

УДК 538.113;548.3

**ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПРИМЕСЯМИ Al, Sc, In, Nb,  
В КРИСТАЛЛАХ КTiOAsO<sub>4</sub>**

© 2007 Р.И. Машковцев\*

*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия**Статья поступила 6 декабря 2006 г.*

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследованы кристаллы КTiOAsO<sub>4</sub> (КТА) с примесями Al, Sc, In и Nb. После воздействия ионизирующей радиации на кристаллы КТА наблюдаются парамагнитные центры O<sup>-</sup>, связанные с захватом дырки ионами кислорода. Такие центры, как правило, нестабильны при комнатной температуре и медленно отжигаются в течение двух недель. В КТА ионы кислорода являются мостиковыми между двумя катионами. Вблизи примеси две *p*-орбитали атомов кислорода участвуют в образовании ковалентных связей с катионами, а третья *p*-орбиталь остается несвязанной и под воздействием радиации захватывает дырку, образуя парамагнитный центр M<sup>n+</sup> — O<sup>-</sup> — M<sup>(n-1)+</sup> (здесь M<sup>n+</sup> — катион решетки, а M<sup>(n-1)+</sup> — ион примеси Al, In, Sc или Nb). В исследованных центрах специфическое главное направление *g*-фактора  $g \sim 2$  перпендикулярно плоскости M<sup>n+</sup> — O<sup>-</sup> — M<sup>(n-1)+</sup>, а главное значение  $g_{\text{макс}}$  лежит в этой плоскости. Выделенное направление сверхтонкого взаимодействия с ионом примеси является близким направлению связи O<sup>-</sup> — M<sup>(n-1)+</sup>. Обсуждаются найденные параметры спектров ЭПР и модели шести дырочных центров.

**Ключевые слова:** ЭПР, дырочные центры, КTiOAsO<sub>4</sub> (КТА).

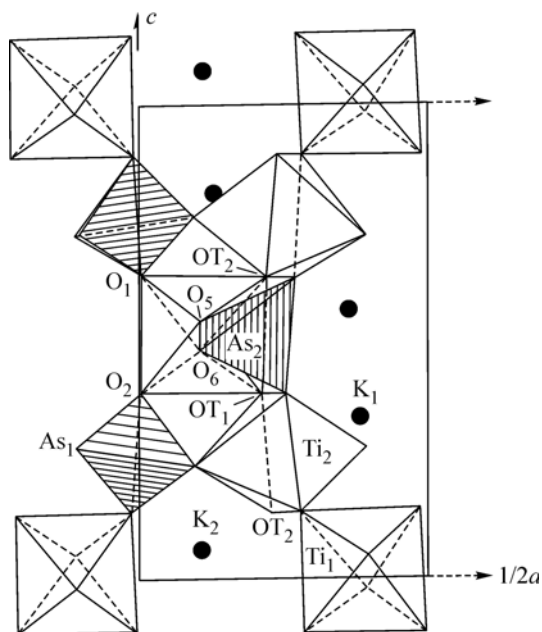
Титанил фосфата калия КTiOPO<sub>4</sub> (КТР) и его аналоги представляют интерес как оптические кристаллы с выраженными нелинейными свойствами. Кристаллы КTiOAsO<sub>4</sub> (КТА), так же как и КТР, имеют орторомбическую симметрию *mm2* (пространственная группа *Pna2<sub>1</sub>*) с параметрами решетки:  $a = 13,13$ ,  $b = 6,58$  и  $c = 10,78$  Å [1, 2]. Ионы титана, обозначенные как Ti1 и Ti2, располагаются в двух кристаллографически неэквивалентных позициях структуры КТА. Каждый ион титана находится в искаженной октаэдрической координации из атомов кислорода. Четыре октаэдрических атома кислорода являются общими с тетраэдрами AsO<sub>4</sub>, в то время как два других, обозначенные как OT1 и OT2, включены в бесконечную цепь из ионов титана и кислорода (рис. 1). Отличие между Ti1 и Ti2 состоит в том, что два цепочечных атома кислорода, связанные с Ti1, образуют угол OT1—Ti1—OT2, близкий к 90°, тогда как два атома кислорода, связанные с Ti2, образуют угол OT1—Ti2—OT2, близкий к 180°. Каждый ион титана Ti2 имеет короткую связь (~1,74 Å) с одним атомом кислорода в цепи Ti—O, тогда как *транс*-связь Ti—O является длинной (~2,1 Å). Также имеются две различные позиции для ионов щелочи и две для ионов As. Ионы кислорода занимают 10 кристаллографически неэквивалентных позиций. Вместе эти ионы занимают 16 различных позиций в кристалле КТА, единичная ячейка которого содержит 64 иона.

Методы выращивания кристаллов, их свойства и применение изоморфных соединений КТР описаны в обзоре [3].

