

## ВЫВОД ПРАВИЛ ЭКВИВАЛЕНТНОГО ОБРАЗОВАНИЯ ПОЗИЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ. ДИССИММЕТРИЗАЦИЯ БАРИТА ПО СПЕКТРАМ ЭПР

© 2012 г. Р. А. Хасанов<sup>1,2</sup>, Н. М. Низамутдинов<sup>1</sup>, Н. М. Хасанова<sup>1</sup>, **В. М. Винокуров<sup>1</sup>**,  
Г. С. Морозов<sup>1</sup>, А. О. Кривцов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Казанский федеральный университет  
E-mail: Vladimir.vinokurov@ksu.ru

<sup>2</sup> Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудного сырья, Казань

<sup>3</sup> Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 29.08.2011 г.

Условия эквивалентного образования позиций на грани ( $hkl$ ) растущего кристалла выводятся при помощи элементов симметрии пространственной группы. На примере пр. гр.  $D_{2h}^{16}$  показано, что условия эквивалентного образования позиций совпадают с условиями отражения дифракционных лучей кристаллом. Установлено, что центры ЭПР в барите –  $SO_4^-$  (I) и  $SO_4^-$  (II), имеющие только два сопряженных спектра с равной интенсивностью из четырех, и  $SO_4^-$  (III) с различной интенсивностью сопряженных спектров  $K_{\alpha M} = 2$  локализованы в пирамиде нарастания грани (001) со ступенью [010]. Центры  $SO_2^-$ ,  $SO_3^-$ ,  $SO_4^-$  (IV), имеющие одинаковую интенсивность сопряженных спектров ЭПР с  $K_{\alpha M} = 2$ , локализованы в пирамиде нарастания грани (210) со ступенью роста [001].

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизация реального кристалла является единым процессом образования кристаллической матрицы и системы ее дефектов. Этот процесс происходит так, что результатом является трехмерно-периодичная структура. При подходящих условиях растущая грань параллельна плоскости узловой сетки ( $hkl$ ). Из трехмерной периодичности вытекает 230 пр. гр.  $G_C^q$  симметрии структуры кристаллов. Эти свойства кристаллизации не зависят от химического состава кристалла и являются системными свойствами. Зависимость структуры от химического состава и условий роста отражается в реализации одной из 230 групп пространственной симметрии. Эти положения геометрической кристаллографии лежат в основе дифракционных методов изучения кристаллических структур [1], теории роста кристаллов [2–4], исследования точечных дефектов и их особенностей распределения по подсистемам правильных систем точек [5].

Методом ЭПР установлено, что диссимметризация является следствием неэквивалентного образования на растущей грани позиций, эквивалентных в кристаллической структуре. Теоретико-групповой анализ диссимметризации развит в [5, 6] на основе точечных кристаллографических групп  $G_C$ . При анализе диссимметризации на уровне точечных групп допускается, что эквивалентное образование эквивалентных позиций структуры происходит на ступени роста, расположенной перпендикулярно плоскости симметрии

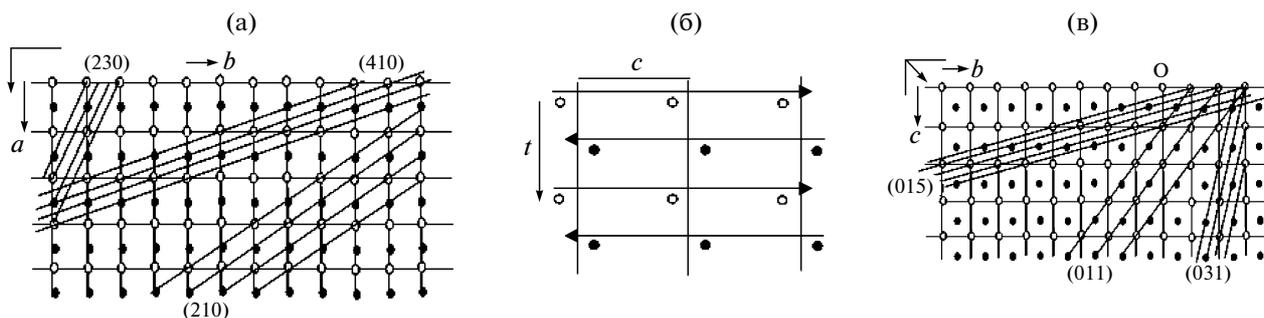
точечной группы кристалла. При этом пренебрегается, что плоскость симметрии может быть плоскостью скользящего отражения и, как следствие, зависимостью диссимметризации структуры от символа ( $hkl$ ) растущей грани.

Вывод правил эквивалентного образования позиций в процессе роста при помощи элементов симметрии пространственной группы освобождает от повторных анализов конкретных структур и позволяет для каждой пространственной группы протабулировать результаты.

