

06,08

Димерные центры $Gd^{3+}-F^-$ в сегнетоэлектрическом германате свинца

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

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики
Уральского государственного университета им. А.М. Горького,
Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 16 марта 2011 г.

В окончательной редакции 31 марта 2011 г.)

Методом парамагнитного резонанса исследованы центры Gd^{3+} , возникающие в германате свинца при легировании его фтором. Определены параметры триклинного спинового гамильтониана при комнатной температуре. Показано, что центр представляет собой ион гадолиния, в ближайшем окружении которого ион кислорода замещен ионом фтора. Определена энергия связи димера $Gd-F$ относительно энергии одиночного иона гадолиния. Взаимодействие димерного центра со спонтанной поляризацией оказалось меньше погрешности измерений.

1. Авторами работы [1] с целью расширения функциональных возможностей сегнетоэлектрического германата свинца были выращены и исследованы монокристаллы $5(1-x)PbO \cdot xPbF_2 \cdot 3GeO_2$ с $x = 0-0.3$. Было обнаружено, что увеличение концентрации фтора ведет к снижению температуры структурного перехода (сегнетоэлектрический переход второго рода $P3 \leftrightarrow P6$ при 450 К для $Pb_5Ge_3O_{11}$). В результате рентгенографических исследований и анализа инфракрасных спектров был сделан вывод о преимущественном замещении фтором ионов кислорода с образованием необходимого количества вакансий свинца.

В наших работах [2–5] методом парамагнитного резонанса в кристаллах одноосного сегнетоэлектрика–германата свинца — исследованы одиночные центры Gd^{3+} , локализованные в тригональной позиции $Pb4$ (обозначение [6]), и центры Gd^{3+} , ассоциированные с ионами галогенов (Cl^- , Br^-), а также кислорода (O^{2-}). Зарядокомпенсирующие ионы Cl^- , Br^- , O^{2-} расположены в пустых каналах структуры, образованных ионами свинца и проходящими вдоль оси C_3 [1]. Присутствие в канале вблизи гадолиния ионов хлора, брома или кислорода понижает симметрию парамагнитного центра до триклинной, но диагональные параметры их спиновых гамильтонианов слабо ($\leq 17\%$) отличаются от величин, характерных для одиночных ионов Gd^{3+} . Наблюдаемая в ЭПР после переключения направления спонтанной поляризации ориентационная кинетика этих дипольных центров обусловлена движением зарядокомпенсирующих ионов по междоузлиям канала [2–5].

Отжиг кристаллов во фторсодержащей атмосфере приводит к росту интенсивности центров Gd^{3+} , ассоциированных с O^{2-} в канале [4], и появлению нового высокоспинового спектра с большим начальным расщеплением (рис. 1) и отсутствием ориентационной кинетики. Спектр гадолиния с участием иона фтора, близких по параметрам к упомянутым выше димерам $Gd^{3+}-Cl_i^-$, $Gd^{3+}-Br_i^-$ и $Gd^{3+}-O_i^{2-}$ не обнаружено [4].

Интерес к исследованию германата свинца, легированного фтором, в частности центров $Gd^{3+}-F^-$, возник после обнаруженного нами в этих кристаллах наиболее сильного (в сравнении с номинально чистыми кристаллами $Pb_5Ge_3O_{11}$) проявления перезарядки матричных ионов $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{3+}$ под действием света.

2. Исследовались монокристаллы германата свинца, выращенные методом Чохральского с примесью 0.02–0.06 mol.% Gd_2O_3 . Структура $Pb_5Ge_3O_{11}$ в сегнето- и параэлектрической фазах установлена авторами [6,7]. Легирование фтором проводилось отжигом во фторсодержащей атмосфере или добавлением в шихту фторида свинца (до 10 mol.%). Спектры ЭПР регистрировались на спектрометрах трехсантиметрового диапазона EMX Plus (Bruker) и модернизированном РЭ 1301. Погреш-

