

# Электрополевой эффект и ориентационная релаксация дипольных комплексов $Gd^{3+}-F^-$ в $BaF_2$

© В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики при Уральском государственном университете, 620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 19 октября 1999 г.)

Методом основанным на явлении электрополевого эффекта в парамагнитном резонансе, определены релаксационные параметры ориентационной кинетики тригональных фторовых комплектов  $Gd^{3+}$  в  $BaF_2$ .

1. Наряду с методами термостимулированной деполяризации (ТСД) [1–3], диэлектрических [4–9] и неупругих потерь [5,6], а также температурного поведения ширины линии сигнала ЭПР [4,7,8] метод, основанный на электрополевым эффекте (ЭПЭ), позволяет исследовать ориентационную релаксацию дипольных комплексов примесный центр–зарядокомпенсирующий дефект [10–13]. В отличие от остальных методов он не требует привлечения дополнительных данных и обеспечивает однозначность в сопоставлении энергии активации с типом релаксирующего комплекса. При приложении к кристаллу внешнего электрического поля два дипольных комплекса, связанные между собой операцией инверсии, перестают быть магнитоэквивалентными, и сигнал электронного парамагнитного резонанса расщепляется на две компоненты, отношение интенсивностей которых определяется разностью энергий этих комплексов

$$I_+/I_- = \exp(2dE/kT), \quad (1)$$

где  $d$  — дипольный момент комплекса [12],  $E$  — электрическое поле.

Наблюдение временной зависимости интенсивности псевдоштарковских компонент сразу после включения или изменения знака поля позволяет измерять время переориентации дипольных комплексов [12,13].

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы, пользуясь данным методом, исследовать релаксацию дипольных тригональных комплексов  $Gd^{3+}-F^-$  в  $BaF_2$  [14], а также сделать попытку обнаружения в этом кристалле тетрагональных центров.

2. Измерения проводились на монокристаллах  $BaF_2$ , легированных  $Gd^{3+}$  с концентрацией 0.1% wt в шихте. При  $E \parallel H \parallel C_3$  исследовался переход  $5/2 \leftrightarrow 7/2$  (с максимальным электрополевым эффектом) параллельного спектра тригонального центра (0.371 T на частоте 9.4 GHz, компенсация избыточного заряда  $Gd^{3+}$  осуществляется ионом F в ближайшем на оси  $C_3$  междоузлии [14]). При толщине образцов 0.05 см напряженность поля достигала 100–150 kV/cm.

Поскольку достигнутые электрические поля являются недостаточно сильными, чтобы обеспечить полное расщепление сигнала на две отдельные компоненты, нам

удалось наблюдать лишь уширение сигнала при включении электрического поля и сдвиг уширенного сигнала при переключении направления поля на противоположное. Этот сдвиг обусловлен тем, что неразрешенные псевдоштарковские компоненты различной интенсивности меняются местами. С течением времени сигнал ЭПР возвращается на свое место, отражая релаксацию интенсивностей неразрешенных компонент.

В [12] было показано, что релаксация тригональных фторовых центров  $Gd^{3+}$  в  $SrF_2$  осуществляется через тетрагональные междоузельные позиции, внутри которых равновесие устанавливается много быстрее. Большая интенсивность тетрагональных комплексов обусловлена большей (на 0.06 eV по сравнению с тригональными) энергией связи с компенсатором. Можно ожидать, что картина релаксации  $3m$ -центров в  $BaF_2$  такая же, как и в  $SrF_2$ , за исключением изменения знака разности энергий связи с компенсатором, на что указывает отсутствие в спектре ЭПР заметных линий тетрагональных центров. В этом случае релаксация будет контролироваться переходом иона фтора из тригональной позиции в тетрагональную (рис. 1), и времена релаксации псевдоштарковских компонент окажутся одинаковыми.

