

# Диэлектрическая релаксация парных центров $\text{Cr}^{3+} - \text{Li}^+$ в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

© М.Д. Волнянский, М.П. Трубицын, Яхья А.Х. Обайдат

Днепропетровский национальный университет,  
49050 Днепропетровск, Украина

E-mail: trub@ff.dsu.dp.ua

(Поступила в Редакцию 9 ноября 2006 г.  
В окончательной редакции 9 января 2007 г.)

Исследованы температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов гептагерманата лития  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ , активированных ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . Обнаружен диэлектрический отклик, обусловленный переориентацией дипольных моментов примесных центров хрома. Аномалии диэлектрической проницаемости описаны моделью дебаевского релаксатора.

PACS: 76.30.Fc, 77.20.Gm

## 1. Введение

На основании изучения ЭПР-спектров было показано, что в структуре кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  примесные ионы  $\text{Cr}^{3+}$  замещают  $\text{Ge}^{4+}$  внутри кислородных октаэдрических комплексов [1]. При замещении локальная симметрия позиции понижается от моноклинной  $C_2$  до триклинной группы  $C_1$  под влиянием близко расположенного заряженного дефекта, компенсирующего избыточный отрицательный заряд  $\text{Cr}^{3+}$  в узлах  $\text{Ge}^{4+}$ . Вследствие слабой связи ионов лития с германиево-кислородным каркасом решетки можно предположить, что роль зарядовых компенсаторов играют междоузельные ионы  $\text{Li}^+$ , расположенные в структурных полостях рядом с дефектными комплексами  $\text{CrO}_6$  [1]. Последующие измерения оптических спектров подтвердили модель парных центров  $\text{Cr}^{3+} - \text{Li}^+$  в структуре кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  [2,3].

Имеющиеся данные свидетельствуют о наличии электрического дипольного момента связанных пар  $\text{Cr}^{3+} - \text{Li}^+$ , направленного вдоль оси **a** кристалла. Присутствие заряд-компенсирующих междоузельных ионов  $\text{Li}^+$  по соседству с комплексами  $\text{CrO}_6$  локально нарушает поворотную ось второго порядка  $C_2 \parallel \mathbf{b}$ , присущую позициям Ge1 внутри кислородных октаэдров бездефектной структуры [4]. В результате понижения локальной симметрии возникают две эквивалентные конфигурации парных центров, которые сопряжены нарушенной осью  $C_2$  и различаются взаимно противоположным направлением дипольных моментов. Можно ожидать, что переориентация дефектных диполей при термически активированных переходах между эквивалентными состояниями должна вносить вклад в диэлектрическую проницаемость  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ .

Настоящая работа посвящена изучению диэлектрического отклика парных центров  $\text{Cr}^{3+} - \text{Li}^+$  на основании измерения температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ , номинально чистых и с примесью Cr.

