Критическое замедление локальных флуктуаций вблизи перехода параэлектрическая–несоразмерная фаза кристаллов Rb_2ZnCl_4

© М.П. Трубицын, В.И. Пастухов, Т.М. Бочкова

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 11 июня 1998 г.)

Проведено изучение аномального уширения ЭПР линий центров Mn^{2+} в высокотемпературной окрестности перехода параэлектрическая–несоразмерная фаза кристаллов Rb_2ZnCl_4. Показано, что уширение резонансных линий имеет неоднородный характер и обусловлено вкладом низкочастотных флуктуаций, соответствующих центральному пику в спектре элементарных возбуждений. Полученные данные позволили оценить величину критического индекса корреляционной длины $\nu = 0.64 \pm 0.02$, соответствующую $3d$ XY-модели Гейзенберга.

Известно, что вблизи структурных фазовых переходов динамические свойства кристаллических материалов приобретают релаксационный характер, что проявляется в возникновении центрального пика в колебательном спектре. Значительный вклад в изучение критической динамики в окрестности структурных фазовых переходов был внесен при помощи радиоспектроскопических методов и, в частности, ЭПР [1–3]. Для большого числа кристаллов в окрестности точки перехода наблюдалось аномальное уширение и изменение формы резонансных линий, обусловленное критическим замедлением динамики параметра порядка. Как правило, структурные искажения, происходящие при переходе, приводят к изменениям в ЭПР спектре, который для низкотемпературной фазы может быть описан при помощи спин-гамильтониана (СГ)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'. \tag{1}$$

Первый член $\mathcal{H}_0$ в (1) определяет состояние парамагнитного центра в высокотемпературной фазе; $\mathcal{H}'$ рассматривается как возмущение и включает спиновые операторы, ответственные за изменение позиционной симметрии при переходе [4]. Параметры при спиновых операторах в $\mathcal{H}'$ зависят от величины структурных смещений в окружении парамагнитного центра. Возникновение ненулевого значения локального параметра порядка ниже точки перехода вызывает температурный сдвиг положения ЭПР-сигналов. Флуктуации локального параметра порядка, порождая динамическую часть $\mathcal{H}'$, вносят вклад в ширину и приводят к изменению формы резонансных линий. В рамках (1) уширение резонансных линий в области фазового перехода может быть связано с вкладами двух типов [5]. Первый, δH_S, определяется диагональными матричными элементами СГ $\mathcal{H}'$ и спектральной плотностью флуктуаций $J(0)$ на нулевой частоте. Второй вклад в ширину линий, δH_{NS}, определяется недиагональными матричными элементами $\mathcal{H}'$ и спектральной плотностью $J(\omega_{res})$ на частоте резонанса $\omega_{res} \sim 10^{10}$ Hz. Авторы работы [5] показали, что для случая, когда характерные частоты флуктуаций Ω значительно превышают обусловленную этими флуктуациями ширину линии ω_1, спектральный контур имеет лоренцеву форму с шириной $(\delta H_S + \delta H_{NS})$. В пределе медленных флуктуаций $\Omega \ll \omega_1$ форма линии может быть описана сверткой лоренциана с недиагональной шириной δH_{NS} и гауссиана, ширина которого определяется диагональной компонентой δH_S [5].

1. Экспериментальные результаты

В настоящей работе приведены результаты изучения ЭПР центров Mn^{2+} в кристаллах тетрахлорцинката рубидия, принадлежащего семейству изоморфных соединений A_2BX_4 [6]. При $T_i = 303$ K кристаллы Rb_2ZnCl_4 претерпевают переход из высокотемпературной параэлектрической (группа симметрии $D_{2h}^{16}-Pnam$, $b > a > c$) в несоразмерную фазу с возникновением структурной модуляции, описываемой волновым вектором $q_i = (1/3 - \delta)a^*$ [7,8].

Образцы были приготовлены из монокристаллов, выращенных по методу Чохральского [9]. Измерения проводились на стандартном радиоспектрометре X-диапазона. Температура образцов регулировалась нагреванием в парах жидкого азота с погрешностью в пределах 0.1 K.