**Парамагнитные центры в семействе кристаллов КТР.** Известно, что ЭПР является эффективным методом изучения примесей и дефектов в кристаллах. Кроме наших работ

\* E-mail: rim@uiggm.nsc.ru

Рис. 1. Проекция кристаллической структуры КTiOAsO<sub>4</sub> на плоскость *ac*



[4—7], насколько нам известно, с помощью метода ЭПР в кристаллах КТА исследовали только примесь  $\text{Fe}^{3+}$  [8]. Методом ЭПР нами исследованы дырочные центры, связанные с примесями Al и In [4, 6], а также примесь  $\text{Rh}^{2+}$  [7]. Так как структуры КТР и КТА практически одинаковы, то все изученные в КТР парамагнитные центры (см. [9—21] и ссылки в этих работах) в принципе можно наблюдать и в кристаллах КТА. Хотя мы не имели своей целью доказательство такой возможности, все же полезно будет перечислить основные парамагнитные центры (ПЦ), которые наблюдали в КТР. Поскольку ЭПР является удобным методом для исследования дефектов, с ним связываются надежды на выяснение природы так называемых серых треков (областей с темной окраской), которые получаются в результате воздействия мощных лазеров на кристаллы КТР. Поэтому часть работ была посвящена исследованию природы серых треков с помощью ЭПР и спектров оптического поглощения. Образование темных областей в объеме кристаллов происходит и при электротермической обработке кристаллов.

Четыре ПЦ, связанные с ионом  $\text{Ti}^{3+}$  и, возможно, ответственные за потемнение кристаллов, были получены как при электротермической обработке, так и при отжиге кристаллов в атмосфере водорода при 800 °С [9]. Скрипсик [10] наблюдал три радиационных центра, стабильных только при низких температурах — ионы  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{3+}$  и центр дырочного типа. Андреев и Ефимов [11] обнаружили дырочный алюминиевый центр (этот центр подробно исследован в [12]) и ионы  $\text{Ti}^{3+}$ , ранее наблюдавшиеся в [9]. Эдвардс и др. [13] исследовали основной радиационный дырочный центр, присущий кристаллам, выращенным гидротермальным и флюсовым методами. Они предложили модель этого центра как дырку, захваченную мостиковым ионом кислорода  $\text{O}\Gamma_2$  между двумя ионами титана. Стабилизация дырочного центра подтверждала наличие вакансий ионов  $\text{K}^+$  в решетке. В этой же работе [13] было предположено, что такой центр  $\text{O}^-$  может играть существенную роль в механизме образования серых треков в кристаллах КТР. Аналогичный дырочный центр был получен в результате рентгеновского облучения кристалла КТР при 77 К [14]. При нагревании до 160 К этот центр исчезал, но появлялись два новых дырочных центра, что связывали с началом диффузии вакансии иона калия.

Методом ЭПР исследованы также изоморфные примеси в кристаллах КТР. Три парамагнитных центра связаны с вхождением платины в позиции ионов  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{K}^+$  [15]. Центр Pt (A) (ион  $\text{Pt}^{3+}$ ) образуется в процессе рентгеновского облучения при захвате электрона ионом  $\text{Pt}^{4+}$ , замещающим титан. Предполагается, что центры Pt (B) и Pt (C) являются ионами  $\text{Pt}^+$ , замещающими ионы  $\text{K}^+$  в двух кристаллографически неэквивалентных позициях. Они образуются, когда атом  $\text{Pt}^0$  захватывает дырку. Платина встраивается в решетку КТР как неконтролируемая примесь во время роста кристаллов в платиновых тиглях. Также в структуру КТР входят и примеси родия при росте кристаллов в платино-родиевых тиглях [16]. Исследовано два парамагнитных центра  $\text{Rh}^{2+}$ , которые получаются из ионов  $\text{Rh}^{3+}$ , замещающих ионы титана в двух неэквивалентных позициях, в результате восстановительного отжига кристаллов КТР в вакууме. С помощью ЭПР в КТР исследованы также ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  [17],  $\text{V}^{4+}$  [18],  $\text{Mo}^{5+}$  [19] и  $\text{W}^{5+}$  [20] в позициях замещения ионов титана.

В предлагаемой работе мы приводим результаты исследований методом ЭПР набора дырочных центров в кристаллах КТА. Часть работы связана с исправлением ошибок в интерпретации результатов, связанных с неправильным определением кристаллографических осей в кристаллах с примесями Al и In. Поэтому приводятся уточненные данные для центров с примесями Al и In вместе с новыми результатами по исследованию дырочных центров в кристаллах КТА с примесями Sc и Nb.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами исследован достаточно большой набор образцов. Кристаллы КТА выращивали в платиновых тиглях флюсовым методом на кристаллические затравки, ориентированные вдоль осей [010], [001] или [100]. Температуру роста кристаллов варьировали от 800 до 1000 °С. В специальных опытах кристаллы выращивали с добавлением во флюс окислов металлов, которые предполагалось внедрить в кристаллическую структуру [5]. В некоторых кристаллах обнаруживали неконтролируемые примеси. Как правило, для получения ПЦ требовалось облучать кристаллы ионизирующей радиацией ( $\gamma$ -излучение от источника  $^{60}\text{Co}$  и жесткое рентгеновское излучение) дозой 2 Мрад. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре Радиопан SE/X 2543, работающем в  $X$ -диапазоне. Для определения главных значений тензоров спинового гамильтониана снимали угловую зависимость спектров в основных кристаллографических плоскостях с помощью гониометра. Метод расчета параметров спектров ЭПР описан ранее [4, 7].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показывает опыт исследований кристаллов семейства КТР, наблюдение спектров ЭПР в них связано либо с парамагнитными ионами с незаполненной  $d$ -оболочкой, либо с ПЦ, которые образуются вблизи примесей в результате воздействия ионизирующей радиации при комнатной температуре и при 77 К. В последнем случае парамагнитные центры термически неустойчивы.

