

поля. При $\vartheta \neq \vartheta_c$ величина $\delta_{||}$ лишь в η^{-1} раз больше δ_0 . По периоду осцилляций импеданса и прозрачности слоистого проводника, согласно формуле (9), можно определить форму ПФ.

Список литературы

- [1] Азбель М. Я. // ЖЭТФ. 1960. Т. 39. № 2 (8). С. 400—412.
 [2] Гантмахер В. Ф. // ЖЭТФ. 1962. Т. 43. № 2 (8). С. 345—351.
 [3] Lure M. A., Peschansky V. G., Yiasemides K. // J. Low Temp. Phys. 1984. V. 56. N 3/4. P. 277—310.

Физико-технический институт
 им. А. Ф. Иоффе РАН
 Санкт-Петербург
 Горьковский
 государственный университет

Поступило в Редакцию
 21 ноября 1991 г.
 В окончательной редакции
 19 ноября 1991 г.

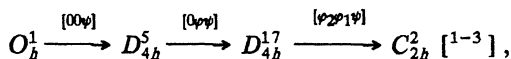
УДК 536.421.1

© Физика твердого тела, том 34, № 5, 1992
 Solid State Physics, vol 34, N 5, 1992

ТЕТРАГОНАЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ Gd^{3+} В СЕГНЕТОЭЛАСТИКЕ $CsSrCl_3$

В. А. Важенин, К. М. Стариченко, М. Ю. Артемов, М. В. Черницкий

В 3-сантиметровом диапазоне исследован спектр ЭПР ионов Gd^{3+} в монокристалле $CsSrCl_3$, выращенном методом Бриджмена и претерпевающим каскад структурных фазовых переходов



где φ и ψ — компоненты ротационных мод R_{25} и M_3 соответственно, выступающие в роли параметра порядка.

Как уже сообщалось [3, 4], в спектре ЭПР кубической фазы (393К) легированного гадолинием монокристалла $CsSrCl_3$, кроме кубического центра (тип 1), обусловленного замещением ионом Gd^{3+} иона Sr^{2+} с нелокальной компенсацией заряда и исследованного в [2-4], наблюдается два типа тетрагональных центров. Спектр одного из них (тип 2) описывается спиновым гамильтонианом с симметрией C_{4v} и параметрами, приведенными в таблице. Знаки параметров выбраны так, чтобы знаки констант четвертого ранга совпадали со знаками параметров кубических центров Gd^{3+} в $CsCaCl_3$ и $CsCdCl_3$ [5]. Авторы [6] наблюдали в изоструктурных фторидах тетрагональные центры Gd^{3+} с аксиальными параметрами $b_2^0 (CsCaF_3) = -942$ МГц и $b_2^0 (CsCdF_3) = -945$ МГц, возникшие в результате локальной компенсации заряда вакансией ближайшего двухзарядного катиона.

Параметры спингамильтониана тетрагональных центров Gd^{3+} в $CsSrCl_3$ в кубической фазе (b_2^m в МГц)

Тип центра	g	b_2^0	b_2^1	b_4^1	b_6^0	b_6^1
2	1.994(3)	-620(3)	-32(1)	-183(10)	1(1)	-27(25)
3	1.992(5)	-2450(15)	+23(5)	-10(20)	0(5)	20(50)

Близость величин параметров b_2^0 тетрагональных спектров в хлоридных и фторидных перовскитах является сильным аргументом в пользу одинаковой структуры наблюдаемых центров.

Другой тетрагональный центр Gd^{3+} в $CsSrCl_3$ (тип 3) описывается в кубической фазе спиновым гамильтонианом с параметрами, приведенными в таблице, которые весьма близки к значениям параметров центров Gd^{3+} в $CsCaCl_3$ и $CsCdCl_3$ с компенсацией избыточного заряда ионом серы S^{2-} в позиции ближайшего Cl^- [5]. В связи с этим, учитывая технологию выращивания кристаллов, можно предполагать, что центр третьего типа обусловлен компенсацией заряда Gd^{3+} ионом O^{2-} в позиции ближайшего иона Cl^- .

Для анализа предполагаемых моделей центров воспользуемся результатами суперпозиционной теории, развитой в работах [7, 8]. Согласно этой теории, параметр $b_2(R)$ в выражении

$$b_2^m = \sum_i \bar{b}_2(R_i) K_2^m(\vartheta_i, \varphi_i) \quad (1)$$

представляется в виде

$$\bar{b}_2(R) = \chi_p \bar{A}_{2p}(R_0)(R_0/R)^3 + \chi_s \bar{A}_{2s}(R_0)(R_0/R)^{10}, \quad (2)$$

где первое слагаемое дает вклад от точечных зарядов лигандов, а второе возникает в результате эффектов перекрытия (значения параметров приведены в [8]).

Вклад в b_2^0 компенсатора центра второго типа (вакансии иона Sr^{2+}), находящегося на расстоянии 0.56 нм, в основном обусловлен кулоновским полем и, согласно (2), составляет $\delta b_2^0 = -940$ МГц. Допуская сдвиг иона Cl^- , расположенного между Gd^{3+} и вакансией Sr^{2+} , в направлении парамагнитного иона (что совершенно естественно при соотношении ионных радиусов, нм: $R(Sr^{2+}) = 0.118$ и $R(Gd^{3+}) = 0.094$) всего на 0.0025 нм, получим дополнительный положительный вклад $\delta b_2^0 = 300$ МГц. Следовательно, как знак, так и величина аксиального параметра b_2^0 спектра второго типа хорошо объясняются в рамках предлагаемой модели центра.

