

ЭПР V^{4+} в монокристаллах α -RbTiOPO₄

© И.Н. Гейфман, И.С. Головина, П.Г. Нагорный*

Институт физики полупроводников Академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

*Киевский государственный университет,
252000 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 23 июня 1997 г.)

В окончательной редакции 23 октября 1997 г.)

Зарегистрирован и исследован в интервале 77–300 К спектр ЭПР монокристаллов α -RbTiOPO₄, легированных ванадием. Обнаружены два типа структурно-неэквивалентных центров V1 и V2 с соотношением пиковых интенсивностей линий 4 : 1. Угловые зависимости резонансных магнитных полей описаны спин-гамильтонианом, соответствующим аксиальной симметрии с параметрами $g_{\parallel 1} = 1.9305$, $g_{\perp 1} = 1.9565$, $A_{\parallel 1} = -168.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp 1} = -54.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ для центров V1 и $g_{\parallel 2} = 1.9340$, $g_{\perp 2} = 1.9523$, $A_{\parallel 2} = -169.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp 2} = -55.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ для центров V2. Предложена модель парамагнитного центра: ионы ванадия замещают две структурно-неэквивалентные позиции Ti1 и Ti2 (центры V1 и V2 соответственно). Обсуждается возможность образования иона VO^{2+} при легировании ванадием кристаллов α -RbTiOPO₄ и кристаллов группы КТР (KTiOPO₄, NaTiOPO₄, α - и β -LiTiOPO₄), исследованных ранее.

Рубидийтитанилфосфат RbTiOPO₄ кристаллизуется в двух полиморфных модификациях: α -RbTiOPO₄ (ромбическая сингония) и β -RbTiOPO₄ (кубическая сингония) [1]. Кристаллы α -RbTiOPO₄ (RTP), относящиеся к сложным фосфатам группы KTiOPO₄ (КТР), обладают высокими нелинейными оптическими характеристиками и аномально высокой ионной электропроводностью [2]. Их относят к сегнетоэлектрикам — суперионным проводникам [3]. Для получения монокристаллов RTP высокого оптического качества при их выращивании используются добавки оксида ванадия (V_2O_5) и ванадат рубидия ($RbVO_3$), понижающие вязкость расплава. Исследования показали, что возможно образование центров двух типов: либо индивидуальных ионов V^{4+} [4–7], либо комплексов VO^{2+} [8–10].

В настоящей работе исследуется ЭПР ионов ванадия в кристаллах RTP с целью определения структуры парамагнитного дефекта. Полученные результаты сопоставляются с уже имеющимися, а также с рассчитанными нами характеристиками кристаллов группы КТР, легированных ванадием.

1. Получение кристаллов и их структура

Монокристаллы RTP, легированные ванадием, получались в результате взаимодействия диоксида титана в системах $RbPO_3$ – $RbVO_3$ – TiO_2 (1) и $RbPO_3$ – $Rb_4P_2O_7$ – TiO_2 – V_2O_5 (2). Расплавы системы (1) с соотношением $RbPO_3$: $RbVO_3$, равным 80 : 20 mol.%, содержащие 18–20% TiO_2 , гомогенизировали при температуре 1080–1100°C в течение 4–5 h при периодическом перемешивании в платиновом тигле. Затем гомогенный расплав охлаждался со скоростью 1–1.5 deg/h до температуры 850–820°C. Таким образом получали монокристаллы RTP:V размером $3 \times 4 \times 5 \text{ mm}$, содержащие 0.08–0.12% ванадия (IV).

Для этой же цели применялись расплавы системы (2) с мольным соотношением Rb_2O : P_2O_5 , равным 1.25, содержащие 2.0% V_2O_5 . Скорость охлаждения в интервале температур 800–1000°C составляла 1 deg/h.

В сегнетофазе ($T_c = 789^\circ\text{C}$ [11]) кристаллы RTP являются орторомбическими и принадлежат к нецентросимметричной точечной группе C_1 , (пространственная группа $Pna2_1$). Элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц ($a = 12.974 \text{ \AA}$, $b = 6.494 \text{ \AA}$, $c = 10.564 \text{ \AA}$ [12]). Аналогично КТР структура кристаллов RTP представляет собой объемный каркас из цепочек искаженных октаэдров TiO_6 и почти правильных тетраэдров PO_4 . В элементарной ячейке существуют две кристаллографически неэквивалентные позиции: Ti1 и Ti2. Ниже T_c атомы Ti смещены из центросимметричного положения вдоль оси c и образуют в каждом из октаэдров TiO_6 одну короткую ($Ti1$ – $OT2 = 1.714 \text{ \AA}$, $Ti2$ – $OT1 = 1.737 \text{ \AA}$), одну длинную ($Ti1$ – $O1 = 2.146 \text{ \AA}$, $Ti2$ – $OT2 = 2.094 \text{ \AA}$) и четыре средних (в интервале 1.95–2.07 Å) связи Ti–O [12]. Таким образом, в решетке RTP ионы титана находятся в окружении ионов кислорода, образующих искаженные кислородные октаэдры.