Высокополевая группа сверхтонких линий $M_S = 3/2 \leftrightarrow 5/2$ регистрировалась в процессе охлаждения образцов по мере приближения к T_i сверху. На рис. 1 представлены экспериментальные спектры для двух ориентаций внешнего магнитного поля **H** относительно осей кристалла. Видно, что при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ сверхтонкий секстет не испытывает заметных изменений вблизи T_i^+ (рис. 1, a). Отклонение **H** от оси **a** в плоскости (010) на угол 7° приводит к существенному изменению температурного поведения спектрального контура, который претерпевает значительное уширение при $T \to T_i^+$ (рис. 1, b). Отметим, что анализ полученных спектров осложняется наложением соседних сверхтонких компонент, ширины которых (~ 3.2 mT) сравнимы с величиной сверхтонкого расщепления (~ 7.5 mT).

Ранее в работе [10] сообщалось об уширении ЭПР линий Mn^{2+} в окрестности T_i кристаллов Rb_2ZnCl_4. При

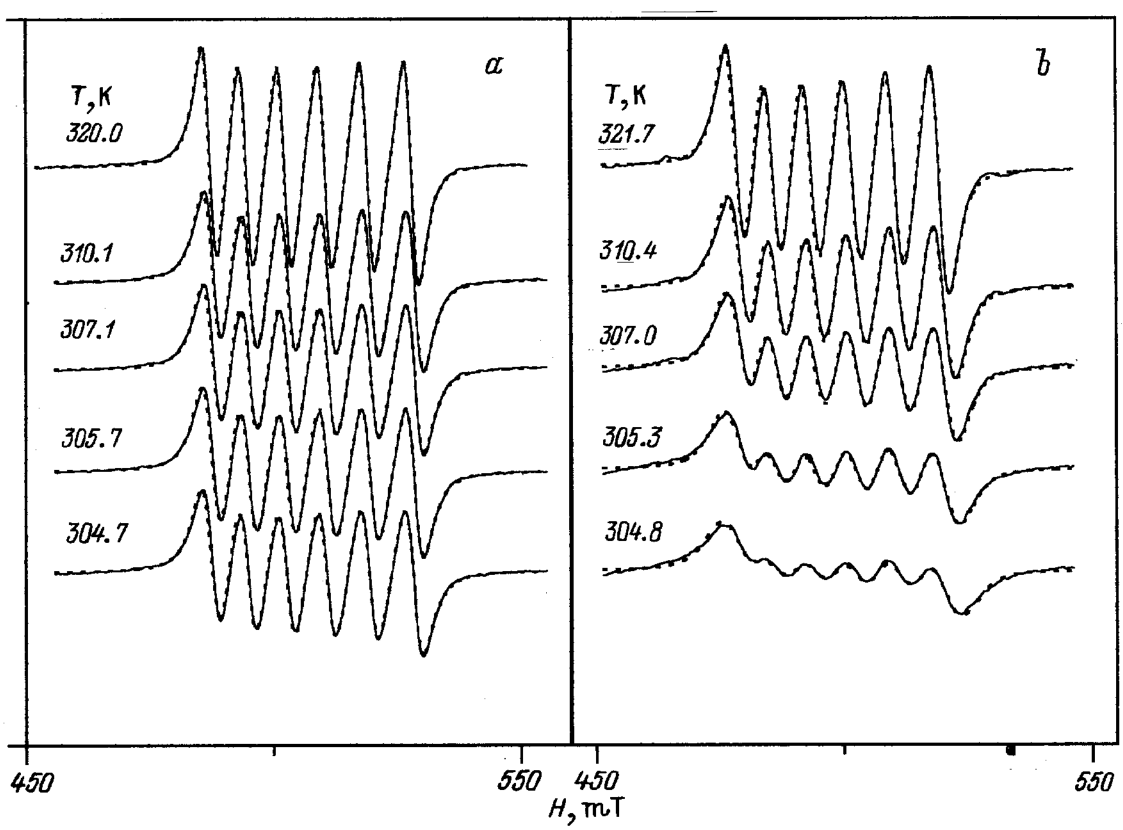

Рис. 1. Фрагмент ЭПР-спектра кристаллов $Rb_2ZnCl_4:Mn^{2+}$, соответствующий сверхтонкой группе $M_S = 3/2 \leftrightarrow 5/2$, в высокотемпературной окрестности $T_i = 304.4\,\mathrm{K}$. a — $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$, b — $\angle \mathbf{H}, \mathbf{a} = 7^\circ$, $\mathbf{H} \perp \mathbf{b}$. Штриховыми линиями показаны расчетные спектры, полученные сверткой лоренцевой и гауссовой функций.