В оксидных соединениях, как правило, наблюдается захват дырок на атомы кислорода вблизи замещающих катионов, имеющих меньшую валентность, чем структурообразующий металл. Центры с захватом дырок на атомы кислорода наблюдались в КТР как результат воздействия лазерных, рентгеновских и  $\gamma$ -лучей [9—14]. После облучения  $\gamma$ -лучами при 77 К, а также при комнатной температуре мы наблюдали дырочные центры практически во всех изученных образцах КТА. Далее мы рассмотрим подобные центры в кристаллах, в которые специально вводили примеси In и Sc, так как известно, что добавка небольшого количества окислов  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  во флюс в процессе роста стабилизирует одномоментную структуру кристаллов КТА [21]. Мы также наблюдали дырочный центр, связанный с примесью Al, которая неконтролируемым образом вошла в структуру кристалла, выращенного из флюса с  $\text{WO}_3$ , возможно, для компенсации избыточного положительного заряда вольфрама, который мог войти в структуру кристалла КТА. Все наблюдаемые нами центры оказались неустойчивыми и отжигались при комнатной температуре в течение двух недель, причем примерно 50%-е уменьшение количества центров наблюдали в первый же день после облучения  $\gamma$ -лучами. Спектры ЭПР, наблюдаемые при температуре 77 К в облученных кристаллах, показаны на рис. 2 и 3. Для анализа спектров ЭПР подходит спиновый гамильтониан вида

$$\mathcal{H} = \beta SgH + SAI,$$

где первый член описывает энергию Зеемана электрона, а второй является энергией сверхтонкого взаимодействия (СТВ) электронного и ядерного спина.

В окисных соединениях атомы кислорода часто являются мостиковыми между катионом решетки и примесью. В этом случае две  $p$ -орбитали атомов кислорода участвуют в образовании ковалентных связей с двумя ионами, а третья  $p$ -орбиталь остается несвязанной и может захватить дырку. Согласно теории дырочного центра O [23], направление этой  $p$ -орбитали,

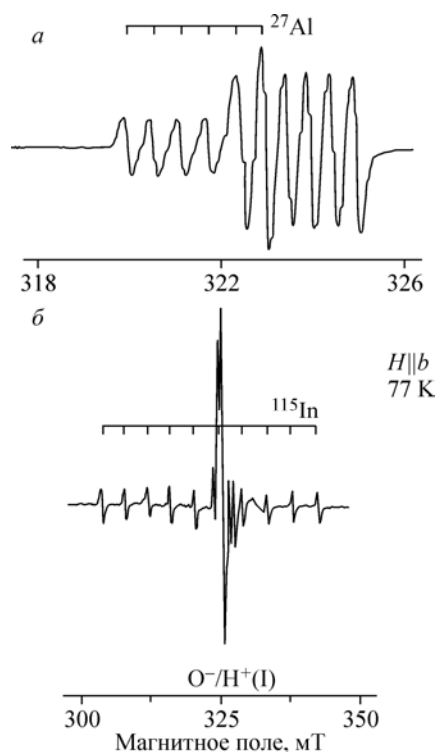


Рис. 2. Спектры ЭПР радиационных дырочных центров, связанных с примесями Al (а) и In (б), в кристаллах КТА

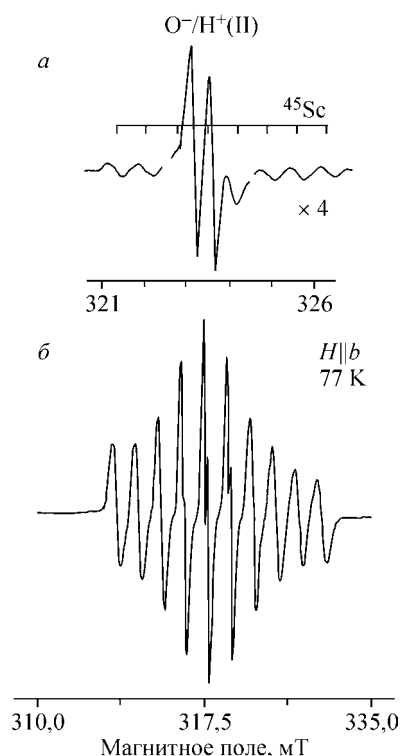


Рис. 3. Спектры ЭПР радиационных дырочных центров, связанных с примесями Sc (а) и Nb (б), в кристаллах КТА

