

## 08 Парамагнитные центры меди в сегнетоэлектрическом германате свинца с галогенами

© В.А. Важенин, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов, А.И. Вылков

Институт естественных наук Уральского федерального университета,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 13 февраля 2014 г.  
В окончательной редакции 3 марта 2014 г.)

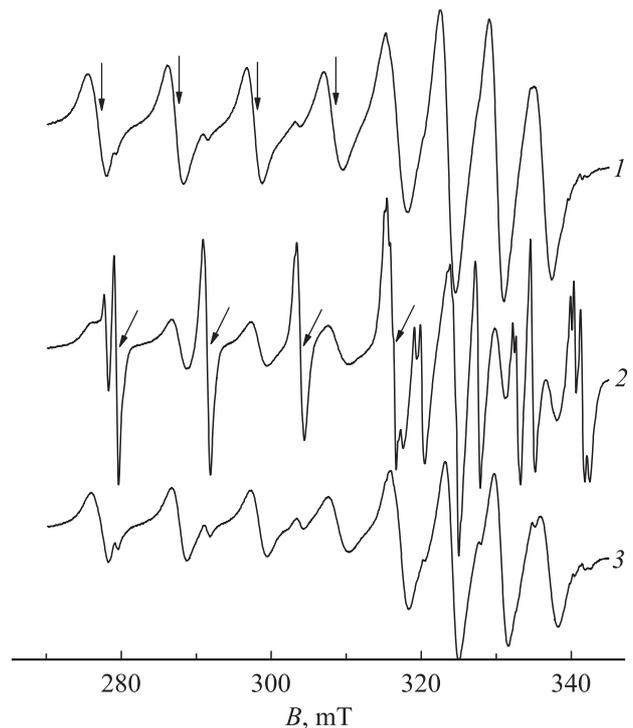
В монокристаллах  $Pb_5Ge_3O_{11}$ , легированных медью, исследован ЭПР-спектр триклинных центров двухзарядной меди, интенсивность которого растет после термообработки в хлор- или фторсодержащей атмосфере. Определены параметры электронного зеемановского, сверхтонкого и ядерного квадрупольного взаимодействий. Предлагается модель наблюдаемых центров.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (код проекта 2457), измерения проведены на оборудовании Центра коллективного пользования „Современные нанотехнологии“ Уральского федерального университета.

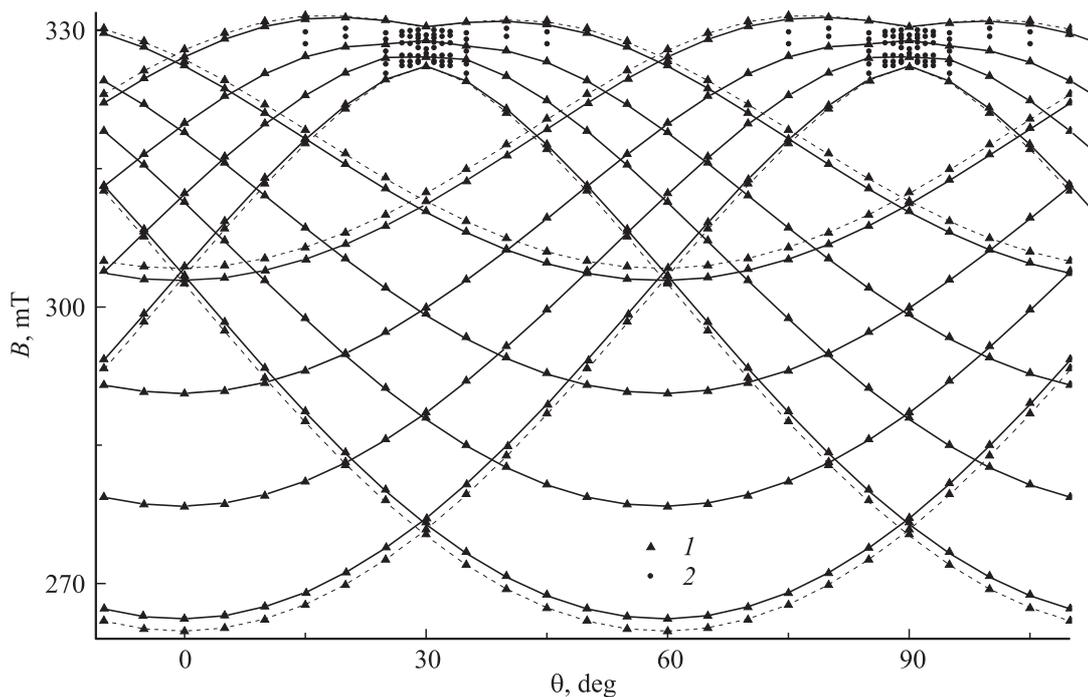
1. Германат свинца является одноосным сегнетоэлектриком, имеющим плохо объяснимый высокий пирозлектрический эффект [1,2] и реверсируемую (при изменении направления спонтанной поляризации) оптическую активность [3]. В работах [2,4–6] отмечается перспективность использования его для записи голографической информации, а также в виде пленок и керамики в элементах сегнетоэлектрической памяти. Авторами [6] установлено, что эффект фоторефракции обусловлен перезарядкой части матричных ионов  $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{3+}$ , однако природа электронных ловушек, участвующих в этом процессе, до сих пор неизвестна. Активно ведутся исследования температурного поведения параметра порядка [1,7], теплоемкости [8], электропроводности и восприимчивости [9–11], демонстрирующих заметную зависимость их особенностей от типа и концентрации примесных и дефектных центров. Так называемые номинально чистые кристаллы, содержащие неконтролируемые примеси и собственные дефекты, количество которых обусловлено технологией выращивания и качеством исходных реактивов, также имеют разброс характеристик. В связи с этим информация о природе и структуре дефектов, реализующихся в германате свинца, является весьма востребованной.