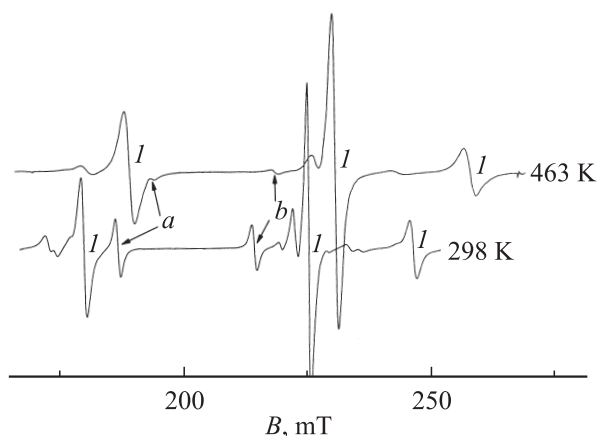


Рис. 1. Фрагмент ЭПР-спектра (производная сигналов поглощения) германата свинца, отожженного во фторсодержащей атмосфере. I — переходы одиночного центра Gd^{3+} , a, b — сигналы нового центра, остальные сигналы — переходы $Gd^{3+}-Cl_i^-$ и $Gd^{3+}-O_i^{2-}$. $B \parallel C_3$ (B — индукция магнитного поля). Сдвиг спектров обусловлен изменением температуры.

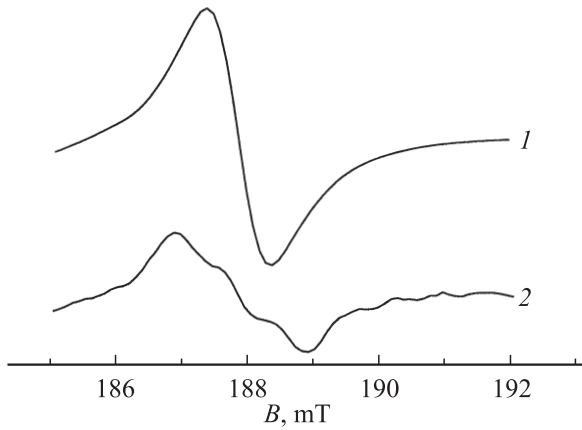


Рис. 2. Форма ЭПР-сигнала центров $Gd-F$ в германате свинца, легированном гадолинием с природным соотношением изотопов (1) и обогащенным изотопом ^{157}Cd (2). $\mathbf{B} \parallel C_3$, $T = 296$ К, частота 9445 МГц.

ность поддержания и измерения температуры образца составляла ± 1 К.

3. В кристаллах с примесью гадолиния, обогащенного изотопом ^{157}Gd (ядерный спин $3/2$), сигналы ЭПР как одиночного центра Gd^{3+} , так и центра, появляющегося после отжига во фторсодержащей атмосфере, демонстрировали сверхтонкую структуру (рис. 2), характерную для $^{157}Gd^{3+}$. Следовательно, новый центр обусловлен ионом Gd^{3+} , ассоциированным, вероятнее всего, с ионом фтора.

Ориентационное поведение нового спектра ($Gd-F$) в плоскости, перпендикулярной C_3 , приведено на рис. 3. Направление, при котором наблюдается максимум высокополевого перехода, отстоящее от оси Y кристаллофизической системы координат на $\approx 34^\circ$, выбрано за ось z , ось y парамагнитного центра направлена параллельно C_3 . При отклонении от направления $\mathbf{B} \parallel C_3$ сигналы спектра расщепляются на три компоненты в монокристалле и на шесть — в полидоменном, что указывает на существование трех центров триклинной симметрии, локализующихся в двух типах сегнетоэлектрических доменов.