Целью настоящей работы – анализ процесса роста кристаллов с привлечением элементов симметрии пространственной группы структуры. Данная статья отражает следующие этапы изучения: анализ эквивалентного образования систем трансляционно-эквивалентных точек (СТЭТ) одной правильной системы точек в процессе роста кристаллов; изучение диссимметризации в монокристаллах барита ( $BaSO_4$ ) по спектрам ЭПР собственных парамагнитных центров; сопоставление результатов анализа процессов роста и экспериментального изучения барита. Выбор барита в качестве объекта изучения определялся наличием установленных результатов об особенностях его роста [7].

### ЭКВИВАЛЕНТНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ СТЭТ ОДНОЙ ПРАВИЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ТОЧЕК В ПРОЦЕССЕ РОСТА КРИСТАЛЛА

Имеются два основных механизма: нормальный и послонный рост кристаллов [3, 8].



**Рис. 1.** Точки, симметрично эквивалентные относительно плоскостей типа **a**: расположены в плоскостях  $(hk0)$ ,  $h = 2n$ ,  $n$  – любое целое число (а), периодичное изменение направления движения излома при переходе ступени из одного эквивалентного положения в другое (б), и типа **n**: расположены в плоскостях  $(0kl)$ ,  $k + l = 2n$  (в).

– При нормальном росте присоединение частиц к атомно-шероховатым поверхностям происходит в любом месте; поверхность в процессе роста смещается по нормали к самой себе в каждой своей точке с макроскопической точки зрения [8]. Распределение точечных дефектов по СТЭТ в правильной системе точек соответствует группе симметрии грани, что позволяет исследовать образование эквивалентных позиций при помощи точечной группы симметрии.

– В случае послойного роста кристалла необходимо исследовать образование систем трансляционно-эквивалентных позиций относительно плоскостей и осей симметрии структуры отдельно.

Важным элементом грани растущего кристалла является излом. Присоединение новой частицы к излому не меняет число некомпенсированных связей, поверхностной энергии, т.е. воспроизводит начальную конфигурацию поверхности кристалла [8, с. 21]. Работа, совершаемая для перевода частицы из других положений на поверхности в среду роста, не равна разности химических потенциалов, так как при этом меняется энергия поверхности. Поэтому присоединение новых частиц к излому означает рост кристалла.

Распространение ступени роста за счет отложения вещества должно быть периодичным процессом, отражающим последовательность эквивалентных положений структуры ступени и ее излома, а также структуры растущей грани. Имеет место два вида эквивалентности конфигурации слоя отложения вещества: трансляционная и ориентационная.

В настоящей работе изучается ориентационная эквивалентность конфигурации растущей поверхности. Ориентационная эквивалентность растущей поверхности определяется элементами симметрии грани  $(hkl)$ , на которой происходит отложение вещества. Элементы симметрии грани – элементы симметрии структуры, перпенди-

кулярные грани. Таковыми являются плоскости и оси симметрии.

Рост кристаллов представляет собой образование кристаллической структуры и ее элементов симметрии. При этом образование структур с винтовыми осями и плоскостями скользящего отражения (элементами симметрии с сопряженными параллельными переносами  $\sigma \neq t$ ,  $t$  – вектор решетки) существенно отличается от образования структур с осями и плоскостями симметрии без сопряженных векторов  $\sigma$  [2], а образование винтовых осей отличается от образования плоскостей скользящего отражения.

Элементом симметрии, допускающим преобразование ступени и грани растущего слоя в эквивалентное положение, является только плоскость симметрии структуры, если она расположена перпендикулярно грани и ее ступени роста.

Допустим, что высота слоя роста равна межплоскостному расстоянию  $d_{hkl}$  пространственной решетки. Рассмотрим эквивалентное образование позиций на ступени слоя роста относительно плоскости симметрии структуры слоя на примере пр. гр.  $Pnma - D_{2h}^{16}$  барита. В структуре имеются три типа плоскостей симметрии: **n**, **m**, **a**. Рассмотрим плоскости каждого типа отдельно.

*Плоскость скользящего отражения типа a.* В установке  $Pnma$  операция симметрии относительно плоскости **a** имеет вид  $\mathbf{a} = (\mathbf{m}_z, \mathbf{a}/2)$  и включает  $\mathbf{m}_z$  – отражение относительно плоскости, перпендикулярной кристаллографической оси **z**,  $\mathbf{a}/2$  – последующий параллельный перенос после отражения, т.е. сопряженный с  $\mathbf{m}_z$ . Если произвольную точку (рис. 1а, кружок белый) кристаллического пространства распространить группой параллельных переносов  $P$ , то образуется бесконечная СТЭТ<sub>1</sub>, которая геометрически представляется пространственной решеткой. Отражение СТЭТ<sub>1</sub> относительно плоскости **a** производит СТЭТ<sub>2</sub> (рис. 1а, затемненные кружки).