Авторы [12] после отжига в хлорсодержащей атмосфере монокристаллов  $Pb_5Ge_3O_{11}$ , легированных железом, кроме сильного роста интенсивности димерных триклинных комплексов  $Fe^{3+}-Cl_2^-$  обнаружили появление ЭПР-спектра  $a$ -центров ( $a$ -комплексов) двухзарядных ионов меди, исследованных в работах [13–15]. Такое же поведение  $a$ -центров наблюдается после отжига в кристаллах, легированных гадолинием, номинально чистых или слаболегированных (0.015 mol.%) медью. Авторы [14,15] пришли к выводу, что эти комплексы представляют собой ионы  $Cu^{2+}$ , нецентрально локализованные в позициях Pb7 (обозначения [16]), имеющих при комнатной температуре локальную симметрию  $C_3$ . Увеличение скорости перескоков  $a$ -центров между тремя

нецентрально конфигурациями приводит к превращению трех  $a$ -спектров при  $T > 350$  К в спектр аксиальной симметрии с главной осью, параллельной  $C_3$  [13,14].



**Рис. 1.** Фрагмент ЭПР-спектра  $Pb_5Ge_3O_{11}:0.06\% Cu$  при 300 К и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}_b$  ( $Z_b$  — главная ось одного из трех  $b$ -центров  $Cu^{2+}$ ). Вертикальными стрелками отмечены сигналы сверхтонкого квартета  $a$ -центра, наклонными — изотопа  $^{63}Cu$   $b$ -центра, интенсивные высокополевые сигналы принадлежат переходам центров, главные оси которых повернуты вокруг  $C_3$  на углы  $\pm 120^\circ$ . 1 — исходный образец, 2 — отожженный в хлорсодержащей атмосфере, 3 — отожженный с  $ZnCl_2$ , а затем на воздухе.



**Рис. 2.** Ориентационное поведение положений компонент СТС  $b$ -центров в плоскости  $\perp C_3$  ( $ZX$ ) при 300 К. 1 — эксперимент, сплошные кривые — расчет с параметрами, приведенными в таблице для  $^{63}\text{Cu}$ , штриховые — для  $^{65}\text{Cu}$ , 2 — измеренные положения запрещенных переходов, возникающих вблизи  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{X}$ .

В отличие от номинально чистых или слаболегированных медью образцов исходные (неотожженные) кристаллы германата свинца, легированные медью на уровне 0.06–0.45 mol.%, демонстрируют интенсивный ЭПР-спектр  $a$ -комплексов и слабый дополнительный спектр (рис. 1). Однако отжиг этих образцов в атмосфере, содержащей хлор или фтор, приводит к существенному уменьшению интенсивности  $a$ -центров и сильному росту дополнительного ЭПР-спектра (рис. 1) с характерной для иона  $\text{Cu}^{2+}$  сверхтонкой структурой (СТС). Указанный слабый спектр ( $b$ -центр) в исходных образцах был исследован авторами [13,14], ими были предложены различные модели этого комплекса. Отличительной особенностью  $b$ -центров является отсутствие перескоков между тремя магнитно-неэквивалентными комплексами. Настоящая работа посвящена детальному исследованию ЭПР-спектра  $b$ -центров и обсуждению их природы и структуры.