## 2. Диэлектрический отклик парных центров $\text{Cr}^{3+} - \text{Li}^+$

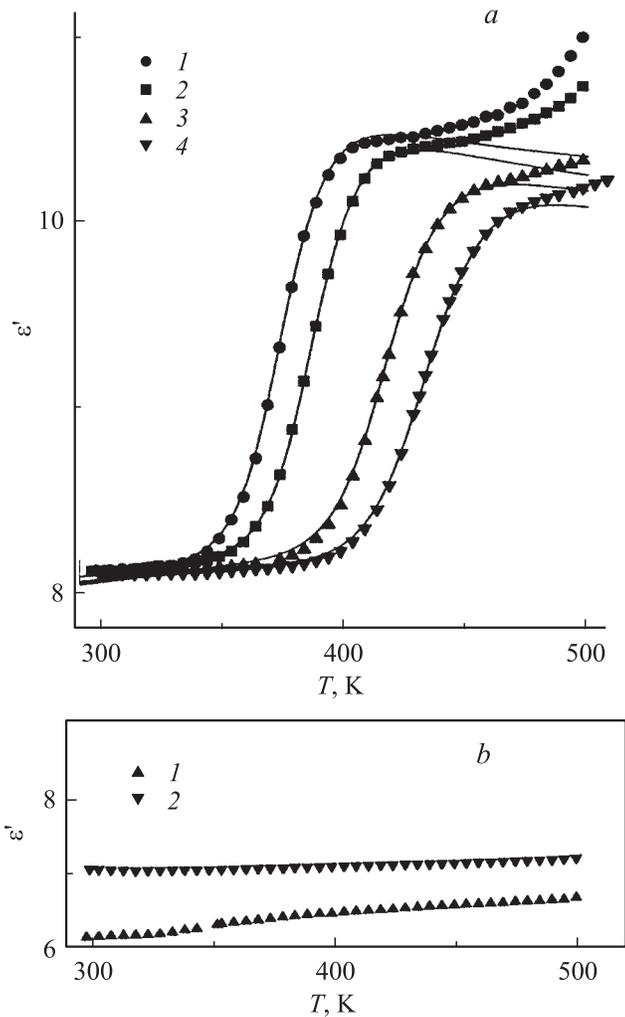
Кристаллы  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ , беспримесные и активированные Cr (0.1 wt.%), выращивались по методу Чохральского. Образцы готовились в виде плоскопараллельных пластинок, перпендикулярных главным кристаллографическим осям. На поверхности образцов путем вжигания наносились серебряные электроды. Измерения проводились мостовым методом в интервале температур 300–500 K, частота измерительного поля варьировалась в пределах  $f = 0.5 - 10$  kHz.

Температурные зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ , измеренные вдоль оси **a**, представлены на рис. 1, *a* и 2, *a*. Отчетливо видны ступенчатое увеличение  $\epsilon'(T)$  и максимум  $\epsilon''(T)$ , которые смещаются в сторону высоких температур при повышении частоты  $f$  измерительного поля. Вдоль осей **b** и **c** действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости в исследованном интервале частот не обнаруживают видимых аномалий и слабо зависят от температуры (рис. 1, *b* и 2, *b*).

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости были измерены также для номинально чистых кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ . Для направлений измерительного поля вдоль трех кристаллографических осей аномалии диэлектрической проницаемости не обнаружено (рис. 3). Отметим значительный рост потерь  $\epsilon''(T)$  вдоль оси **a**, который для беспримесных кристаллов наблюдается при нагревании выше 450 K.

## 3. Обсуждение результатов

Зафиксированные особенности диэлектрической проницаемости кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$  типичны для тепловых процессов поляризации [5]. Результаты измерений (рис. 1–3) свидетельствуют о том, что обнаруженные релаксационные аномалии обусловлены вкладом



**Рис. 1.** *a*) Температурно-частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ , измеренные вдоль оси **a** на различных частотах.  $f$ , kHz: 1 — 0,5, 2 — 1, 3 — 5, 4 — 10. Сплошные линии рассчитаны на основании (1)–(3). *b*) Зависимости  $\epsilon'$ , измеренные вдоль осей **b** (1) и **c** (2) на частоте  $f = 1$  kHz.

примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Полученные данные подтверждают наличие у ионов  $\text{Cr}^{3+}$  электрического дипольного момента, который направлен преимущественно вдоль оси **a**. Зависимости, измеренные вдоль других осей (рис. 1, *b* и 2, *b*), позволяют предположить, что дипольный момент дефекта имеет также ненулевую компоненту параллельно **b**.

