

.УДК 537.226.33

**УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ ЭПР
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЕ,
ИНДУЦИРОВАННОЙ ДИПОЛЬНЫМИ ПРИМЕСЯМИ
($\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3 : \text{Fe}^{3+}$)**

Б. Е. Вугмейстер, М. Д. Глинчук, А. П. Печеный

Проведены измерения угловой и температурной зависимостей уширения линий ЭПР аксиального центра Fe^{3+} в $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x=0.06$) в интервале температур 77—4.2 К. Показано, что наблюдаемое уширение всей линии при $T=4.2$ К обусловлено как неразрешенным расщеплением из-за возникновения спонтанной поляризации, так и уширением индивидуальных компонент, связанным с наличием пространственных флуктуаций поляризации в примесном сегнетоэлектрике $\text{KTaO}_3 : \text{Nb}$. Из эксперимента оценена величина среднеквадратичной флуктуации поляризации $\langle \delta P^2 \rangle^{1/2} \approx 0.9 P_s$ (P_s — спонтанная поляризация). В предположении, что ионы Nb являются нецентральными в паразлектрической фазе, с использованием модели точечных ионов и теории электродипольного уширения линий ЭПР в сегнетоэлектрике сделана оценка величины нецентрального смещения ионов Nb $x_0 \approx 5 \cdot 10^{-2} \div 3 \cdot 10^{-3}$ Å.

В последние годы значительный интерес вызвали исследования природы и особенностей фазовых переходов, индуцированных дипольными примесями в сильно поляризуемых диэлектриках, в частности в $\text{KTaO}_3 : \text{Nb}$ (см., например, [1-3]). Из-за случайного хаотического расположения примесей описание таких систем только в терминах возникающей однородной спонтанной поляризации P_s недостаточно. Даже при $T \ll T_c$ (T_c — температура сегнетоэлектрического фазового перехода), когда тепловые флуктуации поляризации подавлены, должны иметь место пространственные флуктуации поляризации, связанные с неоднородным расположением дипольных примесей, которые заполяризуют вблизи себя определенную область кристалла. Поэтому можно ожидать, что в примесных сегнетоэлектриках величина среднеквадратичной флуктуации поляризации $\langle P^2 \rangle \neq P_s^2$. Количественное отличие $\langle P^2 \rangle$ от P_s^2 при $T \ll T_c$ может служить мерой пространственного беспорядка в примесных сегнетоэлектриках.

Эффективным методом изучения локальных флуктуаций в сегнетоэлектриках является исследование ширины линии ЭПР парамагнитных зондов, обладающих линейным электрополевым эффектом [4]. В KTaO_3 такими хорошо изученными парамагнитными зондами являются аксиальные центры Fe^{3+} , электроспиновая постоянная которых весьма велика, что определяет их высокую чувствительность к локальным электрическим полям, связанным с поляризацией $P(r)$.

Целью настоящей работы явилось изучение пространственных флуктуаций поляризации по уширению линии ЭПР аксиальных центров Fe^{3+} в $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (КТН).

Измерения спектров ЭПР проводились на радиоспектрометрах 3-м диапазона РЭ-1306 (при $T=77$ К) и РЭ-1301 с диэлектрическим резонатором (в диапазоне температур $4.2 \leq T \leq 77$ К). Монокристаллы КТН (с 10 ат. % Nb в шихте) выращивались из расплава по методу Чохральского. Концентрация x ионов Nb, вошедших в монокристалл, определя-

лась по температуре пика диэлектрической проницаемости исследованных образцов ($T_c \approx 70$ К [5]) с учетом концентрационной зависимости температуры $T_c(x)$ в KTN [6] и составила $x=0.06$.¹

В указанном диапазоне температур наблюдаемый спектр ЭПР аксиального центра Fe^{3+} в номинально «чистом» $KTaO_3$ соответствует так называемой «узкой» линии (в терминологии работы [4]), обладающей электрополевым эффектом и, как указывалось выше, чувствительной к внутренним электрическим полям. При произвольном направлении магнитного поля спектр ЭПР состоит из трех одиночных линий («внутрикрамерсовы» переходы $\pm 1/2$), соответствующих трем типам аксиальных центров с осями вдоль кубических направлений типа [100].

