

Влияние нецентральных ионов Cu^{2+} на фазовый переход в кристаллах германата свинца

© М.П. Трубицын, В.Г. Поздеев

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

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

(Поступила в Редакцию 30 марта 2000 г.)

На основании феноменологического подхода обсуждаются свойства кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Cu}^{2+}$ вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. В предположении квадратичной связи с параметром порядка влияние Cu^{2+} рассматривается как результат статических искажений, которые сопровождают нецентральное положение примесных ионов меди в структуре германата свинца. В используемом приближении перескоки ионов Cu^{2+} между нецентральными позициями не оказывают влияния на динамические свойства кристаллической матрицы в окрестности T_C .

В последние годы усилия исследователей сосредоточены на изучении фазовых переходов в реальных кристаллических структурах, содержащих различные типы дефектов. Вместе с тем значительная часть экспериментальных работ, результаты которых объясняются наличием структурных несовершенств, проведена для номинально бездефектных кристаллов. Отсутствие прямых данных о природе и концентрации дефектных центров часто лишает предложенную интерпретацию достаточно надежных оснований.

Настоящая работа посвящена изучению диэлектрических свойств и обсуждению особенностей фазового перехода в кристаллах германата свинца, активированных ионами меди. Переход в кристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ из высокотемпературной параэлектрической (пространственная группа симметрии C_{3h}^1) в сегнетофазу (группа C_3^1) наблюдается при $T_C = 451$ К и сопровождается возникновением спонтанной поляризации вдоль тригональной полярной оси c [1–3]. При исследованиях ЭПР спектров Cu^{2+} было показано, что примесные ионы замещают Pb^{2+} в тригональных позициях структуры $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ и занимают три нецентральных положения в плоскости (ab) , перпендикулярной полярной оси [4,5]. Изучение эффектов двигательного усреднения ЭПР спектров и релаксационных максимумов температурной зависимости диэлектрических потерь позволило сделать вывод о наличии термически активированных перескоков Cu^{2+} между нецентральными положениями, определить энергию активации и собственную частоту примесной динамики [5].

Очевидно, что $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Cu}^{2+}$ оказывается интересным объектом при обсуждении роли таких специфических дефектов, как нецентральные примесные ионы, в кристаллах с фазовыми переходами. Это соображение подкрепляется следующими обстоятельствами. Во-первых, результаты работ [4,5] дают достаточно ясное представление о микроскопических свойствах примесных центров Cu^{2+} в структуре кристалла. Во-вторых, германат свинца является одноосным сегнетоэлектриком, что предопределяет выполнимость приближения

среднего молекулярного поля в широкой окрестности T_C . Поэтому можно попытаться выявить основные особенности фазового перехода в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Cu}^{2+}$ на феноменологическом уровне [6,7]. И наконец, в-третьих, в распоряжении авторов имелись монокристаллы $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ номинально чистые и с различным содержанием примеси Cu^{2+} — 0.1, 0.2 и 0.5% wt.

1. Диэлектрическая проницаемость кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Cu}^{2+}$ вблизи фазового перехода

Чтобы получить информацию о влиянии нецентральных ионов меди на свойства германата свинца вблизи фазового перехода, были проведены измерения диэлектрической проницаемости. Полученные результаты представлены на рис. 1. Видно, что введение примеси меди приводит к смещению точки перехода в область низких температур и размытию аномалии ϵ . Концентрационное понижение T_C указывает на то, что ионы меди являются "жесткими" дефектами, стабилизирующими симметричное расположение своего окружения при охлаждении ниже температуры перехода идеальной структуры [8]. Размытие термодинамических аномалий при введении различных примесей является достаточно общим явлением, которое можно связать с неоднородным распределением дефектов по кристаллической матрице [7]. Для получения количественных характеристик концентрационной зависимости диэлектрических свойств в интервале от $T_C + 5$ до $T_C + 40$ К экспериментальные данные были описаны законом Кюри–Вейсса $\epsilon^{-1} = C_{C-W}^{-1}(T - T_C)$. Определенная таким образом зависимость смещения точки перехода $\Delta T_C = T_C(N = 0) - T_C(N)$ от концентрации N введенной примеси изображена на рис. 2. Постоянная Кюри–Вейсса от содержания меди практически не зависит и для всех исследований кристаллов составляет $C_{C-W} = (1.21 \pm 0.02) \cdot 10^4$ К.