Предположим, что уширенный сигнал представляет собой сумму двух близко расположенных компонент  $I(t, B) = I_+(t, B) + I_-(t, B)$  ( $B$  — индукция магнитного

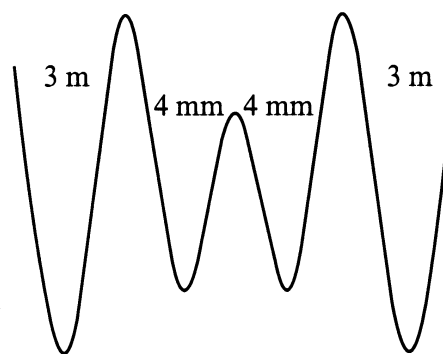


Рис. 1. Качественная картина энергетического рельефа (без электрического поля) для движения междоузельного фтора вблизи  $Gd^{3+}$  в  $BaF_2$ .

Релаксационные параметры комплексов  $Gd^{3+}-F^-$  во флюоритах, полученные различными методами

Кристалл	CaF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>		BaF <sub>2</sub>
	4 mm	4 mm	3 mm	3 mm
Диэлектрическая релаксация				
$\tau_0, 10^{-13}$ s	2.22	2.0 [8]	1.3 [8]	0.77 [8]
$U, eV$	[7] 0.395(5) [7]	0.454 [8]	0.640 [8]	0.610 [8]
Уширение линии ЭПР				
$\tau_0, 10^{-13}$ s	2.22	3.6 [8]	0.25 [8]	2.9 [8]
$U, eV$	[7] 0.395(5) [7]	0.429 [8]	0.680 [8]	0.535 [8]
ТСД				
$\tau_0, 10^{-13}$ s	0.02	0.1 [13]	0.4 [13]	0.1 [1]
$U, eV$	[13] 0.42(1) [13]	0.45(1) [13]	0.62(2) [13]	0.60 [1]
ЭПЭ				
$\tau_0, 10^{-13}$ s	0.195(9) [13]	0.40(5) [13]	0.3(1) [13]	0.3 [*]
$U, eV$	0.412(5) [13]	0.455(5) [13]	0.64(1) [13]	0.63(2) [*]

[\*] — данная работа.

поля), скорость релаксации которых одинакова,

$$I_+(t, b) = f(B_+, B) [(A - C) \exp(-t, \tau) + C],$$

$$I_-(t, B) = f(B_-, B) [(C - A) \exp(-t, \tau) + A], \quad (2)$$

где  $f(B_+, B)$  — функция формы линии с центром в  $B_+$ ,  $A$  и  $C$  — стационарные интенсивности компонент. В этом случае получим, что временная зависимость интенсивности такого сигнала в любой точке после переключения электрического поля будет описываться той же экспонентой (тем же параметром  $\tau$ ), что и зависимости интенсивностей отдельных компонент.

Зависимость от времени интенсивности первой производной сигнала вблизи центра уширенной линии после изменения направления электрического поля регистрировалась в диапазоне 205–239 К. Временная зависимость, за исключением начального участка, искаженного процессом перезарядки образца, аппроксимировалась экспоненциальной функцией. Полученная зависимость  $\tau$  от температуры  $T$  (рис. 2) дала следующие значения для энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении:

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT), \quad (3)$$

$U = 0.77$  eV и  $\tau_0 = 2.5 \cdot 10^{-17}$  s. Одной из причин получения столь заниженного значения  $\tau_0$  может быть погрешность в измерении температуры, возрастающая при охлаждении и обусловленная невозможностью измерения температуры непосредственно на образце (из-за присутствия на нем высокого электрического напряжения), находящимся в потоке паров жидкого азота. Фиксирование  $\tau_0$  равным соответствующему параметру в SrF<sub>2</sub> приводит к оптимальному значению  $U = 0.63(2)$  eV (см. таблицу). При этом подгоночная прямая удовлетворительным образом проходит через экспериментальные

точки (рис. 1) и среднее квадратичное отклонение увеличивается незначительно.

