

Тригональный и триклинный парамагнитные центры Fe^{3+} в сегнетоэлектрическом $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$

© В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики Уральского федерального университета, Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 4 мая 2012 г.)

В спектре ЭПР монокристаллов германата свинца, легированных железом, помимо тригональных обнаружены триклинные центры Fe^{3+} . Их вклад увеличивается при отжиге в хлорсодержащей атмосфере. Определены параметры спинового гамильтониана трех триклинных центров, отнесенных к димерным комплексам $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$. Обсуждается локализация в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ионов железа и хлора.

Работа финансировалась в рамках конкурса молодых ученых Уральского федерального университета.

1. Фоторефрактивный эффект, наблюдаемый в сегнетоэлектрическом германате свинца [1] и обусловленный перезарядкой матричных ионов свинца [2], делает актуальным исследование дефектной структуры этого кристалла. Это связано с тем обстоятельством, что природа центров, на которых локализуются электроны, покидающие под действием облучения ионы Pb^{2+} , пока неизвестна. Авторами [1,3] обнаружено, что эффективность фоторефракции и перезарядки свинца минимальна в кристаллах, содержащих примесь железа.

Тригональный центр Fe^{3+} ($S = 5/2$) в одноосном сегнетоэлектрике $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (структурный переход $P3 \leftrightarrow P\bar{6}$ при 450 К [4,5]) был исследован авторами работ [6–8]. Спектр парамагнитного резонанса этого центра был описан спиновым гамильтонианом вида [9] с параметрами $g_{\parallel} = 2.004$, $g_{\perp} = 1.992$, $b_{20} = -25.2$ GHz, $b_{40} = -0.2$ GHz, $b_{43} = \pm 0.8$ GHz [6]. В элементарной ячейке $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ при комнатной температуре имеется шесть позиций свинца ($\text{Pb}4, \text{Pb}5, \dots, \text{Pb}9$) [5] с локальной симметрией C_3 и три ($\text{Pb}1, \text{Pb}2, \text{Pb}3$) с симметрией C_1 (см. рис. 4 в [3]). Основываясь на расчетах в рамках суперпозиционной модели для величин начального расщепления основного состояния [10] и предпочтительного замещения ионами трехзарядного железа позиций с координационным числом 6, авторы [8] пришли к выводу, что тригональный центр Fe^{3+} в германате свинца обусловлен отдельным ионом Fe^{3+} , локализованным в позиции $\text{Pb}7$. Компенсация избыточного заряда иона железа осуществляется нелокально.

Настоящая работа представляет детальное исследование как тригонального, так и триклинных центров Fe^{3+} , реализующихся в германате свинца.

2. Измерения проводились на ЭПР-спектрометре X-диапазона EMX Plus (Bruker) в интервале температур 100–500 К. Для измерений использовались моно- и полидоменные образцы кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, легированные железом с концентрацией 0.01–0.3 mol.%, а также аналогичные образцы, отожженные в течение 2 h при температуре 800 К в присутствии ZnCl_2 .

Монодоменизация образцов осуществлялась их охлаждением от 450 К в электрическом поле 150 V/mm. В экспериментах с переключением направления спонтанной поляризации использовались образцы-конденсаторы толщиной ~ 1 mm с тушь-графитовыми электродами. Крепление образца-конденсатора к держателю (фарфоровой трубке с проводниками из бронзы) производилось клеем Stycast 2850 FT.

