

06,08

## Фотоактивные ионы свинца в сегнетоэлектрике $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ и парамагнитный резонанс

© В.А. Важенин, А.Н. Ивачев, М.Ю. Артёмов, А.П. Потапов

Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 14 декабря 2010 г.)

Методом ЭПР исследована перезарядка под действием света матричных ионов свинца в чистых, легированных и нестехиометрических кристаллах германата свинца. Обнаружено, что максимальная концентрация метастабильных ионов  $\text{Pb}^{3+}$  реализуется в кристаллах, легированных хлором, фтором и титаном, а также в образцах с избытком оксида свинца. Определены энергия активации отжига и параметры суперсверхтонкого взаимодействия парамагнитных центров  $\text{Pb}^{3+}$ .

**1.** Фоторефрактивный эффект в чистом, редуцированном (отжиг в кислороде или водороде) и легированном (Cu, Nd, Ba, Ni, Fe, Yb, Rh) германате свинца  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  обнаружен и исследован в [1–8]. Сегнетоэлектрические кристаллы  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  впервые получены авторами работы [9], ими изучены его диэлектрические, пьезоэлектрические и оптические свойства (структурный переход  $P3 \leftrightarrow P\bar{6}$  при 450 K), обнаружена реверсируемая (при переключении направления спонтанной поляризации) оптическая активность. В [10,11] определена структура сегнето- и параэлектрической фаз германата свинца (ГС). Авторами работы [12] проведены исследования в ГС фотоиндуцированных центров  $\text{Pb}^{3+}$  (состояние  $^2S_{1/2}$ ) методами парамагнитного резонанса, магнитоциркулярного дихроизма, оптически детектируемого магнитного резонанса и оптической спектроскопии. В результате они пришли к выводу, что фоторефрактивный эффект в  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  может быть связан с перезарядкой матричных ионов  $\text{Pb}^{2+}$ , а освобождающиеся электроны захватываются неизвестными ловушками. В работе [12] также определены параметры зеемановского, сверхтонкого и суперсверхтонкого (с двумя ближайшими ядрами свинца) взаимодействий центров  $\text{Pb}^{3+}$ .

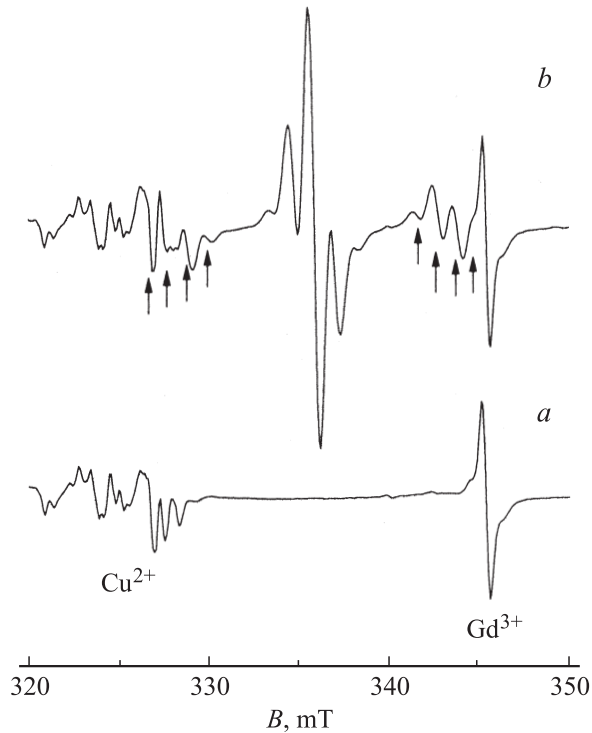
Настоящая работа посвящена исследованию методом парамагнитного резонанса перезарядки ионов свинца под действием света в монокристаллах ГС, содержащих ряд катионных и анионных примесей, а также имеющих отклонения от стехиометрии, определению параметров суперсверхтонкого взаимодействия с дальними ядрами  $^{207}\text{Pb}$ , локализации  $\text{Pb}^{3+}$  и обсуждению природы электронных ловушек, стабилизирующих ионы  $\text{Pb}^{3+}$ .