2. Феноменологическое описание фазового перехода в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11} : \text{Cu}^{2+}$

Рассмотрим окрестность точки перехода, для которой применимо приближение невзаимодействующих дефектов. Чтобы попытаться связать состояние системы с микроскопическими характеристиками Cu^{2+} , представим плотность термодинамического потенциала ϕ для кристалла с дефектами в виде суммы вклада $\phi(\eta)$ для ячеек совершенной структуры, вклада ϕ_D дефектных ячеек и энергии связи ϕ_C между параметром порядка η и дефектами.

Для исследованных кристаллов закон Кюри–Вейсса выполняется достаточно хорошо и введение ионов Cu^{2+} не приводит к видимым изменениям зависимости $\varepsilon^{-1}(T)$ (рис. 1). Поэтому потенциал $\phi(\eta)$ неискаженных ячеек можно представить в виде обычного разложения Ландау, пренебрегая пространственной неоднородностью параметра порядка,

$$\phi(\eta) = \phi_0 + \frac{1}{2}A\eta^2 + \frac{1}{4}B\eta^4, \quad (1)$$

где $A = A_0(T - T_C)$, $A_0, B > 0$.

Точный вид вклада ϕ_D дефектных ячеек требует знания микроскопических причин нецентральности. Однако, принимая во внимание, что Cu^{2+} занимает три нецентральных положения в плоскости, перпендикулярной полярной оси \mathbf{c} , можно попытаться смоделировать потенциальный рельеф ϕ_D , переходя в (ab) к полярным

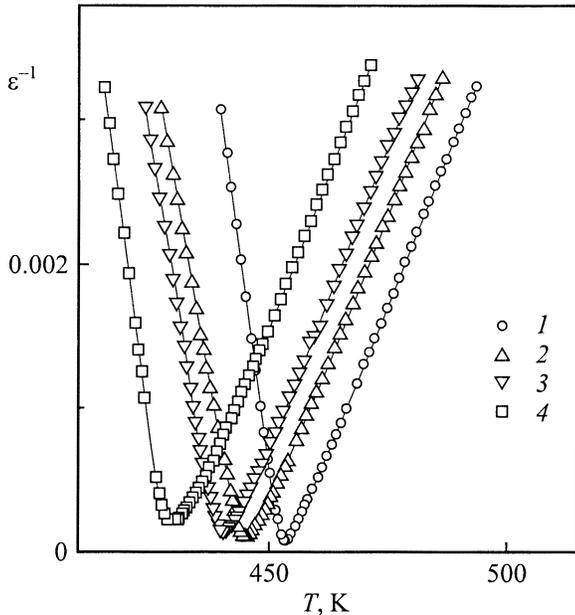


Рис. 1. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости ε^{-1} в области фазового перехода кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ беспримесных (1) и активированных ионами Cu^{2+} 0.1 (2), 0.2 (3) и 0.5% (4). Измерения выполнены вдоль полярной оси \mathbf{c} на частоте $f = 1$ kHz.

координатам с началом в тригональном узле замещаемого иона $x = u \cdot \cos(\psi)$, $y = u \cdot \sin(\psi)$. С учетом введенных обозначений, вклад одной дефектной ячейки в термодинамический потенциал может быть записан в виде

$$\phi_D(u, \psi) = -\frac{1}{2}\alpha u^2 \cos 3\psi + \frac{1}{4}\beta u^4, \quad (2)$$

где $\alpha, \beta > 0$. В тригональном узле решетки ($u = 0$) ϕ_D имеет максимум. Для углов $\psi_{i0} = 2(i-1)\pi/3$ ($i = 1, 2, 3$) потенциал ϕ_D имеет три минимума, которым соответствует равновесная величина нецентрального смещения $u_0 = (\alpha/\beta)^{1/2}$. Информацию о соотношении коэффициентов разложения (2) можно получить из результатов [5], согласно которым высота барьера, разделяющего нецентральные положения, составляет $W = \alpha^2/(4\beta) \sim 0.24$ eV. В области фазового перехода скорость перескоков Cu^{2+} между нецентральными положениями $\tau^{-1}(T_C) \sim 10^9 - 10^{10}$ Hz [5] значительно превосходит экспериментальную частоту наблюдения (1 kHz, рис. 1). Учет локальной динамики дефектных ионов приводит к появлению временной зависимости полярного угла ψ в разложении (2).

