

# Природа структурного локального перехода в молекулярном примесном ионе $\text{MnO}_4^{2-}$ в ферроэластике $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$

© В.С. Вихнин, Г.Р. Асатрян, Т.И. Максимова, М. Maczka\*, J. Hanuza\*

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,  
50-950 Wroclaw, Poland

E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru

Предложена новая модель локального перехода в ян-теллеровском примесном центре в кристалле с ферроэластическим (ферроэлектрическим) фазовым переходом. Она основана на прямом взаимодействии параметра порядка фазового перехода в матрице с ян-теллеровскими степенями свободы примеси. Показано, что в этой ситуации возможно индуцированное полем параметра порядка снятие вырождения активных в эффекте Яна–Теллера (ЭЯТ) электронных состояний, сопровождающееся переходом от ЭЯТ к псевдоэффекту Яна–Теллера с последующим его подавлением. В результате в области низкосимметричной ферроэластической (ферроэлектрической) фазы матрицы при понижении температуры возникает структурный локальный переход от многоямного локального адиабатического потенциала к одноямному. Предложенная модель позволяет интерпретировать экспериментальные данные по исследованию ЭПР молекулярного примесного иона  $\text{MnO}_4^{2-}$  в ферроэластике  $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$ .

Работа поддержана проектом РФФИ № 06-02-17320 и программами Президиума РАН П-03 „Квантовая макрофизика“ и „Спин-зависимые эффекты в твердых телах и спинтроника“.

PACS: 77.80.-e, 76.30.Fc

## 1. Постановка задачи. Структурные локальные переходы

Структурный локальный переход (СЛП) представляет собой спонтанную перестройку потенциала локального центра от одноямного к многоямному. СЛП происходит при изменении температуры или другого внешнего параметра системы (например, под действием внешнего поля давления или электрического поля). При СЛП возможно понижение локальной симметрии в условиях автолокализации в отдельных минимумах возникающего многоямного потенциала. Основным фактором, вызывающим СЛП, является изменение конкуренции взаимодействий, приводящих к неустойчивости, с одной стороны, и обеспечивающих устойчивость, с другой, в пользу локальной конфигурационной неустойчивости при изменении температуры или внешнего поля. Возможность СЛП впервые обсуждалась в работе Кристофеля [1]. Однако играющие существенную роль в этой модели неадиабатические релаксационные переходы между различными листами адиабатического потенциала в условиях псевдоэффекта Яна–Теллера (ПЭЯТ) происходят значительно медленнее колебаний активной квазилокальной моды [2]. Подобное поведение препятствует реализации СЛП. В дальнейшем непротиворечивая адиабатическая модель СЛП, основанная на реализации мягкой квазилокальной ангармонической моды с характерным уменьшением частоты колебаний в области СЛП и квазикритической температурной зависимостью, была предложена в [2–7]. Эта модель позволила успешно объяснить аномальное температурное поведение спектров ЭПР парамагнитных

примесных центров  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{KCl}$  [2] и  $\text{SrF}_2$  [3],  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{BaF}_2$  [4,5], а также  $\text{Cu}^0$  в  $\text{KCl}$  [3].

Учет переноса заряда и эффекта кулоновской блокады в условиях СЛП привел в [8] к объяснению эффекта метастабильности на парамагнитных электронных центрах в  $\alpha$ -кварце в рамках аналогичной модели мягкой квазилокальной моды, связанной, однако, с флуктуациями переноса заряда, который взаимодействует с искажениями решетки.

Такое взаимодействие переноса заряда с „мягкой“ решеткой  $\text{LiNbO}_3$ , содержащей примесные ионы редких земель, позволило рассмотреть [9] новый тип СЛП на основе взаимодействующего с решеткой переноса заряда и связанную с ним нецентральность активных ионов. Это привело к возможности объяснения явления многоцентровости (multi-site phenomenon) в подобных „мягких“ оксидных матрицах.

Необходимо отметить, что во всех обсуждавшихся выше случаях реализации СЛП как в рассматривавшейся теоретической модели мягкой квазилокальной моды, так и в реализовавшихся экспериментальных ситуациях низкотемпературное состояние локального центра оказывается многоямным, а в условиях автолокализации в отдельных минимумах потенциала — и обладающим более низкой симметрией, чем высокотемпературное одноямное состояние. Таким образом, СЛП происходит здесь с понижением симметрии при понижении температуры. Тем не менее в настоящей работе будет показано, что эта ситуация не является общей.