перпендикулярное плоскости  $M^{n+} - O^- - M^{(n-1)+}$  (здесь  $M^{n+}$  — катион решетки, а  $M^{(n-1)+}$  — ион примеси), указывает на специфическое главное направление  $g$ -фактора ( $g \sim 2$ ). Другое главное значение  $g_{\max}$  лежит в плоскости  $M^{n+} - O^- - M^{(n-1)+}$  и имеет выделенное направление вдоль линии  $M^{n+} - M^{(n-1)+}$ . Выделенное направление сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с ионом примеси должно быть близким направлению связи  $O^- - M^{(n-1)+}$ . Именно такие характерные черты имеет хорошо известный "алюминиевый" центр в кварце [24].

Дырочный центр  $O^-$ , связанный с примесью Al, достаточно хорошо изучен во многих соединениях. Спектр ЭПР этого центра характеризуется СТС, обязанной взаимодействию электронного спина с магнитным моментом ядра  $^{27}\text{Al}$  (ядерный спин  $I = 5/2$ , распространенность 100%). При этом величина СТВ для всех соединений изменяется в небольших пределах 5—7 Гс. "Алюминиевый" дырочный центр изучен и в кристаллах КТР, специально активированных примесью алюминия [12]. Дырочные центры  $O^-$ , связанные с примесями Sc и In, более редки; нам известна только одна работа [25], посвященная исследованию тетрагональных кристаллов  $\text{GeO}_2$  с примесями Sc, Y и In. Для спектров ЭПР дырочных центров  $O^-$ , связанных с примесями Sc и In, характерна многокомпонентная СТС (изотоп  $^{45}\text{Sc}$  имеет ядерный спин  $I = 7/2$  со 100%-й распространенностью, а изотопы  $^{115}\text{In}$  и  $^{113}\text{In}$  имеют  $I = 9/2$  с распространенностью 95,5 и 4,5% соответственно). Наблюдаемая сверхтонкая структура в спектрах ЭПР кристаллов КТА для центров  $O^- - \text{In}^{3+}$  и  $O^- - \text{Sc}^{3+}$  показана на рис. 2 и 3.

Угловую зависимость спектров ЭПР для всех центров исследовали в трех кристаллографических плоскостях. Правильность знаков для рассчитанных из этих значений недиагональных членов дополнительно проверяли с помощью измерений спектров ЭПР в косых ориентациях. Полученные результаты сведены в табл. 1 и 2. Хотя наблюдали два различных центра  $O^-$ , связанных с примесью Al, в табл. 1 и 2 приведены результаты только для одного центра, который нам удалось исследовать (линии СТС для этого центра схематически

Т а б л и ц а 1

Значения тензора  $g$  для центров  $O^- - Al^{3+}$ ,  $O^- - In^{3+}$  и  $O^- - Sc^{3+}$  в КТА

	$g^2$ в кристаллической системе координат			Главные значения $g \pm 0,0005$	Направляющие cos			
	$a$	$b$	$c$		$l$	$m$	$n$	
$O^- - Al^{3+}$								
$a$	4,0590			$g_1$	2,0736	0,343	0,559	0,755
$b$	0,04	4,1270		$g_2$	2,0129	-0,513	0,784	-0,348
$c$	0,08	0,11	4,1821	$g_3$	2,0039	0,786	0,269	-0,557
$O^- - In^{3+}$								
$a$	4,0556			$g_1$	2,0588	0,272	0,605	0,748
$b$	0,02	4,1186		$g_2$	2,0145	-0,670	0,676	-0,306
$c$	0,05	0,09	4,1477	$g_3$	2,0062	0,688	0,422	-0,590
$O^- - Sc^{3+}$								
$a$	4,0868			$g_1$	2,0626	0,450	0,404	0,796
$b$	0,07	4,1046		$g_2$	2,0226	-0,552	0,827	-0,107
$c$	0,009	0,09	4,1669	$g_3$	2,0039	0,703	0,389	-0,595

Т а б л и ц а 2

Тензоры СТВ  $A$  для центров  $O^- - Al^{3+}$ ,  $O^- - In^{3+}$  и  $O^- - Sc^{3+}$  в КТА

	$g^2 A^2$ в кристаллической системе			Главные значения $A$ $\pm 0,3$ МГц	Направляющие cos			
	$a$	$b$	$c$		$l$	$m$	$n$	
$O^- - Al^{3+}$								
$a$	2443			$ A_1 $	20,5	0,411	0,569	0,712
$b$	-300	2189		$ A_2 $	24,2	0,480	0,799	0,362
$c$	-250	-100	2193	$ A_3 $	25,7	0,775	0,193	0,602
$a = -23,4, b = 1,47, e = 0,7$								
$O^- - In^{3+}$								
$a$	50272			$ A_1 $	128,2	0,066	0,728	0,682
$b$	320	59739		$ A_2 $	112,7	0,415	0,642	0,645
$c$	1776	8234	59731	$ A_3 $	110,1	0,908	0,239	0,344
$a = 117, b = 5,6, e = 1,3$								
$O^- - Sc^{3+}$								
$a \approx -20,7$								

показаны на рис. 2, *a*). Наложенные друг на друга спектры усложнялись дополнительными линиями из-за квадрупольного взаимодействия во втором центре, что не позволило проследить его угловую зависимость. Кроме того, вследствие относительно большой ширины линии (изменяющейся в пределах 3,5—6 Гс) и малой анизотропии СТС нам не удалось измерить анизотропную величину  $b$  для центра  $O^- - Sc^{3+}$ , поэтому в табл. 2 указано только среднее значение изотропной константы СТВ с ядром  $^{45}Sc$ .

