

Изучение методом ЭПР сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}^{3+}$

© М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, И.А. Бусоул

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 1 декабря 1997 г.)

Представлены результаты изучения ЭПР ионов Cr^{3+} вблизи фазового перехода в кристаллах гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (ГГЛ). Проведены измерения ориентационных зависимостей спектров в параэлектрической фазе ГГЛ. В окрестности точки перехода обнаружено аномальное уширение резонансных линий, сопровождающееся кроссовером их формы. Ниже T_C наблюдалось дублетное расщепление линий ЭПР вследствие возникновения двух типов структурно-неэквивалентных позиций ионов Cr^{3+} .

В параэлектрической фазе структура кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ соответствует пространственной группе симметрии D_{2h}^{14} и содержит четыре формульные единицы на элементарную ячейку [1]. При охлаждении ниже $T_C = 283.5 \text{ K}$ кристаллы гептагерманата лития (ГГЛ) претерпевают переход в сегнетофазу [2,3] с орторомбической структурой симметрии C_{2v}^5 [4]. В окрестности фазового перехода методами оптической [5] и субмиллиметровой [6] спектроскопии наблюдалась мягкая мода с аномально низкой величиной эффективного заряда. Согласно приведенной в [6] оценке, вклад мягкой моды в диэлектрическую проницаемость составляет не более 10% от величины пика ϵ в точке перехода. Результаты изучения диэлектрической дисперсии [7] показали, что аномалия ϵ в окрестности T_C определяется модой релаксационного типа. На микроскопическом уровне прояснили картину работы по нейтронографической дифракции [8,9]. Полученные в [8,9] данные позволили соотнести осцилляторной моде вращательные колебания тетраэдров $[\text{GeO}_4]^{4-}$, а релаксационную моду связать с движениями ионов Li^+ , которые расположены в каналах структуры ГГЛ и достаточно слабо связаны с ее германиево-кислородным каркасом.

При изучении структурных фазовых переходов методом ЭПР интерес представляют исследования парамагнитных центров различной природы, занимающих структурно-неэквивалентные положения в решетке [10]. Ранее в работе [11] авторы сообщали о результатах изучения ЭПР центров Mn^{2+} , замещающих ионов Li^+ с двойной кислородной координацией [8,9] в решетке кристаллов ГГЛ. Учитывая различные динамические свойства, приписываемые германиево-кислородному каркасу структуры и подрешетке слабо связанных ионов Li^+ , представляется целесообразным исследовать парамагнитные центры, замещающие ионы Ge^{4+} в кристаллической решетке ГГЛ.

Авторами проведено изучение спектров ЭПР в кристаллах ГГЛ, активированных ионами Cr^{3+} (0.01 mass.%). Спектры регистрировались в X-диапазоне на серийном спектрометре Radiopan SE/X 2547.

Угловые зависимости спектров, измеренные в параэлектрической фазе ($T = 298 \text{ K}$) при вращении магнит-

ного поля \mathbf{H} в плоскостях [010], [100] и [001], представлены на рис. 1. Экспериментально наблюдаются спектры ионов Cr^{3+} ($S = 3/2$), соответствующие четырем магнитно-неэквивалентным позициям парамагнитных центров в структуре парафазы ГГЛ. При вращении \mathbf{H} в кристаллографических плоскостях регистрируется по два сопряженных спектра, обладающих одинаковыми угловыми зависимостями, смещенными на определенный угол ($\pm\alpha$) относительно осей кристалла. Для полученных спектров характерны сильная анизотропия ширины резонансных линий и ярко выраженные эффекты низкой симметрии [12].

Кратность $k_m = 4$ и ориентация магнитных осей сопряженных спектров свидетельствуют о том, что примесные центры Cr^{3+} локализованы в позициях симметрии C_i либо C_1 . Принимая во внимание соотношения ионных зарядов и радиусов парамагнитных центров Cr^{3+} и катионов Ge^{4+} и Li^+ , входящих в состав решетки ГГЛ, наиболее вероятным можно считать замещение парамагнитными центрами ионов германия. Согласно рентгенографическим данным [1], остов элементарной ячейки структуры ГГЛ состоит из двадцати четырех тетраэдров $[\text{GeO}_4]^{4+}$, соединенных вершинами друг с другом и с четырьмя октаэдрами $[\text{GeO}_6]^{8-}$. Ионы $\text{Ge}1$, находящиеся в октаэдрическом окружении, занимают позиции с локальной симметрией C_2 и магнитной кратностью $k_m = 2$. Ионы германия, расположенные в центрах кислородных тетраэдров, локализованы в трех структурно-неэквивалентных положениях $\text{Ge}2$, $\text{Ge}3$ и $\text{Ge}4$ с моноклинной симметрией C_1 и кратностью $k_m = 4$. Из полученных результатов следует, что локальная симметрия парамагнитных центров Cr^{3+} соответствует симметрии позиций $\text{Ge}2$, $\text{Ge}3$ и $\text{Ge}4$. Допуская, что центры Cr^{3+} находятся в окружении кислородных тетраэдров, следует предположить равновероятное замещение хромом всех трех структурно-неэквивалентных позиций. Тогда экспериментально должны наблюдаться три группы структурно-неэквивалентных спектров Cr^{3+} , каждая из которых состоит из четырех сопряженных спектров, что не соответствует данным, представленным на рис. 1. Кратность наблюдаемых спектров ($k_m = 4$) позволяет предположить, что ионы Cr^{3+} расположены