1) В работе предложена новая модель СЛП, которая справедлива в случае эффекта Яна–Теллера (ЭЯТ), а

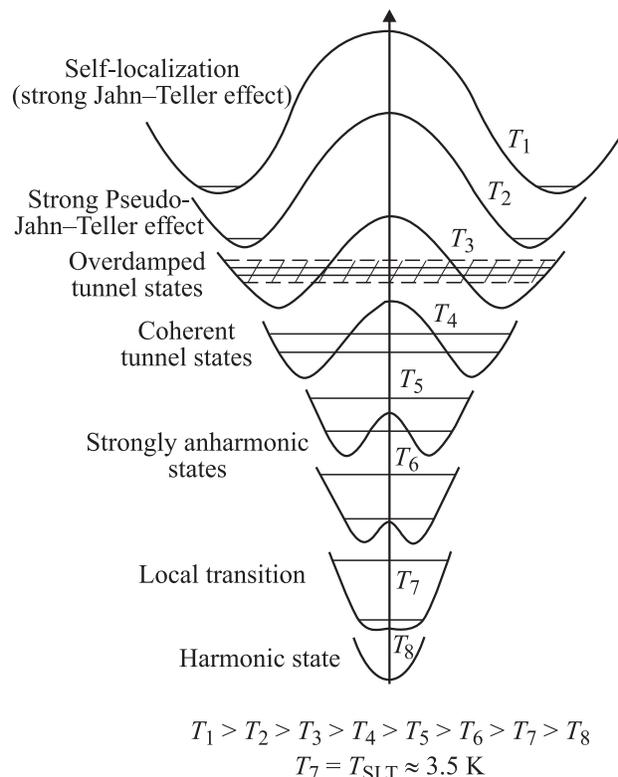
также ПЭЯТ на локальном центре в матрице с ферроэластическим (ферроэлектрическим) фазовым переходом. Эта новая модель СЛП опирается на прямое взаимодействие параметра порядка фазового перехода в матрице с ян-теллеровскими степенями свободы локального центра и предсказывает возможность СЛП с преобразованием многоямного потенциала центра в одноямный при понижении температуры (рис. 1).

2) Эта модель СЛП позволяет интерпретировать (по крайней мере качественно) необычное поведение температурной зависимости спектра ЭПР молекулярного примесного иона  $MnO_4^{2-}$  в ферроэластике  $K_3Na(CrO_4)_2$ , которое наблюдалось достаточно глубоко в ферроэластической фазе (при  $T < 6$  К и, особенно, при  $T < 4$  К). Отметим, что критическая температура ферроэластического фазового перехода в  $K_3Na(CrO_4)_2$  равна  $T_C \cong 239$  К.

Рассмотрение двух указанных выше аспектов является предметом настоящей работы.

## 2. Физическая природа локального перехода примесного ян-теллеровского молекулярного иона $MnO_4^{2-}$ в ферроэластике $K_3Na(CrO_4)_2$

Важным свойством рассматриваемого механизма СЛП является прямое взаимодействие активного в ЭЯТ (ПЭЯТ)  $3d^1 E$ -состояния  $Mn^{6+}$  центра, входящего в молекулярный примесный ион  $MnO_4^{2-}$ , с параметром порядка  $\eta_e$  ферроэластического фазового перехода в  $K_3Na(CrO_4)_2$ . Этот параметр порядка  $\eta_e(T)$  в  $K_3Na(CrO_4)_2$  является вторичным и билинейно взаимодействует с первичным параметром порядка  $\eta_{xy}(T)$  [10]. При этом  $\eta_e(T)$  обладает характерной температурной зависимостью: при понижении температуры в области ниже критической температуры ферроэластического фазового перехода возникает монотонный рост параметра порядка  $\eta_e(T)$ . В результате растет индуцированное ростом параметра порядка статическое расщепление между активными в ЭЯТ (ПЭЯТ) вибранными состояниями. Кроме такого эффекта вибранный природы подобное статическое расщепление индуцируется также колебательным взаимодействием параметра порядка  $\eta_e(T)$  с ян-теллеровским искажением  $Q_e$ . Это приводит к добавочному росту рассматриваемого расщепления. В результате при понижении температуры происходит переход от ЭЯТ к ПЭЯТ, а при дальнейшем понижении температуры и росте статического расщепления — подавление ПЭЯТ. Последнее соответствует СЛП с переходом от ян-теллеровского многоямного потенциала к одноямному потенциалу. Такой переход сопровождается следующей трансформацией состояний центра при понижении температуры (рис. 1): автолокализованные в отдельных минимумах ЭЯТ (ПЭЯТ) состояния в условиях прыжковых реориентаций  $\rightarrow$  туннельные передемпфированные



**Рис. 1.** Преобразование адиабатического потенциала и соответствующих состояний ян-теллеровского примесного иона при понижении температуры под действием поля параметра порядка ферроэластического фазового перехода матрицы. Переход от автолокализации в глубоких ямах многоямного потенциала, индуцированного эффектом Яна–Теллера, к одноямному потенциалу для невырожденного основного состояния.