Компьютерная оптимизация параметров триклинного спинового гамильтониана в определении [8]

$$\begin{aligned}
 H_{sp} = & g\beta(\mathbf{BS}) + \frac{1}{3} \sum_m (b_{2m}O_{2m} + c_{2m}\Omega_{2m}) \\
 & + \frac{1}{60} \sum_m (b_{4m}O_{4m} + c_{4m}\Omega_{4m}) \\
 & + \frac{1}{1260} \sum_m (b_{6m}O_{6m} + c_{6m}\Omega_{6m}), \quad (1)
 \end{aligned}$$

где g — g -тензор, β — магнетон Бора, \mathbf{S} — электронный спиновый оператор, b_{nm} , c_{nm} — параметры тонкой структуры, O_{nm} , Ω_{nm} — спиновые операторы Стивенса, осуществлялась на основе ориентационного поведения

резонансных положений переходов, измеренного на монокристаллическом образце только в плоскостях zx и zy . В связи с этим константы, приведенные в таблице, не могут претендовать на высокую точность описания спектра в произвольных ориентациях. Для центров, находящихся в альтернативном домене, параметры c_{nm} меняют знак. Методика определения погрешностей в величинах параметров приведена в [9]. Следует заметить, что ось z' системы координат, в которой тензор тонкой структуры второго ранга наиболее диагонален, отстоит от оси z используемой системы на угол $\approx 0.5^\circ$. Следовательно, можно считать, что оси z (или z') являются примерным направлением на дефект, вызывающий понижение симметрии позиции иона гадолиния от тригональной до триклинной.

В системе координат центра $Gd^{3+}-F^-$ аксиальные параметры b_{20} спинового гамильтониана одиночного Gd^{3+} и гадолиния, ассоциированного с ионом хлора в междоузельном канале, равны -406 и -417 МГц соответственно. Их разность характеризует влияние дефекта на спектр гадолиния. Очевидно, что центр $Gd^{3+}-F^-$

Параметры спинового гамильтониана центра $Gd-F$ при комнатной температуре

| Параметр | Величина |
|----------|------------|
| g | 1.991(2) |
| b_{20} | 3558(10) |
| b_{21} | 160(40) |
| b_{22} | -2670(25) |
| c_{21} | 107(50) |
| c_{22} | -170(60) |
| b_{40} | 20(6) |
| b_{41} | 11(60) |
| b_{42} | 250(30) |
| b_{43} | -186(140) |
| b_{44} | 364(30) |
| c_{41} | 22(60) |
| c_{42} | -630(80) |
| c_{43} | 22(140) |
| c_{44} | -180(120) |
| b_{60} | 7(10) |
| b_{61} | -18(90) |
| b_{62} | 55(60) |
| b_{63} | -50(120) |
| b_{64} | 144(80) |
| b_{65} | 180(300) |
| b_{66} | -476(120) |
| c_{61} | 2(70) |
| c_{62} | 1010(220) |
| c_{63} | 200(200) |
| c_{64} | -1000(250) |
| c_{65} | -190(400) |
| c_{66} | -1300(440) |
| L | 105 |

Примечание. Среднеквадратичное отклонение L и параметры b_{nm} , c_{nm} даны в МГц. Погрешности параметров приведены в скобках.

