

Локальные параметры порядка на дипольном центре $Gd^{3+} - O^{2-}$ в $CsSrCl_3$ и парамагнитный резонанс

© В.А. Важенин, М.Ю. Артемов, В.Б. Гусева

Институт физики и прикладной математики при Уральском государственном университете, 620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 22 июня 1998 г.)

В окрестности комнатной температуры по угловой зависимости спектра ЭПР тетрагонального (в прафазе) центра $Gd^{3+} - O^{2-}$ с большим начальным расщеплением определены углы поворота ближайшего хлорного октаэдра, связанные с компонентами ротационных мод. Обсуждаются вопросы аномального уширения линий ЭПР в районе структурных превращений.

1. В [1–6] методом электронного парамагнитного резонанса исследована и установлена последовательность

$$O_h^1 \xrightarrow{[00\psi]} D_{4h}^5 \xrightarrow{[0\varphi\psi]} D_{2h}^{17} \xrightarrow{[\varphi_2\varphi_1\psi]} C_{2h}^2 \quad (1)$$

структурных переходов первого рода в $CsSrCl_3$, происходящих в результате конденсации ротационных мод типа M_3 и R_{25} . В качестве зондов в этих работах использовались ионы Gd^{3+} , замещающие ионы Sr^{2+} внутри хлорного октаэдра и компенсированные либо нелокально (центр типа 1), либо вакансией ближайшего стронция (центр типа 2). Выбор в качестве угла поворота октаэдра при структурном переходе угла поворота главных осей тензора тонкой структуры четвертого ранга (параметры шестого ранга определены с большой погрешностью, а второго — содержат вклады от деформации октаэдра, вызванной его поворотом) показал, что для центров 2 с осью компенсации ОК $\parallel \psi$ или $\parallel \varphi$ и для центров 1 величины углов близки и хорошо согласуются с оценками из рентгеновских исследований, тогда как присутствие в плоскости вращения компенсатора (центр 2) резко уменьшает локальный поворот октаэдра [5,6].

Аналогичная редукция локального угла поворота наблюдалась в $SrTiO_3$ на центрах Fe^{3+} , ассоциированных с вакансией кислорода ($\varphi(T) = (1.59 \pm 0.05)\varphi_{loc}(T)$ [17]), с той лишь разницей, что вакансия кислорода локализована на узле ближайшего октаэдра, тогда как вакансия Sr^{2+} в $CsSrCl_3$ находится в центре соседнего октаэдра и не может участвовать во вращении октаэдра, содержащего парамагнитный ион.

В исследуемых кристаллах $CsSrCl_3$ наблюдается тетрагональный спектр с большим начальным расщеплением (импа 3), который следует отнести к центру Gd^{3+} с компенсацией ионом O^{2-} в позиции хлора ближайшего октаэдра [4]. Сравнение вращения октаэдра, содержащего центр типа 3, в окрестности структурных переходов с поведением центров $Fe^{3+} - V_0$ в титанате стронция затруднено быстро растущей шириной линии центра 3 (рис. 1). Обработка данных рис. 1 дает для скорости спин-решеточной релаксации зависимость $1/T_1 = 10^{-5}T^5$ Hz.

В отличие от центра 3 сигналы центров 1 и 2 в актуальном диапазоне температур практически не уширяются (ширина составляет ~ 0.5 мТ), а при $T < 200$ К на мощности СВЧ-порядка единиц милливольт заметно насыщаются.

2. Как уже отмечалось, в районе структурных превращений $CsSrCl_3$ получить информацию о локальных искажениях из спектра ЭПР-центров типа 3 затруднительно ввиду большой ширины линий. Однако уже в окрестности комнатной температуры можно получить достаточно