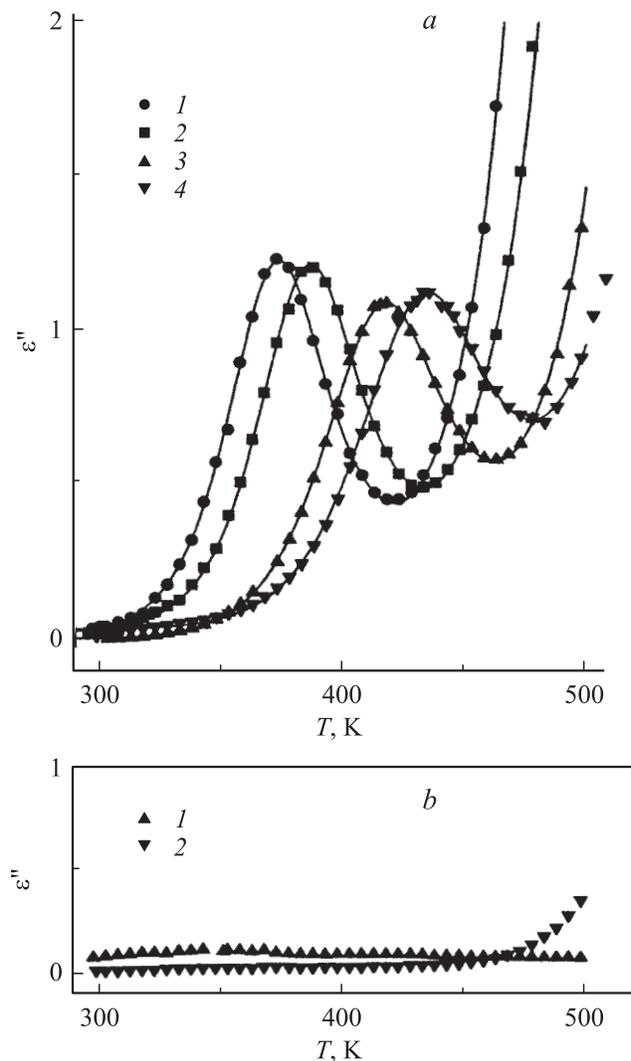
Для определения решеточной частоты и высоты потенциального барьера, преодолеваемого при переориентациях дефектных диполей, аномалии комплексной проницаемости  $\epsilon^*(T)$  в  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$  вдоль оси **a** (рис. 1, *a* и 2, *a*) описаны на основании модели Дебая [5]

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}. \quad (1)$$

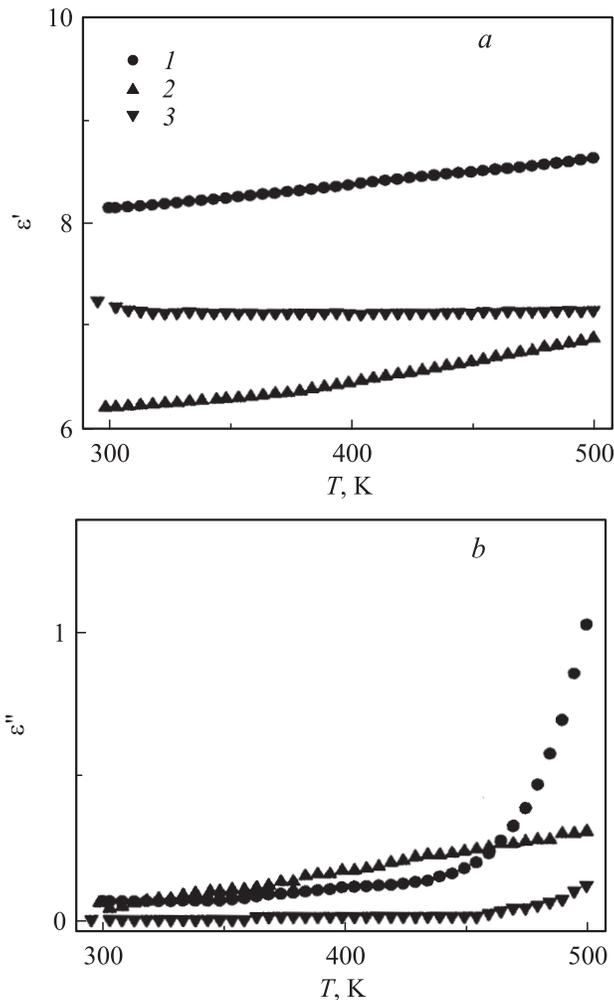
Здесь  $\epsilon_0 - \epsilon_\infty = C/T$ ;  $C$  — константа Кюри;  $\omega$  — круговая частота измерительного поля; время релаксации