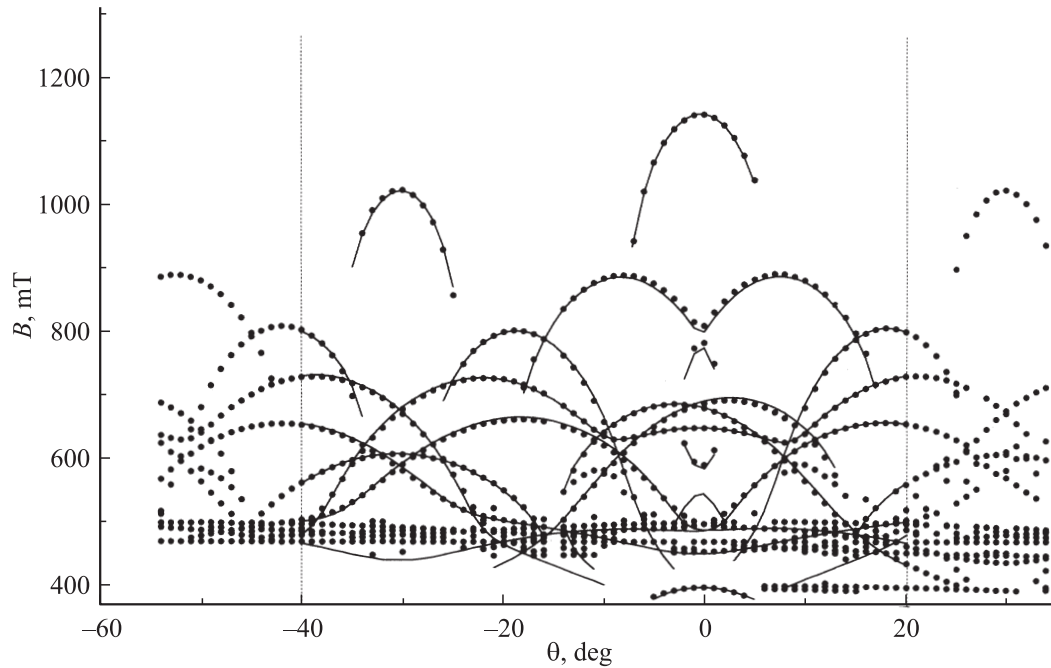


Рис. 3. Полярная угловая зависимость положений переходов центров Gd–F в германате свинца при $\mathbf{B} \perp C_3$ (в плоскости \mathbf{zx}). Точки — эксперимент, кривые — расчет с константами из таблицы в диапазоне 60° для трех центров, отличающихся поворотом на 120° вокруг оси C_3 . Низкополевая область спектра не приводится, поскольку она занята интенсивными сигналами одиночного центра Gd^{3+} и переходами центров $Gd^{3+}-Cl_i^-$ и $Gd^{3+}-O^{2-}$.

с $b_{20} = 3558$ МГц нельзя объяснить локализацией иона фтора в ближайшем, но сравнительно удаленном канале (≈ 0.6 nm), поскольку на таком расстоянии эффекты ионов хлора и фтора должны быть весьма близки. Следовательно, ион фтора должен находиться заметно ближе к Gd^{3+} , например замещать ион кислорода [6] в ближайшем окружении парамагнитного иона.

В окружении позиции Pb4, в которой локализуется Gd^{3+} , кроме шести ионов кислорода, образующих слегка скрученную призму, имеется три иона кислорода O8 [6] с координатами при комнатной температуре $R = 0.299$ nm, $\theta = 90.2^\circ$, $\varphi = -37.4, 82.6, 202.6^\circ$. Отсчет азимутальных углов здесь ведется от оси Y кристаллофизической системы координат. Заметим, что угол $\varphi = -37.4^\circ$ весьма близок к углу между Y и осью z центра $Gd^{3+}-F^-$.

Для оценки величины аксиального параметра b_{20} в результате замещения ионом фтора иона O8 воспользуемся результатами работы [10], в которой предлагается версия суперпозиционного приближения, связывающего b_{20} для центров Gd^{3+} с координатами лигандов (F^- , O^{2-} , Cl^-). Там же приводятся полуэмпирические константы электростатического взаимодействия и близкоддействия. С помощью выражений и параметров [10] были вычислены вклады в b_{20} за счет присутствия на оси z (0.299 nm) ионов фтора и кислорода. Разность этих величин оказалась ≈ 2900 МГц. Учитывая, что замена кислорода фтором должна сопровождаться заметной релаксацией решетки, полученную величину следует счи-

тать достаточно близкой к экспериментальной. Следует отметить, что приведенная здесь оценка b_{20} является основанием для выбора знаков параметров в таблице.