обработке экспериментальных спектров авторами [10] была использована процедура деконволюции, исключающая из рассмотрения путем прямого и обратного Фурье-преобразований некритичную к структурным изменениям сверхтонкую мультипликацию спектра. Представляется, что такой подход имеет определенный недостаток. Пик в Фурье-образе экспериментального секстета, соответствующий периодичности сверхтонкой структуры, уширен вследствие конечного числа компонент в группе и их неэквидистантности в пределах одного электронного перехода. Соответственно, одиночная линия, получаемая в результате деконволюции, существенно искажена. Поэтому деконволюционная обработка не позволяет получить адекватную информацию о форме экспериментальных линий, выделить критический вклад в ширину и исследовать его температурное поведение вблизи точки перехода.

В настоящей работе осуществлено моделирование экспериментальной формы сверхтонкого секстета сверткой лоренциана с гауссианом $\int L\{(H-H_C)/\delta H_L\} G\{(H_C-H_0)/\delta H_G\} dH_C$. Этот подход позволил определить однородный δH_L и неоднородный δH_G вклады в ширину линии и достичь хорошего совпадения расчетных спектров с экспериментальными (рис. 1).

На рис. 2 представлены температурные зависимости ширины сверхтонкой компоненты высокополевой группы $M_S = 3/2 \leftrightarrow 5/2$ для трех ориентаций внешнего магнитного поля. Ширина определялась как расстояние между экстремумами производной линии поглощения. Видно, что незначительное увеличение ширины линии при $T \to T_i^+$ для главной ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ меняется на ярко выраженное аномальное уширение, величина которого возрастает по мере отклонения $\mathbf{H}$ от оси $\mathbf{a}$. Результаты моделирования формы спектра показали, что критический вклад в ширину связан с возрастанием гауссовой компоненты δH_G, тогда как поведение лоренцевой составляющей δH_L не выказывает аномалий вблизи точки перехода.

2. Обсуждение результатов

Как было показано ранее [9,11], центры Mn^{2+} замещают ионы цинка, расположенные в тетраэдрах ($ZnCl_4$). В парафазе активные центры обладают локальной симметрией C_S с кратностью $k_M = 2$ и лежат в зеркальной плоскости ($\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$). Ориентационные зависимости тонкой структуры ЭПР хорошо описываются ромбическим СГ $\mathcal{H}_0$ с параметрами $g = 2.004$, $|B_2^0|/g\beta = 16.01\,\mathrm{mT}$, $|B_2^2|/g\beta = 9.10\,\mathrm{mT}$, рассчитанными в [9] для следующей

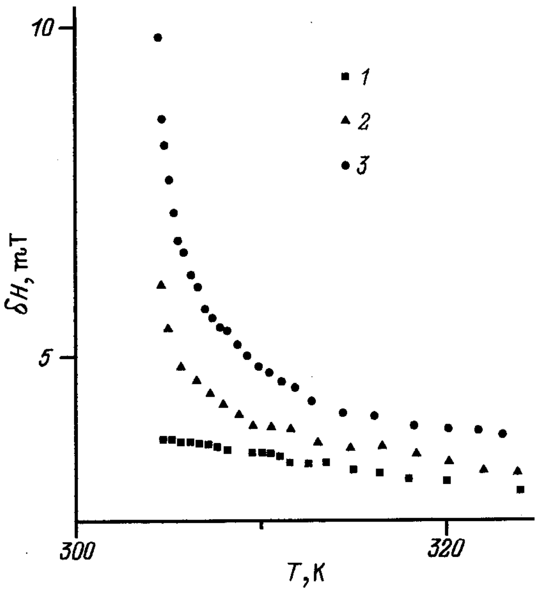

Рис. 2. Температурная зависимость ширины индивидуальной сверхтонкой компоненты перехода $M_S = 3/2 \leftrightarrow 5/2$ для следующих ориентаций внешнего магнитного поля: *1* — $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$; *2* — $\angle\mathbf{H}, \mathbf{a} = 3.5°$; *3* — $\angle\mathbf{H}, \mathbf{a} = 7°$; $\mathbf{H} \perp \mathbf{b}$.