3. Измеренные полярные угловые зависимости резонансных положений двух разрешенных и пяти запрещенных (при $\mathbf{V} \parallel C_3$, \mathbf{V} — индукция магнитного поля) переходов тригонального центра Fe^{3+} приведены на рис. 1, а уровни энергии при $\mathbf{V} \parallel C_3$ — на рис. 2. На основе ориентационного поведения спектра (резонансные положения сигналов 2–3 из-за их сильной зависимости от полярного угла θ и большой погрешности определения θ не использовались) методом наименьших квадратов получены следующие параметры спинового гамильтониана вида [9]: при комнатной температуре ($\mathbf{Z} \parallel C_3$)

$$g_{\parallel} = 2.002(2), \quad g_{\perp} = 2.006(8), \quad b_{20} = -24\,670(20) \text{ MHz},$$

$$b_{40} = -30(8) \text{ MHz}, \quad b_{43} = \pm 200(100) \text{ MHz},$$

при 170 К

$$g_{\parallel} = 2.000(1), \quad g_{\perp} = 2.000(6), \quad b_{20} = -25\,320(11) \text{ MHz},$$

$$b_{40} = -80(5) \text{ MHz}, \quad b_{43} = \pm 200(100) \text{ MHz}.$$

Величины параметров неплохо согласуются с результатами [6]. Разные знаки параметра b_{43} соответствуют центрам, находящимся в двух типах сегнетоэлектрических доменов. Оценка величины b_{43} сделана на основе сравнения в произвольной ориентации магнитного поля спектров образца, находящегося в противоположных монодоменных состояниях.

Согласно [5], при переходе германата свинца в параэлектрическую фазу симметрия позиций $\text{Pb}4, \text{Pb}7$ повышается до C_{3h} , а позиции $\text{Pb}5, \text{Pb}6$ и $\text{Pb}8, \text{Pb}9$, сохраняя симметрию, становятся попарно связанными

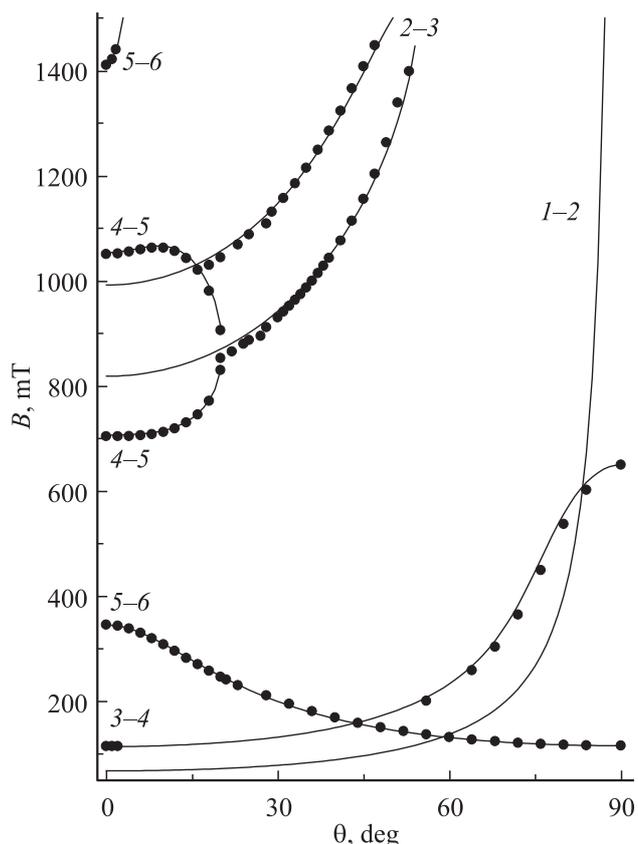


Рис. 1. Полярная угловая зависимость резонансных положений переходов отдельного иона Fe^{3+} в германате свинца при комнатной температуре. Точки — эксперимент, кривые — расчет.