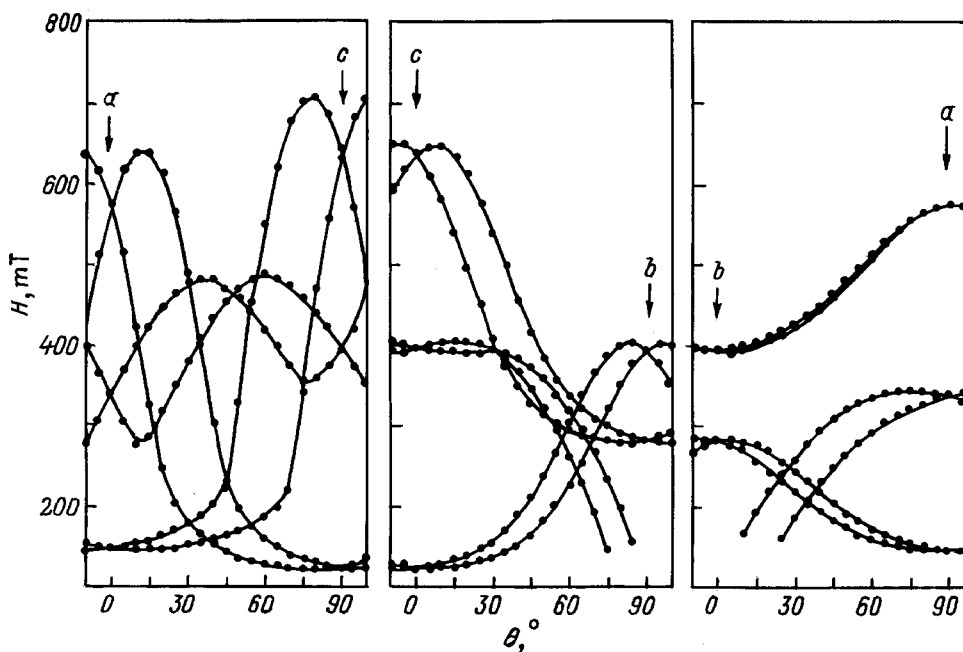


Рис. 1. Угловые зависимости ЭПР спектров Cr^{3+} в кристаллах ГГЛ при вращении магнитного поля в кристаллографических плоскостях. $T = 298 \text{ K}$.

в кислородных октаэдрах, замещая Ge1, причем понижение точечной симметрии от моноклинной C_2 до триклинной C_1 имеет место вследствие локальной зарядовой компенсации примесного иона.

Ранее изучение ЭПР центров Cr^{3+} в кристаллах ГГЛ было предпринято в работе [13]. На основании детального расчета главных значений и определения ориентации осей тензоров спин-гамильтониана Cr^{3+} авторами [13] была предложена модель, согласно которой эффективный отрицательный заряд центра Cr^{3+} в октаэдрической позиции Ge1 компенсируется междоузельным "избыточным" ионом Li^+ . Результаты изучения оптических электронных спектров в ГГЛ: Cr^{3+} [14,15] подтвердили модель парного дипольного центра Li^+ и показали, что "избыточный" ион Li^+ расположен в направлении оси a по отношению к позиции Cr^{3+} .

Характер угловых зависимостей, представленных на рис. 1, согласуется с ориентационными диаграммами, полученными в Q -диапазоне ЭПР-измерений в [13]. Можно заключить, что в исследованных нами монокристаллах ГГЛ: Cr^{3+} парамагнитные ионы занимают позиции того же типа и обоснованная в [13–15] модель центров Cr^{3+} адекватно отвечает экспериментальным результатам данной работы.