установки магнитных осей: $\angle\mathbf{Za} = \pm 5°$, $\angle\mathbf{Xb} = \pm 5°$, $\mathbf{Y} \parallel \mathbf{c}$. При переходе в несоразмерную фазу плоскость симметрии $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ локально нарушается (хотя макроскопически группа симметрии модулированной фазы остается прежней вследствие пространственного усреднения периодических искажений вдоль оси модуляции) и позиции центров соответствует группа C_1. Следовательно, СГ возмущения $\mathbf{H}'$ в (1) содержит эквивалентные спиновые операторы, соответствующие триклинной симметрии, и, с сохранением наиболее существенных членов, может быть записан в виде [4]

$$\mathcal{H}' = B_2^1 O_2^1 + C_2^1 \tilde{O}_2^1. \tag{2}$$

Для случая когда внешнее магнитное поле лежит в плоскости $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ либо перпендикулярно ей, диагональные матричные элементы вида $\langle M_S|\mathcal{H}'|M_S\rangle$ равны нулю. Экспериментально при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ ширина линии δH (рис. 2) и ее гауссова составляющая δH_G не проявляют заметных особенностей вблизи T_1^+. Для отклоненных ориентаций $\angle\mathbf{H}, \mathbf{a} = 3.5, 7°$; $\mathbf{H} \perp \mathbf{b}$ магнитное поле нарушает локальную симметрию и запрет на диагональные матричные элементы СГ $\mathcal{H}'$ (2) снимается. Соответственно при $T \to T_i^+$ в эксперименте регистрируется аномальное уширение линий (рис. 2), которое происходит за счет роста неоднородной составляющей δH_G.

Полученные данные указывают, что аномальное уширение имеет неоднородный характер и определяется диагональными матричными элементами СГ $\mathcal{H}'$. В соответствии с выводами работы [5], такое поведение ширины отражает рост спектральной плотности флуктуаций на нулевой частоте $J(0)$. Точнее говоря, характерная частота флуктуаций, дающих вклад в уширение, должна быть много меньше "измеряющей" частоты эксперимента, которая имеет порядок ширины линии для случая "жесткой" решетки, $\sim 10^7$ Hz [12]. Критический вклад может быть выделен из гауссовой компоненты при помощи соотношения

$$\delta H_{CR}(T) = \{\delta H_G^2(T) - \delta H_{BGR}^2\}^{1/2}, \tag{3}$$

где δH_{BGR} — неоднородная фоновая составляющая, обусловленная некритическими статическими вкладами. Исходя из сказанного, температурную зависимость $\delta H_{CR}(T)$ необходимо рассматривать при помощи квазистатического приближения, в рамках которого критическая ширина стремится к конечному значению $\delta H^{\max}$ в точке перехода [13]

$$\delta H_{CR} = \delta H^{\max}\{1 - C\tau^\nu \operatorname{arctg}(C^{-1}\tau^{-\nu})\}^{1/2}. \tag{4}$$

В (4) пренебрегается малой величиной критического индекса парного коррелятора η и введены следующие обозначения: $C = k_0 a/\pi$; $k = k_0\tau^\nu = \xi^{-1}$ — обратная корреляционная длина, ν — соответствующий критический индекс, $\tau = (T - T_i)/T_i$ — приведенная температура, a — параметр элементарной ячейки. Вблизи T_i, заменив в (4) арктангенс на $\pi/2$, можно получить

$$\delta H_{CR} = \delta H^{\max}\{1 - (\pi/2)C\tau^\nu\}^{1/2}. \tag{5}$$

Очевидно, при $\tau \to 0$ критический вклад в ширину δH_{CR} стремится к $\delta H^{\max}$ в точке перехода. По мере удаления от T_i, в пределе $\tau \to \infty$, арктангенс может быть разложен в ряд и (4) записано в виде

$$\delta H_{CR} = \frac{1}{\sqrt{3}}\delta H^{\max} C^{-1}\tau^{-\nu}. \tag{6}$$

Экспериментальные зависимости критической ширины, полученные при помощи (3) для измерений в