Чтобы определить предполагаемую структуру дефектов, нужно сравнить выделенные главные направления тензоров  $g$  и  $A$  со структурными направлениями кристалла КТА. В отличие от простых окислов структура КТА более сложна, имеется 10 структурно различных атомов кислорода. При этом позиции и анионов, и катионов имеют только тривиальную симметрию. Исходя из сравнения размеров ионных радиусов, можно предполагать, что исследуемые катионы могут занимать позиции ионов Ti. В конечном итоге из имеющегося

Т а б л и ц а 3

Сравнение структурных направлений в КТА с главными направлениями тензоров  $g$  и  $A$  для центров  $O^- - M^{3+}$ 

Структурное направление	Направляющие cos			Угол отклонения, град.
	$l$	$m$	$n$	
$\perp$ к Ti1—OT2—Ti2	0,6753	0,3669	-0,6401	
$g_3$	0,786	0,269	-0,557	9,6
$g_3$	0,688	0,422	-0,590	4,4
$g_3$	0,703	0,389	-0,595	3,3
Ti1—Ti2	0,4789	0,4416	0,7587	
$g_1$	0,343	0,559	0,755	10,3
$g_1$	0,272	0,605	0,748	15,2
$g_1$	0,450	0,404	0,796	3,8
Ti2—OT2	0,2547	0,6981	0,6691	
$A_1$	0,411	0,569	0,712	11,9
$A_1$	0,066	0,728	0,682	11,1

большого набора в табл. 3 приведены структурные направления, которые удовлетворительно подходят для дырочных центров (угол отклонения между структурными направлениями и ориентацией главных значений тензоров  $g$  и  $A$  приведен в последней колонке).

Из табл. 3 можно заключить, что дырка захватывается на атом кислорода OT2, являющийся мостиковым между двумя структурно различными ионами Ti, при этом ион примеси располагается в позиции Ti2 (см. рис. 1). К подобному заключению пришли авторы [12], где анализировали только главное направление СТВ с ионом  $Al^{3+}$ . Следует отметить, что в отличие от КТР мы в кристаллах КТА наблюдали два дырочных центра с  $Al^{3+}$ ; при этом можно предполагать, что второй центр связан с замещением иона титана в позиции Ti1.

С помощью соотношений [26]  $A_1 = a + 2b$ ,  $A_2 = a - b + e$ ,  $A_3 = a - b - e$  главные значения СТВ обычно разделяют на контактное изотропное взаимодействие Ферми  $a$ , диполь-дипольное взаимодействие  $b$  и орторомбическое дипольное взаимодействие  $e$ . Поскольку ион  $M^{(n-1)+}$  находится в узле  $p$ -орбитали неспаренного электрона, то прямого перекрытия между орбиталями металла и атома кислорода не происходит и, следовательно, электронной плотности на  $s$ -оболочке металла не должно быть. Однако экспериментально Ферми-взаимодействие наблюдается, и его возникновение объясняется обменной поляризацией замкнутых  $s$ -оболочек, которая приводит к различию между плотностями волновых функций электронов со спинами, направленными вверх (+) и вниз (-) [27, 28]. Параметр поляризации  $\chi$  определяется как

$$\chi \equiv \frac{4\pi}{2S} \sum_i \left[ |\varphi^+(0)|^2 - |\varphi^-(0)|^2 \right],$$

где  $S = 1/2$  и суммирование производится по всем внутренним  $s$ -орбиталям иона примеси. Тогда контактное Ферми-взаимодействие определяется по формуле

$$a = \frac{2}{3} g_c \mu_B g_N \mu_N \chi.$$

Для легких ионов Al, Sc наблюдается отрицательное значение контактного СТВ  $a$ , а для тяжелых Ga, Y — положительное [25, 27]. Для легких ионов обменное взаимодействие  $2p$   $O^-$  спинов притягивает (+) спины внешних  $s$ -орбиталей примесного иона, оставляя ближе к ядру отрицательную ( $-$ ) спиновую плотность, в тяжелых ионах начинают играть большую роль внутренние оболочки, в которых происходит противоположная релаксация спинов, что приводит в результате к положительному значению  $\chi$  [26, 28].