состояния  $\rightarrow$  хорошо определенные туннельные состояния  $\rightarrow$  сильно ангармонические нетуннельные состояния потенциала с мелкими ямами  $\rightarrow$  невибранные состояния одноямного потенциала.

## 3. Модель структурного локального перехода примесного ян-теллеровского молекулярного иона $MnO_4^{2-}$ в ферроэластике $K_3Na(CrO_4)_2$

Рассмотрим теперь актуальную модель ян-теллеровского структурного локального перехода, индуцированного параметром порядка ферроэластического фазового перехода в матрице. Вибронный гамильтониан задачи (1) учитывает линейное вибранный  $E \times e$  взаимодействие электронного дублета (описываемого операторами  $\hat{E}_\theta, \hat{E}_e$ ) с колебательными переменными ян-теллеровского кластера ( $Q_\theta, Q_e$ ), а также с вторичным параметром порядка ферроэластического фазового перехода ( $\eta_e$ ) — первое слагаемое в (1), билинейное колебательное взаимодействие ( $Q_e \leftrightarrow \eta_e$ ) — второе слагаемое

в (1) — и гармоническое и ангармоническое третьего порядка колебательные взаимодействия по  $(Q_\theta, Q_\varepsilon)$  переменным — третье и четвертое слагаемые в (1) соответственно:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{vibr}} = & V [\hat{E}_\theta Q_\theta + \hat{E}_\varepsilon (Q_\varepsilon + \eta_\varepsilon)] + W Q_\varepsilon \eta_\varepsilon \\ & + \frac{m\omega_E^2}{2} (Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) + V^{(3)} Q_\theta [Q_\theta^2 - 3Q_\varepsilon^2] + \dots \quad (1) \end{aligned}$$

В рамках сильного ЭЯТ из (1) следует, что для адиабатического потенциала задачи справедливо следующее выражение:

$$\begin{aligned} U_{\text{ad}} = & -|V| \sqrt{Q_\theta^2 + (Q_\varepsilon + \eta_\varepsilon)^2} + W Q_\varepsilon \eta_\varepsilon \\ & + \frac{m\omega_E^2}{2} (Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) + V^{(3)} Q_\theta [Q_\theta^2 - 3Q_\varepsilon^2] + \dots \quad (2) \end{aligned}$$

Для дальнейшего анализа системы минимумов адиабатического потенциала удобно перейти к цилиндрическим колебательным переменным,  $Q_\theta = \rho \cos \varphi$ ,  $Q_\varepsilon = \rho \sin \varphi$  что приводит к

$$\begin{aligned} U_{\text{ad}} = & -|V| \sqrt{\rho^2 + \eta_\varepsilon^2 + 2\eta_\varepsilon \rho \sin \varphi} + W \eta_\varepsilon \rho \sin \varphi \\ & + \frac{m\omega_E^2}{2} \rho^2 + V^{(3)} \rho^3 \cos 3\varphi + \dots \quad (3) \end{aligned}$$

Анализ показывает, что (3) имеет четыре минимума двух типов: два эквивалентных по энергии минимума при  $\varphi_1^{(1)} = 0$ ,  $\varphi_2^{(1)} = \pi$  и два эквивалентных по энергии минимума при  $\varphi_1^{(2)} = \frac{\pi}{2}$ ,  $\varphi_2^{(2)} = \frac{3\pi}{2}$ .

1) Для первой пары минимумов ( $\varphi_1^{(1)} = 0$ ,  $\varphi_2^{(1)} = \pi$ ) в условиях доминирования вклада гармонических колебаний,  $m\omega_E^2 \gg 3|V^{(3)}|\rho$ , равновесное значение координаты ян-теллеровского искажения  $\rho$  равно

$$\rho^{(1)} = \sqrt{\frac{|V|^2}{(m\omega_E^2)^2} - \eta_\varepsilon^2(T)}. \quad (4)$$

Из (4) следует, что при температуре  $T = T_{\text{SLT}}^{(1)}$  которая удовлетворяет уравнению (5), уже реализуются подавление ЭЯТ (ПЭЯТ) и переход к одноячному потенциалу, т.е. при понижении температуры реализуется первый СЛП, индуцированный увеличением параметра порядка  $\eta_\varepsilon$  ферроэластического фазового перехода,

$$\frac{|V|}{m\omega_E^2} = \eta_\varepsilon^2(T_{\text{SLT}}^{(1)}). \quad (5)$$

При этом дальнейшее уменьшение температуры и соответствующее увеличение  $\eta_\varepsilon$  сохраняют одноячность потенциала.