3. С помощью экстраполяции на случай BaF<sub>2</sub> данных о спектре ЭПР тетрагональных фторовых центров  $Gd^{3+}$  в CaF<sub>2</sub> [15] и SrF<sub>2</sub> [16] в этом кристалле были определены области магнитных полей, свободные от сигналов тригональных центров, в которых следовало ожидать существование переходов 4mm-центров. В предположении, что времена релаксации тетрагональных центров в BaF<sub>2</sub> и SrF<sub>2</sub> близки, можно предсказать, что охлаждение образца в электрическом поле до температур ниже 150 К

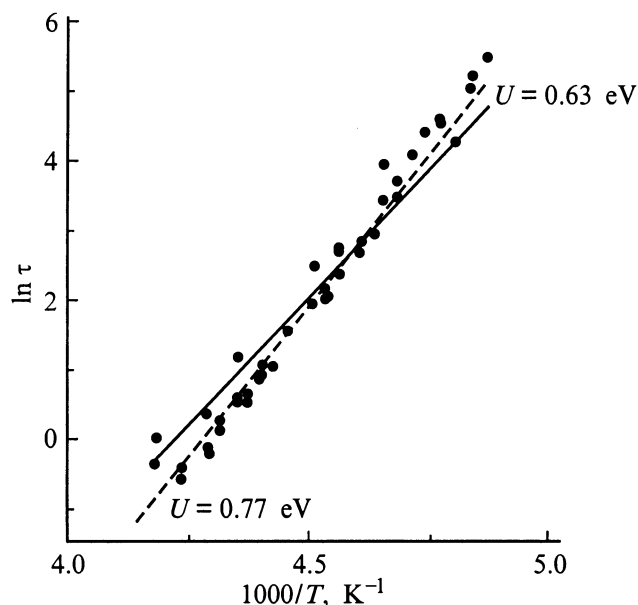


Рис. 2. Температурная зависимость времени релаксации тригональных дипольных комплексов  $Gd^{3+}-F^-$  в BaF<sub>2</sub>.

должно приводить к спектру тетрагональных центров с уширенными или расщепленными (электростатический эффект) на две неравные (формула 1) компоненты сигналами, которые при изменении знака поля будут сдвигаться или менять интенсивности компонент, соответственно демонстрируя очень медленную релаксацию. Среди слабых линий в указанных выше областях магнитного поля сигналов с таким поведением обнаружено не было. Учитывая наблюдаемое для тригонального центра отношение сигнал/шум, равное 50, можно утверждать, что энергия связи  $Gd^{3+}$  в  $BaF_2$  с 3m компенсатором больше, чем с 4mm компенсатором, как минимум на 0.1 eV.

## Список литературы

- [1] E.L. Kitts, Jr., M. Ikeya, J.H. Crawford, Jr. Phys. Rev. **B8**, 12, 5840 (1973).
- [2] B.P. Lenting, J.A.J. Numan, E.J. Bijvank, H.W. den Hartog. Phys. Rev. **B14**, 5, 1811 (1976).
- [3] G. Eric Matthews, jr., J.H. Crawford, jr. Phys. Rev. **B15**, 1 (1977).
- [4] A.D. Franklin, S. Marzullo. J. Phys. C: Solid State Phys. **3**, 9, L171 (1970).
- [5] A.D. Franklin, J. Crissman. J. Phys. C: Solid State Phys. **4**, L239 (1971).
- [6] A.D. Franklin, J.M. Crissman, K.F. Young. J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, 1244 (1975).
- [7] A. Edgar, H.K. Welsh. J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, L336 (1975).
- [8] A. Edgar, H.K. Welsh. J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 703 (1979).
- [9] P. Varotsos, K. Alexopoulos. J. Phys. Chem. Solids **41**, 443 (1979).
- [10] Ю.А. Шерстков, В.А. Важенин, К.М. Золотарева. ФТТ **16**, 2080 (1974).
- [11] Ю.А. Шерстков, В.А. Важенин, К.М. Золотарева. ФТТ **17**, 2757 (1975).
- [12] Ю.А. Шерстков, В.А. Важенин, Н.В. Легких, К.М. Золотарева. ФТТ **18**, 2614 (1976).
- [13] Ю.А. Шерстков, В.А. Важенин, Н.В. Легких. Тез. докл. Всесоюзной конференции по физике диэлектриков. Караганда (1978). С. 122.
- [14] L.A. Boatner, R.W. Reynolds, M.M. Abraham. J. Chem. Phys. **52**, 1248 (1970).
- [15] Ю.Е. Польский. Радиоспектроскопия твердого тела. Атомиздат, М. (1967). С. 332.
- [16] A. Edgar, D.J. Newman. J. Phys. C: Solid Stat. Phys. **8**, 4023 (1975).