Далее, необходимо определить вид взаимодействия между параметром порядка η и координатами (u, ψ) примесных дефектов. Учтем, что нецентральное расположение Cu^{2+} в (ab) не нарушает зеркальной плоскости, которая отображает $(+\eta)$ в $(-\eta)$. Очевидно также, что симметрия параметра порядка содержит ось $C_3 \parallel \mathbf{c}$, переводящую примесный ион из одного нецентрального положения в другое. Следовательно, энергия взаимодействия ϕ_C должна быть четной функцией η и u . Исходя из симметрии парафазы германата свинца и расположения нецентральных позиций, инвариант взаимодействия наименьшего порядка имеет вид $\eta^2 u^2$. Важно, что такое взаимодействие не содержит полярного угла ψ и, следовательно, не зависит от локальной динамики центров меди.

С учетом (1), (2) и вида связи плотность термодинамического потенциала кристалла с дефектами можно представить в виде

$$\begin{aligned} \bar{\phi}(\eta, u_0) &= \phi(\eta) + N\phi_D(u_0, \psi) + N\phi_C(\eta, u_0) \\ &= \tilde{\phi}_0 + \frac{1}{2}\tilde{A}\eta^2 + \frac{1}{4}B\eta^4. \end{aligned} \quad (3)$$

В последней записи (3) выделена зависимость $\bar{\phi}$ от η и введены обозначений $\tilde{\phi} = \phi_0 + N\phi_D$, $\tilde{A} = A + Ng u_0^2$, где $g > 0$ — параметр связи.

3. Обсуждение результатов и выводы

Рассмотрим, как влияет взаимодействие с параметром порядка на состояние примесного иона. Из (3) следует, что ниже T_C возникает температурная зависимость величины нецентрального смещения и высоты потенциально-

го барьера, разделяющего положения Cu^{2+} ,

$$u_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta} - \frac{g}{\beta B} A_0 \cdot (T_C - T)},$$

$$W \cong \frac{\alpha^2}{4\beta} - \frac{\alpha g}{2\beta B} A_0 \cdot (T_C - T). \quad (4)$$

Выражения (4) показывают, что состояние примесного иона оказывается чувствительным к статической составляющей параметра порядка. Учитывая, что скорость перескоков (10^9 – 10^{10} Hz) между нецентральными положениями вблизи T_C на 3 порядка ниже дебаевской частоты $\Omega \sim 4 \cdot 10^{12}$ Hz [9], можно принять, что влияние высших гармоник η во временной шкале дефекта усреднено до нуля. Несмотря на предсказываемую соотношениями (4) зависимость $W(T)$, заметных изменений активационной энергии для интервала 100–400 К в работе [5] не обнаружено. По-видимому, величина второго слагаемого в (4) не превышает погрешности определения активационной энергии из ЭПР и диэлектрических спектров в [5]. Отметим, что энергия связи $\phi_C = (1/2)g\eta^2 u_0^2$ в (3) от полярного угла ψ не зависит и определяется статической координатой u_0 . В используемом приближении релаксационная динамика примесных ионов не испытывает воздействия со стороны координаты упорядочения η , и все три минимума потенциала дефектной ячейки остаются эквивалентными.

При рассмотрении свойств кристаллической матрицы видно, что учет взаимодействия с дефектами в (3) приводит к перенормировке коэффициента разложения при η^2 . Квадратичная связь с параметром порядка позволяет отнести нецентральные примесные ионы Cu^{2+} в германате свинца к дефектам типа случайная локальная температура перехода [6,7]. Смещение средней температуры T_C^D фазового перехода в кристалле с дефектами по отношению к точке T_C беспримесного кристалла пропорционально концентрации примеси

$$\Delta T_C = T_C - T_C^D = N \frac{g}{A_0} u_0^2. \quad (5)$$

Влияние ионов меди на динамические свойства кристаллической матрицы ограничиваются повышением частоты мягкой моды. Дефекты обсуждаемого типа не меняют затухания мягкой моды и локальные перескоки не могут быть источником появления динамической центральной компоненты в спектрах рассеяния [10,11].