Таким образом, на основании оценок в суперпозиционном приближении величины b_{20} , а также близости направления на кислород и ориентации главной магнитной оси z' наблюдаемый центр следует отнести к иону Gd^{3+} , имеющему в позиции O8 ион F^- . Компенсация избыточного электрического заряда такого димерного центра может осуществляться ионом кислорода в ближайшем междоузельном канале, вклад которого в b_{20} очень мал (см. выше). В случае такой модели димерного центра $Gd^{3+}-F^-$ параметры спинового гамильтониана c_{nm} , меняющие знак при переходе в другой домен, в параэлектрической фазе обращаются в нуль.

Важным аргументом в пользу локализации иона F^- в позиции кислорода O8 является существование дублетного расщепления (≈ 0.3 мТ) низкополевых узких сигналов димерного центра при $\mathbf{B} \perp C_3$, обусловленного взаимодействием с ядерным спином ^{19}F ($S = 1/2$). Ядерный магнитный момент иона фтора на расстоянии 0.3 nm создает магнитное поле с максимальной индукцией ± 0.1 мТ. Большая величина экспериментального дублетного расщепления обусловлена тем, что на таком расстоянии актуально и изотропное, а также недипольные анизотропные сверхтонкие взаимодействия [11].

В результате измерений интегральных интенсивностей сигналов и учета вероятностей переходов было установлено, что концентрация димерных центров Cd–F

при комнатной температуре в слаболегированных фтором ($\approx 1 \text{ mol.}\%$) образцах составляет десятую часть от концентрации одиночных ионов гадолиния.

Естественно, что не все ионы фтора, попавшие в кристалл, ассоциированы с ионами гадолиния. Скорее всего, большая часть локализована в позиции кислорода и не имеет вблизи парамагнитных дефектов. Существование одиночных ионов фтора в позиции кислорода подтверждается результатами [1]. Но предлагаемый авторами [1] вариант зарядовой компенсации фтора вакансиями свинца вряд ли может реализоваться в случае легирования с помощью отжига. При выращивании кристаллов фторсодержащего германата свинца следует ожидать появления как междоузельного кислорода, так и вакансий свинца.

Существование в легированных фтором кристаллах германата свинца заметной концентрации ионов F^- в позиции кислорода может являться причиной эффективной перезарядки ионов $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{3+}$. Такие дефекты имеют положительный электрический заряд и могут являться центрами захвата электронов, концентрация которых контролирует степень перезарядки матричных ионов свинца.

4. При увеличении температуры наблюдается сильное уменьшение интенсивности спектра центров $Gd^{3+}-F^-$ (рис. 1). Температурное поведение отношения интегральных интенсивностей одиночного центра Gd^{3+} (Y) и центра $Gd-F$ (y) приведено на рис. 4. Кривая на рисунке представляет функцию

$$Y/y = a + b \cdot \exp(-\Delta/kT), \quad (2)$$

где $\Delta = 0.36(6) \text{ eV}$, $a = 2.2(30)$, $b = 7(10) \cdot 10^5$. Такое выражение для отношения интенсивностей можно получить, предполагая, что при нагревании ион фтора из димера $Gd^{3+}-F^-$ уходит в канал, а его место занимает ион кислорода, в результате чего димер превращается в одиночный центр Gd^{3+} . В таком случае Δ имеет смысл энергии связи димера, $a = w \cdot n_0/n$, $b = wr(1 + n_0/n)$, где w — отношение вероятностей исследуемых ЭПР-переходов, n_0 — количество ионов гадолиния, не имеющих вблизи ионов фтора, n — количество ионов гадолиния, участвующих в переходах димер — одиночный ион, r — кратность вырождения состояния одиночного иона гадолиния, обусловленного возможностью локализации ушедшего иона фтора в различных позициях междоузельного канала. Большая величина параметра b в выражении (2) свидетельствует о том, что спектр одиночного центра Gd^{3+} обусловлен большим количеством конфигураций слабосвязанного центра $Gd^{3+}-F^-$.