2. Спектры ЭПР

Спектры ЭПР регистрировались в 3 см-диапазоне длин волн в интервале температур 77–300 К на радиоспектрометре РЭ-1307. Сигнал ЭПР состоит из двух групп линий (I и II) (рис. 1). Каждая группа содержит четыре спектра, представляющих собой восьмерку линий. Эта восьмерка линий — сверхтонкая структура, соответствующая взаимодействию неспаренных электронов ионов V^{4+} (электронная конфигурация $3d^1$ – $2D_{3/2}$, $S = 1/2$) с собственными ядрами изотопа V^{51} (ядерный спин $I = 7/2$). Следовательно, в кристалле имеются два структурно-неэквивалентных типа центров (обозначим их V1 и V2), к каждому из которых относится по четыре магнитно-неэквивалентных центра.

Направляющие косинусы главных осей парамагнитных центров V1 и V2 и самых коротких связей Ti–O в кристаллах RTP и KTP

Центр или связь	$\cos \alpha$	$\cos \beta$	$\cos \gamma$	Пространственная группа	Литературная ссылка
RTP					
V1	0.6884	–0.1564	–0.7071	$Pna2_1$	Настоящая работа [12] [12]
V2	0.1737	–0.6947	–0.7071	$Pna2_1$	
Ti1–OT2	0.7223*	–0.1663*	–0.6710*	$Pna2_1$	
Ti2–OT1	0.2228*	–0.7211*	–0.6556*	$Pna2_1$	
KTP					
V^{4+} (1)	–0.6933	0.1260	–0.7096	$Pna2_1$	[13]
V^{4+} (2)	–0.1651	0.6874	–0.7071	$Pna2_1$	[13]
V^{4+} (I)	–0.2588	–0.6802	–0.7330	$Pna2_1$	[14]
V^{4+} (II)	–0.6946	0.1737	0.7193	$Pna2_1$	[14]
Ti1–OT2	–0.7216	0.1507	–0.6757	$Pna2_1$	[13]
Ti2–OT1	–0.1943	0.7304	–0.6547	$Pna2_1$	[13]

*Значения направляющих косинусов, рассчитанные нами по рентгеноструктурным данным [12].

Пиковые интенсивности линий ЭПР центров V1 и V2 относятся как 4 : 1, а ширины линий этих центров составляют 5.6 и 14Oe соответственно.

Во всем исследованном интервале температур наблюдалось расщепление линий ЭПР центров V2, зависящее от ориентации кристалла в магнитном поле (рис. 2). Вероятно, это расщепление обусловлено суперсверхтонким взаимодействием.

Отметим, что при $\mathbf{H} \parallel [001]$ наблюдается одна восьмерка. Это свидетельствует о том, что главные магнитные оси всех центров составляют одинаковый угол с направлением $[001]$ кристалла. При ориентациях кри-

сталла $\mathbf{H} \parallel [100]$ и $\mathbf{H} \parallel [010]$ наблюдается по одной восьмерке линий центров V1 и V2. Следовательно, четыре магнитно-неэквивалентных центра каждого из типов центров V1 и V2 составляют одинаковые углы с кристаллографическими направлениями типа $[100]$ и $[010]$. При произвольной ориентации кристалла наблюдаются линии всех восьми типов парамагнитных центров.

Угловые зависимости резонансных магнитных полей описываются спин-гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta(H_z S_z + H_y S_y) + A_{\parallel}I_z S_z + A_{\perp}(I_x S_x + I_y S_y) \quad (1)$$

с параметрами $g_{\parallel 1} = 1.9305$, $g_{\perp 1} = 1.9565$, $A_{\parallel 1} = -168.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp 1} = -54.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ для центров V1 и $g_{\parallel 2} = 1.9340$, $g_{\perp 2} = 1.9523$, $A_{\parallel 2} = -169.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp 2} = -55.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ для центров V2.

Рассмотрим положение ионов V^{4+} в решетке RTP. Поскольку число наблюдаемых нами спектров соответствует числу структурно- и магнитно-неэквивалентных положений ионов титана в элементарной ячейке RTP, мы полагаем, что в кристаллах RTP ионы V^{4+} изоморфно замещают ионы Ti^{4+} . В пользу такого предположения свидетельствуют одинаковая валентность ионов V^{4+} и Ti^{4+} и близость их ионных радиусов.