Температурные зависимости спектров Cr^{3+} были исследованы вблизи главных ориентаций постоянного магнитного поля в интервале сегнетоэлектрического фазового перехода кристаллов ГГЛ. Трансформация низкополевой резонансной линии $|M_S| = 1/2 \leftrightarrow 3/2$ для ориентации $\mathbf{H} \parallel a$ представлена на рис. 2, *a*. Для выбранного направления магнитного поля сопряженные в

парафазе спектры неразличимы, данному электронному переходу соответствует одиночная линия. Как видно из рис. 2, *a*, по мере приближения к T_C сверху линия слабо смещается в сторону высоких полей и в окрестности точки перехода испытывает значительное уширение. Температурная зависимость ширины $\delta H(T)$, измеренной как расстояние между экстремумами первой производной линии поглощения, представлена на рис. 3. Зависимость имеет вид характерной λ -образной аномалии, при этом ширина линии вдали от T_C составляет $\sim 0.48 \text{ mT}$ и увеличивается до $\sim 1.15 \text{ mT}$ вблизи точки перехода.

Возрастание ширины δH сопровождается изменением формы резонансной линии. При $T = 297 \text{ K}$ (рис. 2, *b*) экспериментальный контур резонансной линии достаточно близок к лоренцевой форме. Вблизи T_C ширина линии возрастает, а ее форма приближается к гауссиану (рис. 2, *b*). Приведенные данные свидетельствуют о том, что аномальное увеличение ширины линий ЭПР в окрестности перехода происходит за счет неоднородных механизмов.

Из рис. 2, *a* видно, что при $T_C \approx 283 \text{ K}$ происходит расщепление линии на две компоненты, которые смещаются при дальнейшем охлаждении. Температурная зависимость положения линии выше T_C и расщепленных компонент ниже T_C представлена на вставке к рис. 3. Отметим, что для произвольных ориентаций внешнего магнитного поля при переходе имеет место удвоение каждого из четырех сопряженных в парафазе спектров. В соответствии с данными [13], в полярной фазе наблюдаются две группы структурно-неэквивалентных спектров по четыре сопряженных спектра в каждой.

Известно, что температурная трансформация спектров ЭПР может определяться следующими основными причинами: 1) локальными колебаниями парамагнитных центров; 2) тепловым расширением кристаллической решетки; 3) усредненным по всем колебаниям решетки квадратом смещения парамагнитных центров из положения равновесия. Первые два фактора не могут менять симметрию спектров и приводить к каким-либо аномалиям вблизи фазового перехода. Следовательно, наблюдаемое неоднородное уширение линий ЭПР и их дублетное расщепление ниже T_C являются следствием коррелированных атомных смещений в локальном окружении парамагнитного зонда при фазовом переходе.

Изучение ЭПР ионов Mn^{2+} , замещающих ионы Li^+ в каналах решетки ГГЛ, показало, что температурные зависимости локального параметра порядка и среднеквадратичной флуктуации обнаруживают изинговский тип критического поведения в широкой окрестности точки перехода [16,17]. Парамагнитные центры Mn^{2+} чув-

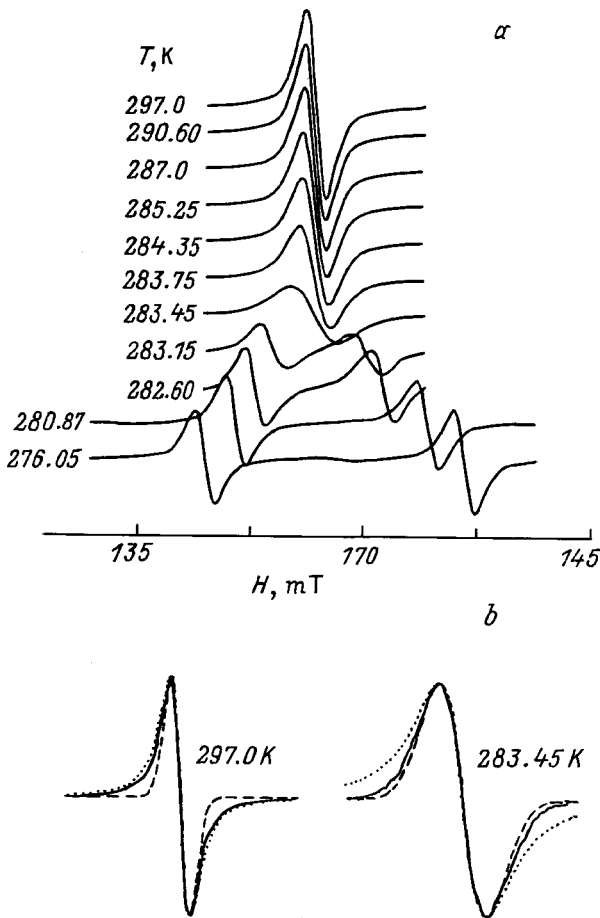


Рис. 2. а) Температурная трансформация низкополевой линии $|M_S| = 1/2 \leftrightarrow 3/2$ в окрестности фазового перехода $H \parallel a$. б) Форма резонансной линии вдали от перехода и в окрестности T_C . Сплошная линия — эксперимент. Изображены также лоренциан (пунктир) и гауссиан (штриховая линия), рассчитанные с экспериментальными параметрами ширины δH . Интенсивность линии при $T = 283.45$ К увеличена в 3.2 раза.