Нами также было проведено измерение температурного поведения интегральной интенсивности спектра одиночных ионов гадолиния в единицах интенсивности термически стабильного центра Cr^{3+} , для чего в резонатор спектрометра наряду с образцом германата свинца, легированного фтором, был установлен монокристалл рубина. Оказалось, что относительная интегральная интенсивность сигналов одиночных ионов Gd^{3+} с повышением температуры до 450 К увеличивается не на 10%,

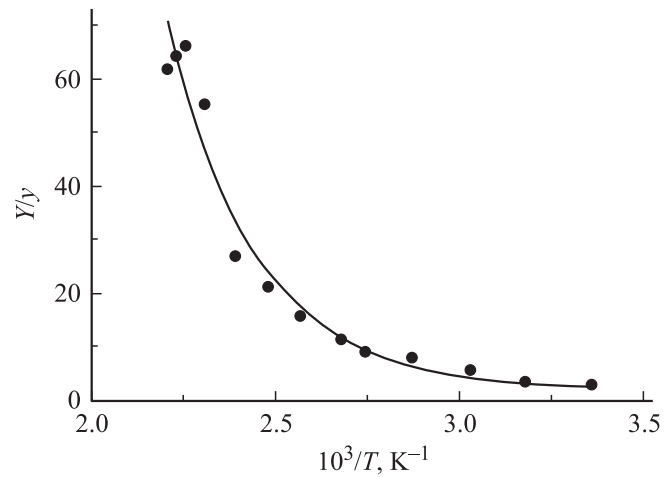


Рис. 4. Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей центров Gd (переход $5/2 \leftrightarrow 7/2$) и $Gd-F$ (сигнал b на рис. 1) при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$.

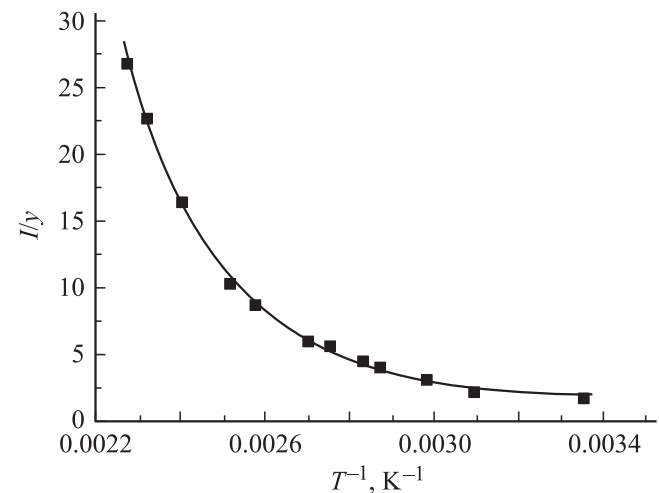


Рис. 5. Температурное поведение обратной интегральной интенсивности центров $Gd-F$ (в единицах сигнала центра Cr^{3+} в рубине) при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$.

как следовало ожидать из соотношения концентраций центров Gd и $Gd-F$ (см. раздел 3), а по крайней мере на 60%. Таким образом, имеется дополнительный механизм увеличения концентрации одиночных ионов. Следует отметить, что сигналы одиночных ионов Gd^{3+} в отличие от центров $Gd^{3+}-F^-$ и Cr^{3+} с температурой уширяются значительно сильнее.

Для исключения указанного выше механизма была построена экспериментальная температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей сигналов Cr^{3+} (I) и $Gd-F$ (рис. 5). Качество описания этой зависимости выражением

$$I/y = w \cdot n(Cr)/n(Gd-F) \cdot (1 + r \cdot \exp(-\delta/kT)),$$

где $\delta = 0.354(12) \text{ eV}$, $w \cdot n(Cr)/n(Gd-F) = 1.7(3)$, $r = 17(6) \cdot 10^4$, $n(Cr)$ — количество центров хрома,

$n(\text{Gd}-\text{F})$ — количество ионов гадолиния, участвующих в переходах димер — одиночный ион, как видно, заметно лучше, чем зависимости на рис. 4 формулой (2). Тем не менее энергия связи центра $\text{Gd}^{3+}-\text{F}^-$ осталась практически прежней.