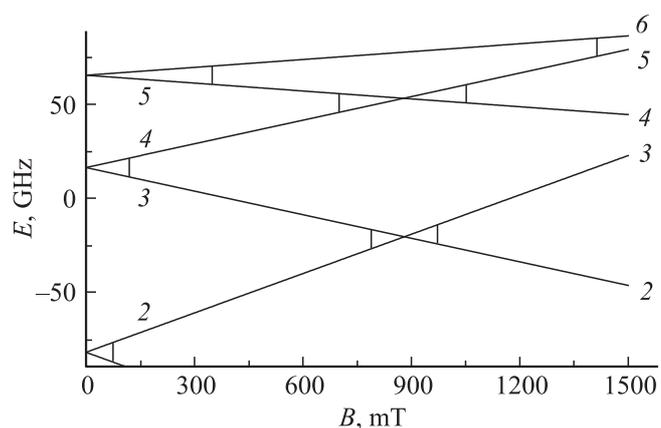


Рис. 2. Уровни энергии тригонального центра Fe^{3+} при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$.

отражением в плоскости, перпендикулярной \mathbf{C}_3 . В связи с этим при локализации Fe^{3+} в позициях Pb5, Pb6, Pb8, Pb9 при комнатной температуре должны наблюдаться два спектра Fe^{3+} , имеющие близкие параметры и сливающиеся в сегнетофазе при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$. В случае локализации Fe^{3+} в позициях Pb4, Pb7 расщепления спектра в сегнетофазе происходить не должно.

Как результаты [6], так и наши измерения свидетельствуют о существовании в сегнетоэлектрической фазе только одного тригонального центра Fe^{3+} . Следовательно

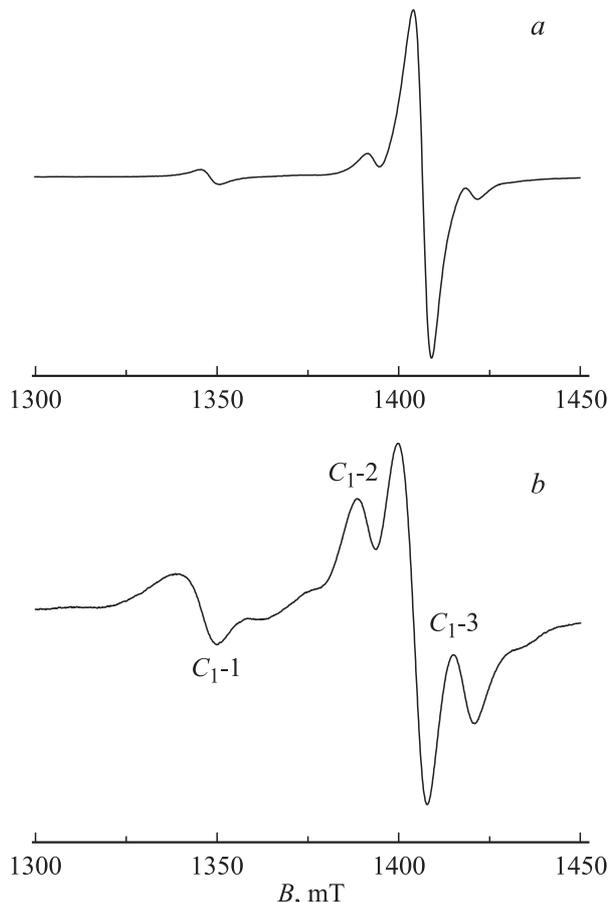


Рис. 3. ЭПР-спектр в области перехода 5–6 (см. рис. 1,2) отдельного иона Fe^{3+} при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ и комнатной температуре. *a* — до отжига, частота 9829 МГц, *b* — после отжига, частота 9864 МГц.