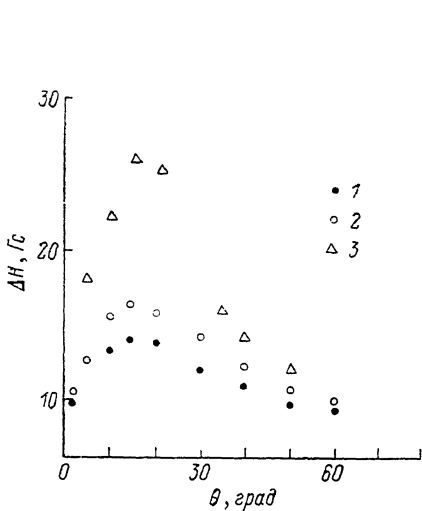


Рис. 1. Угловые зависимости ширины линии ЭПР аксиального центра Fe^{3+} в $KTaO_3$ (1) при 77 К и в $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ ($x=0.06$) при 77 (2) и 4.2 К (3) в плоскости zx парамагнитного центра.

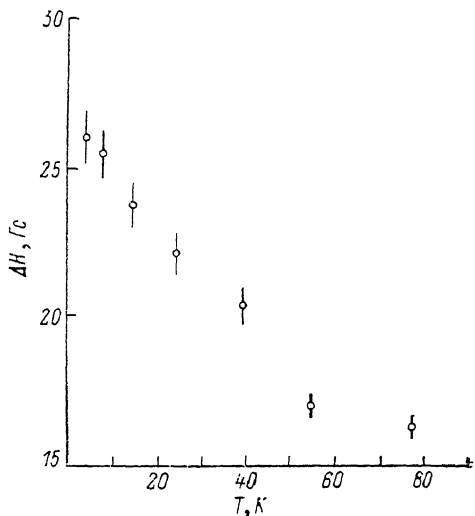


Рис. 2. Температурная зависимость ширины линии ЭПР Fe^{3+} в $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ ($x=0.06$) при $\theta=14^\circ$.

На рис. 1 приведены угловые зависимости ширины линии ЭПР Fe^{3+} в кристаллах $KTaO_3$ и KTN ($x=0.06$) в плоскости zx парамагнитного центра (z — ось центра) при температурах $T=77$ и 4.2 К.² При $T=77$ К форма наблюдаемых линий хорошо описывается лоренцевой кривой. Как видно из рис. 1, при $T=4.2$ К введение в кристалл Nb приводит к сильному уширению линии ЭПР, тогда как при $T=77$ К уширение весьма незначительно. В то же время из температурной зависимости ширины линии ЭПР Fe^{3+} в KTN (рис. 2) следует, что существенное уширение начинается при понижении температуры ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Наблюдаемое уширение ниже T_c может быть связано как с флуктуациями поляризации, так и с неразрешенным расщеплением, обусловленным спонтанной поляризацией.

Оценим в первую очередь, не является ли эффект уширения линии ЭПР ниже T_c следствием лишь неразрешенного расщепления. Возникновение поляризации $P(r)$ приводит к сдвигу линии ЭПР каждого парамагнитного центра на величину

$$\Delta H(r) = p \cdot E_x(r) = \bar{p} \cdot P(r), \quad \bar{p} = (4\pi/3) \chi_{pD}, \quad (1)$$

где $E_x(r)$ — локальное электрическое поле в месте нахождения парамагнитного центра, обусловленное поляризацией $P(r)$; p — электроспиновая

¹ В настоящей работе и в [5] последовались одни и те же образцы.

² Температурная зависимость ширины линии ЭПР в «чистом» $KTaO_3$ в исследуемом интервале температур отсутствует [4].