**2.** Спектры парамагнитных ионов  $\text{Pb}^{3+}$  регистрировались на ЭПР-спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus (Bruker). Погрешность поддержания и измерения температуры образца составляла  $\pm 1$  K. Монокристаллы германата свинца были выращены методом Чохральского и перед измерениями не поляризовались. Исследовались кристаллы с примесью Fe (0.2%), Cu (0.3%), Ti (1%), Eu (0.05%), Ag (0.01%), Si (15%), хлора, брома и фтора, а также образцы с недостатком

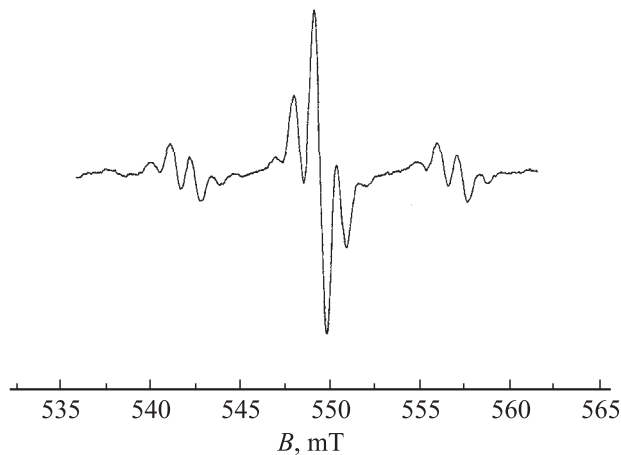
(61.75% PbO) и с избытком (64.5% PbO) оксида свинца (стехиометрический состав — 62.5% PbO). Катионные примеси добавлялись в шихту; хлор, бром и фтор вводились в кристалл в результате отжига в соответствующей атмосфере при температуре, близкой к температуре плавления. Однородное облучение образцов производилось ксеноновой лампой мощностью 35 W, а также светодиодами с максимумом излучения 410 и 470 nm при температуре 100–120 K. Свет на образец поступал через специальное окно микроволнового резонатора спектрометра.

**3.** Облучение образцов ГС в указанном температурном диапазоне как ксеноновой лампой, так и светодиодами приводит к появлению характерного ЭПР-спектра, показанного на рис. 1 и 2. Во избежание перекрытия возникающего спектра с сигналами центров  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  измерения проводились в ориентации, близкой к  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_3$  ( $\mathbf{V}$  — индукция магнитного поля). Центральная группа и сигналы с положениями, указанными на рис. 1, *b* стрелками, представляют суперсверхтонкую структуру четных (ядерный спин  $I = 0$ ) изотопов  $\text{Pb}^{3+}$ , обусловленную взаимодействием с восьмью ближайшими ядрами свинца. Переходы нечетного изотопа  $^{207}\text{Pb}^{3+}$  ( $I = 1/2$ , естественная распространенность 22.6%,  $A_{\parallel} = 34.64$  GHz,  $A_{\perp} = 34.77$  GHz [12]) с такой же суперсверхтонкой структурой наблюдаются в магнитных полях с индукцией  $\approx 550$  (рис. 2) и  $\approx 1100$  mT. Появления при облучении иных парамагнитных центров ни нами при  $T = 100$ – $200$  K, ни авторами [12] при  $T \approx 20$  K не замечено, что свидетельствует либо о захвате ловушкой двух электронов, либо о сильном уширении ЭПР-спектра захваченного электрона в большом диапазоне температур.

При облучении светодиодами сигналы  $\text{Pb}^{3+}$  растут в течение часа, рост интенсивности этих сигналов при использовании ксеноновой лампы заканчивается в течение 15 min. Концентрация центров  $\text{Pb}^{3+}$  в образцах, легированных титаном, оценена путем сравнения интегральных интенсивностей наблюдаемого спектра и ЭПР-спектра монокристалла  $(\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{Te}$ , порядка  $10^{16}$  spins/cm<sup>3</sup>.