Определим условие эквивалентного образования точек  $СТЭТ_1$  и  $СТЭТ_2$  на растущей грани. Пусть растущая грань параллельна плоскости узловой сетки типа  $(hkl)$ , т.е. перпендикулярна вектору  $\mathbf{H}_{hkl} = h \cdot \mathbf{a}^* + k \cdot \mathbf{b}^* + l \cdot \mathbf{c}^*$  обратной решетки. Из принципа восстановления эквивалентных пространственных конфигураций поверхности кристалла в процессе роста растущая грань должна быть перпендикулярной плоскости симметрии типа  $\mathbf{a}$ , т.е.  $\mathbf{H}_{hkl} \perp \mathbf{c}$  или скалярное произведение  $(\mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{c})$  векторов  $\mathbf{H}_{hkl}$  и  $\mathbf{c}$  равно нулю:  $(\mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{c}) = 0$ . Так как  $(\mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{c}) = l$ , то  $l = 0$ . Итак,  $l = 0$  – условие взаимной перпендикулярности растущей грани и плоскости симметрии.

Плоскости  $(hk0)$  узловых сеток пересекают шаг периодичности  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  на  $h$  и  $k$  равных частей соответственно, т.е. на отрезки  $\mathbf{a}/h$  и  $\mathbf{b}/k$ . Если  $h = 2n$  ( $n$  – целое число), то отрезки по оси  $\mathbf{a}$  окажутся равными  $\mathbf{a}/(2n) = (\mathbf{a}/2)/n$ , т.е. плоскости узловых сеток пересекают на равные части как  $\mathbf{a}$ , так и  $\mathbf{a}/2$ . Это означает, что плоскости типа  $(hk0)$  при  $h = 2n$  содержат как  $СТЭТ_1$ , так и  $СТЭТ_2$ .

Шаг периодичности  $\mathbf{t}$  грани  $(hk0)$ , перпендикулярный оси  $[001]$ , равен  $\mathbf{t} = V/(\mathbf{c} \cdot d_{hk0})$ ,  $V$  – объем ячейки Браве,  $d_{hk0}$  – межплоскостное расстояние (рис. 16). Движение излома должно меняться через шаг  $\mathbf{t}/2$  распространения ступени. Для барита таковыми являются грани:  $x$  (230),  $m$  (210),  $\lambda$  (410),  $b$  (010) (рис. 16).

Вывод: когда отложение вещества в процессе роста происходит на грани типа  $(hk0)$ ,  $h = 2n$ , то позиции образуются попарно эквивалентно относительно плоскости  $\mathbf{a}$ , если ступенька роста перпендикулярна этой плоскости. Сказанное выполняется также при  $h = 0$ .

*Плоскость типа  $\mathbf{n}$ .* Операция симметрии относительно плоскости  $\mathbf{n}$  имеет вид  $\mathbf{n} = (\mathbf{m}_x, (\mathbf{b} + \mathbf{c})/2)$ ,  $\mathbf{m}_x$  – отражение точки относительно плоскости (100),  $(\mathbf{b} + \mathbf{c})/2$  – последующий параллельный перенос, сопряженный с  $\mathbf{m}_x$ . Плоскости узловых сеток, перпендикулярных плоскости  $\mathbf{n}$ , имеют индексы  $(0kl)$ . Если точку  $O$  распространить в пространстве при помощи группы параллельных переносов, то получится  $СТЭТ_1$  (рис. 1в, белые точки). Действие плоскости типа  $\mathbf{n} = (\mathbf{m}_x, (\mathbf{b} + \mathbf{c})/2)$  на  $СТЭТ_1$  производит  $СТЭТ_2$  (рис. 1в, затемненные точки).  $СТЭТ_1$  и  $СТЭТ_2$  – ориентационно-эквивалентные системы геометрически представлены соответствующими эквивалентными пространственными решетками, сдвинутыми после отражения  $\mathbf{m}_x$  на вектор  $(\mathbf{b} + \mathbf{c})/2$  друг относительно друга.

Каждую эквивалентную пространственную решетку можно изобразить системой параллельных плоскостей узловых сеток  $(0kl)$  (рис. 1в). Для того чтобы узлы этих двух решеток оказались в одной и той же плоскости, необходимо совпаде-

ние систем плоскостей узловых сеток  $(0kl)$ , соответствующих  $СТЭТ_1$  и  $СТЭТ_2$ . Совпадение систем плоскостей узловых сеток двух решеток произойдет тогда, когда плоскости пересекут вектор  $(\mathbf{b} + \mathbf{c})/2$  на целое число  $n$  равных частей.

Уравнение плоскости сетки с индексами  $(0kl)$ , ближайшей к началу координат, имеет вид  $k \cdot \mathbf{y}/\mathbf{b} + l \cdot \mathbf{z}/\mathbf{c} = 1$ . Для плоскости с номером  $n$ , содержащей точку, заданную вектором  $(\mathbf{b} + \mathbf{c})/2$ , это уравнение примет вид  $k \cdot \mathbf{y}/\mathbf{b} + l \cdot \mathbf{z}/\mathbf{c} = n$ . Используя координаты  $\mathbf{y} = \mathbf{b}/2$  и  $\mathbf{z} = \mathbf{c}/2$  точки, последнее уравнение можно представить в виде равенства  $(k + l)/2 = n$  или  $(k + l) = 2n$ . Таковыми являются грани  $o$  (011), менее обычные  $\Omega$  (031),  $j$  (035).

