



Doctoral Thesis

Structural investigations of high knowledge content materials

Author(s):

Schaniel, Dominik

Publication Date:

2003

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004485041> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 14902

**STRUCTURAL INVESTIGATIONS OF
HIGH KNOWLEDGE CONTENT MATERIALS**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

DOMINIK SCHANIEL

Dipl. Phys. ETH Zurich

born 09.05.1974

citizen of
Tinizong-Rona GR

accepted on the recommendation of

Prof. A. Furrer, examiner
Prof. W. Steurer, co-examiner
Prof. G. Kostorz, co-examiner
PD Dr. Woike, co-examiner

2003

Abstract

The structure of the two photorefractive materials Sodiumnitroprusside ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SNP) and Strontiumbariumniobate ($\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, SBN) is studied by means of single-crystal neutron diffraction, optical absorption spectroscopy, and susceptibility measurements. The two materials are interesting for applications in the context of holographic data storage.

In SNP two metastable electronic states (SI and SII) can be excited by irradiation with light below characteristic decay temperatures of 200 K and 140 K, respectively. About 50% of the $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ anions can be transferred into SI with a light polarization perpendicular to the quasi four-fold axis N-C-Fe-N-O using a wavelength of 440 nm-470 nm. Relaxation into the ground state (GS) takes place either by irradiation with light in the spectral range of 600 nm-1200 nm or by thermal heating above the decay temperatures. On the other hand illumination with light in the region of 900 nm-1200 nm transfers about 35% of the anions into SII and the rest into the ground state. The key question to be answered is the nature of the metastable states. Currently there are two models to describe the structure of the excited states. The first model, based on density functional theory (DFT), is claiming an isonitrosyl configuration for SI (inversion of the nitrosyl-ligand from Fe-NO to Fe-ON) and a *side-on* (η^2) configuration for SII, while the second model uses a harmonic potential to describe a NO relaxation.

The electronic orbital level diagrams of the ground state and the two excited states SI and SII are established from optical absorption measurements. The experimental results are compared to the DFT-calculations of the orbital level diagrams, which are based on the isonitrosyl and *side-on* configuration of the metastable states. The agreement between experiment and calculation is excellent for the ground state, whereas for the metastable state SI distinct differences show up, which do not allow an unambiguous assignment of the observed transitions to the calculated orbital level scheme. For the metastable state SII a reasonable agreement between the observed and the calculated level schemes is obtained.

The neutron diffraction experiments on the metastable excited state SI of SNP do not support the model proposing an isonitrosyl configuration of the nitrosyl ion, whereas x-ray experiments agree with both models. Based on the structural refinement of the neutron data it is proposed that a small but significant change in the Fe-N bond length ($\approx 0.05 \text{ \AA}$) and in the C-Fe-N angle ($\approx 3.5^\circ$) are the only rearrangements in the structure connected with the excitation of the metastable state SI. This result is consistently found for two data sets with different populations (22% and 44%) of the metastable state SI.

SBN belongs to the class of oxygen octahedral ferroelectrics possessing tetragonal

tungsten bronze structure. As in the case of perovskites, the structure is a three-dimensional network of NbO_6 -octahedra, which are linked at their corners. The channels built by this network are either empty or occupied by the Strontium and Barium atoms. For the determination of the incommensurately modulated structure of SBN, two large data sets of main reflections and first-order satellites were collected at the two single-crystal diffractometers TriCS at SINQ/PSI Villigen and 5C2 at LLB/Saclay. The refinement of the structure is done using a five-dimensional superspace approach with two harmonic modulation waves. It is shown that the origin of the incommensurate modulation are the disorder on the Strontium- and Barium-positions in the unit cell, where five Strontium and Barium atoms are distributed over six sites, and a rotational modulation of the NbO_6 -octahedra. The refinement using the harmonic approach yields reasonable agreement factors but there are indications that the structure needs to be refined with a more elaborate model. This must be based on the measurement of higher order satellites, which could not be detected so far. Measurements on the triple-axis spectrometer TASP at SINQ, where satellite spots at positions not coinciding with the higher order satellites were detected, indicate that a second type of modulation may be present in the crystal.