2) Для второй пары минимумов ( $\varphi_1^{(2)} = \frac{\pi}{2}$ ,  $\varphi_2^{(2)} = \frac{3\pi}{2}$ ) в условиях  $W > 0$  и доминирования вклада билинейного колебательного взаимодействия ( $Q_\varepsilon \leftrightarrow \eta_\varepsilon$ ) по отношению к ангармонизму третьего порядка по  $(Q_\theta, Q_\varepsilon)$

переменным,  $W\eta_\varepsilon \rho \gg V^{(3)}\rho^3$ , равновесное значение координаты ян-теллеровского искажения  $\rho$  равно

$$\rho^{(2)} = \frac{|V| - W\eta_\varepsilon}{m\omega_E^2}. \quad (6)$$

Из (6) следует, что при температуре  $T = T_{\text{SLT}}^{(2)}$ , которая удовлетворяет уравнению (7), реализуются подавление ЭЯТ (ПЭЯТ) и переход к одноячному потенциалу, т.е. имеет место второй СЛП, также индуцированный увеличением параметра порядка  $\eta_\varepsilon$  при понижении температуры,

$$|V| = W\eta_\varepsilon(T_{\text{SLT}}^{(2)}). \quad (7)$$

Отметим, что температурная зависимость  $\eta_\varepsilon(T)$  может быть определена на основе анализа разложения Ландау свободной энергии системы, которое с учетом [10] может быть представлено в следующей форме:

$$\delta F = \frac{1}{2} c_1 \eta_{xy}^2 + \frac{1}{3} c^{(3)} \eta_{xy}^3 + \frac{1}{4} c^{(4)} \eta_{xy}^4 + \frac{1}{2} c_2 \eta_\varepsilon^2 + W \eta_{xy} \eta_\varepsilon, \quad (8)$$

где  $c_1 = c_0(T - T_0)$ . Температурная зависимость  $\eta_\varepsilon$  может быть определена из следующих выражений:

$$\begin{aligned} \eta_{xy}^2 \cong & -\frac{1}{c^{(4)}} \left[ \left( \tilde{c}_1(T) - \frac{W^2}{\tilde{c}_2(T)} \right) \right. \\ & \left. + c^{(3)} \sqrt{\frac{1}{c^{(4)}} \left( \tilde{c}_1(T) - \frac{W^2}{\tilde{c}_2(T)} \right)} \right], \quad (9) \end{aligned}$$

$$\eta_\varepsilon = -\frac{W}{\tilde{c}_2(T)} \eta_{xy}, \quad (10)$$

$$\tilde{c}_1(T) = c_0(T - T_0'), \quad (11)$$

$$\tilde{c}_2(T) = c_0 \frac{(T - T_0')}{(T - T_0)}. \quad (12)$$

Критические зависимости эффективных упругих модулей  $\tilde{c}_1(T)$ ,  $\tilde{c}_2(T)$  в (11), (12) и критическая температура ферроэластического фазового перехода  $T_0'$

$$T_0' = T_0 + \frac{W^2}{c_0 c_2} \quad (13)$$

соответствуют [10]. Реализация слабого фазового перехода первого рода в матрице позволяет предположить малость кубического ангармонизма (т.е. малость параметра  $c^{(3)}$  во втором слагаемом выражения для свободной энергии (8)). В этом приближении находим, используя (9)–(13) в малой окрестности  $(T - T_{\text{SLT}}^{(1),(2)}) \geq 0$  первого либо второго СЛП, что температурное изменение параметра порядка ферроэластического фазового перехода в матрице может быть представлено в форме

$$\eta_\varepsilon(T) \cong \eta_\varepsilon(T_{\text{SLT}}^{(1),(2)}) - \lambda^{(1),(2)}(T - T_{\text{SLT}}^{(1),(2)}), \quad (14)$$

$$\lambda^{(1),(2)} = \frac{1}{c^{(4)}}$$

$$\times \left\{ c_0 + \frac{W^2}{c_0(T_0' - T_{\text{SLT}}^{(1),(2)})} - \frac{W^2(T_0 - T_{\text{SLT}}^{(1),(2)})}{2c_0(T_0' - T_{\text{SLT}}^{(1),(2)})^2} \right\}. \quad (15)$$

Из (14) следует, что величина константы взаимодействия параметров порядка и величина температуры ферроэластического фазового перехода существенно влияют на скорость возрастания  $\eta_c(T)$  при понижении температуры и тем самым на скорость смены динамических режимов для ян-теллеровского молекулярного иона при приближении к области структурных локальных переходов при низких температурах.