**Рис. 1.** Спектр ЭПР (производная сигналов поглощения) центров  $Pb^{3+}$  с ядерным спином  $I = 0$  в кристалле  $Pb_5Ge_3O_{11}$ , легированном 1 mol. %  $TiO_2$  и содержащем неконтролируемые примеси железа, гадолиния и меди, до (a) и после (b) облучения в течение 5 min ксеноновой лампой при  $T = 120$  K в ориентации, близкой к  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ .

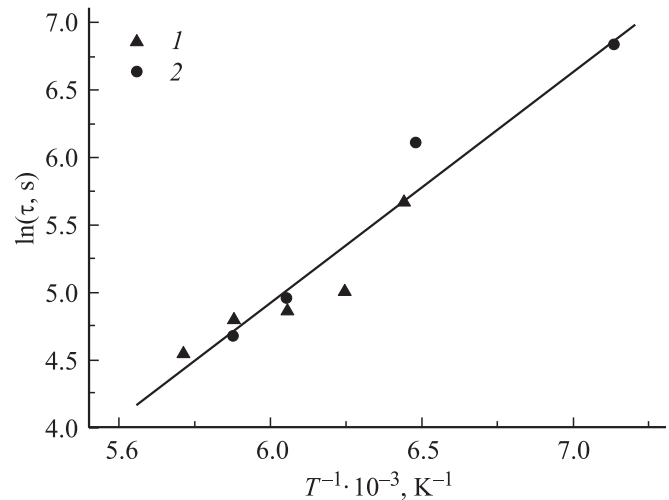


**Рис. 2.** Спектр центров  $Pb^{3+}$  с  $I = 1/2$  в  $Pb_5Ge_3O_{11}$ , отожженном в атмосфере фтора и обнаруживающем следы неконтролируемых примесей  $Gd^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ , после облучения ксеноновой лампой при  $T = 107$  K в ориентации, близкой к  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ .

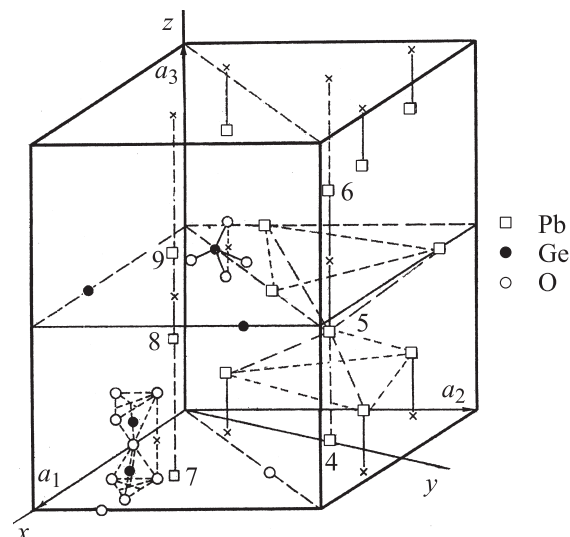
При повышении температуры наблюдается экспоненциальное (с постоянной времени  $\tau$ ) уменьшение интенсивности указанных центров, при этом форма спектра и ширина линий до 175 K практически не меняются. Температурная зависимость постоянной времени отжига

центров  $Pb^{3+}$  в кристаллах ГС с примесью серебра и фтора приведена на рис. 3, энергия активации этого процесса равна 0.12(3) eV. В работе [12] отжиг центров  $Pb^{3+}$  детектировался по затуханию оптического поглощения в области перехода в зону проводимости из состояния иона  $Pb^{3+}$ . В результате измерения температурного поведения времени отжига в чистых кристаллах ГС получена энергия активации 0.16 eV; в кристаллах, легированных барием, — 0.22 eV.

Аксиальность симметрии зеемановского, сверхтонкого (СТВ) и суперсверхтонкого (ССТВ) взаимодействий с  $z \parallel \mathbf{C}_3$  центров  $Pb^{3+}$  свидетельствует о том, что под



**Рис. 3.** Температурная зависимость времени отжига центров  $Pb^{3+}$  для германата свинца, содержащего фтор (1) и серебро (2).