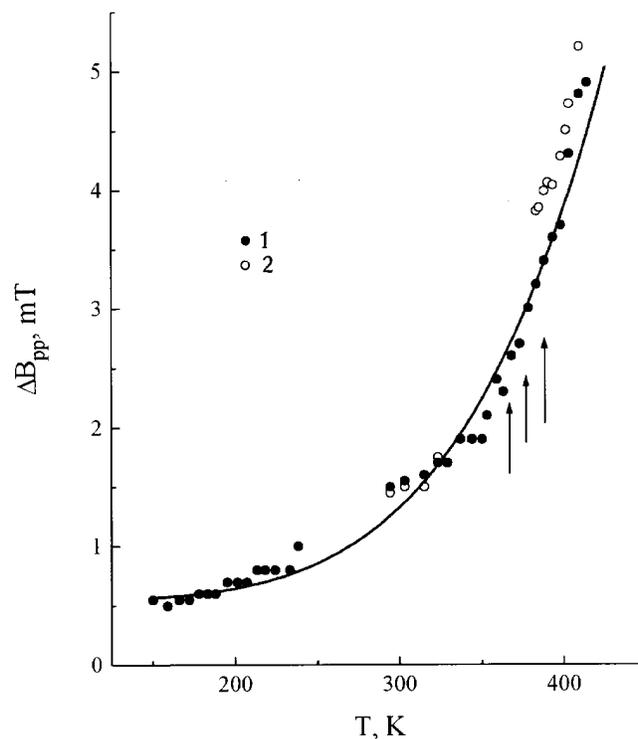


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии перехода $5 \leftrightarrow 6$ центра типа 3 при $\mathbf{B} \parallel \psi \perp \text{ОК}$ (точки 1 в диапазоне 250–300 К исследуемый сигнал перекрывается с другим) и при $\theta = 69.5^\circ$ (точки 2 в интервале 310–380 К происходит расщепление сигнала, скрытое в ширине линии). Стрелками показаны температуры структурных переходов, θ — угол между \mathbf{B} и ОК.

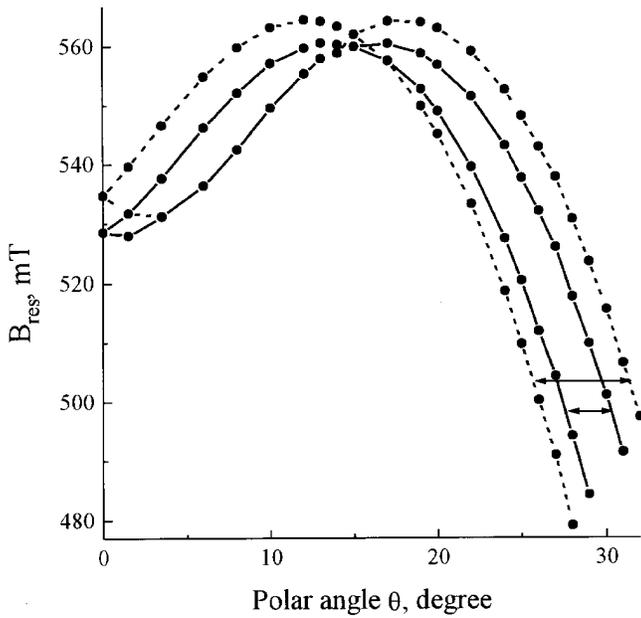


Рис. 2. Угловая зависимость резонансных положений перехода $5 \leftrightarrow 6$ центров типа $3 \perp$ ($T = 298$ К, азимутальный угол $\bar{\varphi} = 90^\circ$, в кубической фазе минимумы зависимостей находятся при $\theta = 0^\circ$).

разрешенные угловые зависимости ЭПР-спектра, пригодные для оценки локальных углов поворота октаэдра (рис. 2, 3).

Для измерений использовались практически монокристаллы относительно ψ образцы, отобранные из кристаллов, выращенных А.Е. Усачевым, и сохраняющие свою доменную структуру после пребывания в кубической фазе. Во второй и третьей низкосимметричных фазах существуют три неэквивалентных центра типа 3 симметрии C_i . По аналогии с центрами типа 2 [6] будем использовать следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \text{центр } 3 \parallel & - z \parallel \psi \parallel \text{ОК}, y \parallel \varphi_1, x \parallel \varphi_2; \\ \text{центр } 3 \perp 1 & - z \parallel \text{ОК} \parallel \varphi_2, y \parallel \psi, x \parallel \varphi_1; \\ \text{центр } 3 \perp 2 & - z \parallel \text{ОК} \parallel \varphi_1, y \parallel \psi, x \parallel \varphi_2, \end{aligned} \quad (2)$$

где x, y, z — оси локальной системы координат. Спектр ЭПР каждого из этих центров в произвольной ориентации магнитного поля будет расщепляться на восемь спектров, отличающихся соотношением знаков трех параметров порядка.