2. Германат свинца при температуре 450 К испытывает сегнетоэлектрический переход второго рода  $P3(C_3^1) \leftrightarrow P\bar{6}(C_{3h}^1)$ , его кристаллическая структура при комнатной температуре и 473 К в результате исследования дифракции нейтронов получена авторами [16,17]. Особенностью структуры германата свинца является наличие пустых каналов, идущих вдоль ребер элементарной ячейки, параллельных оптической оси [12,16,17]. В родственных соединениях (апатит и назонит), чередованием слоев которых можно получить структуру  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , в каналах присутствуют ионы галогенов, кислорода или гидроксильных групп.

Для измерений использовались образцы монокристаллов  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , выращенные методом Чохральского из шихты, полученной в процессе твердофазного синтеза, и легированные медью с концентрацией 0.015–0.45 mol.%. Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (конфигурация  $3d^9$ ) с электронным спином  $S = 1/2$  представляют смесь изотопов:  $\sim 69\%$   $^{63}\text{Cu}$  (ядерный спин  $I = 3/2$ ) и  $\sim 31\%$   $^{65}\text{Cu}$  ( $I = 3/2$ ).

Отжиг образцов проводился в течение двух часов при 800 К в атмосферах, содержащих хлор или фтор, для создания которых в негерметичную ампулу с образцами помещались  $\text{ZnCl}_2$  или политетрафторэтилен (фторопласт).

Измерения микроволновых спектров выполнялись на спектрометре электронного парамагнитного резонанса трехсантиметрового диапазона EMX Plus (Bruker) в интервале температур 100–500 К. Во время измерений образцы находились в бочонке, обеспечивающем возможность вращения вокруг горизонтальной оси, закрепленном на вертикальной штанге автоматического брукерского гониометра.

3. На рис. 2 приведены полярные угловые зависимости положений компонент СТС трех магнитно-неэквивалентных  $b$ -центров, они аналогичны поведению переходов  $a$ -комплексов при  $T \leq 300$  К [13–15]. Главная магнитная ось  $b$ -центра —  $\mathbf{Z} \perp C_3$  (как и  $a$ -комплекса); при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}$  спектр  $b$ -центра наиболее протяженный (рис. 1, кривая 2). Благодаря этому и слабой зависимости ширины линий от температуры крайние сверхтонкие компоненты изотопов  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$  хорошо разрешаются до 500 К. Угол между осями  $Z$   $a$ - и  $b$ -центров в

плоскости  $\perp C_3$  составляет  $\sim 2^\circ$ , в качестве  $Y$  для обоих центров выбрана ось  $C_3$ . При  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}$  для одного  $b$ -комплекса два других, повернутые вокруг  $C_3$  на углы  $\pm 120^\circ$ , почти эквивалентны; небольшая неэквивалентность этих спектров свидетельствует о более низкой, чем ромбическая, симметрии  $b$ -центров.

Все компоненты спектра  $b$ -центров образцов, отожженных в хлорсодержащей атмосфере, вблизи  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}$  при температурах ниже 350 К демонстрируют внутреннюю структуру (рис. 3), которая в масштабе рис. 2 не может быть отображена. Высокополевая компонента СТС не приводится в связи с ее неинформативностью из-за перекрытия с сигналами эквивалентных, но развернутых центров. При более высокой температуре наблюдаемая внутренняя структура из-за увеличения ширины (0.3 мТ (110 К)  $\rightarrow$  0.6 мТ (480 К)) сигналов постепенно замывается.