**Рис. 4.** Элементарная ячейка германата свинца [13], содержащая германий-кислородные тетраэдры и битетраэдры. Штриховыми линиями показано окружение позиции  $Pb5$  ионами свинца;  $(x, y, z)$  — кристаллофизическая система координат. Недостающие ионы можно получить трансляционными и поворотными операциями симметрии.

**Таблица 1.** Координаты ( $R$  — расстояние,  $\theta$  — полярный угол) свинцового окружения шести тригональных позиций  $Pb^{2+}$  в ГС при 300 К в обозначениях [11]

Позиция	$R, nm$	$\theta, deg$
Pb4		
Pb5	0.365	0
Pb6	0.357	180
3Pb2	0.428	62.0
3Pb3	0.436	116.5
Pb5		
Pb6	0.346	0
Pb4	0.365	180
3Pb1	0.429	63.9
3Pb2	0.412	113.5
Pb6		
Pb4	0.357	0
Pb5	0.346	180
3Pb3	0.423	67.4
3Pb1	0.416	112.2
Pb7		
Pb8	0.341	0
Pb9	0.346	180
3Pb2	0.427	62.7
3Pb3	0.434	117.4
Pb8		
Pb9	0.381	0
Pb7	0.341	180
3Pb1	0.443	61.9
3Pb2	0.406	111.0
Pb9		
Pb7	0.346	0
Pb8	0.381	180
3Pb3	0.412	69.2
3Pb1	0.427	113.9

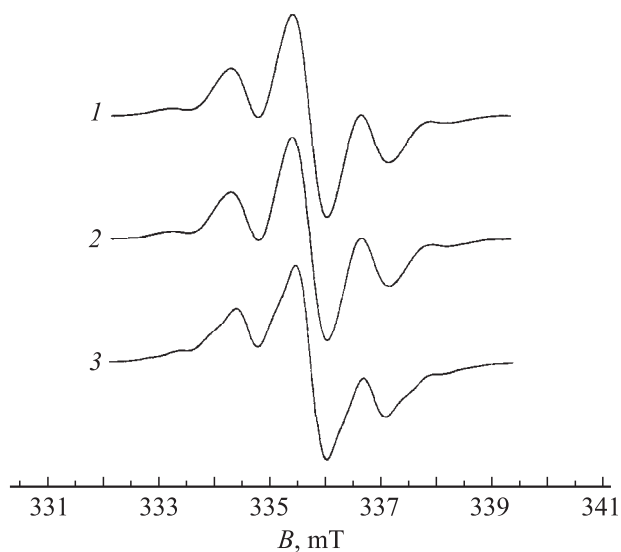
действием света перезаряжаются ионы свинца, расположенные в позициях с симметрией  $C_3$ . Как видно из рис. 4, в элементарной ячейке сегнетоэлектрической фазы ГС таких позиций шесть. Все эти позиции имеют в своем окружении (рис. 4 и рис. 3 работы [12]) два осевых иона свинца, локализованных на оси  $C_3$ , и шесть, расположенных в вершинах треугольной скрученной призмы [10,11]. Координаты свинцового окружения шести тригональных позиций  $Pb^{2+}$  (табл. 1) заметно различаются. В связи с этим трудно допустить идентичность СТВ и ССТВ ионов  $Pb^{3+}$ , локализованных в различных тригональных позициях. Поэтому наблюдение только одного центра  $Pb^{3+}$  свидетельствует о перезарядке ионов свинца, находящихся лишь в одной  $C_3$  позиции.

При  $\mathbf{B} \perp C_3$  боковые группы сигналов на рис. 1,2 практически повторяют вид центральной группы, поскольку параметры ССТВ  $A_{\perp}$  с осевыми ядрами свинца

ца  $a$  и  $b$  почти одинаковы:  $A_{\perp}^a = 130.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  и  $A_{\perp}^b = 130.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  [12]. Заметное различие  $A_{\parallel}^a = 155.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  и  $A_{\parallel}^b = 130.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  [12] приводит при  $\mathbf{B} \parallel C_3$  к расщеплению боковых квинтетов, за счет чего и формируется наблюдаемый спектр (рис. 1,2).