В работах [5–6] показано, что для определения локальных углов поворота октаэдра необходим тщательный анализ измеренных углов поворота главных осей различных тензорных операторов тонкой структуры, совместное действие которых приводит к эффектам низкой симметрии (в частности, к несовпадению положений экстремумов угловых зависимостей различных ЭПР-переходов) [8] и делает угловые зависимости малоинформативными (в смысле прямого определения величины вращения октаэдра).

В отличие от второго центра центра типа 3 практически аксиальный (доминирует b_{20} [4]) и эта ось жестко связана с ближайшим октаэдром, главные оси тензоров его тонкой структуры четвертого и шестого ранга также должны в основном определяться ориентацией хлорного октаэдра. В связи с этим можно надеяться, что путем измерения сдвига угловой зависимости ЭПР-спектра можно определить, как и в [7], величину поворота главной оси центра (ОК) в плоскости, перпендикулярной оси вращения октаэдра, пренебрегая при этом эффектами от других параметров порядка.

Примеры измерений локальных углов поворота октаэдра, связанных с φ_1 и φ_2 , для центров типа $3 \perp$ приведены на рис. 2, 3, где стрелками показан удвоенный сдвиг (удвоенный локальный угол поворота октаэдра) угловой зависимости. Как и в [2,9], поведение измеренных таким образом квадратов углов вращения ($b_{20} \sim \varphi^2$) вдали от структурных превращений линейно по температуре (рис. 4). Соотнесение этих зависимостей с φ_1 и φ_2 не может быть проведено на основании имеющихся экспериментальных данных. Для решения этого вопроса были привлечены результаты [4], где на основании температурных зависимостей положений ЭПР-переходов центров 1 и 2 сделан вывод о примерном равенстве вблизи третьего структурного перехода величин φ_1 и φ_2 . Предполагая температурное поведение φ_1 и φ_2 в районе структурных переходов качественно таким, как на рис. 4,

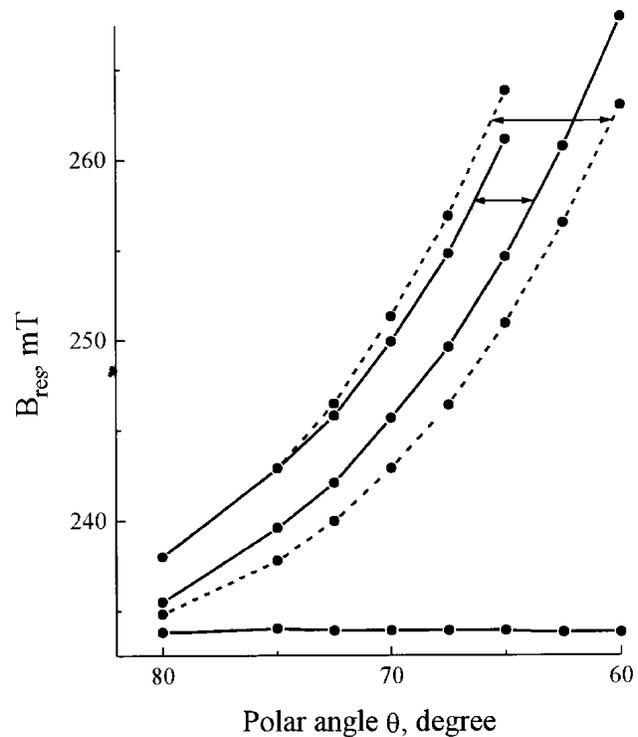


Рис. 3. Угловая зависимость резонансных положений перехода $5 \leftrightarrow 6$ центров типа $3 \perp$ при $T = 313$ К, $\bar{\varphi} = 90^\circ$, горизонтальная кривая принадлежит центру, для которого реализуется азимутальная зависимость.