Детальный анализ наблюдаемой структуры позволил установить наличие по крайней мере трех неэквивалентных  $b$ -центров ( $b_1, b_2, b_3$ ) с практически одинаковыми параметрами сверхтонкого взаимодействия  $A_z$ , но с несколько различающимися значениями  $g$ -фактора. Определить параметры удалось только для двух наиболее интенсивных центров (см. таблицу). Как видно, набор параметров в таблице соответствует спиновому гамильтониану ромбической симметрии

$$H_{sp} = \beta \mathbf{BgA} + \mathbf{SAI} + \frac{1}{3} Q_z (3I_z^2 - I(I+1)), \quad (1)$$

где  $\beta$  — магнетон Бора,  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{I}$ ,  $\mathbf{I}_z$  — электронный и ядерные спиновые операторы,  $\mathbf{g}$  —  $g$ -тензор,  $\mathbf{A}$  — тензор сверхтонкого взаимодействия,  $I$  — ядерный спин,  $Q_z$  — параметр ядерного квадрупольного взаимодействия. Расчетные положения и интенсивности переходов  $b_1$ -,  $b_2$ -центров при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}$  приведены в верхней части рис. 3.

Введение в (1) параметра квадрупольного взаимодействия необходимо для объяснения дополнительных (запрещенных) переходов, наблюдаемых вблизи  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{X}$

Параметры спинового гамильтониана  $b_1$ - и  $b_2$ -центров, описывающие резонансные положения сигналов в ориентациях  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{X}$ ,  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Y}$ ,  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}$  при комнатной температуре (параметры  $A_x, A_y, A_z, Q_z$  и среднеквадратичное отклонение  $F$  приведены в МГц)

Параметры спинового гамильтониана	$b_1$ -центр		$b_2$ -центр	
	$^{63}\text{Cu}$	$^{65}\text{Cu}$	$^{63}\text{Cu}$	$^{65}\text{Cu}$
$g_x$	2.056(1)	2.056(2)	2.056(1)	2.056(2)
$g_y$	2.058(1)	2.058(2)	2.058(1)	2.058(2)
$g_z$	2.372(1)	2.372(1)	2.370(1)	2.370(1)
$A_x$	-37(4)	-37(6)	-37(4)	-37(6)
$A_y$	-33(4)	-33(6)	-33(4)	-33(6)
$A_z$	-403(3)	-430(3)	-404(3)	-431(3)
$Q_z$	12(4)	12(6)	12(4)	12(6)
$F$	1	2	1	2

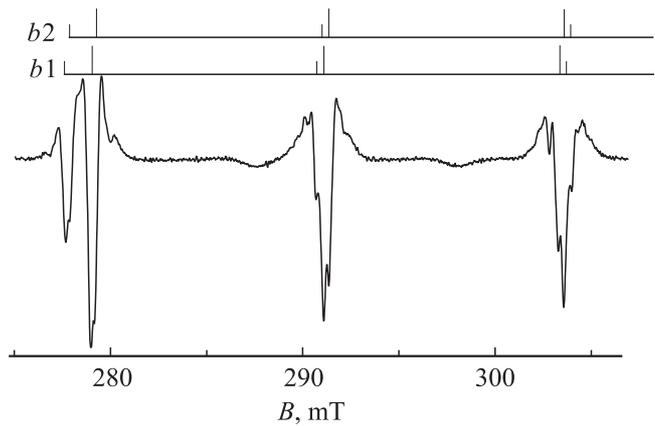


Рис. 3. Структура трех низкополевых сверхтонких компонент  $b$ -центра (вторая производная поглощения) в  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:0.06 \text{ mol.}\% \text{ Cu}$  при 300 К и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}_b$ .  $b_1, b_2$  — расчетные положения компонент СТС  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  двух  $b$ -центров.