В случае быстрого охлаждения образца до комнатных температур интенсивность сигналов центра $\text{Gd}^{3+}-\text{F}^-$ не достигала стационарной величины. Восстановление интенсивности при 300 К происходило с постоянной времени $\tau \approx 20$ min, при этом наблюдалось небольшое уменьшение пиковой интенсивности сигналов одиночного иона гадолиния. Предполагая, что температурное поведение времени релаксации подчиняется уравнению $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$, а величина τ_0 , как для центров $\text{Gd}^{3+}-\text{Cl}_i^-$ и $\text{Gd}^{3+}-\text{Br}_i^-$, близка к 10^{-14} s [2–5] для высоты барьера U , отделяющего состояние одиночного Gd^{3+} (ион фтора в канале) от состояния димера $\text{Gd}-\text{F}$, получаем величину ≈ 1 eV.

Аномальное увеличение концентрации одиночных ионов Gd^{3+} при повышении температуры можно качественно объяснить следующим образом. Согласно результатам работ [2–5], ионы хлора (всегда присутствующие в исследуемых кристаллах) и кислорода, локализованные в различных позициях ближайшего или следующего за ближайшим междоузельных каналов, приводят к небольшому положительному или отрицательному вкладу в величину аксиального параметра b_{20} спинового гамильтониана Gd^{3+} . Поэтому ЭПР-переходы этих центров располагаются на крыльях (как высоко, так и низкополевых) сигналов „истинного“ одиночного центра гадолиния.

Время жизни центров $\text{Gd}^{3+}-\text{Cl}_i^-$, у которых ионы хлора локализованы в позиции канала, ближайших к плоскости σ_h , в которой находится гадолиний, при 400 К по данным [3,5] составляет величину порядка 10^{-8} s. Переходы ионов хлора между этими позициями будут либо сдвигать сигналы центров, имеющих величины b_{20} с альтернативными знаками друг к другу (режим медленного движения), либо усреднять их (режим быстрого движения) и, следовательно, давать вклад в интенсивность одиночного центра. Аналогичные процессы, согласно [4], должны происходить при больших температурах и с центрами $\text{Gd}^{3+}-\text{O}_i^{2-}$. Также для этих центров, как и для $\text{Gd}-\text{F}$, возможен уход по каналам ионов-компенсаторов от Gd^{3+} и, следовательно, превращение их в одиночные центры.

В пользу приведенного объяснения свидетельствуют результаты исследований температурной зависимости интегральной относительной интенсивности (в единицах сигнала центра Cr^{3+} в рубине) спектра одиночных ионов Gd^{3+} в образце германата свинца, выращенном из шихты с избытком оксида свинца. В ЭПР-спектре этого образца интенсивность центров $\text{Gd}^{3+}-\text{Cl}_i^-$, $\text{Gd}^{3+}-\text{O}_i^{2-}$ минимальна. Указанные измерения показали, что при повышении температуры относительная интенсивность сигналов одиночных ионов Gd^{3+} практически не меняется.

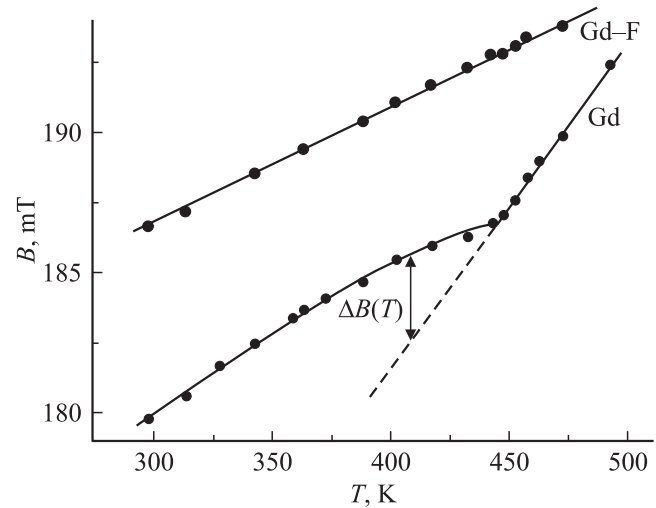


Рис. 6. Температурное поведение резонансных положений переходов одиночного центра Gd и димера Gd–F при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ в слаболегированном фтором (≈ 1 mol%) образце.