Отрицательный знак для изотропного контактного взаимодействия с  $Al^{3+}$  получается экспериментально из соотношения  $|A_1| < |A_2|, |A_3|$  при положительном знаке диполь-дипольного взаимодействия. Положительный знак для изотропного параметра СТВ с  $In^{3+}$  получается из спектров ЭПР: наблюдаемое расщепление между сверхтонкими линиями в высокополевой части спектра больше, чем расщепление в низкополевой его части. Эта неэквидистантность в СТС объясняется с учетом членов второго порядка при определении энергии спинового гамильтониана методом теории возмущения [29] и согласуется с наблюдаемым спектром, если изотропный член СТВ  $a$  положителен. Изотропное СТВ для  $Sc^{3+}$  должно быть отрицательным согласно теории, подтвержденной экспериментальным результатом [25]. Определенная в этой же работе [25] очень слабая анизотропия  $b \approx 0,15$  Гс для  $Sc^{3+}$  подтверждается нашими наблюдениями. К сожалению, полученные нами константы СТВ для  $In^{3+}$  сравнить не с чем, так как наблюдавшаяся в работе [25] СТС для дырочного центра с  $In^{3+}$  была так усложнена вследствие квадрупольного взаимодействия, что тензор СТВ определить не удалось.

Хотелось бы отметить, что в кристаллах КТА:In и КТА:Sc мы наблюдали вхождение примесей  $In^{3+}$  и  $Sc^{3+}$  только в одну позицию Ti2 структуры в отличие от кристаллов с примесью Al. Возможно, такая асимметрия вхождения примесей и определяет стабилизацию однодоменной структуры кристаллов КТА, выращенных с примесями  $In^{3+}$  и  $Sc^{3+}$  [22].

Еще один тип центров, которые наблюдаются в различных кристаллах КТА, — это дырочные центры со сложной СТС, которая проявляет свойства СТВ с протоном, когда величина сверхтонкого расщепления сравнима с ядерной зеемановской частотой  $\nu_H \approx 0,5$  мТ. В этом случае наблюдаются четыре линии СТС [30] вместо двух, ожидаемых в спектрах ЭПР для дефектов, имеющих в своем окружении ядерный спин  $I = 1/2$ . Для центров с большой анизотропией тензора  $g$  и СТВ линии СТС меняют свою интенсивность вплоть до исчезновения или накладываются друг на друга при вращении кристалла, что не позволяет определить тензор СТВ с протоном при исследовании угловой зависимости спектра ЭПР. Такие случаи ранее описаны для дырочных центров в апатите [31], и мы часто с ними встречались, исследуя кристаллы КТА. Поэтому мы для центров  $O^-/H^+$  определили только тензор  $g$ , главные величины и направления которого приводятся в табл. 4.

Для определения строения центров мы сравнили главные направления тензора  $g$  с направлениями связей и перпендикуляров к плоскостям, образуемым атомами в структуре КТА.

Т а б л и ц а 4

Параметры центров $O^-/H^+$				
Главные значения $g$	Направляющие cos			
	$l$	$m$	$n$	
O <sup>-</sup> /H <sup>+</sup> (I)				
$g_1$	2,0376	0,373	0,502	-0,779
$g_2$	2,0207	0,898	0,403	-0,175
$g_3$	2,0028	0,232	0,764	0,602
O <sup>-</sup> /H <sup>+</sup> (II)				
$g_1$	2,0459	0,332	0,512	-0,791
$g_2$	2,0192	0,938	0,261	-0,225
$g_3$	2,0041	0,099	0,830	0,549

Как показывают данные табл. 5, удовлетворительные результаты получаются, если предположить, что дырка захватывается мостиковым атомом кислорода OT1. На данном этапе можно только сделать предположение, почему центры, связанные с захватом дырки в одной и той же позиции OT1 атома кислорода, имеют различные параметры спектров ЭПР. Либо это связано с различной позицией протона, либо во второй сфере окружения центров  $O^-/H^+$  присутствуют дополнительные примеси или вакансии атомов. Мы заметили, что величина СТС с протоном для центра  $O^-/H^+(I)$  изменяется при хранении кристаллов при

Т а б л и ц а 5

Сравнение структурных направлений в КТА с главными направлениями тензоров  $g$  для центров  $O^-/H^+$ 

Структурное направление	Направляющие cos			Угол отклонения, град.
	$l$	$m$	$n$	
$\perp$ к Ti1—OТ1—Ti2	0,4102	0,6941	0,5915	
$g_3$	0,232	0,764	0,602	11
$g_3$	0,099	0,830	0,549	19,7
Ti2—Ti1	0,4789	0,4416	-0,7587	
$g_1$	0,373	0,502	-0,779	7,5
$g_1$	0,332	0,512	-0,791	9,9

Т а б л и ц а 6

Параметры спинового гамильтониана для центра  $OT_2^- - Nb^{5+}$ , наблюдаемые при 77 К в КТА, и сравнение главных направлений тензора  $g$  со структурными направлениями

Главные значения тензора $g$	Главные направления		
	$l$	$m$	$n$
$g_1$ 2,0320 ± 0,0005	0,281	0,566	0,775
$g_2$ 2,0229 ± 0,0005	-0,982	0,036	0,183
$g_3$ 2,0051 ± 0,0005	0,033	-0,813	0,582

