , поэтому ионная проводимость  $\sigma_i$  может быть выражена законом Аррениуса:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp^{-E_a/kT}.$$

На рис. 4 представлена зависимость  $\lg(\sigma T) = f(10^3/T)$ , снятая в направлении оси *a* на частоте 1 кГц. Обнаружен излом линии, свидетельствующий об изменении характера проводимости, что вызывает изменение энергии активации  $E_a$  от  $0.26 \pm 0.05$  eV при  $T < 520$  К до  $1.1 \pm 0.1$  eV при  $T > 520$  К.

Обсудим вопрос о высокотемпературном характере проводимости  $\sigma$  в  $\text{NaTiOPO}_4$ . Возможно ли приписывать значительный рост  $\sigma$  (в направлении оси *a* получены значения  $\sigma \approx 4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  при температуре 800 К) существованию в кристаллах  $\text{NaTiOPO}_4$  при высоких тем-

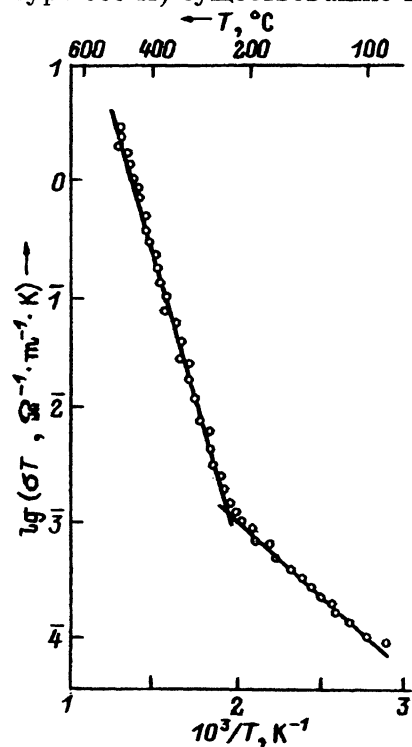


Рис. 4. Зависимость проводимости  $\sigma$  от температуры на частоте 1 кГц в направлении кристаллографической оси *a*.

пературах суперионной проводимости, если значения  $E_a$  для подобных монокристаллов намного ниже [5,6] полученных нами значений? Рост проводимости не может обуславливаться примесным разупорядочением, как в твердых электролитах второго типа [15], поскольку концентрация примесного ванадия в данных монокристаллах незначительна. Мы предполагаем, что рост  $\sigma$  вызван ионами натрия, которые, благодаря «рыхлости» кристаллографической структуры  $\text{NaTiOPO}_4$ , могут переходить из своего нормально стабильного положения в междоузлия (аналогично ионам калия в КТР [5,6]) и двигаться вдоль оси  $a$  по зигзагообразным каналам, которые образованы бесконечными цепочками искаженных октаэдров  $\text{TiO}_6$  и тетраэдров  $\text{PO}_4$ . Более плотная упаковка ячейки  $\text{NaTiOPO}_4$  по сравнению с КТР приводит к уменьшению «окоп» для движения этих ионов, что, очевидно, вызывает рост  $E_a$  при  $T > 520$  К.

Возрастание числа носителей происходит монотонно. Фазового перехода, сопровождающегося структурным разупорядочением (плавлением натриевой подрешетки, как в твердых электролитах первого типа [15]), обнаружено не было. Исследование спектров ЭПР  $\text{V}^{4+}$  в интервале температур 300÷870 К не показало предполагаемого изменения в кристаллической структуре  $\text{NaTiOPO}_4$  (не было замечено ни уширения линий от значения  $13.9 \pm 0.50\text{e}$  при комнатной температуре, ни изменения  $g$ -фактора, ни сдвига  $H_{\text{res}}$ ). Этот результат, возможно, объясняется тем фактом, что ионы ванадия не принимают участия в катионном переносе при высоких температурах и не «чувствуют» ионы натрия.

#### Список литературы

- [1] Tordjman P.I., Masse R., Guitel J.C. // Z. Kristallogr. 1974. Bd 139. N. 2. S. 103–115.
- [2] Гейфман И.Н., Фурманова Н.Г., Нагорный П.Г., Ли Дон Юн, Ротенфельд М.В. // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 6. С. 88–94.
- [3] Нагорный П.Г., Капшук А.А., Стусь Н.В., Слободяник Н.С., Чернега А.Н. // ЖНХ. 1991. Т. 36. В. II. С. 2766–2768.
- [4] Нагорный П.Г., Капшук А.А., Стусь Н.В., Слободяник Н.С. // ЖНХ. 1989. Т. 34. В. 12. С. 3030–3032.
- [5] Калесинкас В.А., Павлова Н.И., Рез И.С., Григас Й.П. // Лит. физ. сб. 1982. Т. 22. № 5. С. 87–92.
- [6] Yanovskii V.K., Voronkova V.I. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. V. 93. N 2. P. 665–668.
- [7] Furesawa Shin-ichi, Hayasi Hisaaki, Ishibashi Yoshihiro, Miyamoto Akio, Sasaki Takatomo // J. Phys. Eoc. Jap. 1993. V. 62. N 1. P. 183–195.
- [8] Гейфман И.Н., Нагорный П.Г., Усов А.Н., Фам За Нгы // ФТТ. 1991. Т. 33. № 9. С. 2716–2719.
- [9] Geifman I.N., Usov A.N., Nagornyi P.G. // Phys. Stat. Sol. (b). 1992. V. 172. P. K73–K76.
- [10] Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М., Булка Г.Р., Винокуров В.М., Рез И.С., Гармаш В.М., Павлова Н.М. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 3. С. 695–703.
- [11] Reelofs M.J. // Appl. Phys. 1989. V. 65. N 12. P. 4976–4982.
- [12] Физика минералов и их синтетических аналогов. Казань: Изд-во Казанского университета, 1988. 210 с.
- [13] Мейман М.Н., Самойлович М.И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М.: Атомиздат, 1987. 270 с.
- [14] Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. М.: Изд-во Московского университета, 1987. 270 с.
- [15] Гуревич Ю.Я. // Вестн. АН СССР. 1980. № 3. С. 92–99.

Институт физики полупроводников АН Украины  
Киевский государственный университет  
им. Т.Г.Шевченко

Поступило в Редакцию  
16 мая 1994 г.