

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПОЛЕВОГО ЭФФЕКТА В ЭПР Fe^{3+} И Gd^{3+} В KTaO_3

И. Н. Гейфман, И. В. Козлова, А. П. Леванюк, Т. В. Сосько

Показано, что температурные зависимости электрополевого эффекта в ЭПР ионов Fe^{3+} и Gd^{3+} , находящиеся в одной и той же кристаллографической позиции, существенно различаются.

В случае ионов Fe^{3+} эти температурные зависимости полностью объясняются изменением диэлектрической постоянной матрицы. Для иона Gd^{3+} наблюдается более сильная температурная зависимость электрополевого эффекта, чем для иона Fe^{3+} . Это интерпретируется как свидетельство нецентральности иона Gd^{3+} в KTaO_3 или как наличие при низкой температуре реального или виртуального локального фазового перехода, при котором этот ион переходит в нецентросимметричную позицию.

В [1] показано, что температурную зависимость сдвига линии ЭПР Gd^{3+} в KTaO_3 под действием электрического поля нельзя объяснить температурной зависимостью поляризации. В [1] высказано предположение, что это связано со скачкообразным изменением структуры окружения этого иона (расположенного при $E=0$ в узле с центром инверсии) в результате фазового перехода в матрице, индуцированного электрическим полем. Вместе с тем изучение зависимости $P(E)$ не обнаружило сегнетоэлектрического фазового перехода в тех электрических полях, при которых в [1] наблюдались особенности электрополевого сдвига линии ЭПР.

В настоящей работе показано, что упомянутые особенности в электрополевым эффекте в ЭПР Gd^{3+} в KTaO_3 специфичны именно для этого иона и не наблюдаются для иона Fe^{3+} , локализованного в двух различных центросимметричных позициях, одна из которых совпадает с местоположением иона Gd^{3+} .

Особенности поведения иона Gd^{3+} объясняются из предположения, что с изменением температуры изменяется коэффициент жесткости для сдвига парамагнитного иона под действием локального электрического поля. Возможные причины этого обсуждаются ниже.

1. Приведем сначала данные о спектрах ЭПР иона Fe^{3+} и Gd^{3+} в KTaO_3 , соответствующих кубической симметрии центров в отсутствие электрического поля и определим знаки констант спинового гамильтониана.

В KTaO_3 ранее обнаружено пять типов парамагнитных центров Fe^{3+} . Два центра аксиальной симметрии — центры I и II [2-4], один центр ромбической симметрии — центр III [2] и два центра с кубическим окружением парамагнитного иона. Спектры последних центров описываются спин-гамильтонианом

$$\mathcal{H}_0 = g\beta H \hat{S} + \frac{a}{120} (\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4). \quad (1)$$

При $T=4.2$ К зарегистрирован спектр ЭПР иона Fe^{3+} , замещающего ион Ta^{5+} (местоположение иона Fe^{3+} установлено из анализа суперсверхтонкой структуры спектра), с константой кубического кристаллического поля $a (IV) = 345 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (центр IV) и при $T=300$ К — спектр, соответствующий кубической симметрии с константой $a (V) = 30 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (центр V), отнесенный к иону Fe^{3+} в узле иона K^+ [5].

Для увеличения интенсивности линий ЭПР, относящихся к кубическим центрам, проводился отжиг кристаллов по методике [6].

Нами определены знаки констант спин-гамильтониана, описывающего спектры центров IV и V. Для определения знака константы a (IV) измерены интенсивности линий ЭПР, соответствующих переходам $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ и $3/2 \leftrightarrow 1/2$ при $T=4.2$ К. Оказалось, что большую интенсивность имеет линия, находящаяся в больших магнитных полях. Из расчета диаграммы уровней энергии при отрицательной и положительной константах a (IV), видно, что в больших магнитных полях находится линия, соответствующая переходу $-3/2 \leftrightarrow -1/2$, а знак константы отрицателен [a (IV) = $-345 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$]. Знак константы a (V) принят нами отрицательным на том основании, что ион Fe $^{3+}$ замещает ион K $^{+}$ так же, как и в случае иона Gd $^{3+}$, имеющего константу a (Gd $^{3+}$) = $-14 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$ [7].

Непосредственное определение знака константы a (V) по интенсивностям линий ЭПР затруднено из-за перекрытия линий спектра данного центра с $M \neq 1/2$ (M — большее из спиновых чисел перехода $M \leftrightarrow M-1$) с линиями спектров с $M=1/2$ центров I, II и IV.