Сравнение структурных направлений в КТА с главными осями тензора  $g$ 

Структурное направление	Главные $g$ -оси			
	$\theta$ , град.	$\varphi$ , град.	$g$	$\theta$ , град.
OT2—Ti2	48	69,9	$g_1$	39,2
$\perp$ к плоскости K2—OT2—Ti2	42	252,4	$g_3$	54,4

П р и м е ч а н и е. Тензор  $g$  выражен в координатах ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ). В диагональной форме ориентация главных осей выражена с помощью направляющих косинусов  $l$ ,  $m$ ,  $n$  и полярных углов ( $\theta$ ,  $\varphi$ ) по отношению к системе ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) осей.

комнатной температуре, что свидетельствует о перестройке этого центра.

Еще один центр дырочного типа наблюдали в кристаллах, выращенных с добавлением во флюс окислов ниобия и магния. Исследовали два кристалла: первый образец КТА:Nb1 имел состав  $K_{0,95}(Ti_{0,96}Mg_{0,01}Nb_{0,05}O)AsO_4$ , второй образец КТА:Nb2 —  $K_{0,96}(Ti_{0,91}Mg_{0,03}Nb_{0,09}O)AsO_4$ . После  $\gamma$ -облучения при 77 К образца КТА:Nb1 наблюдали центр  $O^-/H^+(II)$ , после  $\gamma$ -облучения при комнатной температуре парамагнитных центров не наблюдали. В образце КТА:Nb2 после  $\gamma$ -облучения при комнатной температуре наблюдали нестабильный при комнатной температуре спектр, состоящий из десяти линий сверхтонкой структуры (см. рис. 3, б). По-видимому, причиной наблюдения десяти линий является СТВ с изотопом  $^{93}Nb$  ( $I = 9/2$ , содержание 100 %). Вдоль оси  $a$  значение  $g$ -фактора было  $g_a = 2,0233$  и соответствующее сверхтонкое расщепление  $A_a = 1,7$  мТ. Для двух других кристаллографических осей  $g_c = 2,0141$  и  $g_b = 2,0227$ , а СТВ  $A_c = 2,07$  мТ и  $A_b = 2,03$  мТ. Ион  $Nb^{4+}$  не может быть причиной наблюдаемого ЭПР спектра, так как значение  $g$ -фактора для иона  $Nb^{4+}$  ( $4d^1$ ) должно быть меньше двух, а СТВ должно быть больше наблюдаемого на порядок [32]. Небольшой положительный сдвиг  $g$ -фактора и малое СТВ для этого центра предполагают, что неспаренный спин захвачен на атом кислорода в



непосредственном окружении замещающего иона Nb. Центры с аналогичными величинами  $g$  и  $A$  наблюдали в кристаллах  $\text{MoO}_3$  [33] и  $\text{CdWO}_4$  [34] и были приписаны центрам  $\text{O}^-$  вблизи замещающего иона  $\text{Nb}^{5+}$ .

Из угловой зависимости спектров были определены главные значения и направления тензора  $g$  (табл. 6). Малая анизотропия и довольно широкие линии (0,6—1,4 мТ) не позволили определить точные значения тензора  $A$ , но мы определили, что  $A_{\text{max}} = 2,23 \pm 0,05$  мТ направлено приблизительно вдоль  $g_{\text{max}}$ . Хотя главные значения  $g$ -фактора имеют направления, которые удовлетворительно согласуются с некоторыми направлениями в кристалле КТА (см. табл. 6), все же трудно сказать что-либо определенное о структуре дефекта, кроме того, что дырка захватывается атомом кислорода в позиции OT2. Образование дырочного центра трудно объяснить в предположении одиночного иона  $\text{Nb}^{5+}$ , замещающего ион  $\text{Ti}^{4+}$ . В этом случае логично было бы предположить изменение валентности иона ниобия с образованием иона  $d^1 \text{Nb}^{4+}$ . Вероятно, какую-то роль играет ион Mg, так как в образце КТА:Nb1 с малым содержанием Mg парамагнитный центр  $\text{OT}_2^- - \text{Nb}^{5+}$  не образуется. Исследования кристаллов  $\text{K}[\text{Nb}, \text{Mg}]\text{OAsO}_4$  [35] предполагают, что замещение  $\text{Ti}^{4+}$  в смежных позициях происходит парами ионов  $\text{Nb}^{5+} - \text{Mg}^{2+}$ , в таком случае имеется локальный дефицит положительного заряда и при облучении возможно образование дырочного центра. В ближайшем окружении центра также находится группа OH, так как в спектре ЭПР хорошо видно расщепление на две компоненты ( $A_{\text{H}} \sim 3$  Гс) самых узких линий СТС (см. центральную часть рис. 3, б).