постоянная парамагнитного центра; γ_p — фактор Лоренца в месте его нахождения. В условиях эксперимента (H в плоскости zx) $p_x \neq 0$, $\overline{p_z} = p_y = 0$. Суммарный сдвиг $\overline{\Delta H}$ наблюдаемой линии ЭПР определяется первым моментом распределения $\Delta H(r)$

$$\overline{\Delta H} = \bar{p} \cdot P_s / \sqrt{3}, \quad (2)$$

множитель $1/\sqrt{3}$ связан с тем, что $P \parallel [111]$ [3]. Используя значение $P\gamma_p = 3.6 \cdot 10^{-4}$ Гс·см/кВ при $\theta = 14^\circ$, определенное в [7] из данных по внешнему электрополевому эффекту в KTaO_3 , и значение P_s ($T = 4.2$ К, $x = 0.06$) = 0.065 К/м² [8], получаем $\overline{\Delta H} = 5$ Гс. Таким образом, при $T = 4.2$ К следует ожидать расщепления линии ЭПР на величину $2\overline{\Delta H} = 10$ Гс при $\theta = 14^\circ$. Если в качестве ширины индивидуальной компоненты принять ширину линии при 77 К, равную 16 Гс при $\theta = 14^\circ$, то получим полную ширину линии, обусловленную неразрешенным расщеплением, $\Delta H = 23$ Гс. Как видно из рис. 1, рассчитанная таким образом полная ширина меньше наблюдаемой в эксперименте, что указывает на то, что даже при $T \ll T_c$ имеет место уширение линии ЭПР, не сводящееся лишь к неразрешенному расщеплению, связанному со спонтанной поляризацией. Можно показать, что при рассчитанной выше величине расщепления наблюдаемая в эксперименте ширина линии $\Delta H = 26$ Гс будет иметь место при ширине индивидуальной компоненты $\Delta H_i = 21$ Гс. Следовательно, наблюдаемое уширение ниже T_c обусловлено как неразрешенным расщеплением, так и уширением индивидуальной компоненты, связанным с наличием пространственных флуктуаций поляризации.

Оценим теперь из экспериментальных данных величину $\langle \delta P_x^2 \rangle = \langle (P_r - P_{sx})^2 \rangle$ при 4.2 К, являющуюся мерой пространственных флуктуаций поляризации в примесном сегнетоэлектрике КТН. Для этого необходимо выделить вклад ΔH_{ip} в ширину индивидуальной компоненты ΔH_i , обусловленный неоднородностью поляризации. Это можно сделать, если учесть, что флуктуации поляризации $P(r)$, индуцированные дипольными примесями Nb в KTaO_3 при $x = 0.06$, должны быть близки к гауссовым. Действительно, мерой близости флуктуаций поляризации к гауссовым является величина параметра nr_c^3 [9] ($n = x/V_0$, V_0 — объем элементарной ячейки), где r_c — радиус корреляции поляризации в KTaO_3 : $r_c \sim \sqrt{\epsilon_0}$, ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость «чистого» кристалла.³ Используя интерполированное значение $\epsilon \simeq 10^3$ при $x = 0.06$ [8], получаем оценку $nr_c^3 \simeq 1$, согласующуюся с предположением о гауссовом характере флуктуаций.

Согласно известным формулам свертки лоренцевой и гауссовой форм линий (как указывалось выше, при 77 К линия имеет лоренцеву форму), получаем $\Delta H_{ip} = 9$ Гс. Поскольку, согласно (1),

$$\Delta H_{ip} = 2\bar{p} \langle \delta P_x^2 \rangle^{1/2}, \quad (3)$$

имеем $\langle \delta P_x^2 \rangle^{1/2} \simeq 0.9 P_s$. Таким образом, видно, что флуктуации поляризации в примесном сегнетоэлектрике КТН при $x = 0.06$ являются весьма заметными. Этот вывод был сделан независимо в [11] на основе оптических измерений, где было получено соотношение $\langle \delta P_x^2 \rangle^{1/2} \simeq 2 P_s$ при $x = 0.02$. Обратим внимание на то, что имеет место определенная корреляция между данными работы [11] и нашими результатами, так как по мере увеличения концентрации примеси должно выполняться соотношение

$$\frac{[\langle \delta P_x^2 \rangle^{1/2} / P_s]_{x_1}}{[\langle \delta P_x^2 \rangle^{1/2} / P_s]_{x_2}} \sim \sqrt{\frac{x_2}{x_1}}. \quad (4)$$

³ Для более точных оценок нужно учитывать перенормировку r_c ангармоническим взаимодействием решетки с диполями Nb. При $T \ll T_c$ величину r_c можно приблизительно определить по значению диэлектрической проницаемости ϵ в КТН [10].