$\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$  с предэкспоненциальным множителем для двуянного потенциала  $\tau_0 = (1/2\nu)$ ;  $\nu$  — характерная решеточная частота осциллирующий вблизи дна потенциальных ям;  $U$  — энергия активации;  $k$  — постоянная Больцмана.

Аномальное поведение диэлектрических потерь в виде максимумов позволяет определить релаксационные характеристики с большей точностью по сравнению со ступенчатым изменением  $\epsilon'(T)$ . Поэтому подгонка соотношения (1) к данным измерений была осуществлена для мнимой части  $\epsilon''(T)$ . При обработке данных оказалось необходимым учитывать температурную зависимость фонового, не связанного с переключением дефектных диполей вклада в  $\epsilon''$ . Предполагалось, что температурный рост фоновой составляющей  $\epsilon''(T)$  имеет активационную природу, и для описания данных



**Рис. 2.** *a*) Температурно-частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$  кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$  вдоль оси **a** на частотах, указанных в подписи к рис. 1. Сплошными линиями представлены результаты расчета на основании (1)–(3). *b*) Зависимости  $\epsilon''$  вдоль **b** (1) и **c** (2),  $f = 1$  kHz.



**Рис. 3.** Зависимости  $\epsilon'(T)$  (a),  $\epsilon''(T)$  (b) беспримесных кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ , измеренные на частоте  $f = 1 \text{ kHz}$  вдоль осей **a** (1), **b** (2) и **c** (3).

использовалось соотношение

$$\epsilon''_{\text{bgr}} = \epsilon_{\text{bgr}}^0 + A \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $\epsilon_{\text{bgr}}^0$  — температурно-независимая часть,  $W$  — активационная энергия фонового вклада. При расчете зависимостей  $\epsilon'(T)$  варьировался один параметр  $\epsilon_{\infty}$ , а остальные величины были взяты из результатов обработки  $\epsilon''(T)$ . Полученные с использованием (1), (2) расчетные зависимости изображены на рис. 1, 2 сплошными линиями, значения параметров составляют

$$\epsilon_{\infty} = 7.590 \pm 0.017, \quad C = 907 \pm 14 \text{ K},$$

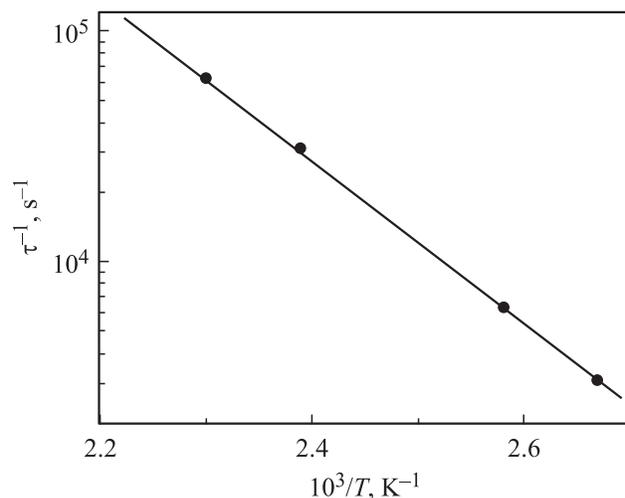
$$\tau_0 = (4.5 \pm 2.0) \cdot 10^{-13} \text{ s}, \quad U = 0.66 \pm 0.02 \text{ eV}. \quad (3)$$

Температурная зависимость скорости релаксации  $\tau^{-1}$ , полученная из положения максимумов диэлектрических потерь  $\epsilon''(T)$ , представлена в координатах Аррениуса на рис. 4. Сопоставление данных измерений и расчета показывает, что модель Дебая описывает результаты эксперимента с хорошей точностью.