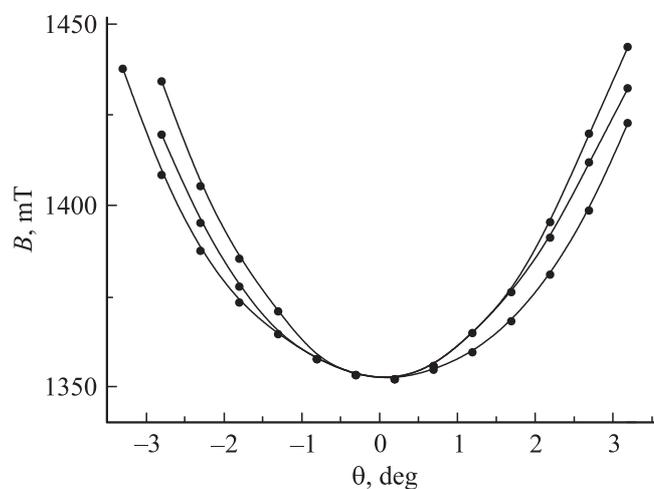


Рис. 4. Ориентационное поведение перехода 5–6 тригонального центра C_{1-1} (см. рис. 3) вблизи $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ при комнатной температуре на частоте 9715 МГц

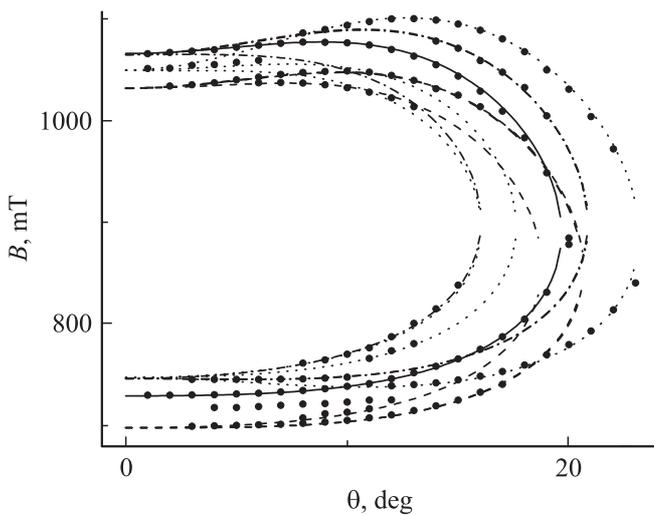


Рис. 5. Полярная угловая зависимость (ZY) резонансных положений переходов 4–5, $T = 170$ К, частота 9441 МГц. Точки — эксперимент, сплошная кривая — расчет для тригонального центра, штриховые — расчет для C_{1-1} , пунктирные — для C_{1-2} , штрихпунктирные — для C_{1-3} .

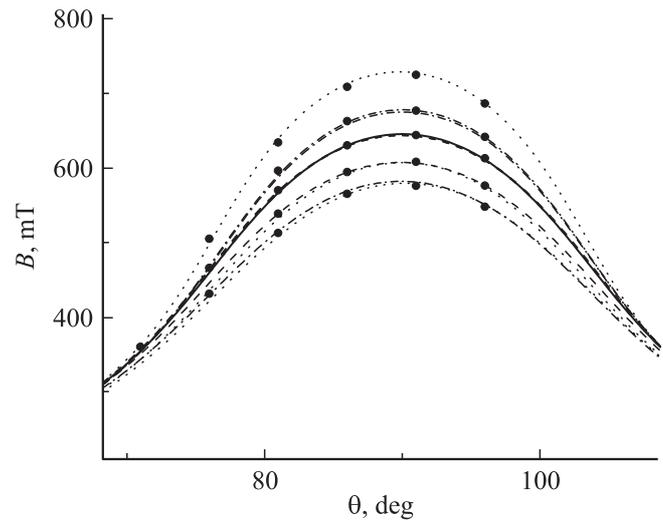


Рис. 6. Ориентационное поведение ЭПР-сигналов в области перехода 3–4 в плоскости ZY , $T = 170$ К, частота 9441 МГц. Точки — эксперимент, сплошная кривая — расчет для тригонального центра, штриховые — расчет для C_{1-1} , пунктирные — для C_{1-2} , штрихпунктирные — для C_{1-3} .

но, полученные нами результаты подтверждают заключение [8] о локализации наблюдаемого тригонального центра железа в позиции Pb7 структуры $Pb_5Ge_3O_{11}$.