Лучшее описание вида спектра (рис. 5), обусловленного суперсверхтонким взаимодействием с двумя неэквивалентными тройками ядер  $^{207}\text{Pb}$  из призмы (центральная часть спектра на рис. 1,2), получается при значениях параметров изотропного взаимодействия  $A_s$ , равных 2.2 мТ (20.5  $\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) и 0.8–1.0 мТ ((7.5–9.3)  $\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Таким образом, наблюдаемый центр  $Pb^{3+}$  демонстрирует практически одинаковое изотропное ССТВ с двумя осевыми ядрами свинца и существенно различное с ядрами  $^{207}\text{Pb}$  в двух треугольниках призмы.

4. Вслед за авторами [14] будем считать, что изотропное ССТВ зависит только от расстояния и имеет вид простой степенной функции  $A_s \sim R^{-n}$ . Используя усредненные величины расстояний до осевых ионов свинца (0.356 nm) и ионов свинца в призме (0.425 nm), а также среднее отношение их параметров ССТВ 137/14.5, получаем  $n \approx 13$ . Наличие в кристалле спонтанной поляризации и уменьшение при перезарядке  $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{3+}$  эффективного ионного радиуса, скорее всего, будет приводить к смещению иона свинца вдоль тригональной оси. Можно допустить, что ион  $Pb^{3+}$  сдвигается в положение, равноудаленное от осевых ионов свинца, обуславливая близость величин ССТВ с ними; при этом расстояния до ионов свинца в треугольнике призмы становятся достаточно различающимися, обеспечивая наблюдаемое различие параметров взаимодействия.



**Рис. 5.** Экспериментальная (1) и моделированная (форма линии — лоренциан с шириной 0.6 мТ) суперсверхтонкая структура  $Pb^{3+}$ , обусловленная взаимодействием с ядрами  $^{207}\text{Pb}$ , расположенными в вершинах треугольной призмы и имеющими параметры  $A_s = 2.2$  и 0.8 мТ (2), а также параметры  $A_s = 2.2$  и 1.0 мТ (3).

**Таблица 2.** Интенсивность спектра  $Pb^{3+}$  (в относительных единицах), возникающего после облучения ксеноновой лампой при 120 К в исходном и модифицированных образцах

Модификация образца	Интенсивность
Исходный, стехиометрический (62.5% PbO)	1
Легирование железом (0.2%)	1/5
Недостаток PbO (61.75%)	1/5
Легирование серебром (0.01%)	2
Легирование европием (0.05%)	2
Отжиг в атмосфере, содержащей бром	1
Легирование медью (0.3%)	2
Легирование кремнием (15%)	2
Избыток PbO (64.5%)	4
Отжиг в атмосфере, содержащей хлор	4
Легирование титаном (1%)	5
Отжиг в атмосфере, содержащей фтор	5

Из анализа свинцового окружения шести тригональных позиций Pb4–Pb9 (табл. 1) следует, что в наибольшей степени указанным условиям удовлетворяет ион свинца в позиции Pb5. Его смещение при перезарядке в направлении Pb4 на величину  $\approx 0.01$  nm (остальные ионы считаем неподвижными) делает расстояния до осевых ионов свинца Pb4, Pb6 одинаковыми, а до ионов в призме — равными 0.434 и 0.408 nm. В этом случае для отношения  $A_s$  с ядрами в позициях Pb2, Pb1 ( $A_{s,i} \sim R_i^{-13}$ ) ожидается значение 2.23, тогда как эксперимент дает величину  $A_{s,1}/A_{s,2} = 2.2/0.9 \approx 2.44$ . Учитывая грубость используемой аппроксимации радиальной зависимости изотропного суперсверхтонкого взаимодействия, близость полученных величин отношений является неплохим аргументом в пользу перезарядки иона  $Pb^{2+}$ , локализованного именно в позиции Pb5.