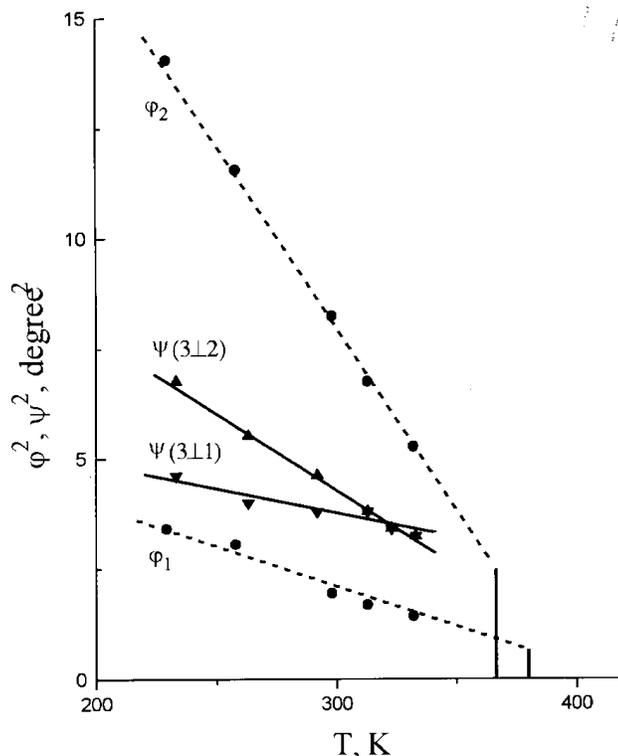


Рис. 4. Температурное поведение локальных углов поворота октаэдра для центров типа $3\perp$ (вблизи перехода измерения не проводились и приведенная зависимость схематична).

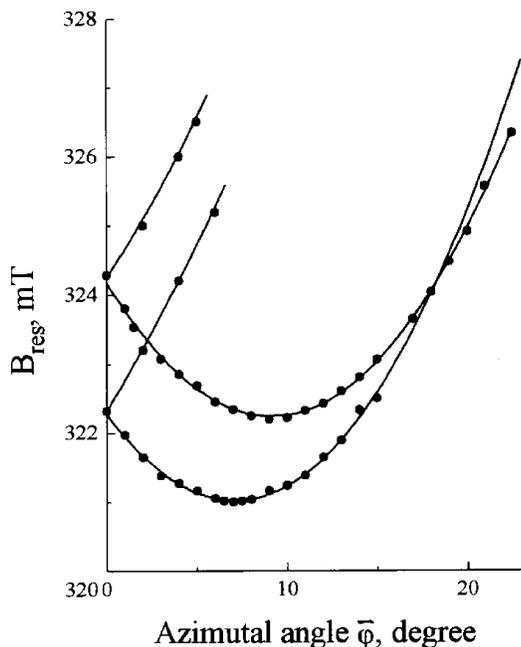


Рис. 5. Угловая зависимость резонансных положений перехода $5 \leftrightarrow 6$ центра типа 1 при комнатной температуре. Магнитное поле \mathbf{B} вращается в плоскости $\perp \psi$ доминирующего домена, два сигнала при $\bar{\varphi} = 0^\circ$ соответствуют центрам в доменах с $\varphi_1 \parallel \mathbf{B}$ и $\varphi_2 \parallel \mathbf{B}$.

получаем предсказываемое равенство. На этом же рисунке показаны зависимости локального угла поворота, обязанного параметру порядка ψ , для центров $3\perp$, измеренные также по величине сдвига угловой зависимости, но в другой установке монокристаллического образца.

Поскольку в первой и второй низкосимметричных фазах угла поворота октаэдра на центре 1 неплохо коррелируют с параметрами порядка в чистом кристалле [5,6], а эффекты низкой симметрии невелики, можно надеяться, что зависимости рис. 5 могут служить источником оценки величины ψ при комнатной температуре ($\sim 8^\circ$, см. таблицу). На рис. 5 хорошо видно несовпадение положений экстремумов угловых зависимостей центров из двух доменов с одинаковой ориентацией ψ , обусловленное вкладами других параметров порядка. Оценки величин φ_1 и φ_2 , полученные на бывшем кубическом центре в иной геометрии, также приведены в таблице.

Результаты измерений сдвига угловых зависимостей (локальных углов поворота октаэдра), вызванных конденсацией φ_1 и φ_2 , на центре $3\parallel$ (измерение поворота за счет ψ на этом центре невозможно в силу его аксиальности) приведены в таблице и на рис. 6. Полученные температурные зависимости имеют заметно большие, чем для $3\perp$, погрешности, что в первую очередь обусловлено малой интенсивностью ЭПР-сигналов этих центров.