4. Было обнаружено, что переход 5–6 отдельного иона Fe^{3+} сопровождается слабыми сигналами-спутниками (рис. 3), расщепляющимися при отклонении от $\mathbf{B} \parallel C_3$ в монокристалле на три компонента (рис. 4). Аналогичные спутники наблюдались [11] при исследовании $Pb_5Ge_3O_{11}:Fe^{3+}$ на высокочастотном перестраиваемом ЭПР спектрометре. В произвольной ориентации похожие спутники имеют место и в окрестности запрещенных при $\mathbf{B} \parallel C_3$ переходов. Скорее всего, указанные спутники представляют переходы локально компенсированных центров Fe^{3+} , имеющих симметрию C_1 . Тригональный кристалл всегда содержит три структурно эквивалентных центра с симметрией C_1 , переходящих друг в друга при повороте вокруг C_3 на угол 120° .

Отжиг образцов в присутствии $ZnCl_2$, увеличивающий концентрацию ионов хлора в кристалле, приводит к существенному росту интенсивности спутников (рис. 3); самые интенсивные обозначены C_{1-1} , C_{1-2} , C_{1-3} . Эти сигналы, скорее всего, обусловлены переходами триклинных димеров $Fe^{3+}-Cl^-$, аналогичных дипольным кластерам $Gd^{3+}-Cl^-$, обнаруженным и исследованным в [12,13], где было показано, что ионы хлора располагаются в ближайших к гадолинию каналах [5], проходящих вдоль оси C_3 и формируемых треугольниками ионов свинца. Существование центров $Gd^{3+}-Cl^-$ и $Fe^{3+}-Cl^-$ в неотожженных кристаллах объясняется наличием в использованной для выращивания кристаллов шихте неконтролируемой примеси хлоридов.

Ориентационное поведение спутников переходов тригонального центра Fe^{3+} было исследовано в плоскостях ZX и ZY на отожженных в атмосфере хлора

и монокристаллических образцах. Система координат как для тригональных, так и для триклинных центров следующая: $Z \parallel C_3$, ось X ортогональна грани элементарной ячейки или боковой грани кристалла, имеющего форму шестигранной призмы. Фрагменты полученных зависимостей в плоскости ZY для переходов 4–5 и 3–4 приведены на рис. 5, 6. Типы исследованных переходов можно определить с помощью схемы уровней энергии, приведенной на рис. 2 для тригональных центров, и угловой зависимости резонансов (рис. 1).

Для оценки параметров спиновых гамильтонианов триклинных центров необходимо отнесение наблюдаемых сигналов к переходам девяти обнаруженных цен-

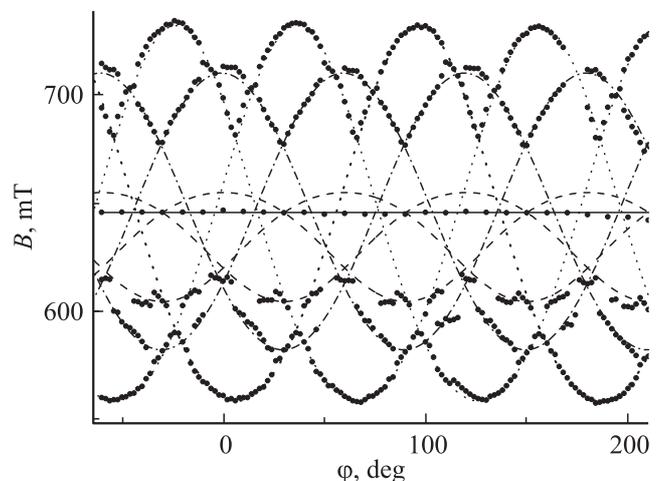


Рис. 7. Азимутальная угловая зависимость переходов 3–4 при $\mathbf{B} \perp C_3$ и 170 К. Точки — эксперимент, сплошная кривая — расчет для тригонального центра, штриховые — расчет для C_{1-1} , пунктирные — для C_{1-2} , штрихпунктирные — для C_{1-3} .