Концентрационный сдвиг точки перехода ΔT_C (рис. 2) демонстрирует несколько более слабую зависимость, чем предсказывает (5). Подчеркнем, что влияние ионов Cu^{2+} на фазовый переход в германате свинца обсуждается для модели центров меди, предложенной на основании радиоспектроскопических данных [4,5]. Анизотропия ЭПР спектров Cu^{2+} не выявляет каких-либо искажений в направлении полярной оси, которые привели бы к появлению компонент дефекта типа случайное локальное поле [6,7]. Таким образом, нет оснований для рассмотрения возможности линейной связи дефектных ионов Cu^{2+} с параметром порядка, которая приводит к особенностям динамических свойств и нелинейной зависимости T_C^D от концентрации N [7,10–12]. По-видимому,

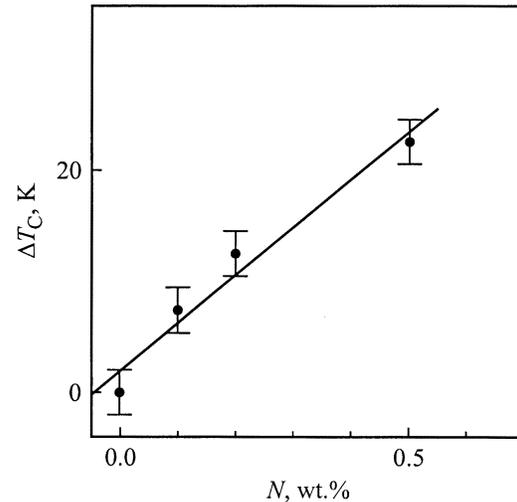


Рис. 2. Зависимость сдвига температуры фазового перехода от концентрации Cu^{2+} в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, полученная из диэлектрических измерений.

характер экспериментальной зависимости $\Delta T_C(N)$ следует отнести на счет указанного на рис. 2 разброса температур перехода в образцах, приготовленных из различных монокристаллов германата свинца.

Авторы признательны В.Н. Моисеенко, принимавшему участие в обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] S. Nanamatsu, H. Sugiyama, K. Doi, Y.J. Kondo. Phys. Soc. Jap. **31**, 2, 616 (1971).
- [2] M.I. Kay, R.E. Newnham, R.W. Wolfe. Ferroelectrics **9**, 1 (1975).
- [3] А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. Монокристаллы с сегнетоэлектрическими и родственными свойствами в системе Pb–O–GeO₂ и возможные области их применения. НИИТЭХИМ, М. (1981). 71 с.
- [4] В.А. Ваденин, А.Д. Горлов, А.И. Кроткий. В сб.: Исследование примесных центров в кристаллах с фазовыми переходами методами радиоспектроскопии. Перепринт ИПМ № 10. Киев (1989). С. 5.
- [5] М.П. Трубицын, С. Ваплак, А.С. Ермаков. ФТТ **42**, 7, 1303 (2000).
- [6] А.П. Леванюк, А.С. Сигов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **49**, 2, 219 (1985).
- [7] A.P. Levanyuk, A.S. Sigov. Defects and structural phase transitions. Gordon & Breach Science Publishers. N.Y.–London–Paris (1988). 250 p.
- [8] А. Брус, Р. Каули. Структурные фазовые переходы. Мир, М. (1984). 407 с.
- [9] А.М. Антоненко. Нелинейные упругие свойства монокристаллов некоторых сложных окислов. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук. Изв-во Днепропетровского ун-та, Днепропетровск (1980). 128 с.
- [10] V.I. Halperin, C.M. Varma. Phys. Rev. **B14**, 9, 4030 (1976).
- [11] K.V. Lyons, P.A. Fleury. Phys. Rev. **B17**, 6, 2403 (1978).
- [12] Б.Е. Вутмейстер, М.Д. Глинчук. Успехи физ. наук **146**, 3, 459 (1985).