Величины локальных углов поворота ближайшего хлорного октаэдра при комнатной температуре (в градусах)

Углы поворота	Центр $3\perp 1$	Центр $3\perp 2$	Центр $3\parallel$	Центр $1\parallel$
ψ	1.9	2.1	—	8
φ_1	1.4	—	1.8	4.5
φ_2	—	2.9	2.2	6.5

Слабость переходов $3\parallel$ центра связана с необычным (в сравнении с центрами 2) соотношением интенсивности $3\parallel$ и $3\perp$, что хорошо видно на рис. 7 (аналогичные результаты получены и на других переходах). Можно сделать предположение (рис. 7), что концентрация центров $3\parallel$ в доминирующем домене заметно меньше, чем центров $3\perp$. Однако наблюдение, как и ожидалось, равных интенсивностей различно ориентированных центров 3 в кубической фазе и очень низкая вероятность изменения их ориентаций в низкотемпературных фазах заставляют отказаться от такого предположения. Вряд ли наблюдаемый эффект можно объяснить и различием в вероятностях переходов — возмущения вследствие структурных переходов, создающие неэквивалентность $3\parallel$ и $3\perp$, слишком малы. Оценка из данных рис. 7 $\Delta b_{20}(\psi, \varphi_1, \varphi_2)$ и, следовательно, $\Delta b_{22}(\psi, \varphi_1, \varphi_2)$ при комнатной температуре приводит к величине ~ 100 MHz. Смешивание состояний за счет таких параметров и, следовательно, изменение вероятностей переходов будет составлять не более единиц процентов.

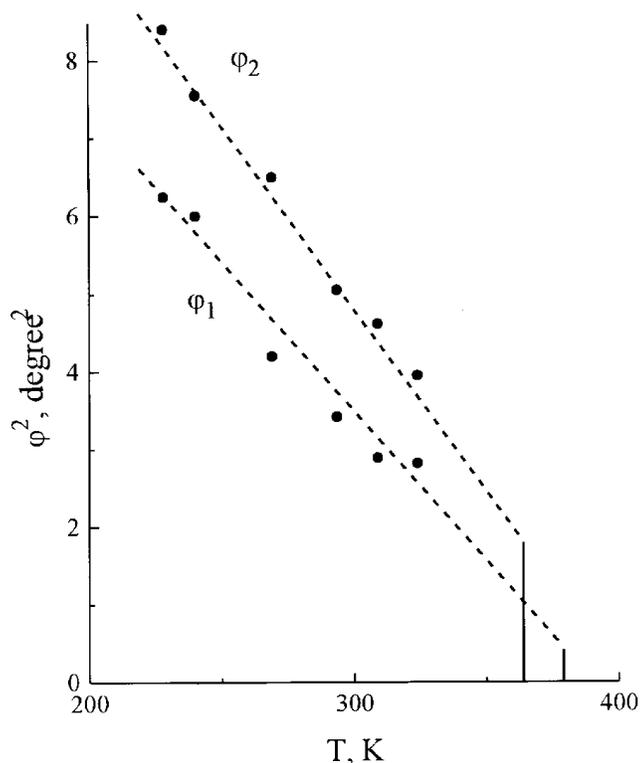


Рис. 6. Температурное поведение локальных углов поворота октаэдра для центров типа 3 \perp .

Кстати, $\Delta b_{20}(\psi)$ третьего центра, в отличие от центров 1 и 2 [5,6], величина отрицательная. Положительность этой величины для центров 1 и 2 привела к заключению о сжатии при первом фазовом переходе дефектного хлорного октаэдра вдоль оси вращения. Противоположный знак $\Delta b_{20}(\psi)$ центра 3, видимо, указывает на вытягивание ближайшего октаэдра, хотя присутствие в нем иона компенсатора сильно затрудняет проведение суперпозиционного анализа [5,6].

Причиной необычного соотношения интенсивностей 3 \parallel и 3 \perp спектров может быть небольшое отличие в ширине линий, а также тот факт, что форма линии 3 \parallel центра несколько ближе к лоренциану, чем 3 \perp .

