

УДК 537.635

ПРИМЕСНЫЕ ДИПОЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ Cu^{2+} В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$

В. А. Важенин, А. Д. Горлов, А. И. Кроткий,
А. П. Потапов, К. М. Стариченко

В германате свинца (ГС) исследован спектр ЭПР трех триклинных центров Cu^{2+} , превращающихся в один аксиальный центр ($z \parallel C_3$) при повышении температуры. Определена энергия активации перехода между триклинными центрами, имеющими электрический дипольный момент. Установлены величина и направление дипольного момента в плоскости $\perp C_3$. Сегнетоэлектрический переход в ГС, легированном медью, наблюдается при более низкой температуре, чем в нелегированном. Показано, что все наблюдаемые особенности спектров ЭПР Cu^{2+} в ГС могут быть объяснены псевдоянтеллеровской природой центров.

При изучении влияния дефектов на структурные переходы в кристаллах наибольшего эффекта следует ожидать для примесей с вырожденными или близкими электронными состояниями, для которых реализуется эффект Яна—Теллера [1, 2]. Возможно и обратное влияние структурного перехода на проявление эффекта Яна—Теллера [3]. Кроме того, исследование поведения ян-теллеровских примесей в кристаллах актуально в связи с выяснением роли структурных переходов и ионов меди в сверхпроводимости медьсодержащих перовскитоподобных материалов [2].

В данной работе проведено исследование локализации ионов меди, а также структуры и природы наблюдаемых центров в сегнетоэлектрическом кристалле ГС, претерпевающим переход $P\bar{6} \rightarrow P3$ в районе 450 К [4].

Кристаллы ГС, выращенные методом Чохральского с примесью 0.01 % CuO , исследовались на спектрометрах 3-см диапазона. В интервале температур 2—330 К наблюдаются три спектра Cu^{2+} (a -центр) $S=1/2$, $I=3/2$, переходящих друг в друга при повороте кристалла на 120° вокруг тригональной оси. Центры имеют максимальное значение g -фактора и сверхтонкого расщепления (ось z) в магнитном поле H , перпендикулярном оси C_3 . Ось y выбрана вдоль C_3 , ось x спектра Cu^{2+} и ось x тригонального центра Gd^{3+} [5] совпадают с точностью 3° . В указанном интервале температур направление осей z триклинных центров постоянно. Асимметрия угловых зависимостей резонансных положений ЭПР переходов в плоскости zx и неэквивалентность в произвольной ориентации H спектров Cu^{2+} для ионов, находящихся в противоположных сегнетоэлектрических доменах (доменное расщепление), убеждают, что симметрия наблюдаемых центров — C_1 . Наличие доменного расщепления позволяет как наблюдать процесс переключения кристалла, так и контролировать степень монодоменности. Малая ширина линий (~ 3 Гс) при температурах ниже 273 К позволяет, кроме указанных эффектов низкой симметрии, наблюдать хорошо разрешенные спектры сверхтонкой структуры (СТС) от двух изотопов меди (рис. 1).

Спектр ЭПР описывается спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \beta H g S + S A I + Q_x [I_z^2 - 1/3 I(I+1)] \quad (1)$$

с параметрами, приведенными в таблице. Для их определения использовались положения сигналов в экстремальных ориентациях. Средне-

	a-спектр				b-спектр	
	200 К		4.2 К		350 К	
	^{63}Cu	^{65}Cu	^{63}Cu	^{65}Cu	^{63}Cu	^{65}Cu
g_x	2.063 (1)	2.063 (2)	2.062 (1)	2.062 (2)	—	—
g_y	2.068 (1)	2.068 (2)	2.066 (1)	2.066 (2)	—	—
g_z	2.410 (1)	2.410 (1)	2.404 (1)	2.404 (1)	2.372 (5)	2.372 (5)
$A_x=A_y$	21 (5)	17 (10)	26 (4)	—	—	—
A_z	361 (3)	385 (5)	371.2 (5)	398 (5)	400 (10)	430 (10)
Q_z	-17 (3)	-19 (8)	-17.3 (5)	—	—	—

Примечание. Все обозначения общеприняты, размерные величины даны в МГц.

