

УДК 537.635 : 538.955

ДВИЖЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ГАЛОГЕНОВ В ГЕРМАНАТЕ СВИНЦА

В. А. Важенин, К. М. Стариченко, А. В. Гурьев

Исследовано движение в германате свинца примесных ионов галогенов, ассоциированных с парамагнитными ионами Gd^{3+} . Определены энергии активации элементарных перемещений и энергии связи с Gd^{3+} . Предложена модель потенциального рельефа иона галогена в канале структуры германата свинца вблизи Gd^{3+} . Сделаны оценки концентрации и подвижности неассоциированных галогенов. Обсуждается возможность создания внутренних электрических полей за счет дипольной поляризации и объемных ионных зарядов.

Исследование сегнетоэлектрического германата свинца (ГС), претерпевающего при температуре $T_c = 450$ К фазовый переход, показало сильную взаимозависимость характера доменной структуры и внутренних электрических полей, обуславливающую особенности диэлектрического спектра, процессов переключения спонтанной поляризации и других свойств [1, 2]. Наблюдаемые внутренние поля имели величину порядка 10^3 В/см и при комнатной температуре формировались и исчезали с участием двух процессов, имеющих характерные времена 10^2 и 10^4 с. Температурная зависимость времен этих процессов описывалась экспоненциальным законом с энергиями активации 0.3 и 0.9 эВ. В связи с этим представляется важным тщательное изучение в ГС механизмов возникновения медленно меняющихся электрических полей.

1. В [3, 4] при исследовании методом ЭПР легированных кристаллов $Pb_3Ge_2O_{11} : Gd^{3+}$ было обнаружено движение в окрестности парамагнитного иона примесных ионов хлора, осуществляющих локальную компенсацию избыточного заряда Gd^{3+} . Это движение происходит по пустым каналам структуры ГС, проходящим вдоль сегнетоэлектрической оси и имеющим радиус ~ 0.12 нм.

Согласно результатам [4], ассоциация иона Gd^{3+} , замещающего в ГС ион Pb^{2+} , с ионами Cl (ионами Br⁻), находящимися в различных позициях междоузельного канала, приводит к появлению трех низкосимметричных (C_1) спектров II_a , II_b , II_c ($II_{a'}$, $II_{b'}$, $II_{c'}$). II_a - и II_b -центры обусловлены локализацией галогенов в ближайших позициях канала с октаэдрическим «свинцовым» окружением. II_c — в позиции a следующей ячейки вдоль канала [4]. В сегнетоэлектрической фазе позиции галогенов, связанные в парафазе с позициями галогенов $II_{a, b, c}$ -центров операцией отражения, имеют меньшую энергию связи с Gd^{3+} и вследствие этого практически не населены. Изменение направления спонтанной поляризации приводит к тому, что населенными оказываются энергетически невыгодные позиции. Экспериментально это проявляется в возникновении неравновесных спектров ЭПР и исчезновении равновесных. Со временем первые исчезают, а вторые восстанавливаются. Измерение температурной зависимости релаксации интенсивности равновесных и неравновесных спектров ЭПР после переключения спонтанной поляризации P_c позволяет определить энергии активации элементарных перемещений ионов галогенов

2. Монокристаллы ГС, легированные Gd_2O_3 с концентрацией (0.005 ÷ 0.06) моль %, выращивались методом Чохральского из расплава стехиометрического состава. Ориентационная кинетика центров $Gd^{3+}-Cl^-$ и $Gd^{3+}-Br^-$ исследовалась на кристаллах, отожженных с целью увеличения концентрации дипольных комплексов в атмосфере, содержащей хлор и бром соответственно. Отжиг в бромной атмосфере проводился в падающем режиме, чтобы обеспечить переключение P_c в полях < 50 кВ/см [4]. Измерения проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона при $B \parallel C_3$. Запись и обработка временных зависимостей интенсивностей ЭПР сигналов проводилась с помощью микроЭВМ «Искра 1256».