Параметры спинового гамильтониана и среднеквадратичное отклонение S (в МГц) тригонального и триклинных центров Fe^{3+} при $T = 170$ К (для центров, находящихся в противоположных сегнетоэлектрических доменах, параметры с нечетными проекциями имеют противоположный знак)

Параметр	C_3	C_{1-1}	C_{1-2}	C_{1-3}
b_{20}	-25320(11)	-24220(11)	-25140(15)	-25340(13)
b_{21}		-450(100)	300(150)	-20(100)
b_{22}		450(18)	-1440(12)	1080(13)
c_{21}		0(100)	500(100)	250(150)
c_{22}		0(18)	-320(12)	-25(13)
b_{40}	-80(5)	0(5)	0(6)	0(5)
b_{41}		-100(60)	-50(70)	30(80)
b_{42}		0(70)	0(40)	0(50)
b_{43}	200(100)	6907(1500)	7700(800)	6100(650)
b_{44}		443(160)	80(70)	300(100)
c_{41}		-30(85)	180(120)	0(100)
c_{42}		0(65)	0(40)	0(45)
c_{43}		2662(1200)	2000(700)	-200(900)
c_{44}		50(140)	40(90)	40(90)
S	63	93	72	58

тров, поскольку каждый из димеров C_{1-1} , C_{1-2} , C_{1-3} представлен тремя различно ориентированными парамагнитными кластерами. Эту проблему удалось решить лишь в результате измерений азимутальной угловой зависимости переходов 3-4 при $\mathbf{V} \perp \mathbf{C}_3$ (рис. 7).

Как хорошо видно из рис. 7, имеют место три центра, каждый из которых представлен тремя сдвинутыми на 120° синусоидальными зависимостями. Положение сигнала тригонального спектра не зависит от угла φ , его присутствие (из-за большой интенсивности и ширины) не позволяет измерить положения сигналов триклинных центров в полях 620–670 мТ. Амплитуда и фаза азимутальных зависимостей в первую очередь определяются величиной параметров b_{22} , c_{22} . Именно эти зависимости позволили связать полярные зависимости, принадлежащие одному центру, и оценить другие параметры спинового гамильтониана. Финальные значения параметров трех триклинных центров при $g_{\parallel} = g_{\perp} = 2$, полученные минимизацией среднеквадратичного отклонения экспериментальных и расчетных частот, приведены в таблице, расчетное ориентационное поведение резонансных положений показано на рис. 5–7.

5. Используя суперпозиционное приближение [10]

$$b_{20} = \sum_d K_{20}(\theta_d) \bar{b}_2(R_d), \quad (1)$$

$$\bar{b}_2(R_d) = \bar{b}_2(R_0)(R_0/R_d)^t, \quad (2)$$

где $K_{20}(\theta_d) = 1/2(3 \cos^2 \theta_d - 1)$ — угловой структурный фактор, R_d, θ_d — сферические координаты лигандов, R_0 — сумма ионных радиусов лиганда и центрального иона, можно оценить влияние зарядокомпенсирующего иона на величину аксиального параметра b_{20} центров

Fe^{3+} . В литературе не удалось найти значений внутренних параметров суперпозиционной модели $\bar{b}_2(R_0)$ и t иона Fe^{3+} для случая хлорного окружения. Поэтому пришлось воспользоваться результатами [14] для кислородного окружения: $\bar{b}_2(R_0) = -0.412 \text{ cm}^{-1}$, $t = 8$, $R_0 = 2.1 \text{ \AA}$.