На рис. 6 приведено температурное поведение при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ резонансных положений переходов одиночного центра гадолиния и $\text{Gd}^{3+}-\text{F}^-$ в кристалле с малым содержанием фтора. Излом зависимости центра Gd^{3+} (445 К) связан с сегнетоэлектрическим превращением германата свинца. Величина $\Delta B(T)$ на рис. 6 представляет температурную зависимость квадрата спонтанной поляризации [12]. Как видно, в отличие от одиночного центра димер $\text{Gd}-\text{F}$ не откликается на структурное превращение. Измерения на сильнолегированных фтором (10 mol.% в шихте) образцах показали, что температурное поведение положений этих сигналов аналогично зависимостям на рис. 6, только температура сегнетоперехода ≈ 419 К. Температурные зависимости положений высокополевых сигналов центров $\text{Gd}-\text{F}$ при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$ в пределах точности измерений также не демонстрировали особенностей при структурном переходе. Важной особенностью центра $\text{Gd}^{3+}-\text{F}^-$ является сильное аксиальное искажение, ось которого перпендикулярна \mathbf{C}_3 , в связи с чем он слабо взаимодействует с искажениями кристаллического поля, обусловленными появлением спонтанной поляризации.

5. Исследованы триклинные центры Gd^{3+} , наблюдаемые во фторсодержащих монокристаллах германата свинца. Построение эмпирического спинового гамильтониана, определение направления эффективной магнитной оси центра и наблюдение суперсверхтонкого взаимодействия с ядерным спином фтора позволили установить модель наблюдаемого центра: ион Gd^{3+} в позиции Pb4 с ионом F^- в ближайшей позиции кислорода O8. Зарядовая компенсация осуществляется ионом кислорода, находящимся в междоузельном канале.

При повышении температуры обнаружено превращение димерных центров $\text{Gd}-\text{F}$ в одиночные центры Gd, определена энергия связи $\text{Gd}^{3+}-\text{F}^-$ (0.354 eV). Так

же сделана оценка величины потенциального барьера (≈ 1 eV), отделяющего конфигурации димера и одиночного иона. Замечено, что увеличение концентрации в кристалле фтора ведет к заметному уменьшению температуры сегнетоэлектрического перехода.

Авторы благодарны К.М. Стариченко за проведение измерений и Г.С. Шакурову за помощь в обработке результатов.

Список литературы

- [1] А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. Неорган. материалы **12**, 302 (1981).
- [2] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. ФТТ **28**, 1916 (1986).
- [3] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев, Л.И. Левин, Ф.М. Мусалимов. ФТТ **29**, 409 (1987).
- [4] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. ФТТ **29**, 2530 (1987).
- [5] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев. ФТТ **30**, 1443 (1988).
- [6] Y.J. Iwata. Phys. Soc. Jpn. **43**, 961 (1977).
- [7] M.I. Kay, R.E. Newnham, R.W. Wolfe. Ferroelectrics **9**, 1 (1975).
- [8] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). С. 121.
- [9] В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Д. Горлов, В.А. Чернышев, С.А. Казанский, А.И. Рыскин. ФТТ **48**, 644 (2006).
- [10] L.I. Levin. Phys. Status Solidi B **134**, 275 (1986).
- [11] А.И. Рокаш, А.А. Мехоношин, Н.В. Легких, А.М. Батин. ФТТ **37**, 3135 (1995).
- [12] Е.Л. Румянцев, В.А. Важенин, М.С. Гольдштейн. ФТТ **21**, 2522 (1979).