Вывод: точки, эквивалентные относительно плоскости типа  $\mathbf{n} = (\mathbf{m}_x, (\mathbf{b} + \mathbf{c})/2)$ , образуются попарно эквивалентно в процессе отложения вещества на грани  $(0kl)$  при условии  $(k + l) = 2n$  и ступень роста направлена по  $[100]$ .

*Плоскость типа  $\mathbf{m} = (\mathbf{m}_y, 0)$*  включает в себя отражение  $\mathbf{m}_y$  относительно плоскости (010). Вектор, сопряженный с плоскостью  $\mathbf{m}_y$ , равен нулю по модулю (mod  $P$ ). Точки, эквивалентные относительно плоскости  $\mathbf{m}$ , образуются эквивалентно в процессе отложения вещества, если растущая грань  $(h0l)$  и ее ступень роста перпендикулярны плоскости типа  $\mathbf{m}$ ; на индексы  $h$  и  $l$  ограничения не накладываются. Таковыми являются грани  $a$  (100),  $w$  (103),  $l$  (102),  $d$  (101),  $u$  (201).

## ОСОБЕННОСТИ РОСТА ОРИЕНТАЦИОННО-ЭКВИВАЛЕНТНЫХ СЛОЕВ ОСЕЙ СИММЕТРИИ

Рассмотрим систему точек, эквивалентных относительно винтовой оси  $2_{1z} = (2_z, \mathbf{c}/2)$ . Операция симметрии состоит из вращения  $2_z$  и сопряженного параллельного переноса  $\mathbf{c}/2$ . При этом  $СТЭТ_1$  и  $СТЭТ_2$  преобразуются друг в друга (рис. 2). Известно, что слои 1 и 2 толщиной  $\mathbf{c}/2$  могут расти отдельно [7]. Для барита слои 1 и 2 распространяются поочередно в противоположных направлениях (рис. 2).

Эквивалентные позиции располагаются в соседних слоях толщины  $\mathbf{c}/2$ . Они эквивалентно образуются при условии, что каждый поверхностный слой  $\mathbf{c}/2 = d_{001}/2$  растет отдельно друг от друга, накладываясь на предыдущий слой и имея противоположное направление распространения.

Если высота растущего слоя равна целому числу межплоскостного расстояния  $d_{001}$ , то эквивалентность точек относительно  $2_{1z}$  будет нарушена. Растущий слой включает в себя систему как “хорошо”, так и “плохо” растущих в данном направлении слоев толщиной  $d_{001}/2$ . Система слоев с преимущественным направлением распростра-

нения создает условия для роста системы слоев, “плохо” растущих в этом направлении [8].

Факт, экспериментально установленный для барита [7], – слои, эквивалентные относительно винтовой оси  $2_{1z}$ , имеющие свои преимущественные направления роста, можно обобщить для любой винтовой оси  $n_s$ ,  $n$  – порядок оси симметрии,  $s$  – целое число и  $1 \leq s \leq n$ . Если  $\mathbf{t}$  – минимальный по величине вектор решетки по оси симметрии порядка  $n$ , то вектор  $\sigma_{ns}$ , сопряженный с осью  $n_s$ , равен  $\sigma_{ns} = (s/n) \cdot \mathbf{t}$ . Число и толщина слоев, эквивалентных относительно оси  $n_s$ , равны  $n' = n/D$  и  $\mathbf{t}/n'$ , где  $D$  – наибольший общий делитель чисел  $n$  и  $s$ . Допустим, что верхним слоем является слой толщиной  $\mathbf{t}/n'$ , преимущественному росту которого благоприятствует данное направление распространения ступени роста. Если ступень роста займет другое эквивалентное направление распространения, то верхним окажется слой, которому благоприятствует эта эквивалентная ступень роста. Каждому эквивалентному направлению распространения ступени соответствует слой толщиной  $\mathbf{t}/n'$ , эквивалентный относительно винтовой оси  $n_s$ . Эквивалентные слои толщиной  $\mathbf{t}/n'$  и соответствующие им благоприятствующие эквивалентные направления распространения ступени определяются одной и той же винтовой осью  $n_s$ . Места состыковки этих областей отложения вещества можно обнаружить по перестановке интенсивностей сопряженных спектров ЭПР образцов, выделенных из этих эквивалентных областей роста.