Таким образом, наличие в первой координационной сфере парамагнитного иона Gd^{3+} зарядокompенсирующего дефекта (иона O^{2-}) приводит к уменьшению (в 2–4 раза) углов вращения ближайшего октаэдра, обусловленных структурными переходами, не привнося, по-видимому, в температурное поведение этих вращений дополнительных особенностей.

3. Центры типа 1 и 2 особенностей в поведении ширины линии при фазовых переходах, как уже отмечалось в [2,6], не имеют. Измерение температурной зависимости ширины линии центра 3, как при $\mathbf{B} \parallel \psi \perp \text{ОК}$, так и при полярных углах магнитного поля, отличных от 90° (рис. 1), также не обнаружило особенностей в окрестности фазовых превращений.

Наиболее детально anomальное увеличение неоднородной ширины ЭПР-линий в районе структурных превращений исследовано в кристаллах $SrTiO_3$ (Fe^{3+} — вакансия кислорода) [7,10], $KTaO_3$ (Fe^{3+} — вакансия кислорода, Fe^{3+}) [11,12], $Pb_5Ge_3O_{11}$ (Gd^{3+}) [13], испытывающих фазовый переход второго рода. В частности, в этих работах в результате исследования угловой зависимости anomальной ширины линии определен параметр спинового гамильтониана, флуктуации которого определяют уширение линии вблизи фазового перехода. Предполагается [11–13] или допускается [10], что указанные статические флуктуации возникают благодаря взаимодействию парамагнитных ионов с дефектами решетки через мягкую моду. Значительное увеличение ширины линии в окрестности структурного перехода наблюдалось в триглицинсульфате (Cr^{3+}) [14] и $(CH_3NH_2 + CH_2COO^-)_3 \cdot CaCl_2$ (Mn^{2+}) [15], где эффект объяснялся anomальным ростом скорости спин-спиновой релаксации.

Критическое уширение линий ЭПР в кристаллах со структурными переходами первого рода было обнаружено в $BaTiO_3$ с Mn^{2+} [16], $PbTiO_3$ с Fe^{3+} [17], $RbCaF_3$ с $Gd^{3+} - O^{2-}$ [18], $CH_3NH_3Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ с Cr^{3+} [19], $CH_3NH_3Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $CH_3NH_3Al(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ с Cr^{3+} [20], $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ с Cr^{3+} [21], $Pb_3(PO_4)_2$ с Mn^{2+} и Gd^{3+} [22]. В ряде случаев в силу постоянства в исследуемом диапазоне температур формы линии [19,22] или отсутствия заметной угловой зависимости anomальной ширины линии [18,22] можно предполагать, что эффект обусловлен особенностями в поведении скорости релаксации.

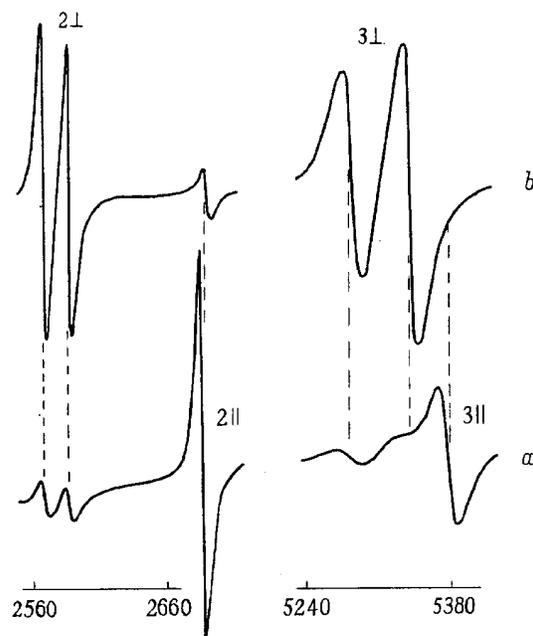


Рис. 7. Спектр ЭПР центров типа 2 (переход $2 \leftrightarrow 3$) и 3 (переход $5 \leftrightarrow 6$) для ОК $\parallel \mathbf{B}$ при комнатной температуре. *a* — $\mathbf{B} \parallel \psi$ доминирующего домена, *b* — $\mathbf{B} \perp \psi$ доминирующего домена.