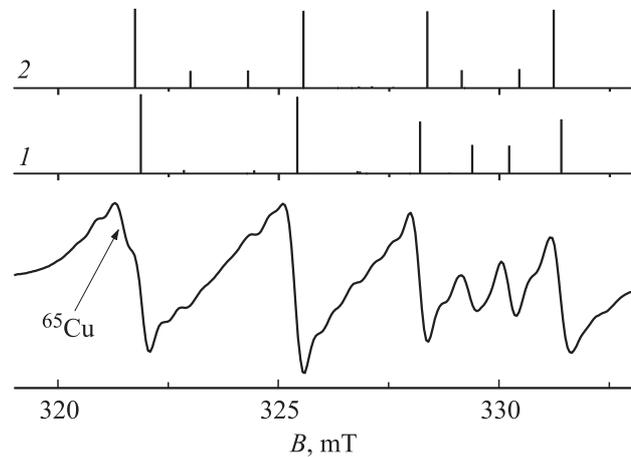
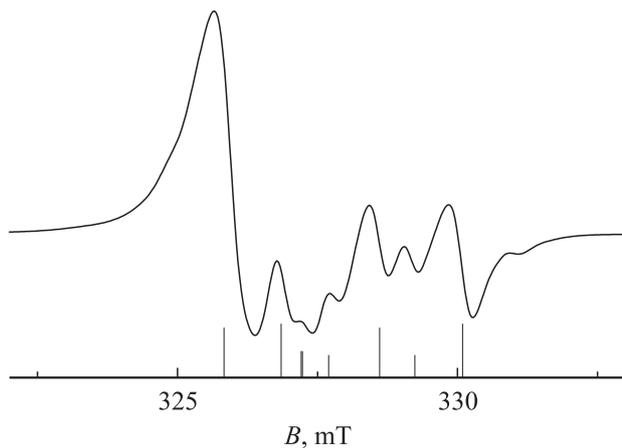
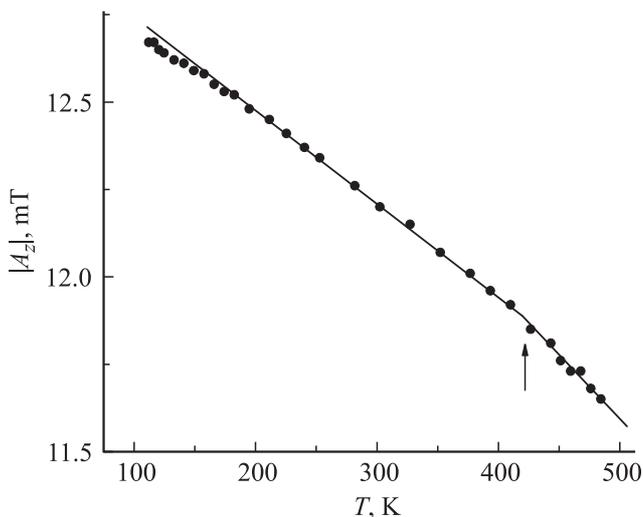


Рис. 4. Вид экспериментального спектра  $b$ -центров в ориентации  $\theta = 80^\circ, \varphi = 0^\circ$  при 300 К (образец с 0.06 mol.% Cu после отжига с  $\text{ZnCl}_2$ ). Менее интенсивные компоненты спектра изотопа  $^{65}\text{Cu}$  находятся под сигналами  $^{63}\text{Cu}$ , кроме компоненты, помеченной стрелкой. 1 — расчетный спектр для  $^{63}\text{Cu}$   $b_1$ -центра при  $Q = 12 \text{ MHz}$ , 2 — при  $Q = -12 \text{ MHz}$ .

(рис. 2, 4) и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Y}$  (рис. 5). Протяженность спектра  $b$ -центра при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Y} \parallel C_3$  заметно больше, чем  $a$ -спектра; на рис. 5 переходы  $a$ -комплекса находятся практически внутри низкополевой интенсивной компоненты. Величины среднеквадратичного отклонения  $F$ , приведенные в таблице, получены при описании 18 положений переходов (включая запрещенные) каждого центра только в ориентациях  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{X}$ ,  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Y}$ ,  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}$ . Экспериментальная угловая зависимость в плоскости  $ZX$  (рис. 2) при этом описывается с отклонением  $F = 8 \text{ MHz}$ . Введение в спиновый гамильтониан компоненты  $g_{xz} \approx 0.007$  приводит к уменьшению среднеквадратичного отклонения до 2 МГц. В работе [15] при исследовании ориентационного поведения  $a$ -центров в плоскости  $XY$ , в которой наблюдается расщепление спектра, обусловленное



**Рис. 5.** Экспериментальный спектр центров  $\text{Cu}^{2+}$  в ориентации  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Y} \parallel C_3$  при 300 К (образец с 0.06 mol.% Cu после отжига с  $\text{ZnCl}_2$ ). Низкополевой интенсивный сигнал в основном обусловлен переходами  $a$ -центров. Вертикальными линиями показаны расчетные положения и интенсивности  $b1$ -центров  $^{63}\text{Cu}$ . Менее интенсивные компоненты спектра изотопа  $^{65}\text{Cu}$  находятся под сигналами  $^{63}\text{Cu}$ .



**Рис. 6.** Температурное поведение параметра сверхтонкого взаимодействия  $A_z$   $b$ -центра  $\text{Cu}^{2+}$  в образце  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ : 0.06 mol.% Cu, отожженном в хлорсодержащей атмосфере. Стрелкой отмечена температура излома на кривой.

