

ЭПР и оптическая спектроскопия сегнетоэластиков $K_3Na(CrO_4)_2$, активированных молекулярными примесными ионами MnO_4^{2-}

© Г.Р. Асатрян, В.С. Вихнин, Т.И. Максимова, М. Maczka*, К. Hermanowicz*, J. Hanusa*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Institute for Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
50950 Wroclaw, Poland

E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru, valentin.vikhnin@uos.de, t.maksimova@mail.ioffe.ru

Кристаллы собственного сегнетоэлектрика $K_3Na(CrO_4)_2$, содержащие молекулярные примесные ионы MnO_4^{2-} , исследованы методами ЭПР и оптической спектроскопии. При низких температурах ($T \leq 20$ К) идентифицирован спектр ЭПР иона Mn^{6+} , входящего в состав молекулярного примесного иона MnO_4^{2-} . Интенсивность этого спектра необычно быстро уменьшается с ростом температуры. Обнаружена широкая полоса ИК-люминесценции с хорошо разрешенной при 8 К вибронной структурой. Проведенное теоретическое рассмотрение иона Mn^{6+} в молекулярной примеси MnO_4^{2-} в сегнетоэластике $K_3Na(CrO_4)_2$ привело к выводу о важности вклада псевдоэффекта Яна–Теллера (ПЭЯТ) в этом случае. Эффект ПЭЯТ позволяет объяснить как появление тонкой структуры вибронных повторений в спектре люминесценции, с одной стороны, так и быстрое уменьшение с ростом температуры интенсивности спектра ЭПР кристалла $K_3Na(CrO_4)_2: MnO_4^{2-}$, с другой.

Работа выполнена в рамках проектов Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-17633, 05-02-17766.

PACS: 77.80.-e, 76.30.Fc

1. Введение

Собственный сегнетоэластик $K_3Na(CrO_4)_2$ является предметом многочисленных экспериментальных (в области рентгеновской, ЭПР и акустической спектроскопии [1–3]) и теоретических [1,4] исследований. В большинстве случаев целью работ являлось изучение природы и свойств сегнетоэластического фазового перехода, температура которого T_c , согласно [5], равна 239 К. Так, в работе [3] на основе ультразвуковых исследований и теоретического анализа было показано, что первичным параметром порядка η_1 здесь является компонента тензора деформаций $\varepsilon_4 = \eta_1$, в то время как в качестве вторичного параметра порядка η_2 выступает компонента тензора деформаций $[(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2] = \eta_2$.

Особый интерес вызывает исследование этого сегнетоэластического кристалла, содержащего молекулярные примесные ионы MnO_4^{2-} [6]. Такой тип примесей был исследован ранее методами ЭПР [7] и оптической спектроскопии [8–10] в кристаллах, не обладающих структурными фазовыми переходами. Эти работы продемонстрировали свойства молекулярных примесных ионов MnO_4^{2-} как эффективных парамагнитных и оптических зондов для исследования внутренних полей в кристаллах.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований и теоретического анализа спектров ЭПР и ИК-люминесценции сегнетоэластика $K_3Na(CrO_4)_2$ с молекулярными примесными ионами MnO_4^{2-} .

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

2.1. Оптические исследования. Были выращены оптически однородные монокристаллы сегнетоэластиков $K_3Na(CrO_4)_2$ с примесью молекулярных ионов MnO_4^{2-} . В этих кристаллах был впервые обнаружен широкополосный спектр ИК-люминесценции с хорошо разрешенной вибронной структурой в спектральном диапазоне 8500–1100 cm^{-1} . Наблюдаемый спектр ИК-люминесценции был интерпретирован как результат $d-d$ (${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$)-перехода $3d^1$ -электрона иона Mn^{6+} в MnO_4^{2-} , что согласуется с данными [8,9]. При 8 К спектр состоял из двух основных прогрессий узких эквидистантных повторений (с частотой ~ 335 cm^{-1}) и двух бесфононных линий ($\Delta = 148$ cm^{-1}) (рис. 1). Вибронные прогрессии обусловлены сильным взаимодействием электрона с деформационным локальным колебанием симметрии (e) иона MnO_4^{2-} . Наличие двух бесфононных линий мы рассматриваем как результат расщепления основного (симметрии E) электронного состояния примесного иона MnO_4^{2-} в моноклинном кристаллическом поле матрицы в низкотемпературной фазе кристалла. Это связано с искажением примесного иона и понижением его симметрии с T_d до C_s . Наличие дополнительной (тонкой) структуры вибронных повторений, обозначенной на рис. 1 цифрами 1–4, может быть объяснено как следствие псевдоэффекта Яна–Теллера (ПЭЯТ), который ответствен за формирование анизотропных вибронных конфигураций. В области ПЭЯТ-кластера может возникать набор связанных колебаний