В случае несегнетоэлектрических структурных переходов первого рода величина неоднородного уширения линий ЭПР-спектра высокотемпературной фазы за счет модуляции параметра порядка должна зависеть от отношения исходной ширины ΔB и величины скачка в ЭПР-спектре δB . При $\delta B > \Delta B$, в связи с малой вероятностью образования конфигураций парамагнитного центра, слабо отличающихся своим спектром от наиболее вероятной, неоднородное уширение линий должно быть минимальным. Такой случай, видимо, реализуется в спектре изолированного иона Gd^{3+} и $Gd^{3+}-V_{Sr}$ в $CsSrCl_3$ ($\Delta B \sim 0.5$ мТ, $\delta B \sim 2$ мТ). С другой стороны, при $\Delta B \gg \delta B$ (для $Gd^{3+}-O^{2-}$ в $CsSrCl_3$ вблизи перехода $\Delta B > 3$ мТ, $\delta B < 1$ мТ) эффект уширения линий тоже не должен быть большим, поскольку аномальная ширина в этом случае пропорциональна δB .

Авторы выражают искреннюю благодарность А.Е. Усачеву за предоставленные монокристаллы.

Список литературы

- [1] А.Е. Усачев, Ю.В. Яблоков, Л.А. Позднякова, К.С. Александров. ФТТ **19**, 7, 2156 (1977).
- [2] А.Е. Усачев, Ю.В. Яблоков, С.Г. Львов. ФТТ **23**, 5, 1439 (1981).
- [3] М.В. Черницкий, В.А. Важенин, А.Е. Никифоров, А.Е. Усачев, А.И. Кроткий, М.Ю. Артемов. ФТТ **33**, 12, 3577 (1991).
- [4] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, М.Ю. Артемов, М.В. Черницкий. ФТТ **34**, 5, 1633 (1992).
- [5] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, М.Ю. Артемов, А.Е. Никифоров. ФТТ **36**, 9, 2695 (1994).
- [6] В.А. Важенин, М.Ю. Артемов. ФТТ **39**, 2, 370 (1997).
- [7] Th. Von Waldkirch, K.A. Müller, W. Berlinger. Phys. Rev. **B5**, 11, 4324 (1972).
- [8] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных кристаллов. Атомиздат, М. (1977). 270 с.
- [9] J.J. Rousseau, A. Leble, J.Y. Buzare, J.C. Fayet. Ferroelectrics **12**, 201 (1976).
- [10] G.F. Reiter, W. Berlinger, K.A. Müller, P. Heller. Phys. Rev. **B21**, 1, 1 (1980).
- [11] Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук, А.П. Пеяный, Б.К. Круликовский. ЖЭТФ **82**, 4, 1347 (1982).
- [12] Б.Е. Вугмейстер, В.В. Лагута, И.П. Быков, И.В. Кондакова, П.П. Сырников. ФТТ **31**, 2, 54 (1989).
- [13] В.А. Важенин, Е.Л. Румянцев, М.Ю. Артемов, К.М. Стариченко. ФТТ **40**, 2, 321 (1998).
- [14] K. Nishimura, T. Hashimoto. J. Phys. Soc. Jpn. **35**, 6, 1699 (1973).
- [15] R. Lippe, W. Windsch, G. Volkel, W. Schulga. Sol. Stat. Commun. **19**, 587 (1976).
- [16] В.В. Шапкин, Б.Ф. Громов, Г.Т. Петров, Я.Г. Гиршберг, Э.В. Бурсиан. ФТТ **15**, 5, 1401 (1973).
- [17] С.Т. Кириллов, Ю.Г. Плахотников. Письма в ЖЭТФ **34**, 11, 572 (1981).
- [18] J.Y. Busare, P. Simon. Ferroelectrics **54**, 115 (1984).
- [19] D.E. O'Reilly, Tsang Tung. Phys. Rev. **157**, 2, 417 (1967).
- [20] R. Navalgund, L.C. Gurta. Ferroelectrics **14**, 767 (1976).
- [21] F.J. Owens. Phys. Stat. Sol. (b) **79**, 623 (1977).
- [22] M. Razeghi. Phys. Stat. Sol. (b) **108**, 175 (1981).