существованием центров в противоположных сегнетоэлектрических доменах, была показана необходимость введения компонент  $g_{xy}$  и  $g_{yx}$ . Данный эффект также отражает более низкую, чем ромбическая, симметрию исследуемых  $a$ - и  $b$ -центров.

На рис. 4 приведен вид экспериментального спектра  $b$ -центров вблизи  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{X}$  (в этой ориентации спектры  $b1$ -,  $b2$ -центров не разрешаются). Там же приведены расчетные положения и относительные интенсивности сигналов для разных знаков  $Q_z$ , из сравнения которых с экспериментом очевиден знак параметра квадрупольного взаимодействия. Важно отметить, что в отличие

от  $a$ -центров [15], у которых при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{X}$  доминируют запрещенные ( $|\Delta m| = 2$ ,  $m$  — проекция ядерного спина) переходы, в спектре  $b$ -центров наиболее интенсивными являются разрешенные переходы с  $\Delta m = 0$ . Это связано с заметно меньшим (по крайней мере, для  $^{63}\text{Cu}$ ) отношением  $Q_z/A_x$ , чем у  $a$ -центров. Знак  $A_z$  выбран в соответствии с аргументами авторов [15,18].

Слабое уширение линий  $b$ -центров позволило измерить температурное поведение разности положений средних сверхтонких компонент при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}$ , практически равной величине  $|A_z|$  (рис. 6). Небольшой излом линейной зависимости  $|A_z|$ , наблюдаемый при  $\sim 420$  К, связан с сегнетоэлектрическим переходом, температура которого снизилась в результате легирования кристалла медью и хлором. Так, авторы [19] установили, что легирование медью на уровне 0.5 mol.% вызывает уменьшение температуры структурного превращения на 20 К. Слабое отклонение зависимости от линейной в области низких температур, вероятнее всего, обусловлено обычно наблюдаемым насыщением зависимости  $A(T)$  ниже 100 К [20].

Как сообщалось в разделе 1, отжиг образцов, легированных медью, в присутствии фторопласта тоже приводит к заметному росту за счет  $a$ -комплексов интенсивности центров, аналогичных  $b$ -центрам. ЭПР-сигналы этих комплексов, как и переходы  $b$ -центров в кристаллах после отжига в хлорсодержащей атмосфере, демонстрируют внутреннюю структуру ( $b1^*$ -,  $b2^*$ -центры). Отличие параметров спинового гамильтониана  $b1^*$ -,  $b2^*$ -центров от соответствующих величин для  $b1$ -,  $b2$ -комплексов, приведенных в таблице, не превышает экспериментальной погрешности.

4. В работе [13] предполагается, что  $b$ -центры представляют собой ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , замещающие в  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  позиции свинца с симметрией  $C_1$  (позиции Pb1, Pb2, Pb3 [16]). Следует отметить, что указанные триклинные позиции ионов свинца в отличие от Pb7, окруженного слегка скрученной кислородной призмой, находятся в основаниях искаженных пирамид из ионов кислорода и имеют координационные числа 5 или 6. Можно считать, что отличие усредненных параметров спинового гамильтониана  $b$ -центров ( $^{63}\text{Cu}$ , 200 К,  $g_z \approx 2.37$ ,  $A_z \approx -414$  МГц,  $Q_z \approx 12$  МГц) от величин  $g_z = 2.41(1)$ ,  $A_z = -361(3)$  МГц,  $Q_z = 17$  МГц, полученных в [15] для  $^{63}\text{Cu}$   $a$ -центра при 200 К, обусловлено именно различной локализацией ионов меди.

Однако близость ориентаций главных магнитных осей (см. раздел 3) позволяет допустить и возможность локализации иона  $\text{Cu}^{2+}$  в случае  $a$ - и  $b$ -центров в одной позиции (Pb7). Различие их, как и предполагали авторы [14], можно объяснить наличием около  $b$ -центра дефекта, приводящего к локализации иона меди лишь в одной из трех нецентральных конфигураций. В пользу таких моделей  $a$ - и  $b$ -центров свидетельствует факт изменения соотношения концентраций  $a$ - и  $b$ -центров при отжиге в хлор- и фторсодержащей атмосферах. При локализации иона меди  $b$ -центра в триклинных позициях

свинца наблюдаемое при отжигах перераспределение интенсивностей  $a$ - и  $b$ -центров объяснить невозможно.