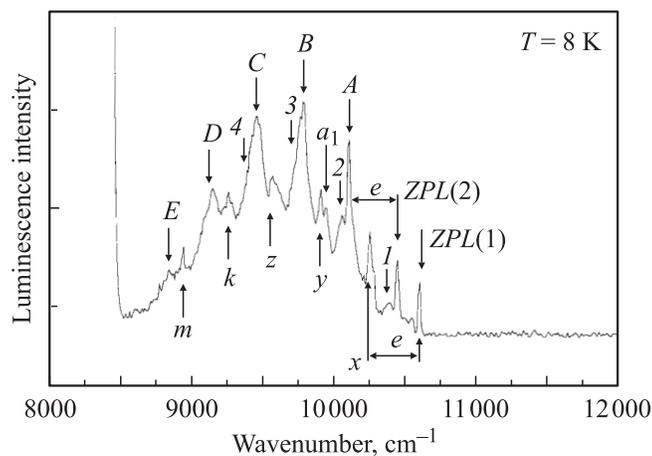


Рис. 1. Неполаризованный спектр ИК-люминесценции иона MnO_4^{2-} в кристалле $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$ при $T = 8$ К. Спектр возбуждался лазером $\lambda = 632$ nm. ZPL(1) и ZPL(2) — бесфононные линии. Вибронные повторения по деформационному колебанию (e) указаны стрелками. В спектре показано также положение вибронного максимума, связанного с полносимметричным колебанием (a_1).

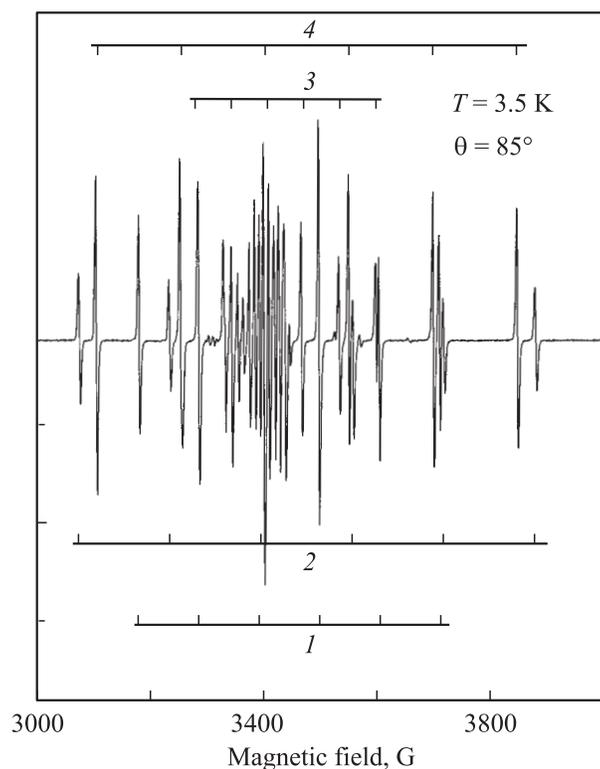


Рис. 2. Спектр ЭПР молекулярного примесного иона MnO_4^{2-} в сегнетоэластике $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$ при $T = 3.5$ К, $\nu = 9.35$ GHz и угле θ между направлениями оси c кристалла и внешнего магнитного поля в плоскости (cb) , равным $\theta = 85^\circ$.

„квазилокальное колебание + фотон“, существенно обогащающих спектры вибронных повторений, обусловленных взаимодействием электрона с деформационным колебанием молекулярного иона MnO_4^{2-} .

2.2. Исследования ЭПР. ЭПР кристалла $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2:\text{MnO}_4^{2-}$ изучался в трехсантиметровом диапазоне в широком интервале температур от 3.5 до 300 К. При $T < 25$ К нами был обнаружен интенсивный спектр ЭПР, состоящий из большого числа частично наложенных друг на друга узких (4 G) линий. Вид спектра при температуре 3.5 К и $\theta = 85^\circ$ (где θ — угол между осью c кристалла и направлением внешнего магнитного поля в плоскости (cb)) приведен на рис. 2. Анализ ориентационных зависимостей показал, что эти линии представляют собой компоненты сверхтонкой структуры от двенадцати секстетов, обусловленных $3d^7$ -молекулярным комплексом MnO_4^{2-} с $S = 1/2$ и ядерным спином $I = 5/2$ (на рис. 2 показаны также четыре хорошо разрешенных секстета). Наблюдается сильная анизотропия сверхтонкого расщепления (в максимуме — порядка 149 G, в минимуме — 15 G). На рис. 3 приведены экспериментальные угловые зависимости спектров ЭПР. Таким образом, парамагнитным центром здесь является ион Mn^{6+} в MnO_4^{2-} -молекулярной примеси, имеющий двенадцать магнитно-неэквивалентных положений, образующихся в кристалле

