

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 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 Cr^{3+} замещают 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 Cr^{3+} в узлах Ge^{4+} . Вследствие слабой связи ионов лития с германиево-кислородным каркасом решетки можно предположить, что роль зарядовых компенсаторов играют междоузельные ионы Li^+ , расположенные в структурных полостях рядом с дефектными комплексами 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 Li^+ по соседству с комплексами 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 ϵ' и мнимой ϵ'' 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

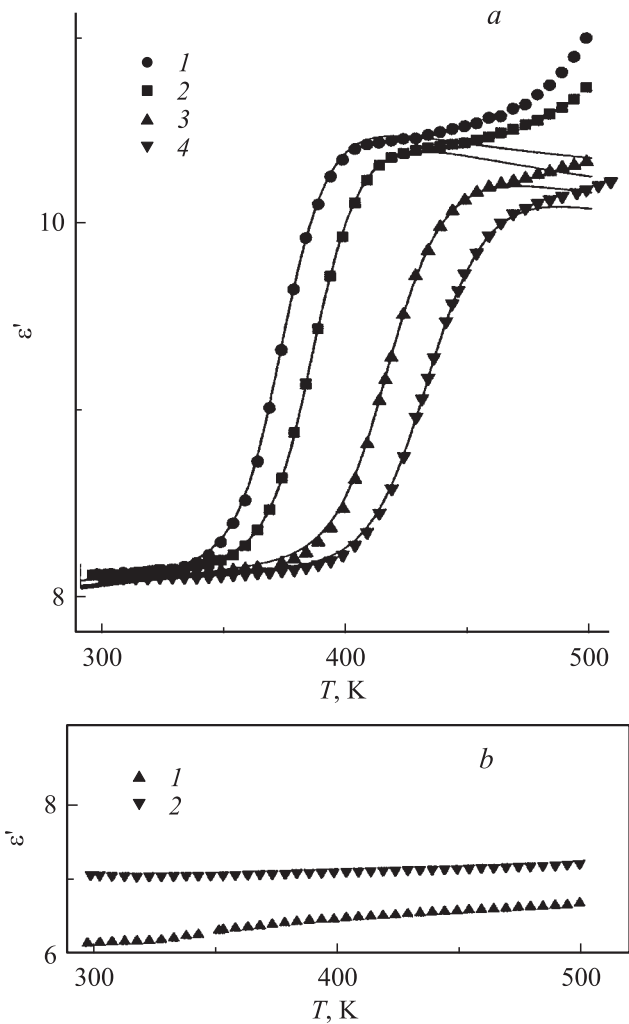


Рис. 1. *a*) Температурно-частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$, измеренные вдоль оси **a** на различных частотах. f , kHz: 1 — 0,5, 2 — 1, 3 — 5, 4 — 10. Сплошные линии рассчитаны на основании (1)–(3).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

примесных ионов Cr^{3+} . Полученные данные подтверждают наличие у ионов 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; ω — круговая частота измерительного поля; время релаксации

$\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$ с предэкспоненциальным множителем для двуянного потенциала $\tau_0 = (1/2\nu)$; ν — 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 ϵ'' . Предполагалось, что температурный рост фоновой составляющей $\epsilon''(T)$ имеет активационную природу, и для описания данных

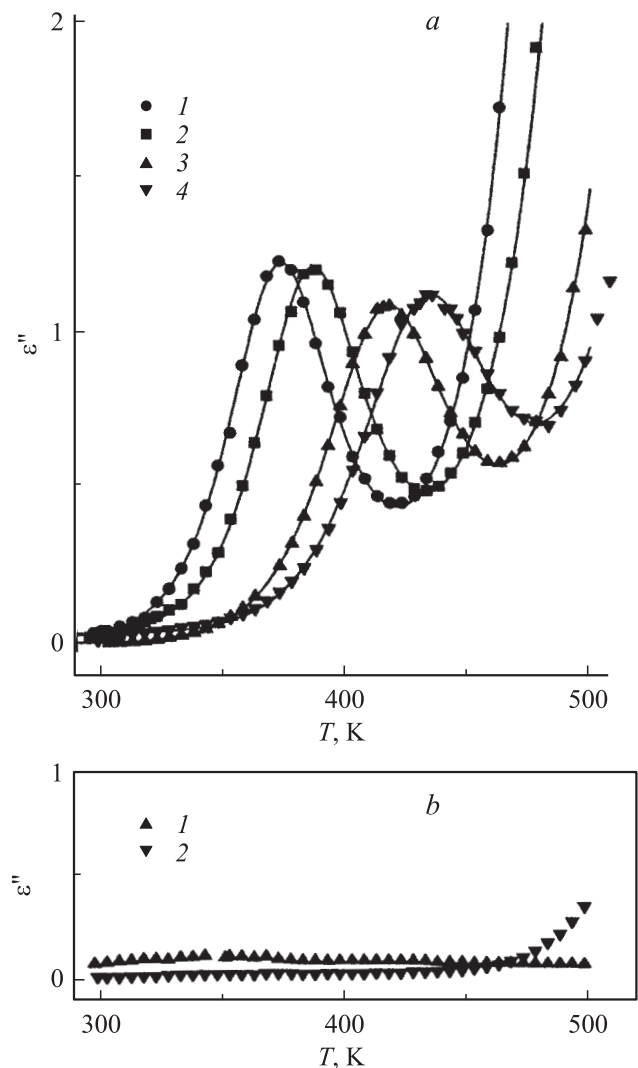


Рис. 2. *a*) Температурно-частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ вдоль оси **a** на частотах, указанных в подписи к рис. 1. Сплошными линиями представлены результаты расчета на основании (1)–(3). *b*) Зависимости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