В случае пр. гр.  $Pnma - D_{2h}^{16}$  centrosимметричность спектров ЭПР не позволяет фиксировать дифференцированно спектры парамагнитных центров каждого из двух слоев толщиной  $c/2$ , связанных винтовой осью  $2_{1z}$ . Эти слои преобразуются друг в друга при помощи центра инверсии рассматриваемой структуры барита. Слой толщиной  $c/2$  включает в себя структурные единицы, эквивалентные относительно оси  $2_{1z}$ , плоскостей типа  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{m}$ . При формировании пирамиды нарастания грани (001) в процессе отложения вещества на ступени, перпендикулярной плоскости симметрии  $\mathbf{m}$  системы трансляционных эквивалентных точек, эквивалентные относительно плоскости типа  $\mathbf{a}$ , образуются неэквивалентно. Такая неэквивалентность вызывает диссимметризацию внутри самого слоя толщиной  $c/2$  и должна отразиться на спектрах ЭПР центров с магнитной кратностью  $K_{\alpha M} = 2$  и  $K_{\alpha M} = 4$ .

### ЭПР МОНОКРИСТАЛЛОВ БАРИТА

Спектры ЭПР монокристаллов барита исследованы в [9]. Установлено наличие парамагнитных центров:  $SO_2^-$ ,  $SO_3^-$  (I),  $SO_3^-$  (II),  $SO_4^-$ ,  $SO_4^-$  (I) +

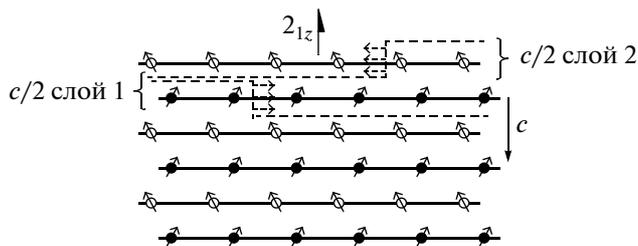


Рис. 2. Система точек, эквивалентных относительно винтовой оси  $2_{1z}$ , белые и черные кружки – СТЭТ<sub>1</sub> и СТЭТ<sub>2</sub> соответственно принадлежат к эквивалентным слоям толщиной  $c/2$ .

+  $Y^{3+}$ ,  $SO_4^-$  (II) +  $Y^{3+}$ ,  $SO_4^{3-}$ ,  $O^-$  (I),  $O^-$  (II),  $O^-$  (III),  $SO_3^+$ . Последние три центра изучены при 77, а остальные – при 300 К. Все центры, кроме  $SO_3^+$ , имеют спектры ЭПР с кратностью  $K_{\alpha M} = 2$ , т.е. занимают позиции типа  $4(c)$  с группой симметрии  $G_{\alpha} = C_s$ . Спектр ЭПР центра  $SO_3^+$  имеет кратность  $K_{\alpha M} = 4$ , что соответствует позиции типа  $8(d)$  с  $G_{\alpha} = C_1$ .

В данной работе спектры ЭПР монокристалла барита изучались на спектрометре ПС-100Х Белорусского государственного университета (Минск) с резонансной частотой  $\nu = 9.139$  ГГц при комнатной температуре. Этот спектрометр отличается от использованного в [9] большей чувствительностью и наличием датчика Холла.

Форма кристалла представлена призмой  $\{210\}$  и пинакоидом  $\{001\}$ . Ориентация кристалла в магнитном поле устанавливалась и корректировалась по схемам наложения спектров ЭПР [10], которые определяются группой позиции  $G_{\alpha}$  парамагнитного центра и точечной группой симметрии  $G_C$  кристалла; пр. гр.  $Pnma - D_{2h}^{16}$  допускает четыре типа позиций:  $8d - G_{\alpha} = C_1$ ,  $4c - G_{\alpha} = C_s$ ,  $4b - G_{\alpha} = C_i$ ,  $4a - G_{\alpha} = C_2$  [1], характеризующихся соответственно магнитной кратностью:  $K_{\alpha M}(d) = 4$ ,  $K_{\alpha M}(c) = 2$ ,  $K_{\alpha M}(b) = 4$ ,  $K_{\alpha M}(a) = 4$ . Структурные ионы  $Ba^{2+}$ ,  $S^{6+}$ ,  $O_I^{2-}$ ,  $O_{II}^{2-}$  занимают позиции типа  $4c$ , соответствующие спектрам ЭПР с  $K_{\alpha M}(c) = 2$ , а ионы  $O_{III}^{2-}$  и  $O_{IV}^{2-} - 8d$ , которым соответствуют спектры с  $K_{\alpha M}(d) = 4$ .

В изучаемом образце барита наблюдаются спектры ЭПР с  $K_{\alpha M} = 2$  и  $K_{\alpha M} = 4$ . Магнитной кратности  $K_{\alpha M} = 2$  соответствует один тип позиций  $4c$ , а кратности  $K_{\alpha M} = 4$  три типа позиций –  $8d$ ,  $4b$ ,  $4a$ . Спектр ЭПР с  $K_{\alpha M} = 2$  должен иметь выделенную ось, параллельную  $[010]$ , а две другие оси переходов параллельны плоскости  $(010)$ . Для спектра с  $K_{\alpha M} = 4$  оси переходов ориентированы