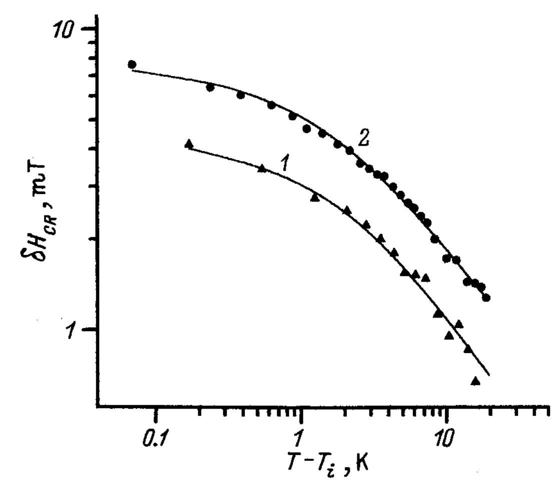

Рис. 3. Зависимости критического вклада в ширину линии δH_{CR} от $(T - T_i)$ в двойном логарифмическом масштабе. *1* — $\angle\mathbf{H}, \mathbf{a} = 3.5°$, *2* — $\angle\mathbf{H}, \mathbf{a} = 7°$; $\mathbf{H} \perp \mathbf{b}$. Сплошные линии получены при помощи выражения (4).

отклоненных ориентациях, представлены на рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе. В качестве фоновых ширин были использованы следующие значения $\delta H_{BGR} = 1.35\,\mathrm{mT}$ ($\angle \mathbf{H}, \mathbf{a} = 3.5^\circ$) и $\delta H_{BGR} = 1.48\,\mathrm{mT}$ ($\angle \mathbf{H}, \mathbf{a} = 7^\circ$). Сплошными линиями на рис. 3 приведены также теоретические кривые, рассчитанные на основе (4). При этом точка перехода $T_i = 304.4\,\mathrm{K}$ определялась независимо по расщеплению резонансных линий в сингулярный спектр [14]. Видно, что выражение (4), полученное в квазистатическом приближении, позволяет описать экспериментальные зависимости и предсказывает следующие величины критических вкладов в ширину линии в T_i: $\delta H^{\max} = 4.48\,\mathrm{mT}$ ($\angle \mathbf{H}, \mathbf{a} = 3.5^\circ$) и $\delta H^{\max} = 7.93\,\mathrm{mT}$ ($\angle \mathbf{H}, \mathbf{a} = 7^\circ$).

Известно, что для центров Mn^{2+} локальному параметру порядка может быть сопоставлен угол поворота тетраэдрических групп ($ZnCl_4$) [11] и спектры ЭПР наиболее чувствительны к поворотам тетраэдров вокруг оси **b** [15]. Экстраполированные величины $\delta H^{\max}$ и приведенные выше значения параметров СГ $\mathcal{H}_0$ дают возможность провести оценку среднеквадратичной флуктуации угла поворота тетраэдров в точке перехода: $\langle \delta\alpha^2 \rangle^{1/2} = 3.0^\circ$ ($\angle \mathbf{H}, \mathbf{a} = 3.5^\circ$) и $\langle \delta\alpha^2 \rangle^{1/2} = 2.7^\circ$ ($\angle \mathbf{H}, \mathbf{a} = 7^\circ$). Полученные величины хорошо согласуются с результатами рентгеновских измерений [7].