Для удовлетворения указанных выше условий в случае позиции Pb8 следует допускать вдвое большее смещение  $Pb^{3+}$  вдоль  $C_3$ , при этом расстояния до ионов Pb в треугольниках становятся равными 0.434 и 0.414 nm, что, согласно используемой модели, дает для отношения параметров  $A_s$  с ядрами свинца в треугольниках величину 1.83. В остальных тригональных позициях симметризация положения парамагнитного иона относительно осевых Pb приводит к еще меньшим отношениям расстояний до ионов свинца, образующих призму.

5. Кристаллы, легированные железом, демонстрируют при облучении существенно меньшую ( $\approx 5$  раз, табл. 2) концентрацию возникающих центров  $Pb^{3+}$ , чем чистые образцы. Этот факт согласуется с наблюдением авторами работ [5,6] уменьшения дифракционной эффективности при легировании кристаллов железом. В 4–5 раз большая концентрация  $Pb^{3+}$  (в сравнении с чистыми образцами) наблюдалась при облучении кристаллов, отожженных в атмосфере фтора и хлора, а также легированных титаном. Остальные примеси слабо влияют на процесс фотоиндуцирования центров  $Pb^{3+}$  (табл. 2). Следует заметить, что анализ влияния примесей на пе-

резарядку ионов свинца затруднен присутствием практически во всех образцах ЭПР-спектров от тригональных центров  $Fe^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и триклинных центров  $Cu^{2+}$ .

Очевидно, что концентрация индуцированных одно-родным светом центров  $Pb^{3+}$  лимитируется количеством ловушек, способных захватывать электроны, ушедшие с  $Pb^{2+}$ . В связи с этим интересны работы [15,16], в которых при высоких температурах и различном парциальном давлении кислорода исследована электропроводность монокристаллов ГС, а также изучена анизотропия проводимости образцов с отклонениями от стехиометрического состава. Авторами сделан вывод о дырочном характере электропроводности ГС, при этом дырки локализируются на ионах свинца. Также предполагается существование заметной концентрации центров  $Pb^{3+}$  в кристаллах с недостатком оксида свинца, демонстрирующих существенно большую проводимость, чем наблюдаемая в стехиометрических образцах. Небольшой вклад в проводимость дает движение ионов кислорода по каналам структуры, образуемым ионами свинца и проходящим вдоль оси  $C_3$  [16].

В исследованных нами образцах с недостатком оксида свинца в диапазоне температур 100–300 К резонанса ионов  $Pb^{3+}$  не обнаружено. Облучение этих образцов при 110 К ксеноновой лампой приводит к появлению слабого ЭПР-спектра  $Pb^{3+}$ , сравнимого по интенсивности со спектром ГС, легированном железом. До облучения кристаллы с избытком оксида свинца также не обнаруживают центров  $Pb^{3+}$ , однако облучение индуцирует интенсивный спектр  $Pb^{3+}$ , сравнимый с сигналами, возникающими в образцах с примесью фтора и хлора (табл. 2).

Исследованию дефектной структуры германата свинца, отожженного в атмосфере хлора, брома и фтора либо легированного указанными ионами при выращивании, посвящены работы [17–21]. Было показано, что кроме одиночных ионов  $Gd^{3+}$  в позиции Pb4 (обозначения [11]) в модифицированных кристаллах наблюдаются центры  $Gd^{3+}$ , ассоциированные с ионами хлора, брома, кислорода и фтора, локализованными в различных позициях междоузельного канала [16] и демонстрирующими движение по каналу между позициями, эквивалентными в параэлектрической фазе. Центры  $Gd^{3+}-Cl_i^-$  существуют в исходных кристаллах и растут при легировании хлором; ассоциации  $Gd^{3+}-Br_i^-$  и  $Gd^{3+}-F_i^-$  появляются только после отжига в соответствующей атмосфере. Центры  $Gd^{3+}-O_i^{2-}$  практически отсутствуют в кристаллах, выращенных в атмосфере азота или гелия, но достаточно интенсивны в образцах, выращенных в воздухе, а также отожженных в атмосфере фтора [17–21], что, по-видимому, обусловлено вытеснением ионами фтора части матричных ионов кислорода в междоузлия канала. В этом случае концентрация вакансий кислорода в кристалле должна быть минимальной.