В пределах ошибок измерений все релаксационные кривые описывались только одной экспонентой. Времена релаксации равновесных Π_a , Π_b и неравновесных Π_a -центров в исследованном диапазоне температур

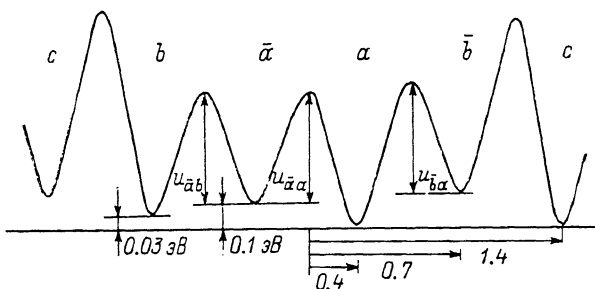


Рис. 1. Модель потенциального рельефа ионов Cl^- и Br^- в канале структуры ГС вблизи иона Gd^{3+} .

Внизу приведены расстояния в нм вдоль канала от плоскости, где располагается Gd^{3+} . \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} — энергетически невыгодные позиции.

(150 ÷ 170) К оказались почти одинаковыми. Близкими параметрами описывается и релаксация неравновесного Π_a -центра. Времена релаксации τ равновесных центров $\Pi_{a'}$ и $\Pi_{b'}$ отличались. Измерения на неравновесных центрах $\Pi_{a'}, b'$ провести не удалось из-за перекрывания их переходов с интенсивными сигналами Π_a - и Π_c -центров. Релаксация Π_c и $\Pi_{c'}$ -центров исследовалась вблизи комнатной температуры, было обнаружено равенство τ равновесных и неравновесных центров. Параметры температурных зависимостей

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{u}{kT}\right) \quad (1)$$

определялись методом наименьших квадратов. Результаты приведены в таблице.

Исходя из этих данных предложена модель потенциальных барьеров между позициями галогенов в окрестности примесного иона Gd^{3+} (рис. 1). Относительные положения позиций галогенов, обуславливающих равновесные и неравновесные $\Pi_{a, b, c}$ -центры, определены в [4]. Предполагалось, что энергии связи равновесных и неравновесных центров $\Pi_{b, c, a', b', c'}$

Релаксационные параметры элементарных перемещений ионов галогенов в окрестности Gd^{3+} в ГС

Центр	Барьер	Cl^-		Br^-	
		u , эВ	$\tau_0 \cdot 10^{14}$ с	u , эВ	$\tau_0 \cdot 10^{14}$ с
$\Pi_a, \Pi_{a'}$	$\bar{a} \rightarrow a$	0.47 (2)	1.3	0.35 (2)	2.5
$\Pi_b, \Pi_{b'}$	$\bar{a} \rightarrow b$	0.47 (2)	1.2	0.33 (2)	2.7
$\Pi_c, \Pi_{c'}$	$\bar{c} \rightarrow c$	0.80 (2)	1.0	0.91 (2)	0.9

отличаются, как и для Π_a , на 0.1 эВ [4]. Разность энергий связи равновесных центров Δ_{ik} оценена из отношения интенсивностей ЭПР сигналов

$$\frac{J_i}{J_k} \sim \exp\left(\frac{\Delta_{ik}}{kT}\right), \quad (2)$$

измеренных при комнатной температуре. На рис. 1 не показаны возможные положения галогенов (позиции с призматическим или трехкратным «свинцовым» окружением [4]), характеризующиеся малой энергией связи и вследствие этого не проявляющиеся в эксперименте. В таблице приводится отождествление измеренных энергий активации с барьерами рис. 1. Отнесение $u_{\sigma\bar{\sigma}}$ определенному барьеру модели рельефа на данном этапе не представляется возможным.

3. При температурах ниже 170 К после переключения P_c в легированных хлором образцах на крыльях большинства переходов I центра (I — нелокальнокомпенсированный тригональный центр Gd^{3+}) появились

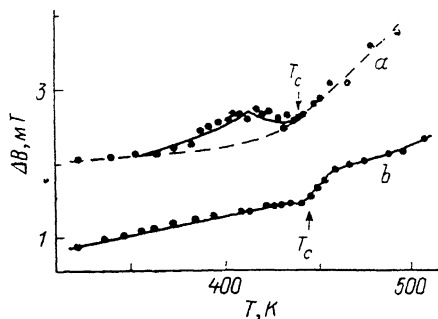


Рис. 2. Температурная зависимость ширины линии ЭПР перехода $3/2 \leftrightarrow 5/2$ Π_a - и I -центров при $B \parallel C_3$.

a — Π_a -центр в ГС с 0.06 моль% Gd_2O_3 , отожженном в атмосфере, содержащей хлор. Точки — эксперимент, штриховая линия — фон, сплошная линия — расчет. b — I -центр в ГС с 0.02 моль% Gd_2O_3 , содержащем минимальное количество хлора.