Отметим, что полученное значение решеточной частоты  $\tau_0^{-1}$  (3) согласуется с независимыми измерениями температуры Дебая, которая для кристаллов семейства германатов имеет типичную величину  $\theta_D \approx 200 \text{ K}$  [6]. Наличие слабых аномалий  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$  вдоль оси **b** и отсутствие видимых изменений вдоль **c** (рис. 1, b и 2, b) позволяют заключить, что дипольный момент  $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$ -центров лежит в плоскости (**ab**) и отклоняется примерно на  $14^\circ$  от оси **a**.

Относительно микроскопического механизма диэлектрической релаксации заметим, что переориентация парных центров, по-видимому, осуществляется за счет перескоков междоузельных  $\text{Li}^+$ , что возможно благодаря наличию каналов в структуре  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  [4]. Пространственное расположение ионов  $\text{Cr}^{3+}$  является фиксированным внутри кислородных октаэдрических комплексов.

На наш взгляд, отдельного замечания заслуживает температурный рост фоновой проницаемости  $\epsilon''_{\text{bgr}}$ , который описывался выражением (2) с величиной активационной энергии  $W = 0.85 \text{ eV}$ . Увеличение  $\epsilon''_{\text{bgr}}(T)$  хорошо заметно как для чистых, так и для легированных хромом кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  и наблюдается главным образом вдоль оси **a** (рис. 2, 3), т.е. в направлении структурных каналов. Характерно, что поведение диэлектрических потерь существенно зависит от наличия примеси хрома: введение 0.1 wt.%  $\text{Cr}^{3+}$  усиливает температурный рост  $\epsilon''_{\text{bgr}}(T)$  примерно в 5 раз (рис. 2, 3). Мы считаем, что данный результат обусловлен проводимостью ионов  $\text{Li}^+$  по каналам структуры  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ . При введении  $\text{Cr}^{3+}$  увеличивается число слабо связанных со структурным каркасом ионов  $\text{Li}^+$ , что приводит к резкому росту ионной проводимости. Такое поведение подтверждает, что зарядовая компенсация примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в позициях  $\text{Ge}^{4+}$  осуществляется дефектами в литиевой подрешетке. Ионная проводимость  $\text{Li}^+$  по



**Рис. 4.** Скорость релаксации  $\tau^{-1}$  парных центров  $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$  как функция обратной температуры.

каналам структуры  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  является целью нашего следующего исследования.

#### 4. Заключение

В настоящей работе обнаружен диэлектрический отклик парных центров  $\text{Sr}^{3+}-\text{Li}^+$  в решетке кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ . Температурные аномалии диэлектрической проницаемости, обусловленные термически активированными переориентациями дефектных диполей, описываются моделью Дебая с энергией активации  $U = 0.66 \text{ eV}$ .

#### Список литературы

- [1] А.А. Галеев, Н.М. Хасанова, А.В. Быков, В.М. Винокуров, Н.М. Низамутдинов, Г.Р. Булка. В сб.: Спектроскопия, кристаллохимия и реальная структура минералов и их аналогов / Сост. В.П. Морозов. Изд-во Казан. ун-та, Казань (1990). С. 77.
- [2] С.А. Басун, А.А. Каплянский, С.П. Феофилов. ФТТ **34**, 3377 (1992).
- [3] С.А. Басун, А.А. Каплянский, С.П. Феофилов. ФТТ **36**, 3429 (1994).
- [4] Y. Iwata, I. Shibuya, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jap. **56**, 2420 (1987).
- [5] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков. Вища шк., Киев (1980). 398 с.
- [6] А.М. Антоненко. Автореф. канд. дис. ДГУ, Днепропетровск (1980). 16 с.