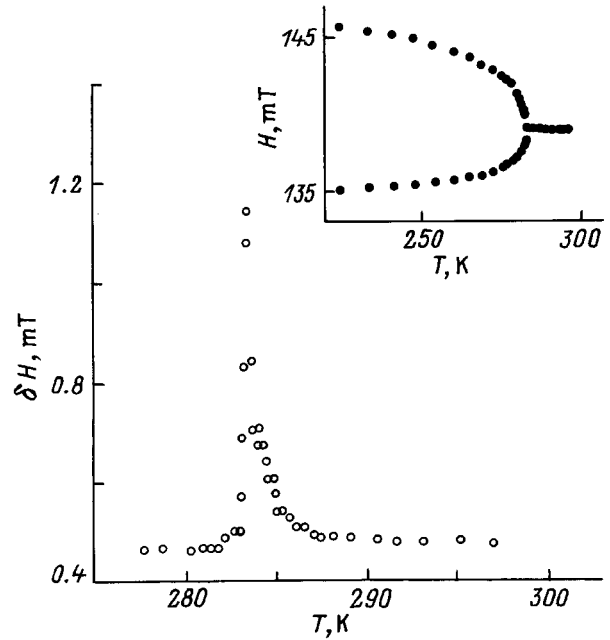


Рис. 3. Температурная зависимость ширины линии $|M_S| = 1/2 \leftrightarrow 3/2$. На вставке представлена зависимость положения линии выше T_C и расщепленных компонент ниже T_C .

ствительны к структурным изменениям, носящим характер упорядочения, которые, согласно нейтронографическим данным [8,9], приписываются литиевой подрешетке структуры ГГЛ. Примесные центры Cr^{3+} внедряются в германиево-кислородный остов решетки ГГЛ, с которым связываются структурные искажения типа смещения. Приведенные на рис. 3 данные показывают, что ионы Cr^{3+} являются эффективным зондом при изучении сегнетоэлектрического фазового перехода в ГГЛ. Можно ожидать, что анализ температурных зависимостей ЭПР-спектров Cr^{3+} позволит получить дополнительную информацию о критических свойствах кристаллов ГГЛ.

Список литературы

- [1] H. Volenkle, F. Wittman, H. Nowotny. *Monatsh. Chem.* **101**, 46 (1970).
- [2] S. Haussuhl, F. Wallrafen, K. Recker, J. Eckstein. *Z. Krist.* **153**, 329 (1980).
- [3] M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **50**, 6, 1811 (1981).
- [4] H. Terauchi, S. Iida, Y. Nishihata, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **52**, 7, 2312 (1983).
- [5] H. Orihara, M. Wada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **52**, 4, 1478 (1983).
- [6] A. Volkov, G. Kozlov, Yu. Goncharov, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **54**, 2, 818 (1985).
- [7] M. Horioka, A. Sawada, M. Wada. *J. Phys. Soc. Jap.* **58**, 10, 3793 (1989).
- [8] Y. Iwata, N. Koyana, I. Shibuya. *Ann. Rep. Res. React. Inst. Kyoto Univ.* **19**, 11 (1986).

- [9] Y. Iwata, I. Shibuya, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jap. **56**, 7, 2420 (1987).
- [10] K.A. Muller, J.C. Fayet. In: Structural Phase Transitions II / Ed. K.A. Muller & H. Thomas. Springer-Verlag, Berlin, N.Y. (1991). V. 45. P. 1.
- [11] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. Кристаллография **36**, 6, 1472 (1991).
- [12] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). 270 с.
- [13] А.А. Галеев, Н.М. Хасанова, А.В. Быков, В.М. Винокуров, Н.М. Низамутдинов, Г.Р. Булка. В сб.: Спектроскопия, кристаллохимия и реальная структура минералов и их аналогов. Изд-во Казан. ун-та, Казань (1990). С. 77.
- [14] С.А. Басун, А.А. Каплянский, С.П. Феофилов. ФТТ **34**, 11, 3377 (1992).
- [15] С.А. Басун, А.А. Каплянский, С.П. Феофилов. ФТИ **36**, 11, 3429 (1994).
- [16] М.П. Трубицын. ФТТ **40**, (1998).
- [17] М.П. Трубицын. ФТТ, в печати.