Замена одного из ближайших ионов Cl^- на O^{2-} (тетрагональный центр третьего типа), согласно (2), приводит к $\Delta b_2^0 = -7300$ МГц ($R = 0.28$ нм). Радиальный сдвиг иона O^{2-} очень слабо сказывается на величине b_2^0 , однако можно ожидать приближение иона O^{2-} к Gd^{3+} до расстояния, равного сумме ионных радиусов 0.234 нм (в этом случае $\Delta b_2^0 = -7000$ МГц), что может способствовать радиальным сдвигам четырех ионов Cl^- от парамагнитного иона. Такие сдвиги порядка 0.01 нм, согласно (1, 2), дают положительный вклад $\Delta b_2^0 = 2600$ МГц и заметно улучшают объяснение экспериментальной величины b_2^0 .

Температурная зависимость положений перехода центра второго типа с осью компенсации, параллельной внешнему магнитному полю (рис. 1), в целом аналогична зависимости спектра ЭПР кубического центра [3]. Особенности в температурном поведении спектра ЭПР второго центра, соответствующие структурным превращениям кристалла, с точностью до ошибок измерений наблюдаются при тех же температурах, что и для кубического. Обращение в 0 на рис. 1 расщепления низкополевых сигналов ЭПР в окрестности низкотемпературного перехода не может быть объяснено увеличением ширины линии. Поскольку эти ЭПР-сигналы обусловлены парамагнитными центрами, находящимися в доменах

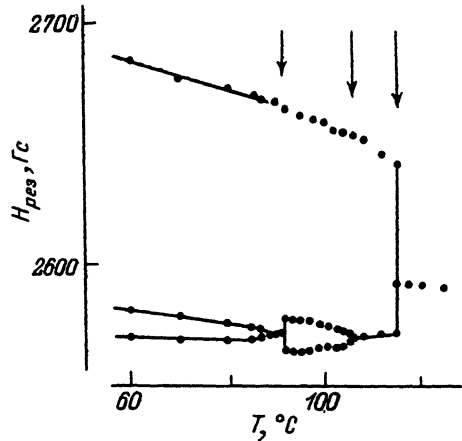


Рис. 1. Температурная зависимость положений компонент перехода $-3/2 \leftrightarrow -5/2$ центра типа 2 при $H \parallel$ оси компенсации.

Стрелками показаны температуры структурных переходов.

($\Psi\psi_1\psi_2$), ($\varphi_1\Psi\psi_2$) и ($\Psi\varphi_2\varphi_1$), ($\varphi_2\Psi\varphi_1$), то их эквивалентность при данной температуре свидетельствует о примерном равенстве вблизи тетрагонального центра φ_1 и φ_2 . Неэквивалентность в этих доменах при данной температуре кубических центров (рис. 1 в [3], а следовательно, и неравенство $\varphi_1 \neq \varphi_2$ в окрестности кубических центров, можно интерпретировать как влияние дефекта на перераспределение параметра порядка. Ширина линии центра типа 3 много больше, чем 1 и 2. В связи с этим достаточно отчетливо особенности в температурном поведении спектра удалось наблюдать только при разориентации от $H \parallel$ оси компенсации (рис. 2).

Пользуясь случаем, авторы выражают благодарность А. Е. Усачеву за предоставление кристаллов.

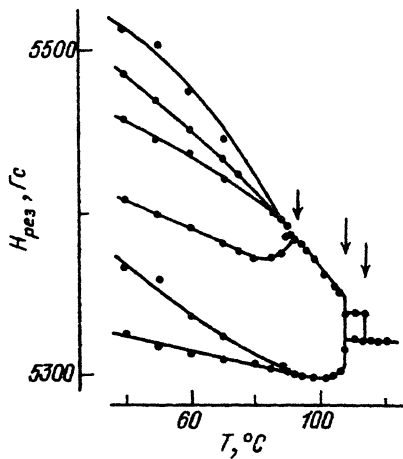


Рис. 2. Температурное поведение перехода $1/2 \leftrightarrow 3/2$ центра типа 3 при $\vartheta = 5^\circ$.

Список литературы

- [1] Александров К. С., Анистратов А. Т., Безносиков Б. Ф., Федосеева Н. В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных комплексов. Новосибирск: Наука, 1981.
- [2] Усачев А. Е., Яблоков Ю. В., Львов С. Г. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1439—1443.
- [3] Черницкий М. Ю., Важенин В. А., Никифоров А. Е., Усачев А. Е., Кроткий А. И., Артемов М. Ю. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 12. С. 3577—3584.
- [4] Важенин В. А., Черницкий М. В., Никифоров А. Е., Стариченко К. М., Артемов М. Ю., Усачев А. Е. // Тез. докл. XII Всесоюз. школы-симпозиума по магнитному резонансу. Кунгур, 1991. С. 39.
- [5] Vaills Y., Buzare J. Y. // J. Phys. Chem. Sol. 1987. V. 48. N 4. P. 363—370.
- [6] Arakawa M., Aoki H., Takeuchi H., Yosida T., Horai K. // J. Phys. Soc. Jap. 1982. V. 51. N 8. P. 2459—2463.
- [7] Левин Л. И., Черепанов В. И. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 3. С. 692—699.
- [8] Levin L. I. // Phys. Stat. Sol. B. 1986. V. 134. N 1. P. 275—280.

НИИ физики и прикладной математики
при Уральском университете
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
16 декабря 1991 г.