квадратичная ошибка в описании спектра в плоскостях xz и yz составляла 3 Гс.

Наиболее точное определение констант сверхтонкого взаимодействия было проведено при температурах жидкого гелия с помощью динамического ДЭЯР (метод переходных нугаций) [6]. Особенностью динамиче-

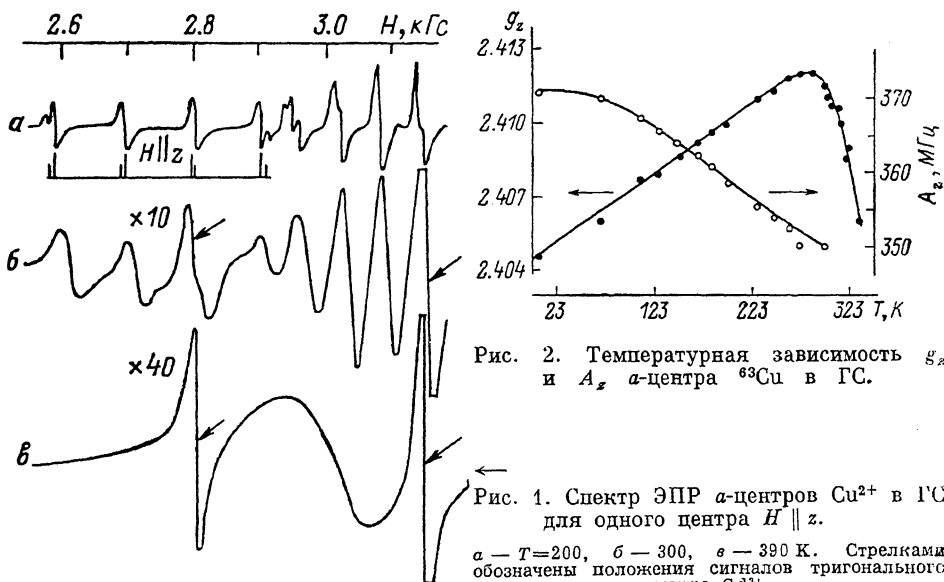


Рис. 2. Температурная зависимость g_z и A_z а-центра ^{63}Cu в ГС.

Рис. 1. Спектр ЭПР а-центров Cu^{2+} в ГС для одного центра $H \parallel z$.

а — $T=200$, б — 300, в — 390 К. Стрелками обозначены положения сигналов тригонального центра Gd^{2+} .

ского ДЭЯР центров Cu^{2+} в ГС является наблюдение аperiodического процесса нарастания и спада поглощаемой СВЧ мощности, а не осцилляций, возникающих при действии резонансного для ядерных спинов радиочастотного поля (РЧ). Это связано с малой величиной коэффициента усиления РЧ поля (≤ 40 , по нашим оценкам), поэтому мощность наших РЧ генераторов недостаточна для наблюдения осцилляций. Тем не менее интенсивность сигналов ДЭЯР составляла $\sim 10\%$ интенсивности сигналов ЭПР, что позволило уверенно регистрировать спектр частот ядерных переходов. Линии ЭПР неоднородно уширены, на что указывает выжигание провала в них при действии импульса насыщающего СВЧ поля.

Отличие значений g_z и A_z в таблице при двух температурах отражает их сильную температурную зависимость (рис. 2). Уменьшение g_z в области комнатных температур связано с двигательным усреднением спектров трех центров, приводящим к формированию аксиального спектра с $g_{\parallel} = 2.07$ ($H \parallel C_3$), $g_{\perp} = 2.2$ (рис. 1, в). Температурная зависимость ушире-

ния линий ЭПР триклинного центра при $H \perp C_3$ в области 220—330 К (рис. 3) может быть описана законом

$$\Delta H_{pp}(T) = \Delta H_{pp}^0 + (\sqrt{3} \pi g_{\text{эфф}} \beta \tau (T))^{-1}, \quad (2)$$

где $\Delta H_{pp}^0 = 2$ Гс, $g_{\text{эфф}} = \Delta \nu / \beta \Delta H$ — эффективный g -фактор, β — магнетон Бора, $\tau(T) = \tau_0 \exp(U/kT)$, $U = 0.29 \pm 0.01$ эВ, $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-14}$ с. При $H \parallel C_3$ такой же величины уширение сигналов ЭПР наблюдается при температурах, больших на 100 К, и, видимо, связано со спин-релаксационными эффектами.