Ближайшие междоузельные позиции канала в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ имеют следующие координаты [5]:

$$R_1 \approx 6 \text{ \AA}, \quad \theta_1 \approx 90^\circ, \quad R_2 \approx 7 \text{ \AA},$$

$$\theta_2 \approx 58^\circ, \quad R_3 \approx 9 \text{ \AA}, \quad \theta_3 \approx 40^\circ. \quad (3)$$

Несмотря на то что электрический заряд иона кислорода больше, чем иона хлора, согласно выражениям (1), (2), влияние на b_{20} зарядокомпенсирующего дефекта, находящегося на расстояниях (3), крайне мало ($\Delta b_{20}(1) = 1.4 \text{ MHz}$, $\Delta b_{20}(2) = 0.06 \text{ MHz}$, $\Delta b_{20}(3) = -0.04 \text{ MHz}$) и не согласуется с экспериментом (см. таблицу). По-видимому, это обусловлено тем, что выражения (1), (2) сравнительно адекватно аппроксимируют вклады лишь от лигандов, расположенных на расстояниях $\sim 2.1 \text{ \AA}$. Для далеких лигандов внутренние параметры модели имеют совершенно другие значения, на что указывается в работе [15].

Скорее всего, как и в случае димерных комплексов $\text{Gd}^{3+}-\text{Cl}^-$, компенсирующие избыточный заряд Fe^{3+} ионы Cl^- для центров C_{1-1} , C_{1-2} , C_{1-3} локализованы в ближайших междоузлиях канала с координатами (3). Более далекие компенсаторы приводят лишь к уширению наблюдаемых сигналов.

В работах [12,13] методом ЭПР была исследована реориентационная кинетика дипольных комплексов $\text{Gd}^{3+}-\text{Cl}^-$, наблюдаемая после быстрого изменения направления спонтанной поляризации и обусловленная движением ионов хлора по междоузлиям канала. Такой эффект возможен и в случае димерных центров $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$. Для этого необходимо, чтобы энергии связи и резонансные положения ЭПР-переходов двух димерных комплексов $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$, связанных в параэлектрической фазе операцией отражения в плоскости $\sigma_h \perp \mathbf{C}_3$, в сегнетофазе были достаточно различными. Возможность переходов ионов хлора между междоузлиями канала даже при $T \approx 200 \text{ K}$ показана в [12,13].

Измерения с целью наблюдения указанного эффекта проводились при 160 К (для замедления движения ионов хлора по каналу) в ориентации $\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_3$, в которой спектры от центров, находящихся в противоположных доменах и связанных отражением в σ_h , идентичны. Изменение направления спонтанной поляризации монодоменного образца-конденсатора производилось подачей напряжения $\sim 3 \text{ kV}$. Было замечено, что сигнал 5-6 центра C_{1-1} , имеющий ширину 5 мТ, при переключении поляризации сдвигается на 0.5 мТ.

Такое поведение можно объяснить тем, что димерные комплексы $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$, связанные в параэлектрической фазе отражением в плоскости σ_h , при низкой температуре становятся неэквивалентными и имеют различные

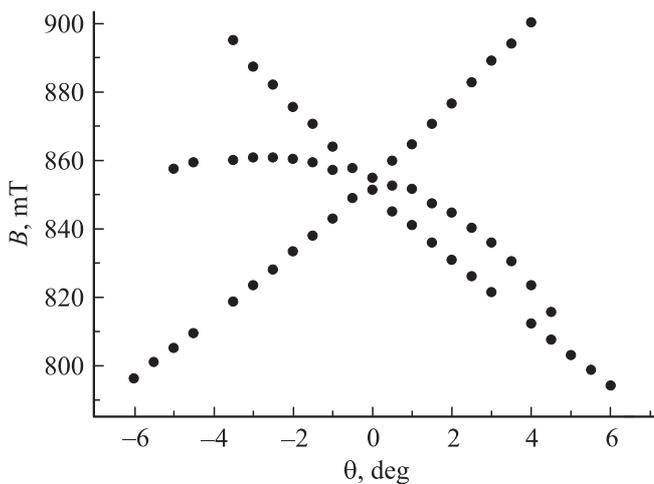


Рис. 8. Расщепление сигнала с резонансным положением ~ 850 мТ при отклонении от $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$.