Средний наклон экспериментальных зависимостей для $T - T_i \geqslant 7\,\mathrm{K}$ (рис. 3), согласно (6), определяется величиной критического индекса корреляционной длины и для обеих зависимостей составляет $\nu = 0.68 \pm 0.05$ ($\angle \mathbf{H}, \mathbf{a} = 3.5^\circ$) и $\nu = 0.64 \pm 0.02$ ($\angle \mathbf{H}, \mathbf{a} = 7^\circ$). В пределах экспериментальной точности полученные значения согласуются с величиной ν в трехмерной модели Гейзенберга для двухкомпонентного параметра порядка ($3d$ XY-модели), к классу универсальности которой относятся несоразмерные кристаллы семейства селената калия [16]. Величина подгоночного параметра $C = k_0 a/\pi$, используемого в (4), позволяет оценить отношение корреляционной длины ξ_0 при $T = 0$, которая является мерой радиуса действия сил, ответственных за переход, к параметру ячейки $\xi_0/a \sim 0.01$ ($a \sim 10\,\mathrm{\AA}$). Эта величина оказывается значительно меньше, чем можно было ожидать, принимая во внимание размеры "жестких" структурных элементов — тетраэдров ($ZnCl_4$), и характерные расстояния между ними $\sim 2 \div 3\,\mathrm{\AA}$. Причина столь малой оценки для ξ_0 может заключаться в необходимости учета анизотропии коррелированных движений вблизи T_i [13], что приводит к изменению дисперсионного соотношения и к введению новых параметров в выражение вида (4).

Проведенное в работе исследование спектров ЭПР ионов Mn^{2+} в окрестности $T_i = 304.4\,\mathrm{K}$ кристаллов Rb_2ZnCl_4 показало, что уширение резонансных линий происходит за счет квазистатических флуктуаций параметра порядка с частотами ниже частотного аналога фоновой ширины δH_{BGR}. Таким образом, аномальный вклад в ширину ЭПР линий можно связать с наличием центрального пика в колебательном спектре Rb_2ZnCl_4 и привести верхнюю оценку для его ширины $\sim 40\,\mathrm{MHz}$. Поскольку в случае ЭПР-центров Mn^{2+} локальный параметр порядка соответствует повороту тетраэдрических комплексов ($ZnCl_4$), полученные данные позволяют оценить среднеквадратичную флуктуацию угла поворота вблизи точки перехода.

Анализ температурного поведения флуктуационного вклада в ширину ЭПР-линий дает возможность определить величину критического индекса корреляционной длины $\nu = 0.64 \pm 0.02$, которая в пределах экспериментальной ошибки подтверждает неклассический характер критических свойств кристаллов Rb_2ZnCl_4, соответствующий $3d$ XY-модели Гейзенберга.

Список литературы

[1] K.A. Muller, J.C. Fayet. In: Structural Phase Transitions II / Ed. K.A. Muller & H. Thomas. Springer-Verlag, Berlin (1991). V. 45. P. 1.

[2] K.A. Muller. In: Dynamical Critical Phenomena and Related Topics. Lecture Notes in Physics. Springer, Berlin–Heilderberg (1979). V. 104. P. 210.

[3] R. Blinc. Ferroelectrics **20**, 121 (1978).

[4] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.

[5] G.F. Reiter, W. Berlinger, K.A. Muller, P. Heller. Phys. Rev. **B21**, *1*, 1 (1980).

[6] A.U. Scheleg, V.V. Zaretskii. In: Incommensurate Phases in Dielectrics-Materials. Amsterdam (1986). P. 367.

[7] K. Iton, A. Hinasada, H. Matsunaga, E. Nakamura. J. Phys. Soc. Jap. **52**, *2*, 664 (1983).

[8] K. Gesi, M. Iizumi. J. Phys. Soc. Jap. **46**, *2*, 697 (1979).

[9] Т.М. Бочкова, О.Е. Бочков, С.А. Флерова, М.П. Трубицын. ФТТ **26**, *7*, 2170 (1984).

[10] A. Kaziba, M. Pezeril, J. Emery, J.C. Fayet. J. Physique Lett. **46**, L-387 (1985).

[11] M. Pezeril, J. Emery, J.C. Fayet. J. Physique Lett. **41**, L-499 (1980).

[12] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. Ин. лит., М. (1963). 551 с.

[13] Th. von Waldkirch, K.A. Muller, W. Berlinger. Phys. Rev. **B7**, *13*, 1052 (1973).

[14] R. Blinc. Phys. Rep. **79**, *5*, 331 (1981).

[15] J.J. Horikx, A.F.M. Arts, H.W. de Wijn. Phys. Rev. **B37**, *13*, 7209 (1988).

[16] А. Брус, Р. Каули. Структурные фазовые переходы. Мир, М. (1984). 407 с.