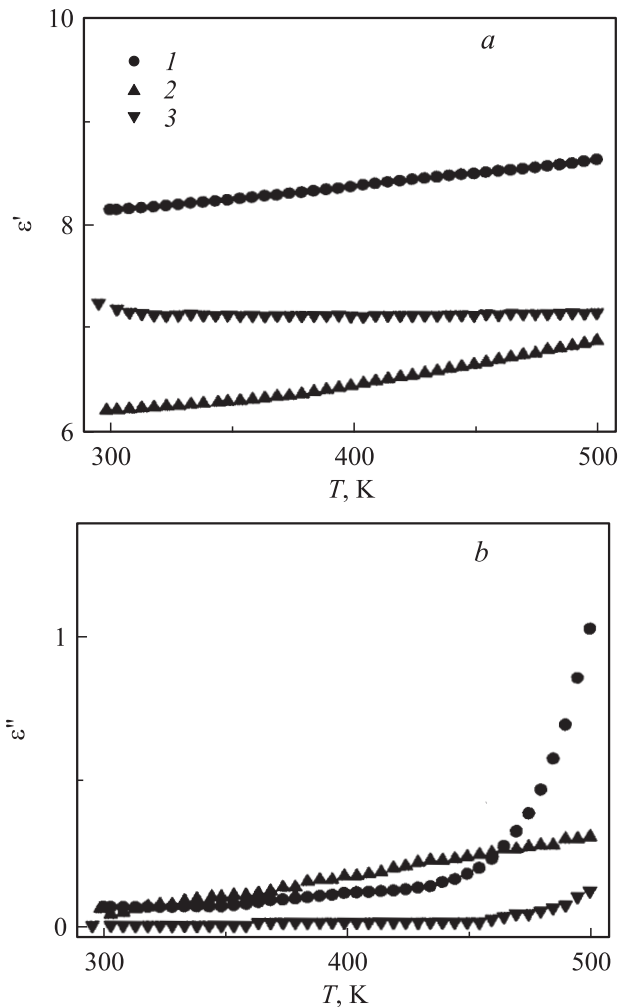


Рис. 3. Зависимости $\epsilon'(T)$ (a), $\epsilon''(T)$ (b) беспримесных кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, измеренные на частоте $f = 1 \text{ kHz}$ вдоль осей **a** (1), **b** (2) и **c** (3).

использовалось соотношение

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

где ϵ_{bgr}^0 — температурно-независимая часть, W — активационная энергия фонового вклада. При расчете зависимостей $\epsilon'(T)$ варьировался один параметр ϵ_{∞} , 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 τ^{-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 τ_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° от оси **a**.

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

На наш взгляд, отдельного замечания заслуживает температурный рост фоновой проницаемости ϵ''_{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.% Cr^{3+} усиливает температурный рост $\epsilon''_{\text{bgr}}(T)$ примерно в 5 раз (рис. 2, 3). Мы считаем, что данный результат обусловлен проводимостью ионов Li^+ по каналам структуры $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. При введении Cr^{3+} увеличивается число слабо связанных со структурным каркасом ионов Li^+ , что приводит к резкому росту ионной проводимости. Такое поведение подтверждает, что зарядовая компенсация примесных ионов Cr^{3+} в позициях Ge^{4+} осуществляется дефектами в литиевой подрешетке. Ионная проводимость Li^+ по

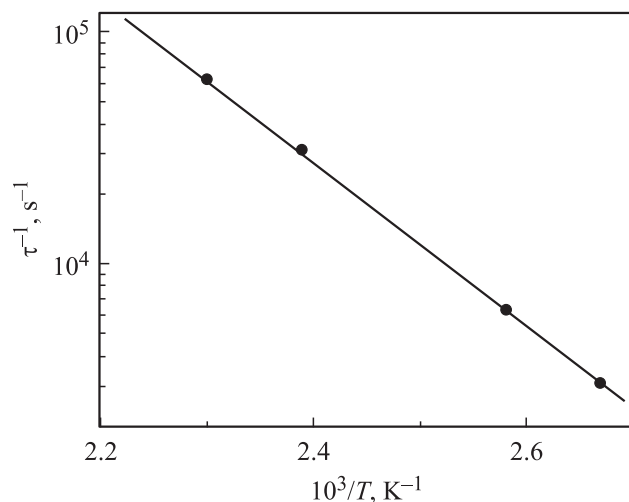


Рис. 4. Скорость релаксации τ^{-1} парных центров $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$ как функция обратной температуры.

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.