Для выяснения природы низкосимметричных центров меди в ГС было предпринято исследование поведения спектра ЭПР в электрическом поле $E \parallel z$ и $E \parallel x$ напряженностью до 180 кВ/см. При этом наблюдалось перераспределение интенсивностей трех, эквивалентных без электрического поля, спектров. Полевая зависимость от-

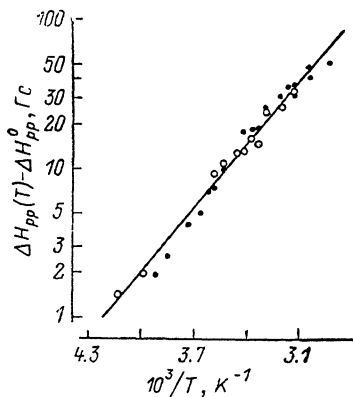


Рис. 3. Температурное поведение уширения двух низкополевых компонент СТС a -центра ^{63}Cu при $H \perp C_3$.

$\theta = 12.5^\circ$ — угол между H и осью z .

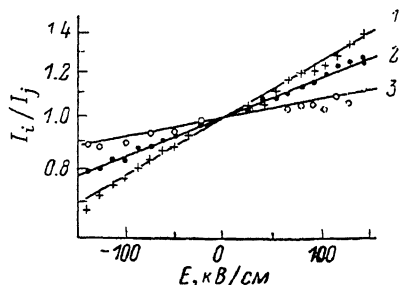


Рис. 4. Зависимость отношения интенсивностей трех спектров a -центра от напряженности электрического поля при $E \parallel z$. $T = 105$ К.

1 — I_1/I_3 , 2 — I_1/I_2 , 3 — I_2/I_3 .

ношений интенсивностей при $E \parallel z$ приведена на рис. 4 и может быть описана выражением

$$\frac{I_i}{I_j} = \exp \frac{(d_i - d_j) E}{kT}, \quad (3)$$

где d_i — электрический дипольный момент в плоскости $\perp C_3$; E — внешнее электрическое поле. Для получения этих зависимостей магнитное поле в плоскости $\perp C_3$ устанавливалось таким образом, чтобы два спектра были практически эквивалентны, после чего производились измерения отношения интенсивностей на внутренних компонентах СТС в электрических полях различной величины. Измерения в двух ориентациях электрического поля позволили определить проекции дипольного момента центра на z и x направления, а затем и сам момент. Величина $d = 1.3 \pm \pm 0.2 e\text{\AA}$, его направление составляет с осью z угол $\sim 45^\circ$. Следует отметить, что полученный дипольный момент является эффективным, включающим в себя параметр, связывающий внешнее и локальное электрические поля [5].

С понижением температуры перераспределение интенсивностей a -спектров после включения электрического поля становится медленнее, и в наших экспериментальных условиях при $T \leq 100$ К может быть измерена временная зависимость релаксации интенсивности. Обработка такой зависимости при 100 К в предположении одноэкспоненциального закона дает время релаксации $\tau = 10$ с, тогда как из уравнения (2) следует $\tau(100 \text{ К}) = 18$ с. Близость этих величин говорит о том, что в широком диапазоне температур энергия активации (высота барьера) для перехода между тремя эквивалентными a -центрами остается постоянной.

В нескольких образцах ГС, легированного медью, кроме интенсивного a -спектра наблюдались слабые ЭПР сигналы трех центров Cu^{2+} триклинной симметрии (b -центр). Ширина и интенсивность этих сигналов практически не зависит от температуры, в связи с чем спектры ЭПР двух изотопов меди разрешены до $T=500$ К. Главная ось этого центра также лежит в плоскости $\perp C_3$ и составляет с осью z a -центра угол в 3° . Значения z -компонент g - и A -тензоров b -центра приведены в таблице. В электрическом поле $E \perp C_3$ каких-либо изменений b -спектров не замечено, т. е. в отличие от a -центров эти центры не взаимопревращаются.