В результате исследования угловых зависимостей спектров всех центров установлены направляющие косинусы магнитных осей Z центров V1 и V2 по отношению к кристаллографическим осям (см. таблицу). В таблице приведены также значения направляющих косинусов самых коротких связей в октаэдрах $Ti1O_6$ и $Ti2O_6$ в кристаллах RTP. Сопоставляя полученные значения направляющих косинусов, можно заключить, что центры V1 соответствуют положению ионов ванадия в позициях Ti1, а центры V2 — положению ионов V^{4+} в позициях Ti2. Углы между направлениями магнитных осей Z центров V1 и V2 и направлениями из узла Ti

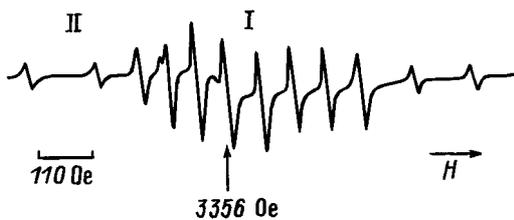


Рис. 1. Спектр ЭПР V^{4+} в монокристалле α -RbTiOPO₄ при ориентации $\mathbf{H} \parallel [010]$ ($\nu = 9378 \text{ MHz}$). Линии I и II относятся к ионам ванадия в позициях Ti1 и Ti2 соответственно.

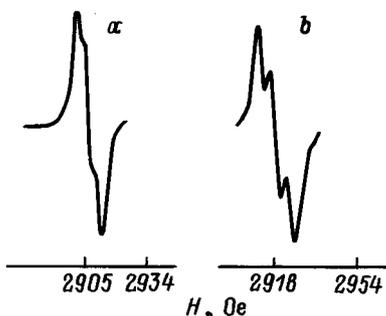


Рис. 2. Сверхтонкая структура центров V2, наблюдаемая при вращении кристалла в плоскостях, близких к (001) (a) и (010) (b).

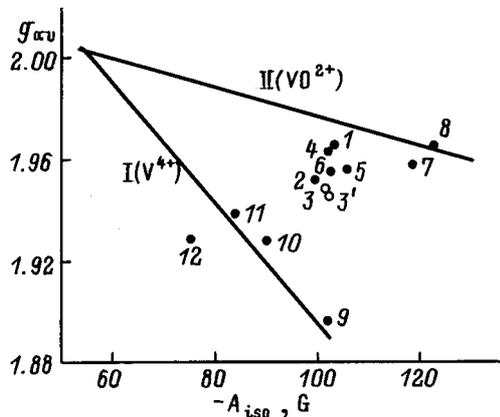


Рис. 3. Зависимость среднего значения g -фактора (g_{av}) от изотропной константы сверхтонкого взаимодействия (A_{iso}). Используются данные: 1 — КТР [8], 2 — КТР [13], 3 и 3' — центры V1 и V2 в кристаллах RTP, 4 — NaTiOPO_4 [16], 5 — $\alpha\text{-LiTiOPO}_4$ [17], 6 — $\beta\text{-LiTiOPO}_4$ [17], 7 — KDP [9], 8 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [10], 9 — WO_3 [5], 10 — TiO_2 [6], 11 — ThSiO_4 [7], 12 — SnO_2 [4].

на ближайший кислород в октаэдрах Ti1O_6 и Ti2O_6 составляют соответственно 4 и 5°. В изоструктурном кристалле КТР аналогичные углы составляют 3 и 4°. Следует отметить, что значения пиковых интенсивностей и ширин линий ЭПР центров V1 и V2 в кристалле RTP соответствуют равновероятному вхождению ионов V^{4+} в структурно-неэквивалентные позиции. В ранее исследованных кристаллах КТР в позиции Ti1 входит в более чем в 2 раза (2.1 раза [13] и 2.4 раза [14]) больше ионов V^{4+} , чем в позиции Ti2. Вероятно, это связано с меньшей степенью искажения октаэдров TiO_6 в кристаллах RTP, чем в КТР.

Как было отмечено выше, при легировании ванадием в кристаллах обнаруживаются два вида центров: ионы V^{4+} или комплексы VO^{2+} . Значение параметра K , характеризующего поляризацию оболочки парамагнитной примеси, в 1.6 раза больше для комплексов VO^{2+} ($(100-118) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), чем для ионов V^{4+} ($(68-78) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) [5]. Аналогичная ситуация наблюдается для примесных ионов Nb^{4+} , Mo^{5+} и комплексов NbO^{2+} и MoO^{3+} [15]. Значения K для ионов и соответствующих оксидных комплексов позволяют, таким образом, установить тип дефекта. Значение K определялось из следующих формул [5]:

$$A_{\parallel} = -K + P\{\Delta g_{\parallel} - (4/7)(1 - 0.75\Delta g_{\perp})\},$$

$$A_{\perp} = -K + P\{\Delta g_{\perp} + (2/7)(1 - 0.75\Delta g_{\perp})\}, \quad (2)$$