Мы хотим обратить внимание на особенность поведения ширины линии

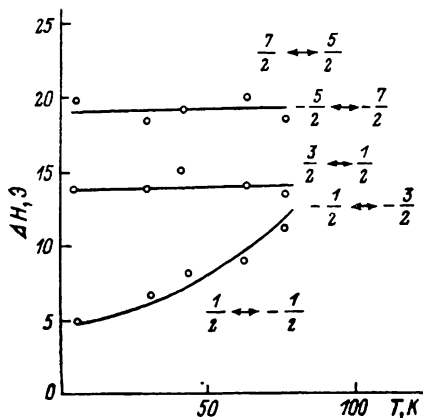


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линий ЭПР Gd $^{3+}$ в KTaO $_3$.

ЭПР Gd $^{3+}$ в KTaO $_3$ при изменении температуры. Так, при понижении температуры от 77 до 4.2 К значительно сужается линия, соответствующая переходу $1/2 \leftrightarrow -1/2$ (рис. 1), в то время как у линий, соответствующих переходам с $M \neq 1/2$, столь сильного изменения ширины линии не наблюдалось. Вероятно, в уширении принимают участие два механизма, один из которых уширяет линии при нагреве, другой — при охлаждении. Первый приводит к одинаковому уширению всех линий ЭПР, а другой (существенный при $T < 77$ К) обуславливает уширение линий с $M \neq 1/2$.

2. Исследован электрополевой эффект в ЭПР Fe $^{3+}$ в KTaO $_3$ [для иона Fe $^{3+}$ (V) электрополевой эффект изучен впервые, а для иона Fe $^{3+}$ (IV) он наблюдался ранее лишь при $T=4.2$ К [8]] и получены дополнительные данные по электрополевому эффекту в ЭПР Gd $^{3+}$ в KTaO $_3$. Измерения электрополевого эффекта проведены на радиоспектрометре ЭПР 3-см диапазона РЭ-1307 в интервале температур $T=4.2 \div 96$ К. Наблюдалось смещение линий ЭПР парамагнитных центров IV и V кубической симметрии с $M \neq 1/2$. Смещение линий ЭПР центра IV при $T=4.2$ К такое же, как смещение, найденное в [8].

На парамагнитный центр действует локальное электрическое поле $E_{loc} = E + \gamma P$, причем в высокополяризуемых кристаллах $E \ll \gamma P$. Сдвиг линии ЭПР для centrosymmetric положения парамагнитного иона является четной функцией поляризации. Для $E = E_z$ соответствующий вклад в спин-гамильтониана имеет вид

$$\mathcal{H}_E = (\alpha P^2 + \beta P^4 + \dots) \frac{1}{3} [3\hat{S}_z^2 - S(S+1)]. \quad (2)$$

Целесообразно поэтому характеризовать электрополевой эффект зависимостью сдвига линии ЭПР от квадрата поляризации.

Величина поляризации вычислялась по формуле

$$E = \chi P + \xi P^3 + \zeta P^5. \quad (3)$$

При $T=77$ К $\chi=136 \cdot 10^6$ В·м/Кл; $\xi=0.6 \cdot 10^{10}$ В·м⁵/Кл³; $\rho=0.16 \times 10^{12}$ В·м⁹/Кл⁵ [9, 10].

Из сопоставления измеренных и рассчитанных значений (рис. 2) при $T=77$ К получен единственный параметр α , равный

$$\alpha(\text{IV}) = -(2.9 \pm 0.3) \cdot 10^4 (\text{м}^4 \cdot \text{Э})/\text{Кл}^2,$$

$$\alpha(\text{V}) = (1.1 \pm 0.2) \cdot 10^4 (\text{м}^4 \cdot \text{Э})/\text{Кл}^2,$$

$$\alpha(\text{Gd}) = (0.88 \pm 0.07) \cdot 10^4 (\text{м}^4 \cdot \text{Э})/\text{Кл}^2.$$

Знаки констант α определены по отношению к знакам констант основного спин-гамильтониана, описывающего кубические центры Fe^{3+} и Gd^{3+} .