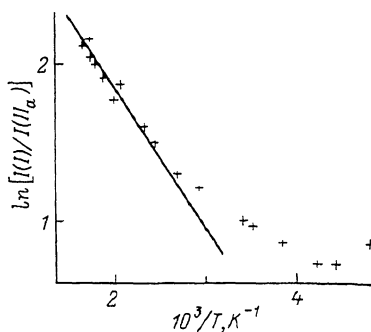


Рис. 3. Температурная зависимость отношения интенсивностей I - и Π_a -центров.

два слабых сигнала ЭПР (Π_x), интенсивность которых со временем уменьшалась. Температурная зависимость времени релаксации описывается уравнением (1) с энергией активации ~ 0.55 эВ. Судя по величине и знаку $\Delta b_2^0 = b_2^0(\Pi_x) - b_2^0(I)$ [4] (b_2^0 — аксиальный параметр спинового гамильтониана), эти сигналы можно отнести к центрам, обусловленным локализацией ионов хлора в a, b позициях следующего канала, расстояние до которого составляет 1.18 нм (расстояние до ближайшего канала 0.59 нм). Сигналы ЭПР соответствующих равновесных центров, видимо, находятся внутри интенсивной линии I -центра.

Перескоки галогенов, локальнокомпенсирующих заряд Gd^{3+} , должны ограничивать время жизни парамагнитного центра и, следовательно, давать вклад в ширину линии ЭПР. Уширение линии за счет этого механизма можно оценить, используя выражения [5, 6]

$$\left. \begin{aligned} \Delta B &= \frac{1}{\sqrt{3} \pi g \beta \tau(T)} \quad \text{при} \quad \frac{1}{\tau} < g \beta \Delta B_0, \\ \Delta B &= \frac{g \beta \tau(T)}{4} (\Delta B_0)^2 \quad \text{при} \quad \frac{1}{\tau} \geq g \beta \Delta B_0, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где g — g -фактор, β — магнетон Бора, ΔB_0 — расстояние в спектре между сигналами равновесного и неравновесного Π_a -центра. На рис. 2, a приведены экспериментальное поведение ширины линии Π_a -центра вблизи сегнетоэлектрического перехода в кристаллах ГС, отожженных в хлорсодержащей атмосфере, и расчетная температурная зависимость, полученная с помощью (3) и построенная с учетом фоновой ширины линии. В рас-

чете использованы значения $u=0.5$ эВ и $\tau_0=1.3 \cdot 10^{-14}$ с. В связи с тем, что неэквивалентность равновесного и неравновесного центров обусловлена только наличием спонтанной поляризации, считалось $\Delta B_0 \sim P_c \sim (T_c - T)^{1/2}$. Хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений ширины линии свидетельствует в пользу реализации в ГС на Π_a -центре предлагаемого механизма. Наблюдение на соответствующем переходе I -центра качественно такого же поведения ширины линии, как для Π_a -центра, можно объяснить заметным вкладом в контур линии I -центра равновесных сигналов центров типа Π_a , имеющих релаксирующие с тем же τ компенсаторы в более удаленных каналах. Для оценки влияния на ширину линии других механизмов, дающих аномальный вклад в ширину линии вблизи T_c [7-10], была исследована температурная зависимость ΔB I -центра в кристалле, содержащем минимальную концентрацию хлора (рис. 2, в). Отсутствие в полученной зависимости заметного увеличения ширины линии ниже T_c , на наш взгляд, является достаточным доказательством уширения сигналов Π_a -центра в сегнетоэлектрической фазе за счет движений компенсатора. Следовательно, можно считать, что релаксационные параметры исследуемых центров слабо зависят от температуры.

4. Отношение интенсивностей Π_a - и I -центров в кристаллах ГС, неотжигавшихся в атмосфере, содержащей хлор, практически не зависит от уровня легирования гадолинием и составляет ~ 0.05 . При концентрации Gd^{3+} 0.01 моль % полная концентрация дипольных центров будет $3.0 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ (Π_a -центры составляют половину всех «хлорных» комплексов). Используя среднее значение проекции дипольного момента $d_z=7$ эА, для максимально возможной дипольной поляризации получим значение $P_c \approx 3 \cdot 10^{-10}$ Кл/см 2 , которому соответствует электрическое поле порядка 10^2 В/см. Малая величина этого поля (в [1] поля смещения были 10^3 В/см) и быстрая релаксация его не позволяют рассматривать дипольную поляризацию в качестве источника полей, определяющих динамику доменной структуры.