где $\Delta g_{\parallel} = g_{\parallel} - 2.0023$, $\Delta g_{\perp} = g_{\perp} - 2.0023$. Отсюда $K = 86 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Отметим, что для других кристаллов группы КТР (KTiOPO_4 , NaTiOPO_4 , α и $\beta\text{-LiTiOPO}_4$) значения K также находятся в интервале $(85-91) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

В [5] разработан другой способ, заключающийся в следующем. Из экспериментальных данных ЭПР рас-

считываются значения изотропной сверхтонкой константы ($A_{iso} = (A_{\parallel} + 2A_{\perp})/3$) и среднего g -фактора ($g_{av} = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$). Как показано в [5], точки на графике $g_{av}(A_{iso})$ хорошо описываются двумя прямыми (для ионов V^{4+} и комплексов VO^{2+}) с общей формулой

$$g_{av} = (-|A_{iso}| + K_0)/P_i + 2.0023, \quad (3)$$

где $K_0 = 55.2 \text{ G}$, $P_1 = 418 \text{ G}$ (для ионов V^{4+}) и $P_2 = 1763 \text{ G}$ (для комплексов VO^{2+}).

Мы рассчитали значения g_{av} и A_{iso} для кристаллов группы КТР. Эти данные представлены на рис. 3. На этом рисунке приведены также прямые соответствующие формуле (3). Видно, что для центров V1 и V2 в кристаллах RTP, как и для кристаллов КТР, NaTiOPO_4 , $\alpha\text{-LiTiOPO}_4$, $\beta\text{-LiTiOPO}_4$ (исследовавшихся нами ранее), точки лежат между прямыми I и II. Таким образом, результаты, полученные обоими способами, согласуются между собой. Вероятно, в этих кристаллах связь ионов ванадия с ионами кислорода существенна, и выдвинутое ранее предположение об образовании центров типа V^{4+} (а не VO^{2+}) представляется неоднозначным.

Список литературы

- [1] А.С. Ляхов, А.Ф. Селевич, А.И. Веренич. ЖНХ 33, 7, 1121 (1993).
- [2] В.И. Воронкова, В.К. Яновский. Изв. АН СССР. Неорган. материалы 24, 12, 2062 (1988).
- [3] С.Ю. Стефанович, Л.А. Иванова, А.В. Астафьев. Обзор инф. Сер. Научно-технические прогнозы в области физ.-хим. исследований. М. (1989). 80 с.
- [4] С. Kikuchi, I. Chen, W.H. From, P.B. Dorain. J. Chem. Phys. 42, 1, 181 (1965).
- [5] T. Hirose, M. Kawaminami, M. Arakawa. J. Phys. Soc. Jpn. 54, 9, 3584 (1985).
- [6] В.С. Грунин, В.А. Иоффе, И.Б. Патрина, Г.Д. Давтян. ФТТ 17, 10, 3034 (1975).
- [7] S.D. Georio, M. Greenblatt, J.H. Pifer, M.D. Sturge. J. Chem. Phys. 76, 6, 2931 (1982).
- [8] A.B. Vassilikou-Dova, S. Jansen, F. Wallrafen, G.Z. Lenmann. Z. Naturforsch. 44a, 711 (1989).
- [9] R.P. Kohin, J. Zakelj, V.K. Jain. J. Chem. Phys. 68, 2, 778 (1978).
- [10] V.K. Jain. J. Phys. Soc. Jpn. 46, 1250 (1979).
- [11] В.К. Яновский, В.И. Воронкова, А.П. Леонов, С.Ю. Стефанович. ФТТ 27, 8, 2516 (1985).
- [12] P.A. Thomas, S.C. Mayo, B.E. Watts. Acta Cryst. B48, 401 (1992).
- [13] K.T. Liu, J.T. Yu, S.H. Lou, C.H. Lee, Y. Huang, K.H. Lii. Phys. Chem. Sol. 55, 1221 (1994).
- [14] И.Н. Гейфман, П.Г. Нагорный, А.Н. Усов, Фам за Нгы. ФТТ 33, 9, 2716 (1991).
- [15] D.R. McGarvey. J. Phys. Chem. 71, 51 (1967).
- [16] И.Н. Гейфман, П.Г. Нагорный, М.В. Ротенфельд. ФТТ 36, 12, 3550 (1994).
- [17] И.Н. Гейфман, Н.Г. Фурманова, П.Г. Нагорный, Ли Дон Юн, М.В. Ротенфельд. Кристаллография 38, 5, 88 (1993).