Измерение температурной зависимости a - и b -центров в районе сегнетоэлектрического перехода не показало каких-либо особенностей поведения. Зависимость от температуры аксиального параметра b_0^2 тригонального центра Gd^{3+} , присутствующего в исследуемых образцах в качестве неконтролируемой примеси, была аналогична зависимости, полученной в [7]. Температура сегнетоэлектрического перехода, определенная по излому $b_0^2(T)$, оказалась равной 430 К вместо обычно наблюдаемой 450 К, тогда как легирование ГС на таком же уровне ионами Gd^{3+} , Mn^{2+} не приводит к заметному изменению T_c .

Наличие у a -центра в плоскости $\perp C_3$ жесткого дипольного электрического момента может быть объяснено как нецентральностью, так и ассоциацией с заряженным дефектом иона меди, локализованного в позиции с тригональной симметрией. Предположение о нахождении Cu^{2+} в триклинной позиции ГС хотя и допускает наличие дипольного момента, однако не может объяснить взаимопревращения a -центров, проявляющегося как в электрических экспериментах, так и в двигательном усреднении триклинных спектров. Локализация Cu^{2+} в тригональных позициях межузельного канала [5] является маловероятной, поскольку эти позиции и в ГС, и в кристаллах с родственной структурой занимают анионы [8]. Таким образом, наиболее вероятно замещение ионами меди, обуславливающими a -центр, одной из шести позиций Pb^{2+} , имеющих тригональную симметрию [4], что является естественным также с точки зрения соотношения зарядов и ионных радиусов (Cu^{2+} , 0.73 Å; Pb^{2+} , 1.19—1.33 Å); b -центр, не демонстрирующий ориентационной кинетики, видимо, реализуется в результате внедрения иона меди на место Pb^{2+} в позиции с симметрией C_1 .

Согласно [4], в группе симметрии позиций $\text{Pb}4$, $\text{Pb}7$ (C_3) и $\text{Pb}1$ (C_1) при переходе в параэлектрическую фазу появляется плоскость симметрии $\perp C_3$, которая попарно связывает позиции $\text{Pb}5$ — $\text{Pb}6$, $\text{Pb}8$ — $\text{Pb}9$, $\text{Pb}2$ — $\text{Pb}3$ (все обозначения для сегнетофазы). Поскольку a - и b -спектры практически симметричны относительно плоскости $\perp C_3$ ($z \perp C_3$), то вероятнее, что ионы Cu^{2+} , связанные с этими спектрами, занимают позиции с зеркальной симметрией в парафазе (b -центр — $\text{Pb}1$, a -центр — $\text{Pb}4$ или $\text{Pb}7$). Отсюда же следует вывод, что искажение (нецентральность или наличие дефекта), понижающее симметрию окружения a -центра от тригональной до триклинной, должно происходить в основном в плоскости $\perp C_3$.

Значения энергии активации реориентации и τ_0 a -центра, согласно [9, 10], характерны для случая движения дефекта вокруг примеси. Однако в случае замещения ионом Cu^{2+} иона Pb^{2+} трудно допустить появления дефекта в окружении каждого парамагнитного иона (в экспериментальном спектре отсутствуют сигналы, которые можно связать с центрами тригональной симметрии), как это происходит при компенсации избыточного заряда примеси. Таким образом, возможность нецентрального положения Cu^{2+} в ГС исключить нельзя, тем более что в случае малой вероятности туннельно контролируемых переходов между нецентральными конфигурациями становятся актуальными надбарьерные переходы, для которых следует ожидать $\sim 10^1$ порядка дебаевской частоты.

О псевдоян-теллеровской природе наблюдаемых a -центров и о локализации иона Cu^{2+} в кристалле свидетельствуют сравнительные оценки

электронной структуры Cu^{2+} в C_{3h} -позициях Pb4 и Pb7 при $T > T_c$, а также симметричный анализ спектров ЭПР.