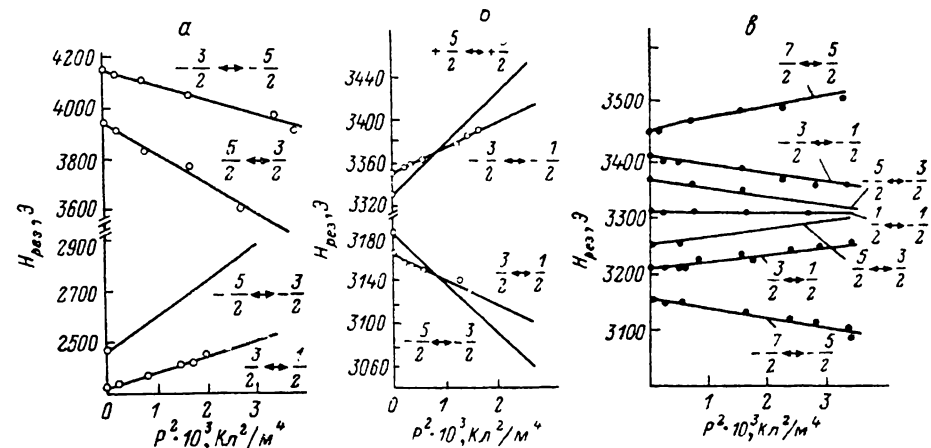


Рис. 2. Зависимость сдвига линий ЭПР Fe^{3+} (центры IV (а) и V' (б)) и Gd^{3+} (в) в KTaO_3 от квадрата поляризации при $T=77$ К.

На рис. 2, а и б приведена зависимость сдвига линии ЭПР от P^2 для Fe^{3+} . Эта зависимость имеет линейный характер и не изменяется при изучении электрополевого эффекта во всем исследованном интервале температур.

Для парамагнитного центра Gd^{3+} зависимость $\delta H(P^2)$ (рис. 2, в) не изменяется при изменении температуры лишь при $T > 60$ К. При $T < 60$ К в зависимости $\delta H(P^2)$ увеличивается наклон линий (правда, при самых низких температурах увеличение прекращается и зарегистрировано не очень четкая тенденция к уменьшению), а при $T=4.8$ К линейная зависимость нарушается. Экспериментальные данные описываются формулой

$$\delta H = \left(M - \frac{1}{2} \right) [\alpha(\text{Gd}) P^2 + \beta P^4]. \quad (4)$$

Коэффициенты α и β зависят от температуры и изменяются от $\alpha=(0.5 \pm 0.02) \cdot 10^5$ Э·м⁴/Кл² и $\beta=-(0.5 \pm 0.02) \cdot 10^7$ Э·м⁸/Кл⁴ при $T=4.8$ К до $\alpha=(0.88 \pm 0.07) \cdot 10^4$ Э·м⁴/Кл² и $\beta=(0 \pm 1) \cdot 10^4$ Э·м⁸/Кл⁴ при $T=77$ К.

На рис. 3 изображены зависимости $\delta H(P^2)$ при двух разных температурах ($T=4.8, 77$ К), а также приведен ряд точек, относящихся к другим температурам. Видно, что с понижением температуры существенно увеличивается начальный наклон и в самой зависимости появляется нелинейность.

Обсудим возможные причины такой эволюции $\delta H(P^2)$ для иона Gd^{3+} . Электрополевого эффект может быть обязан как непосредственному влиянию на электронный спин сдвигов окружающих ионов (вследствие поляризации кристалла), так и смещению самого парамагнитного иона. Естественно, что для иона в centrosymmetric позиции δH зависит лишь от квадрата смещения. Поскольку зависимость $\delta H(P^2)$ для иона Fe^{3+} не изменяется с температурой, можно считать, что в случае Gd^{3+} имеет

место изменение с температурой коэффициента жесткости для сдвига парамагнитного иона под действием локального поля.

Выразим коэффициенты α и β через эту жесткость. Зависимость смещения парамагнитного иона x от E_{loc} удобно представить в том виде, в котором обычно представляется зависимость по поляризации нелинейного кристалла от поля

$$E_{loc} = \bar{\alpha}x + \bar{\beta}x^3. \quad (5)$$

Для не слишком-мягкого центра имеем

$$x = \frac{E_{loc}}{\bar{\alpha}} - \frac{\bar{\beta}E_{loc}^3}{\bar{\alpha}^4}. \quad (6)$$

Следовательно, $\alpha = b\gamma^2\bar{\alpha}^{-2}$, $\beta = -2b\bar{\beta}\gamma^4\bar{\alpha}^{-5}$, где b — коэффициент пропорциональности между параметрами спин-гамильтониана (4) и смещения иона (6). Как видно из рис. 3, коэффициент α возрастает при понижении температуры, что естественно объяснить уменьшением $\bar{\alpha}$. Исходя из имеющихся данных невозможно однозначно указать причину такого поведения