Следовательно, наблюдаемая эффективная перезарядка свинца в кристаллах, содержащих фтор, не может стабилизироваться образованием F- или F'-центров [22],

т.е. локализацией фотоэлектронов на вакансиях кислорода. Значительный разброс величины энергии активации отжига центров  $Pb^{3+}$  в кристаллах с различным легированием (0.12, 0.16 и 0.22 eV, раздел 3) позволяет предполагать существование нескольких типов электронных ловушек. Кроме примесных дефектов, на наш взгляд, в роли электронной ловушки может быть и ион  $Ge^{4+}$ , способный захватить два электрона.

Авторы выражают Ф.М. Мусалимову искреннюю благодарность за предоставление образцов германата свинца.

## Список литературы

- [1] П.В. Ионов, В.В. Воронов, В.Т. Габриэлян. ФТТ **17**, 1144 (1975).
- [2] W. Krolikowski, M. Cronin-Golomb, B.S. Chen. Appl. Phys. Lett. **57**, 7 (1990).
- [3] L. Pryadko, O. Gnatovsky, V. Linnik, T. Semenets. Proc. SPIE **2795**, 208 (1996).
- [4] L. Pryadko, O. Gnatovsky, V. Linnik, Z. Yanchook. Proc. SPIE **3488**, 259 (1997).
- [5] X. Yue, S. Mendricks, Yi Hu, H. Hesse, D. Kip. J. Appl. Phys. **83**, 3473 (1998).
- [6] X. Yue, S. Mendricks, T. Nikolajsen, H. Hesse, D. Kip, E. Kratzig. J. Opt. Soc. Am. B **16**, 389 (1999).
- [7] S. Mendricks, X. Yue, R. Pankrath, H. Hesse, D. Kip. Appl. Phys. B **68**, 887 (1999).
- [8] O. Gnatovsky, V. Linnik, L. Pryadko. Semiconductor Phys. Quantum Electron. Optoelectron. **4**, 199 (2001).
- [9] H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi, K. Sugii, N. Niizeki. J. Appl. Phys. **43**, 4907 (1972).
- [10] M.I. Kay, R.E. Newnham, R.W. Wolfe. Ferroelectrics **9**, 1 (1975).
- [11] Y.J. Iwata. J. Phys. Soc. Jpn. **43**, 961 (1977).
- [12] H.J. Reyher, M. Pape, N. Hausfeld. J. Phys.: Cond. Matter **13**, 3767 (2001).
- [13] В.И. Черепанов, Е.Л. Румянцев, А.Н. Бабушкин, И.Э. Померанец. Кристаллография **25**, 595 (1980).
- [14] M. Moreno, M.T. Barriuso, J.A. Aramburu. Appl. Magn. Res. **3**, 283 (1992).
- [15] В.М. Дуда, А.И. Баранов, А.С. Ермаков, Р.С.Т. Слэйд. ФТТ **48**, 59 (2006).
- [16] A.S. Ermakov, V.M. Duda. Ukr. J. Phys. **55**, 218 (2010).
- [17] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев, Ф.М. Мусалимов. Радиоспектроскопия твердого тела. Препринт Ин-та химии УНЦ АН СССР, Свердловск (1984). С. 37.
- [18] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. ФТТ **28**, 1916 (1986).
- [19] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев, Л.И. Левин, Ф.М. Мусалимов. ФТТ **29**, 409 (1987).
- [20] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. ФТТ **29**, 2530 (1987).
- [21] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев. ФТТ **30**, 1443 (1988).
- [22] Н.Н. Кристофель. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. Наука, М. (1974). С. 15.