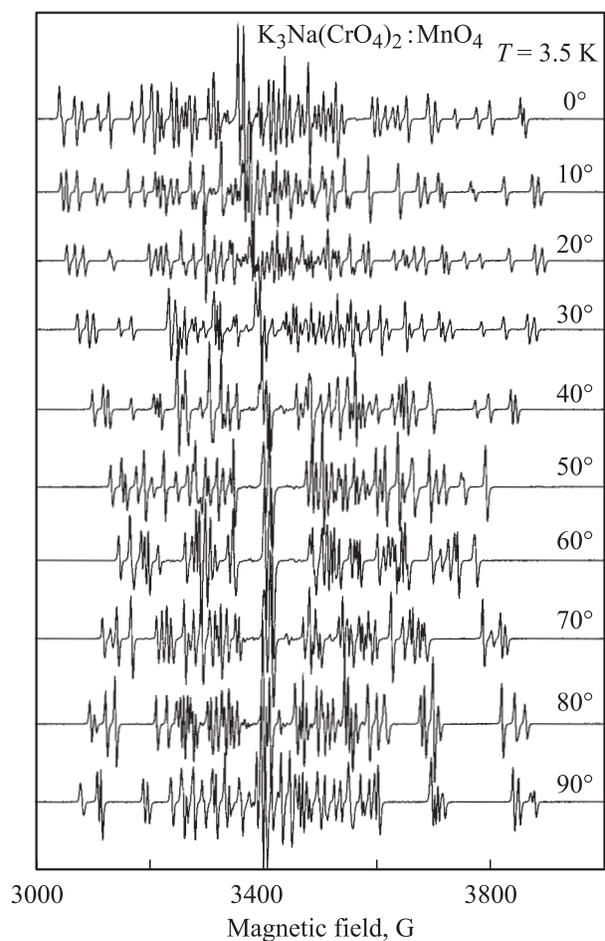


Рис. 3. Экспериментальные угловые зависимости спектров ЭПР иона MnO_4^{2-} в плоскости (cb) (0° соответствует направлению оси c) кристалла $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$ при $T = 3.5$ К и $\nu = 9.35$ GHz.

при температурах ниже точки фазового перехода. Эти выводы согласуются с рентгеновскими данными работы [1], согласно которым в сегнетоэластической фазе монокристаллы $K_3Na(CrO_4)_2$ характеризуются двойникованием и образуют шесть доменов с 60° ориентацией, при этом тетраэдры CrO_4 искажаются и поворачиваются относительно оси c кристалла. Следует отметить, что наблюдаемое существенное уменьшение интенсивности спектра ЭПР с ростом температуры в достаточно узкой температурной области (примерно от 10 до 25 К) может быть объяснено как результат динамического усреднения спектра ЭПР, а именно как результат экспоненциального ускорения прыжкового движения между различными вибронными конфигурациями, обусловленными ПЭЯТ. Тем не менее здесь нельзя исключить также возможную роль локального перехода.

3. Выводы

Методами ЭПР и оптической спектроскопии показано, что в собственном сегнетоэластике $K_3Na(CrO_4)_2$ молекулярный ион MnO_4^{2-} (с ионом Mn^{6+} в центре тетраэдра из атомов кислорода) находится в качестве примеси замещения на месте CrO_4 . Проведенное теоретическое рассмотрение привело к выводу о важности связанного с мягкой акустической модой вклада псевдоэффекта Яна–Теллера как при интерпретации сложной структуры спектра люминесценции, так и для объяснения особенностей температурной зависимости спектра ЭПР.

Авторы благодарны А.А. Каплянскому за внимание к работе и П.Г. Баранову за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] J. Fabry, T. Brezewski, G. Madariaga. *Acta Cryst. B* **50**, 13 (1994).
- [2] S. Jerzak. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 8725 (2003).
- [3] А.К. Раджабов, Е.В. Чарная, В. Mroz, С. Tien, Z. Tylczynski, С.-S. Wur. *ФТТ* **46**, 754 (2004).
- [4] P. Toledano, M.M. Fejer, B.A. Auld. *Phys. Rev. B* **27**, 5717 (1983).
- [5] T. Krajewski, B. Mroz, P. Piskunowicz, T. Brezewski. *Ferroelectrics* **106**, 225 (1990).
- [6] H.R. Asatryan, V.S. Vikhnin, T.I. Maksimova, M. Maczka, J. Hanuza. *Abstracts of XII Feofilov Symp. on Spectroscopy of Crystals Activated by Rare Earth and Transition Ions. Ekaterinburg–Zarechnij* (2004). P. 75.
- [7] А.Г. Бадалян, Т.И. Максимова, Я. Роса. *ФТТ* **29**, 2840 (1987).
- [8] T.C. Brunold, H.U. Guedel. *Inorganic Chem.* **36**, 1946 (1997).
- [9] T. Maksimova, K. Hermanowicz, J. Hanuza, U. Happek. *J. Alloys Comp.* **341**, 239 (2002).
- [10] T.I. Maksimova, K. Hermanowicz, J. Hanuza, U. Happek. *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**, 322 (2004).