В качестве дефекта, стабилизирующего одну нецентральную конфигурацию, может выступать ион галогена, вероятнее всего находящийся в междоузельном канале. Активное движение ионов галогенов по этому каналу в окрестности иона  $Gd^{3+}$ , заместившего  $Pb_4$ , исследовали авторы [21–23]. Существование нескольких  $b$ -центров ( $b_1, b_2, b_3$  и  $b_1^*, b_2^*$ ) обусловлено возможностью локализации дефекта в различных позициях канала. Сравнительно большая удаленность ( $\geq 0.6$  nm) дефекта от парамагнитного иона обеспечивает стабилизацию одной нецентральной конфигурации, не приводя к заметной зависимости величины спектроскопических параметров от типа и локализации дефекта. Об этом свидетельствует практическое равенство параметров спинового гамилтониана  $b_1^*$ -,  $b_2^*$ - и  $b_1$ -,  $b_2$ -комплексов.

В отличие от триклинных центров  $Fe^{3+}$  или  $Gd^{3+}$  с локальной зарядовой компенсацией анионами, расположенными в междоузлиях канала [12,21–23], причиной ассоциации иона  $Cu^{2+}$  с галогеном не может быть прямое электростатическое взаимодействие. По-видимому, причиной является деформационное взаимодействие, обусловленное уменьшением энергии парамагнитного комплекса в результате релаксации решетки из-за появления в ближайшем канале примесного аниона. Естественно, что величина и знак этого взаимодействия будут зависеть от индивидуальных свойств ионов.

Авторы благодарны А.Д. Горлову и А.В. Фокину за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Ю.В. Шалдин, А.А. Буш, С. Матгьясик, М.Х. Рабоданов. Кристаллография **50**, 900 (2005).
- [2] C.H. Chung, H.S. Lee, S.S. Kim, J.S. Kim, D.H. Yoo, T.K. Song. J.Korean Phys. Soc. **46**, 311 (2005).
- [3] D. Adamenko, I. Klymiv, V.M. Duda, R. Vlokh, O. Vlokh. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 075 201 (2008).
- [4] S. Mendricks, X. Yue, R. Pankrath, H. Hesse, D. Kip. Appl. Phys. B **68**, 887 (1999).
- [5] O. Gnatovsky, V. Linnik, L. Pryadko. Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron. **4**, 199 (2001).
- [6] H.J. Reyher, M. Pape, N. Hausfeld. J. Phys.: Cond. Matter **13**, 3767 (2001).
- [7] M.P. Trubitsyn, S. Waplak, Yu.D. Krokhmal. Phase Trans. **80**, 155 (2007).
- [8] А.А. Буш, Е.А. Попова. ФТТ **46**, 875 (2004).
- [9] В.М. Дуда, А.И. Баранов, А.С. Ермаков, Р.С.Т. Слэйд. ФТТ **48**, 59 (2006).
- [10] A. Molak, M. Matlak, M. Koralewski. Phase Trans. **79**, 525 (2006).
- [11] S. Miga, J. Dec, A. Molak, M. Koralewski. Phase Trans. **81**, 1133 (2008).
- [12] В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов. ФТТ **55**, 2196 (2013).
- [13] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.И. Кроткий, А.П. Потапов, К.М. Стариченко. ФТТ **31**, 187 (1989).
- [14] М.П. Трубицын, С. Ваплак, А.С. Ермаков. ФТТ **42**, 1303 (2000).
- [15] В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б. Гусева, А.Д. Горлов. ФТТ **49**, 627 (2007).
- [16] Y.J. Iwata. J. Phys. Soc. Jpn. **43**, 961 (1977).
- [17] M.I. Kay, R.E. Newnham, R.W. Wolfe. Ferroelectrics **9**, 1 (1975).
- [18] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). 651 с.
- [19] М.П. Трубицын, В.Г. Поздеев. ФТТ **42**, 2187 (2000).
- [20] K.N. Shrivastava. Phys. Rep. **20**, 137 (1975).
- [21] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. ФТТ **28**, 1916 (1986).
- [22] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев, Л.И. Левин, Ф.М. Мусалимов. ФТТ **29**, 409 (1987).
- [23] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев. ФТТ **30**, 1443 (1988).