населенности, при этом положения их ЭПР-сигналов различаются незначительно, т.е. в спектре наблюдается неразрешенный дублет. Поэтому изменение направления поляризации, вызывающее обмен положениями переходов этих центров, проявляется лишь в сдвиге сигнала неразрешенного дублета. Малая величина эффекта не позволила измерить время ориентационной релаксации.

Кроме обсуждаемых выше спектров в $Pb_5Ge_3O_{11} : Fe^{3+}$ детектируются слабые ЭПР-сигналы неизвестной природы, расположенные вдали от переходов тригонального центра Fe^{3+} (положения ~ 200 , ~ 600 , ~ 850 мТ при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$). Эти сигналы не увеличивают свою интенсивность при отжиге в атмосфере хлора и не наблюдаются в образцах, легированных гадолинием, марганцем, медью, серебром, европием, титаном, кремнием, галогенами и не содержащих железа. Отклонение от $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ также приводит к расщеплению указанных сигналов в монокристалле на три компоненты (рис. 8), регистрируемые в ограниченном диапазоне углов. Быстрое по сравнению с центрами $Fe^{3+}-Cl^-$ (рис. 4 и 8) расщепление сигналов при отклонении от $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ свидетельствует о большой величине недиагональных (b_{21} , c_{21}) параметров спинового гамильтониана. С учетом перечисленных особенностей поведения данные центры следует отнести к ионам Fe^{3+} , локализованным в триклинных позициях свинца (Pb1–Pb3).

6. Подтверждена локализация отдельного иона Fe^{3+} в позиции Pb7 структуры $Pb_5Ge_3O_{11}$. Определены параметры спинового гамильтониана трех триклинных центров Fe^{3+} , интенсивность сигналов которых растет при отжиге кристаллов в хлорсодержащей атмосфере. Показано, что эти центры обусловлены локальной компенсацией избыточного заряда иона железа ионами Cl^- , расположенными в ближайших позициях междоузельного канала германата свинца.

Список литературы

- [1] X. Yue, S. Mendricks, T. Nikolajsen, H. Hesse, D. Kip, E. Kratzig. *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 389 (1999).
- [2] H.J. Reyher, M. Pape, N. Hausfeld. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 3767 (2001).
- [3] В.А. Важенин, А.Н. Ивачев, М.Ю. Аргёмов, А.П. Потапов. *ФТТ* **53**, 1312 (2011).
- [4] H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi, K. Sugii, N. Niizeki. *J. Appl. Phys.* **43**, 4907 (1972).
- [5] Y.J. Iwata. *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 961 (1977).
- [6] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, К.М. Золотарева, А.П. Потапов, А.И. Рокеах, Ю.А. Шерстков. *ФТТ* **21**, 264 (1979).
- [7] А.А. Mirzakhanyan, А.К. Petrosyan, H.R. Asatryan. *Phys. Status Solidi B* **105**, K55 (1981).
- [8] Г.Р. Асатрян, В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.А. Мирзаханян, А.П. Потапов. *ФТТ* **23**, 2463 (1981).
- [9] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс*. Наука, М. (1972). С. 121.
- [10] D.J. Newman, W. Urban. *Adv. Phys.* **24**, 793 (1975).
- [11] А.А. Мирзаханян. Частное сообщение.
- [12] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. *ФТТ* **28**, 1916 (1986).
- [13] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев. *ФТТ* **30**, 1443 (1988).
- [14] E. Siegel, K.A. Müller. *Phys. Rev. B* **19**, 109 (1979).
- [15] Cz. Rudovicz. *Solid State Commun.* **65**, 631 (1988).