SBN crystals can be doped with transition metal elements and rare earths. This is used to tune the physical properties to the specific application. Therefore the magnetic properties of two crystals doped with Cerium and Chromium were investigated. The measurement of the field dependence of the magnetization $M(H)$ and the temperature dependence of the static magnetic susceptibility $\chi(T)$ is used to determine the number density n of magnetic ions doped into SBN crystals. In the case of a SBN crystal doped with 20000 ppm Cr^{3+} this method yields a number density $n_{\text{Cr}} = 1.67 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, which is consistent with other measurement methods. The measurement of the dynamic susceptibility of SBN:Ce is used to gain information about the spin-lattice relaxation processes in the material. It is found that a distribution of relaxation times is involved in the spin lattice relaxation process. This can be explained by the fact that Ce^{3+} occupies a Strontium-position in the SBN lattice, which is disordered due to the incommensurate modulation. Therefore every Ce^{3+} ion sees a slightly different environment. This leads to a different energy level splitting and influences therefore the relaxation time distribution. It is shown that the Orbach process dominates the relaxation behaviour of SBN:Ce in the temperature range 10 K-3 K. At the lowest temperatures (down to 1.8 K) the direct process provides the fastest relaxation time. The Raman process plays only a minor role in this system in the measured temperature range 10 K-1.8 K.

Zusammenfassung

Die Struktur der beiden photorefraktiven Materialien Natriumnitrosylprussiat ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SNP) und Strontiumbariumniobat ($\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, SBN) wird mittels Neutronenstreuung, Absorptionsspektroskopie und Suszeptibilitätsmessungen untersucht. Diese Materialien sind interessante Kandidaten für Anwendungen in der holographischen Datenspeicherung.

In SNP können zwei metastabile Elektronenzustände (SI und SII) mittels Lichtbestrahlung unterhalb von charakteristischen Zerfallstemperaturen von 200 K und 140 K erzeugt werden. Falls die Polarisierung des Lichtes im Wellenlängenbereich von 440 nm-470 nm senkrecht zur quasi-vierzähligen Achse N-C-Fe-N-O des $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Moleküls gewählt wird, können ca. 50% der Moleküle in den Zustand SI angeregt werden. Mittels Aufheizen über die charakteristische Zerfallstemperatur oder Lichtbestrahlung im Wellenlängenbereich von 600 nm-1200 nm können die Moleküle wieder in den Grundzustand zurücktransferiert werden. Mittels Lichtbestrahlung im Wellenlängenbereich von 900 nm-1200 nm werden ca. 35% der Moleküle von SI in den Zustand SII transferiert, während der Rest in den Grundzustand zurückversetzt wird. Die Struktur der angeregten Zustände ist umstritten und es gibt momentan zwei Modelle zu deren Beschreibung. Im ersten Modell, basierend auf Dichtefunktionalrechnungen, wird eine Isonitrosyl-Konfiguration (Inversion des Nitrosyl-Liganden von Fe-NO zu Fe-ON) für den Zustand SI und eine *side-on* (η^2) Anbindung des Nitrosyls für SII postuliert. Das zweite Modell benutzt ein harmonisches Potential, um eine Relaxation des Nitrosyl-Liganden zu beschreiben.

Die Orbital-Schemata des Grundzustandes und der beiden angeregten Zustände werden experimentell mittels Absorptionsmessungen bestimmt. Diese Ergebnisse werden mit den Resultaten aus den Dichtefunktionalrechnungen verglichen, welche die Isonitrosyl-Konfiguration stützen. Während für den Grundzustand eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung gefunden wird, stimmen die Daten für Zustand SI nicht sehr gut mit den gerechneten Energieniveaus überein. Für den Zustand SII hingegen passen die gemessenen Übergänge gut zum berechneten Orbital-Schema.