Автор благодарит Л.И. Исаенко за предоставленные образцы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. El Brahim M., Durand J. // Rev. Chim. Min. – 1986. – 23. – P. 146 – 153.
2. Mayo S.C., Thomas P.A., Teat S.J. et al. // Acta Crystallogr. B. – 1994. – 50. – P. 655 – 662.
3. Satyanarayan M.N., Deepthy A., Bhat H.L. // Crit. Rev. Solid St. Mater. Sci. – 1999. – 24. – P. 103 – 191.
4. Mashkovtsev R.I., Isaenko L.I. // Solid State Commun. – 1995. – 95. – P. 739 – 743.
5. Isaenko L., Merkulov A., Mashkovtsev R. et al. // J. Cryst. Growth. – 1996. – 166. – P. 502 – 506.
6. Mashkovtsev R.I., Isaenko L.I. // Phys. Stat. Sol. (b). – 1996. – 198. – P. 577 – 585.
7. Mashkovtsev R.I., Isaenko L.I. // Ferroelectrics. – 2006. – 330. – P. 85 – 92.
8. Dusausoy Y., Lorrain V., Ribert F. et al. // Appl. Magn. Res. – 1993. – 5. – P. 331 – 337.
9. Roelofs M.G. // J. Appl. Phys. – 1989. – 65. – P. 4976 – 4980.
10. Scripsick M.P., Edwards G.J., Halliburton L.E., Belt R.F. // J. Appl. Phys. – 1991. – 70. – P. 2991 – 2994.
11. Andreev B.V., Efimov V.N. // Mod. Phys. Lett. B. – 1992. – 6. – P. 177 – 180.
12. Yu J.-T., Lee C.-H., Liu K.-T. et al. // J. Phys. Chem. Solids. – 1995. – 56. – P. 233 – 240.
13. Edwards G.J., Scripsick M.P., Halliburton L.E., Belt R.F. // Phys. Rev. B. – 1993. – 48. – P. 6884 – 6891.
14. Laruhin M.A., Efimov V.N., Nazarova V.A. // Appl. Magn. Res. – 1997. – 12. – P. 517 – 527.
15. Garces N.Y., Stevens K.T., Halliburton L.E. // J. Appl. Phys. – 2000. – 87. – P. 8682 – 8687.
16. Bravo D., Martin M.J., Gavalda J. et al. // Phys. Rev. B. – 1994. – 50. – P. 16224 – 16231.
17. Gaite J.M., Stenger J.F., Dusausoy Y. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1991. – 3. – P. 7877 – 7886.
18. Han J., Wang J., Xu Y. et al. // Ibid. – 1992. – 4. – P. 6009 – 6014.
19. Geifman I.N., Usov A.N., Nagornyi P.G. // Phys. Stat. Solid. (b). – 1992. – 172. – P. K73 – K76.
20. Bravo D., Ruiz X., Diaz F., Lopez F.J. // Phys. Rev. B. – 1995. – 52. – P. 3159 – 3169.
21. Stevens K.T., Halliburton L.E., Roth M. et al. // J. Appl. Phys. – 2000. – 88. – P. 6239 – 6244.
22. Cheng L.T., Cheng L.K., Bierlein J.D. et al. // Appl. Phys. Lett. – 1993. – 62. – P. 346 – 348.
23. Hughes A.E., Henderson B. Point Defects in Solids / Eds. J.H. Crawford, L.M. Slifkin. – Vol. 1, Chap. 7. – N. Y.: Plenum, 1972.
24. Nutall R.H.D., Weil J.A. // Canad. J. Phys. – 1981. – 59. – P. 1696 – 1708.
25. Bossoli R.B., Welsh T.J., Gilliam O.R., Stapelbroek M. // Phys. Rev. B. – 1979. – 19. – P. 4376 – 4381.
26. Schirmer O.F., Blazey K.W., Berlinger W., Diehl R. // Ibid. – 1975. – 11. – P. 4201 – 4211.
27. Stapelbroek M., Gilliam O.R., Bartram R.H. // Ibid. – 1977. – 16. – P. 37 – 43.
28. Watson R.E., Freeman A.J. Hyperfine interactions / Eds. A.J. Freeman, R.B. Frankel. – N. Y.: Academic, 1967.
29. Абрагам А., Блунд Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. – М.: Мир, 1972.
30. Poole C.P., Farach H.A. The theory of magnetic resonance. – N. Y.: Wiley-Interscience, 1972.
31. Menegeot M., Bartram R.H., Gilliam O.R. // Phys. Rev. B. – 1975. – 11. – P. 4110 – 4124.
32. Винокуров В.М., Зарунов М.М., Степанов В.Г. и др. // Физика тверд. тела. – 1963. – 5. – С. 2034 – 2039.
33. Ioffe V.A., Patrino I.B., Zelenetskaya E.V. // Phys. Stat. Solid. – 1970. – 37. – P. 425 – 432.
34. Murphy H.J., Stevens K.T., Garces N.Y. et al. // Radiation Eff. Def. Solids. – 1999. – 149. – P. 273 – 278.
35. Chani V.I., Shimamura K., Endo S., Fukuda T. // J. Cryst. Growth. – 1997. – 173. – P. 117 – 122.