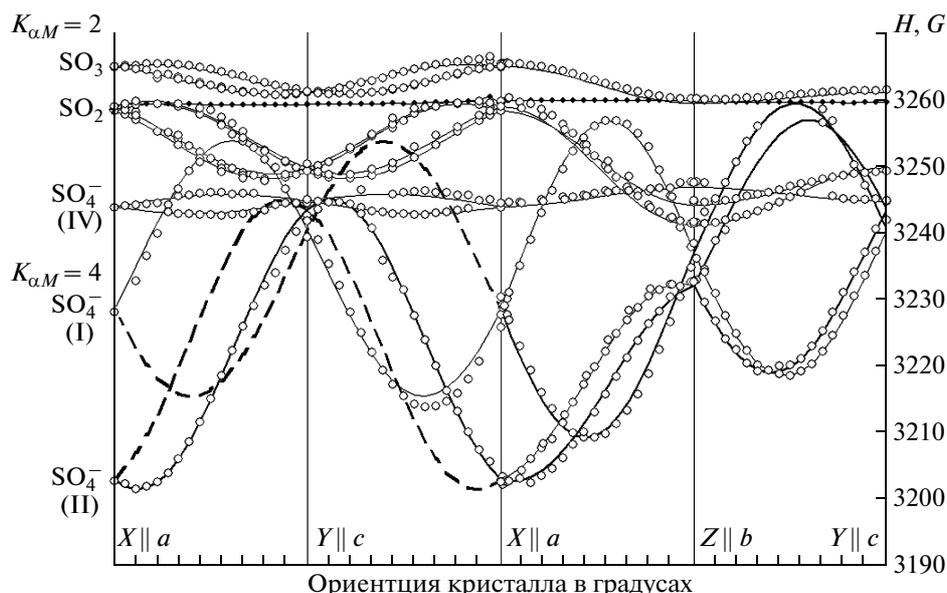


Рис. 3. Угловая зависимость экспериментальных (кружки) и вычисленных (линия) значений  $H$  магнитного поля линейного спектра ЭПР в трех ортогональных плоскостях кристалла барита. Пунктирные линии выделяют диссимметризованные центры в плоскости (010).

косо относительно элементов симметрии кристалла.

Сопряженные спектры с  $K_{\alpha M} = 2$  при  $\mathbf{H} \parallel (100)$  и  $(001)$  сливаются, а при  $\mathbf{H} \parallel (010)$  наблюдаются отдельно. Сопряженные спектры с  $K_{\alpha M} = 4$  попарно сливаются в один спектр, когда вектор  $\mathbf{H}$  внешнего поля параллелен любой из трех плоскостей  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$ .

Для определения параметров спинового гамма-тонниана (СГ) парамагнитных центров и типа диссимметризации кристалла изучались угловые зависимости спектров ЭПР при  $\mathbf{H} \parallel (100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$  (рис. 3).

Исследуемый кристалл барита отличается от [9] тем, что наблюдаются два дополнительных спектра с  $K_{\alpha M} = 4$  центров  $\text{SO}_4^-$  (I),  $\text{SO}_4^-$  (II) и один с  $K_{\alpha M} = 2$  центра  $\text{SO}_4^-$  (IV) (рис. 3). Спектры описываются СГ вида [11]:

$$\mathbf{H} = \beta \hat{S} g \mathbf{H}, \quad S = 1/2, \quad g_{ij} = g_{ji}. \quad (1)$$

Спектр  $\text{SO}_4^-$  (IV) с  $K_{\alpha M} = 2$  характеризуется главными значениями  $g$ -тензора 2.0107, 2.0124, 2.0097 (рис. 3). Главная ось, соответствующая значению 2.0097, параллельна оси  $[010]$ , а главная ось с 2.0124 образует с осью  $[001]$  угол  $47.7^\circ$ . Этот дырочный центр характеризуется малой анизотропией  $g$ -тензора. Такого типа центры наблюдались ранее [9] в монокристаллах ангидрита, целестина. Более надежную интерпретацию имеет центр  $\text{PO}_4^{2-}$  в ангидрите, спектр которого характеризуется изотропной сверхтонкой структурой ( $A_{iso} = 28.5$  Гс), ответственной за взаимодействие с

ядерным спином  $I = 1/2$ , и главными значениями  $g$ -тензора 2.0160, 2.0126, 2.0095. По аналогии с  $\text{PO}_4^{2-}$  этот центр в барите можно приписать изоэлектронному дырочному центру  $\text{SO}_4^-$  (IV) в областях изовалентного замещения ионов  $\text{Ba}^{2+}$  на примесные ионы типа  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Парамагнитные центры  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  (IV) в изученном кристалле имеют магнитную кратность  $K_{\alpha M} = 2$  и характеризуются тем, что их сопряженные спектры имеют одинаковую интенсивность. Равенство интенсивностей позволяет допустить, что они локализованы в пирамиде нарастания граней типа  $(hk0)$  при  $h = 2n$ . На изученном кристалле барита к такому типу относятся развитые грани ромбической призмы  $\{210\}$ .