Как видно из приведенных данных, это соотношение выполняется с достаточной степенью точности, что может служить дополнительным свидетельством в пользу того, что возникающие в примесной системе КТН флуктуации поляризации связаны просто с неупорядоченным расположением диполей и для их объяснения не надо привлекать дополнительные гипотезы типа «кооперативного дипольного стекла» [11].

Следует, однако, заметить, что абсолютные величины P_s и $\langle \delta P^2 \rangle$, полученные из оптических измерений, превосходят аналогичные значения, полученные из диэлектрических экспериментов. Подобная ситуация имела место и в $\text{KTaO}_3 : \text{Li}$ [12, 13].

Оценим теперь величину локализованных дипольных моментов в низкотемпературной фазе КТН. Если пренебречь, для оценок, расщеплением частоты мягкой моды ниже T_c , то для уширения ΔH_{ip} получаем аналогично [14]

$$\Delta H_{ip} = 0.8 \gamma_p P d^* \sqrt{n/r c^2}, \quad (5)$$

что с учетом приведенных выше экспериментальных данных дает $d^* = 24 \text{ eÅ}$ при $T = 4.2 \text{ К}$. Поскольку $d^* = (\gamma_e d)/3$, то $\gamma d = 7.3 \cdot 10^{-2} \text{ eÅ}$, где $d = zr$, z — заряд, r — плечо диполя. Для иона Nb, замещающего ионы Ta, $r = |x_{\text{Nb}} - x_{\text{Ta}}|$, x_{Nb} — положение иона Nb в сегнетофазе, x_{Ta} — положение в сегнетофазе узла Ta. В модели точечных ионов $z = 5e$, $\gamma_{\text{Ta}} \approx 5$, что дает $r \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ Å}$. Величину среднего смещения ионов Ta в сегнетофазе можно оценить по значению спонтанной поляризации $x_{\text{Ta}} = P_s V_0 / z \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ Å} \gg r$. Таким образом, смещения ионов Nb в сегнетофазе близки к смещениям ионов Ta.

Если к тому же предположить (вслед за [3, 15]), что ионы нецентральны в параэлектрической фазе, то в этом случае найденные значения r и x_{Ta} дают предельные значения величины нецентрального смещения Nb в параэлектрической фазе в модели точечных ионов. Отсутствие существенного уширения линии ЭПР при 77 К можно объяснить эффектом динамического сужения, связанного с быстрыми реориентациями ионов Nb между нецентральными положениями с частотой $\nu \gg \Delta H_{ip} g \beta / \hbar \approx 30 \text{ МГц}$. (Наблюдаемое при $T = 77 \text{ К}$ незначительное уширение связано, по-видимому, с упругими полями, создаваемыми Nb как центром дилатации). Такая оценка частот реориентации Nb согласуется с результатами [15].

Л и т е р а т у р а

- [1] Брус А., Каулли Р. Структурные фазовые переходы. М., 1984. 400 с.
- [2] Kugel G., Vogt H., Kress W. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 2. P. 985—991.
- [3] Samara G. A. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. N 3. P. 238—301.
- [4] Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д., Печеный А. П. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 11. С. 3389—3396.
- [5] Бовтун В. П., Сырников П. П., Юшин Н. К., Поплавко Ю. М. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49. № 2. С. 293—296.
- [6] Rytz D., Chatelain A., Höchli U. T. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 11. P. 6830—6840.
- [7] Гейфман И. Н., Глинчук М. Д., Круликовский Б. К. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. № 4. С. 1468—1473.
- [8] Höchli U. T., Boatner L. A. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 1. P. 266—275.
- [9] Folk R., Schwable F. // Sol. St. Comm. 1974. V. 15. N 5. P. 937—941.
- [10] Вугмейстер Б. Е. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 4. С. 1190—1193.
- [11] Kleeman W., Schäfer F. J., Rytz D. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. N 18. P. 2038—2041.
- [12] Courtens E. // J. Phys. C. 1981. V. 14. N 3. P. L37—L42.
- [13] van der Klink J. J., Rytz D., Borsa F., Höchli U. T. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 1. P. 89—101.
- [14] Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д., Кармазин А. А., Кондакова И. В. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1380—1386.
- [15] Lyons K. B., Fleury P. A., Rytz D. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. N 17. P. 2207—2210.