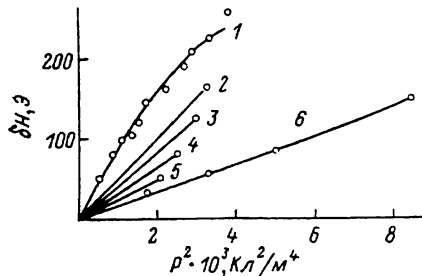


Рис. 3. Зависимость сдвига линии ЭПР Gd^{3+} (переход $5/2 \leftrightarrow 3/2$, $E \perp H$) в $KTaO_3$ от квадрата поляризации при различных температурах.

T , К: 1 — 4.8, 2 — 19, 3 — 30, 4 — 42, 5 — 54, 6 — 77.

ния жесткости $\bar{\alpha}$. Можно предположить, что Gd^{3+} является нецентральный ион. В этом случае температурную зависимость $\bar{\alpha}$ удобно обсудить, пользуясь формулой, следующей из теории тепловых флуктуаций

$$\langle x^2 \rangle \sim \frac{T}{\bar{\alpha}}, \quad (7)$$

где скобки $\langle \rangle$ означают статистическое усреднение. Для δ -образного многоминимумного потенциала $\bar{\alpha} \sim T^{-1}$, такая же температурная зависимость будет иметь место и в реальном случае для самых низких температур. Для высоких температур, когда наличие барьеров между минимумами несущественно, $\langle x^2 \rangle \sim T$ и $\bar{\alpha}$ не зависит от температуры. Судя по данным, приведенным на рис. 3, в нашем случае имеет место промежуточная ситуация. Если Gd^{3+} является нецентральный ион, то при самых низких температурах линия ЭПР должна уширяться и затем расщепиться. Некоторое относительное уширение линий с $M \neq 1/2$ действительно наблюдается. Однако расщепление линий не отмечалось вплоть до самой низкой в нашем эксперименте температуры ($T = 4.2$ К). Другое возможное объяснение уменьшения $\bar{\alpha}$ состоит в том, что в районе низких температур происходит локальный фазовый переход (центральный ион становится нецентральный) [11]. Естественно, что и в этом случае должны наблюдаться уширение и расщепление линий ЭПР. И, наконец, третья возможность состоит в том, что локальный фазовый переход является виртуальным с условной точкой перехода в области отрицательных температур.

Л и т е р а т у р а

- [1] Гейфман И. Н., Сытников А. А., Круликовский Б. К. ФТТ, 1986, т. 28, № 4, с. 971—976.
- [2] Wessel G., Goldlick H. J. Appl. Phys., 1968, vol. 39, N 10, p. 4855—4856.
- [3] Бывков И. П., Глинчук М. Д., Кармазин А. А., Лагута В. В. ФТТ, 1983, т. 25, № 12, с. 3586—3590.
- [4] Лагута В. В., Глинчук М. Д., Кармазин А. А., Бывков И. П., Сырников П. П. ФТТ, 1985, т. 27, № 7, с. 2211—2214.
- [5] Hannon D. M. Phys. Rev., 1967, vol. 164, N 2, p. 366—371.

- [6] *Gonzalez R., Abraham M. M., Boatner L. A., Chen Y. J.* Chem. Phys., 1983, vol. 78, N 2, p. 660—664.
- [7] *Unoku H., Sakudo T.* J. Phys. Soc. Japan, 1966, vol. 21, N 9, p. 1730—1733.
- [8] *Wemple S. H.* Bull. Am. Phys. Soc., ser. II, 1966, vol. 8, N 1, p. 6.
- [9] *Wemple S. H.* Phys. Rev., 1965, vol. 137, N 5, p. 1575—1582.
- [10] *Гефман И. И., Круликовский Б. К., Сытиков А. А.* ФТТ, 1981, т. 23, № с. 1247—1250.
- [11] *Ribeira G. M., Gonzaga L. V., Chaves A. S., Gazzinelli R., Blinc R., Cerc P., Prelovšek P., Silkin N.* Phys. Rev. B, 1982, vol. 25, N 1, p. 311—318.

Институт полупроводников АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
17 апреля 1987 г.
В окончательной редакции
1 сентября 1987 г.