Для оценки концентрации в ГС неконтролируемой примеси хлора воспользуемся уравнением равновесия [11]

$$\frac{[\Pi_a]}{[Gd][Cl]} = 3 \exp\left(\frac{\Delta}{kT_f}\right), \quad (4)$$

где $[\Pi_a]$, $[Gd]$, $[Cl]$ — молярные концентрации в ГС Π_a -центров, ионов Gd^{3+} и Cl ; Δ — энергия связи дипольного Π_a -центра; T_f — температура, выше которой свободные и ассоциированные комплексы находятся в равновесии. Величину $\frac{[\Pi_a]}{[Gd]}$ для оценок можно заменить отношением концентраций Π_a - и I -центров, равным 0.05. Энергия связи $\Delta=0.07$ эВ и $T_f=350$ К оценены из температурной зависимости отношения интенсивностей I - и Π_a -центров (рис. 3). Подставив в (4) эти величины, получаем для молярной концентрации хлора $1.7 \cdot 10^{-3}$, что соответствует $5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$. При этой концентрации, температуре 350 К и $\epsilon=100$ дебаевский радиус экранирования будет составлять $\sim 10^{-6}$ см. Увеличение вдвое концентрации ионов хлора в слое такой толщины приведет к поверхностной плотности заряда $\sim 10^{-6}$ Кл/см 2 , что уже сравнимо с величиной спонтанной поляризации в ГС $4.8 \cdot 10^{-6}$ Кл/см 2 .

Таким образом, концентрация в ГС ионов хлора, неассоциированных с парамагнитными ионами, при наличии достаточной подвижности может обеспечить создание объемных зарядов и соответствующих им электрических полей, существование которых обнаружено в [1]. Малое отличие энергий активации перескоков ионов хлора, находящихся в ближайшем и следующем каналах от Gd^{3+} (см. раздел 3), позволяет надеяться, что энергии активации миграции в ГС свободных ионов хлора не будут сильно отличаться от измеренных для ассоциированных галогенов. В этом случае диффузия ионов хлора вдоль сегнетоэлектрической оси будет контролироваться наибольшим из наблюдаемых нами барьеров, равным 0.8 эВ.

Следует, однако, ожидать, что время релаксации объемного ионного заряда при данной температуре из-за эффектов корреляции, особенно актуальных при одномерной проводимости [12], будет больше, чем время релаксации отдельных ионов, определяемое в наших экспериментах. С учетом этого медленный (10^4 с) процесс формирования и распада в ГС внутреннего электрического поля [1] вполне может быть объяснен движением по каналом ионов хлора.

Л и т е р а т у р а

- [1] Шур В. Я., Попов Ю. А., Коровина И. В. ФТТ, 1984, т. 26, № 3, с. 781—786.
- [2] Шур В. Я., Ломакин Г. Г. ФТТ, 1986, т. 28, № 9, с. 2885—2888.
- [3] Важенин В. А., Стариченко К. М. ФТТ, 1986, т. 28, № 6, с. 1916—1918.
- [4] Важенин В. А., Стариченко К. М., Левин Л. И., Гурьев А. В., Мусалимов Ф. М. ФТТ, 1987, т. 29, № 2, с. 409—414.
- [5] Franklin A. D., Crissman J. M., Young K. F. J. Phys. C, 1975, vol. 8, N 8, p. 1244—1266.
- [6] Верту Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.
- [7] Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д., Кармазин А. А., Кондакова И. В. ФТТ, 1981, т. 23, № 5, с. 1380—1386.
- [8] Vikhnin V. S., Borkovskaya Yu. B. Phys. St. Sol. (b), 1982, vol. 110, N 2, p. 717—727.
- [9] Вугмейстер Б. Е., Кондакова И. В. ФТТ, 1986, т. 28, № 6, с. 1774—1777.
- [10] Windsch W., Völkel G. Ferroelectrics, 1980, vol. 24, N 1, p. 195—202.
- [11] Mims W. B., Gillen R. J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, N 9, p. 3518—3532.
- [12] Физика суперионных проводников / Под редакцией М. В. Саламона. Рига: Зиватне, 1982. 315 с.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Свердловск

Поступило в Редакцию
11 января 1988 г.