Die Neutronenbeugungsmessung am metastabilen Zustand SI sind nicht im Einklang mit einer Isonitrosyl-Konfiguration, während die Röntgenbeugungsmessungen mit beiden Modellen kompatibel sind. Aufgrund der Analyse der Neutronenmessungen wird ein Modell vorgeschlagen, in welchem kleine Änderungen in der Fe-N-Bindungslänge ($\approx 0.05 \text{ \AA}$) und im C-Fe-N-Winkel ($\approx 3.5^\circ$) die einzigen signifikanten Strukturänderungen sind, die im metastabilen Zustand SI auftreten. Dieses Resultat ist konsistent innerhalb zweier Neutronenbeugungsmessungen an Kristallen mit verschiedener Population von SI (22% und 44%).

Das ferroelektrische Material SBN gehört zur Familie der offenen Wolfram-Bronzen. Wie im Fall der Perovskite besteht die Struktur aus einem Netzwerk von NbO_6 -Oktaedern. Diese sind über ihre Ecken miteinander verbunden und bilden solcherart Kanäle, die entweder unbesetzt sind oder von den Strontium- und Barium-Atomen besetzt werden. Zur Bestimmung der inkommensurabel modulierten Struktur von SBN wurden zwei Datensätze auf den Einkristall-Diffraktometern TriCS an der SINQ am PSI Villigen und 5C2 am LLB in Saclay gemessen, wobei Haupt-Reflexe und Satelliten-Reflexe erster Ordnung in grosser Anzahl gemessen werden konnten. Die Verfeinerung der Struktur erfolgt im fünf-dimensionalen Superraum, wobei zwei harmonische Wellen zur Beschreibung der modulierten Struktur benutzt werden. Es wird gezeigt, dass der Ursprung der inkommensurablen Modulation sowohl in der strukturellen Unordnung der fünf Strontium- und Barium-Atome liegt, die über sechs Gitterplätze verteilt sind, als auch eine Folge der Rotation der NbO_6 -Oktaeder ist. Die Verfeinerung mit dem harmonischen Ansatz gibt eine gute Beschreibung der Struktur. Kleine Abweichungen zwischen beobachteter Streudichte und Modell weisen jedoch darauf hin, dass ein erweitertes Modell die Verfeinerung noch verbessern könnte. Dazu müssen jedoch Satelliten höherer Ordnung gemessen werden, welche in den durchgeführten Neutronenstreu-Experimenten nicht gefunden werden konnten. In elastischen Messungen auf dem Dreiaachsen-Spektrometer TASP an der SINQ wurden Satelliten an Positionen gefunden, die nicht mit den Satelliten höherer Ordnung zusammenfallen. Dies deutet darauf hin, dass eventuell eine zweite Art von Modulation benötigt wird, um alle strukturellen Details korrekt zu erfassen.

SBN-Kristalle können mit Übergangsmetallen oder Seltenen Erden dotiert werden, um die physikalischen Eigenschaften des Materials auf die jeweilige Anwendung hin zu optimieren. In dieser Arbeit werden die magnetischen Eigenschaften von SBN-Kristallen, dotiert mit Cerium und Chromium, präsentiert. Messungen der Feldabhängigkeit der Magnetisierung $M(H)$ und der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ werden benutzt, um die Dichte der eindotierten magnetischen Ionen in SBN zu bestimmen. Für einen mit 20000 ppm Cr^{3+} dotierten SBN-Kristall kann so in Übereinstimmung mit anderen Messmethoden die Dichte auf $n_{\text{Cr}} = 1.67 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt werden. Messungen der Frequenzabhängigkeit der dynamischen Suszeptibilität wurden in Ce-dotiertem SBN durchgeführt, um Informationen über die Spin-Gitter-Relaxation zu erhalten. Es zeigt sich, dass eine Verteilung von Relaxationszeiten auftritt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass das Ce^{3+} einen Strontium-Platz besetzt, auf welchem eine statistische Unordnung auftritt. Deshalb findet jedes Ce^{3+} -Ion eine leicht unterschiedliche lokale Umgebung vor, was zu einer anderen Aufspaltung der Energieniveaus führt. Im Temperaturbereich 10 K-3 K dominiert der Orbach-Prozess das Relaxationsverhalten. Bei tieferen Temperaturen (bis 1.8 K) führt die schnellste Relaxation über den direkten Prozess. Der Raman-Relaxationsprozess spielt eine untergeordnete Rolle im Temperaturbereich 10 K-1.8 K in diesem System.