Расстояние от иона Cu^{2+} до ближайшего из девяти кислородов, образующих трехгранную призму, превышает 2.5 \AA [4]. При учете спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля в модели точечных зарядов нижний для обоих узлов оказывается крамеровс дублет Γ_7, Γ_8 (в группе C_{3h}). Однако в узле Pb4 ближайшими к нему по энергии являются дублеты Γ_9, Γ_{10} ($\sim 300 \text{ см}^{-1}$) и Γ_{11}, Γ_{12} ($\sim 1700 \text{ см}^{-1}$), тогда как в узле Pb7 — Γ_{11}, Γ_{12} ($\sim 6000 \text{ см}^{-1}$) и Γ_9, Γ_{10} ($\sim 15\,000 \text{ см}^{-1}$). Сила электронно-колебательного взаимодействия для иона Cu^{2+} быстро спадает с расстоянием до лигандов и по величине (согласно [11], энергия ян-теллеровской стабилизации для кластеров CuF_6^{4-} с расстоянием $\sim 2 \text{ \AA}$ составляет $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$) сравнима с расщеплением нижних уровней в позиции Pb4, но много меньше расщеплений в узле Pb7. Такой вывод подтверждается неэмпирическим расчетом ян-теллеровских параметров для кластера CuO_6^{10-} [12]. Искажения $\{Q_2, Q_3\}$ комплекса CuO_6 в узле Pb4 за счет линейного псевдоян-теллеровского эффекта могут служить причиной возникновения наблюдаемых на эксперименте дипольных моментов в плоскости $\perp C_3$. Наблюдаемая в ЭПР стабильность этих искажений скорее всего связана с податливостью решетки в окрестности T_c при охлаждении кристалла и с ее значительным решеточным ангармонизмом.

Для уточнения природы наблюдаемых эффектов с симметричной точки зрения был построен эффективный гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{эфф}}$ [13] для предполагаемого узла с симметрией C_{3h} в пространстве орбитальных и спиновых операторов, локальных деформаций комплекса CuO_6 и параметра порядка P_c . Он дал возможность проанализировать вклады в константы спинового гамильтониана, описывающего экспериментальный спектр (1). В частности, совместное влияние спонтанной поляризации P_c (ниже T_c) и стабилизированных дипольных псевдоян-теллеровских искажений $\{Q_2, Q_3\}$ понижает симметрию $\mathcal{H}_{\text{эфф}}$ до наблюдаемой в эксперименте C_1 . Эти же вклады определяют закономерности наблюдаемого за счет структуры g -тензора доменного расщепления: его наличие только в произвольных относительно C_3 ориентациях магнитного поля. Если же исключить дипольные искажения $\{Q_2, Q_3\}$, оставив все остальные, то доменное расщепление должно отсутствовать.

Детали теоретических расчетов будут опубликованы позднее.

Авторы выражают благодарность Ф. М. Мусалимову за выращивание кристаллов и А. Е. Никифорову за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Вихнин В. С. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2370—2375.
- [2] Кристофель Н. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 11. С. 3267—3272.
- [3] Кристофель Н. Н. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 3. С. 895—900.
- [4] Iwata Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1977. V. 43. N 3. P. 961—967.
- [5] Важенни В. А., Стариченко К. М., Гурьев А. В., Левин Л. И., Мусалимов Ф. М. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 409—413.
- [6] Горлов А. Д., Потапов А. П., Шерстков Ю. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 9. С. 2861—2863.
- [7] Важенни В. А., Левин Л. И., Стариченко К. М. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2255—2261.
- [8] Newnham R. E., Wolfe R. W., Darlington C. N. W. // J. Sol. St. Chem. 1973. V. 6. N 3. P. 378—383.
- [9] Корради Г., Полгар К., Бугай А. А., Зарицкий И. М., Ракитина Л. Г., Грачев В. Г., Дерюгина Н. И. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 739—747.
- [10] Орлов А. Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах. М., 1983. 144 с.
- [11] Shashkin S. Yu., Goddard W. A. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 2. P. 1353—1359.
- [12] Шапкин С. Ю., Никифоров А. Е. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 118—125.
- [13] Никифоров А. Е., Кроткий А. И., Пошков С. В., Черницкий М. В. // Ден. ВИНТИ № 4962-83.