Парамагнитные центры  $\text{SO}_4^-$  (I) и  $\text{SO}_4^-$  (II) имеют магнитную кратность  $K_{\alpha M} = 4$ , по главным значениям  $g$ -тензора они соответствуют тетраэдрическим комплексам и занимают в структуре позиции общего типа  $8d$ . Центры  $\text{SO}_4^-$  (I) и  $\text{SO}_4^-$  (II) представляют собой структурные тетраэдры  $\text{SO}_4^{2-}$  с дефицитом одного электрона в областях образования вакансий  $V1$ ,  $V2$  ионов  $\text{Ba}^{2+}$  (рис. 4). Понижение симметрии позиции тетраэдров от  $C_s$  до  $C_1$  вызвано тем, что вакансии  $\text{Ba}^{2+}$  и соответствующие центры расположены в смежных плоскостях симметрии структуры. Относительно тетраэдра  $\text{SO}_4^{2-}$  имеется в смежной плоскости симметрии

два иона  $Ba^{2+}$ : один – на расстоянии 2.81 и 3.32 Å от вершин (III, I) тетраэдра, а другой – на расстоянии 3.07 и 2.82 Å от вершин (II, III) тетраэдра (рис. 4). В соответствии с вакансиями этих ионов наблюдаются два спектра ЭПР центров  $SO_4^-$  (I) и  $SO_4^-$  (II). Главная ось  $c$   $g = 2.0275$  центра  $SO_4^-$  (I) имеет направляющие углы (97.38°, 35.26°, 55.75°) относительно осей **a**, **b**, **c** соответственно (таблица). Она практически совпадает со связью S–O<sub>III</sub> с направляющими углами (95.80°, 36.07°, 54.55°), расположенной косо относительно плоскости симметрии структурного тетраэдра. В этом случае  $SO_4^-$  (I) представлен вакансией V1 иона  $Ba^{2+}$  (рис. 4).

Главная ось  $c$   $g = 2.0065$  центра  $SO_4^-$  (II) с направляющими углами (43.34°, 74.55°, 50.76°) относительно осей **a**, **b**, **c** соответственно (таблица) близка к связи S–O<sub>II</sub> с направляющими углами (43.32°, 90°, 46.68°) структурного тетраэдра. В этом случае компенсатор заряда центра  $SO_4^-$  (II) представлен вакансией V2 иона  $Ba^{2+}$  (рис. 4). Отклонение главной оси  $g$ -тензора от плоскости симметрии на угол 15.45° вызвано отталкиванием ионов кислорода в области вакансии  $Ba^{2+}$ .

На спектрах ЭПР  $SO_4^-$  (I) и  $SO_4^-$  (II) диссимметризация сопровождается понижением симметрии позиции тетраэдра. В этом случае вакансии  $Ba^{2+}$  и парамагнитные центры типа  $SO_4^-$  расположены в одном слое толщиной  $c/2$ . Наличие диссимметризации указывает на отсутствие трансляционной диффузии как ионов бария, так и сульфатных групп внутри данного слоя.

Ранее диссимметризация в баритах наблюдалась и на спектрах ЭПР дырочного центра  $O^-$  (III) с  $K_{\alpha M} = 2$ , т.е. когда вакансия  $Ba^{2+}$  не приводит к понижению симметрии позиции тетраэдра [9]. Особенностью данного центра является то, что его магнитно-сопряженные спектры различаются по интенсивности. Отношение интенсивно-

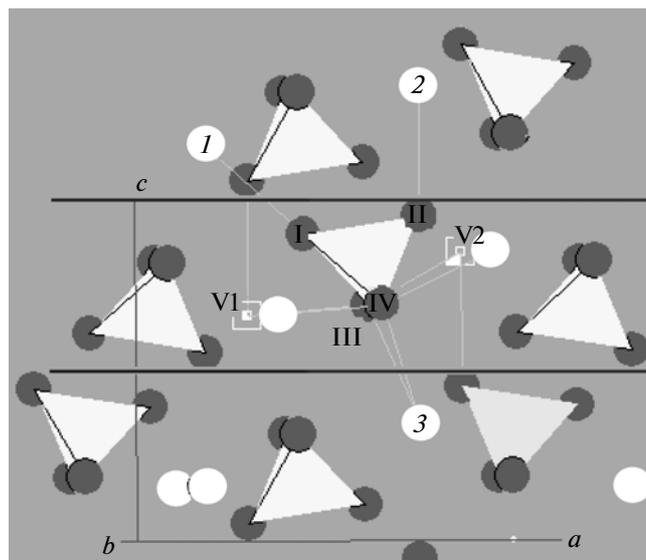


Рис. 4. Проекция структуры барита на плоскость (010), где V1, V2 – вакансии иона  $Ba^{2+}$ ; выделены тетраэдры  $[SiO_4]$  с вершинами (I, II, III, IV) и ионы  $Ba^{2+}$  (1, 2, 3). Проведены линии плоскостей спайности.

стей магнитно-сопряженных спектров меняется от образца к образцу от 1:1 до 1:10. Центр  $O^-$  (III) характеризуется главными значениями  $g$ -тензора  $g_{xx} = 2.0685$ ,  $g_{yy} = 2.0086$ ,  $g_{zz} = 1.9997$  и анизотропной суперсверхтонкой структурой от изотопов  $^{135}Ba$  и  $^{137}Ba$ .

Этот центр можно представить в виде парамагнитного тетраэдра  $SO_4^-$  (III) в области вакансии  $Ba^{2+}$ . Главная ось  $c$   $g_{zz} = 1.9997$  расположена относительно  $[001]$  кристалла под углом 47° и практически совпадает со связью S–O<sub>II</sub> тетраэдра, образующей с  $[001]$  угол 46.69°. Все три иона  $Ba^{2+}$  (1, 2, 3 на рис. 4), окружающие тетраэдр  $SO_4^-$  и расположенные в его локальной плоскости симметрии, принадлежат смежным эквивалентным слоям толщиной  $c/2$ . В соответствии с этим парамагнит-

Параметры  $g$ -тензора СГ центров в позициях с группой  $G_{\alpha} = C_3(SO_3^-, SO_2^-)$  и с  $G_{\alpha} = C_1(SO_4^- (I), SO_4^- (II))$

Оси			Ориентация главных осей $g$ -тензора			Оси			Ориентация главных осей $g$ -тензора		
$SO_3^-$			<b>a</b>	<b>c</b>	<b>b</b>	$SO_2^-$			<b>a</b>	<b>c</b>	<b>b</b>
1.9999			15.42°	74.57°	90°	2.0036			18.10°	71.89°	90°
2.0026			105.43°	15.42°	90°	2.0104			108.11°	18.10°	90°
2.0034			90°	90°	0.0°	2.0129			90°	90°	0.0°
$SO_4^- (I)$			<b>a</b>	<b>c</b>	<b>b</b>	$SO_4^- (II)$			<b>a</b>	<b>c</b>	<b>b</b>
2.0387			11.39°	78.64°	88.93°	2.0434			49.77°	119.95°	125.29°
2.0033			98.64°	36.60°	125.24°	2.0065			43.34°	50.76°	74.55°
2.0275			97.38°	55.75°	35.26°	2.0021			76.56°	126.31°	39.51°

ный центр  $\text{SO}_4^-$  (III) и компенсатор-вакансия  $\text{Ba}^{2+}$  расположены в смежных эквивалентных слоях высотой  $c/2$  и образуются в пирамидах нарастания грани (001) при отложении вещества на ступени, перпендикулярной плоскости симметрии  $m$ . Диссимметризованное распределение дефектов с  $K_{\alpha M} = 2$  по СТЭТ дает основание сделать вывод об отсутствии трансляционной диффузии ионов бария и групп  $\text{SO}_4^-$  между слоями толщиной  $c/2$ , вызывающей равномерное распределение точечных дефектов в правильной системе точек.

Отметим, что условия эквивалентного образования позиций на грани ( $hkl$ ) растущего кристалла совпадают с условиями отражения дифракционных лучей, вызываемыми элементами симметрии структуры кристаллов [1, 12]. Привлечение элементов симметрии пространственных групп позволяет конкретизировать закономерности распределения примесных ионов и точечных дефектов, вызванные ростовыми процессами, а также процессы динамики структурных единиц кристалла.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. International tables for crystallography. Brief Teaching Edition of *V. A SPACE-GROUP SYMMETRY*. Ed Theo Hahn. Dordrecht; Boston; Lancaster; Tokyo: D. Reidel Publishing Company 1988. 120 p.
2. *Donnay J.D.H., Harker D.* // Am. Mineral. 1937. V. 22(5). P. 446.
3. *Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C.* // Philos. Trans. Royal Soc. London. A. Mathem. Phys. Sci. 1951. V. 243(866). P. 299.
4. *Hartman P., Perdok W.G.* // Acta Cryst. 1955. V. 8. P. 49.
5. *Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р., Хасанова Н.М. и др.* // Кристаллография. 1977. Т. 22(4). С. 775.
6. *Bulka G.R., Vinokurov V.M., Nizamutdinov N.M., Hasanova N.M.* // Phys. Chem. Miner. 1980. V. 6. P. 283.
7. *Pina C.M., Bosbach D., Prieto M., Putnis A.* // J. Cryst. Growth. 1998. V. 187(1). P. 119.
8. *Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др.* Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 408 с.
9. *Хасанов Р.А.* Дис. Исследование структуры и свойств радиационных парамагнитных центров в некоторых сульфатах. канд. физ.-мат. наук. Казань. 1980.
10. *Низамутдинов. Н.М.* Дис. ЭПР и закономерности распределения парамагнитных точечных дефектов в кристаллах. д-ра физ.-мат. наук. Казань. 2000.
11. *Альтшулер С.А., Козырев Б.М.* Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. изд. 2-е, переработанное. М.: Физматлит, 1972. 672 с.
12. *Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А.* Рентгеноструктурный анализ. Т. I. М.: Изд-во МГУ, 1964. 489 с.