#### 4. Экспериментальные результаты исследования ЭПР примесного молекулярного иона $MnO_4^{2-}$ в ферроэластике $K_3Na(CrO_4)_2$

Монокристаллы собственного ферроэластика  $K_3Na(CrO_4)_2$ , легированного молекулярными комплексами  $MnO_4^{2-}$ , были выращены из водного раствора (3M KOH и 1M NaOH). Раствор был насыщен  $K_2CrO_4$  и  $Na_2CrO_4$  в молярном отношении 3:1 и содержал  $KMnO_4$  в концентрации, соответствующей 0.3%  $MnO_4^{2-}$ -ионов относительно  $CrO_4^{2-}$ -ионов. При этом KOH и NaOH были добавлены для восстановления  $MnO_4^-$  в  $MnO_4^{2-}$ . После медленного испарения воды были выращены кристаллы  $K_3Na(CrO_4)_2$  зеленого цвета в форме гексагональных стержней.

Эксперименты проводились на ЭПР-спектрометре JEOL в X-диапазоне в области температур 3.5–300 K на молекулярном примесном ионе  $MnO_4^{2-}$  в собственном ферроэластике  $K_3Na(CrO_4)_2$ . Использовался проточный гелиевый криостат.

Отметим необычные свойства спектров ЭПР, которые проявлялись в низкотемпературных экспериментах при  $T < 20$  K (рис. 2–4).

1) Прежде всего, это резкое увеличение интегральной интенсивности сигнала ЭПР при понижении температуры в достаточно узком диапазоне от  $T = 4$  K до  $T \approx 3.7 \pm 0.2$  K (см. также рис. 4): рост интегральной интенсивности приблизительно в 2.7 раза.

При анализе экспериментальных данных будем использовать следующее феноменологическое выражение для температурной зависимости интегральной интенсивности спектра ЭПР  $I(T)$ :

$$I(T) = AnT_2^*(T)T^{-1}, \quad (16)$$

где  $n$  — концентрация парамагнитных центров,  $T_2^*(T)$  — время эффективной поперечной спиновой релаксации, зависящее от температуры,  $A$  — параметр, который соответствует [11]. В случае ян-теллеровского парамагнитного центра, испытывающего СЛП, следует учитывать динамический вклад в величину  $T_2^*(T)$ , особенно важный при приближении к СЛП. Такой вклад обусловлен развитыми и достаточно быстрыми флуктуациями локального параметра порядка вследствие прыжкового движения центра в многоямном ян-теллеровском

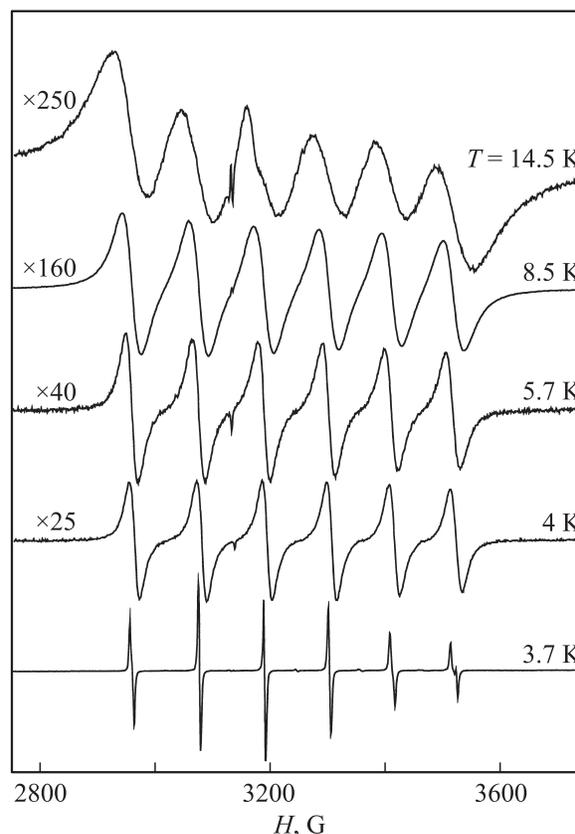
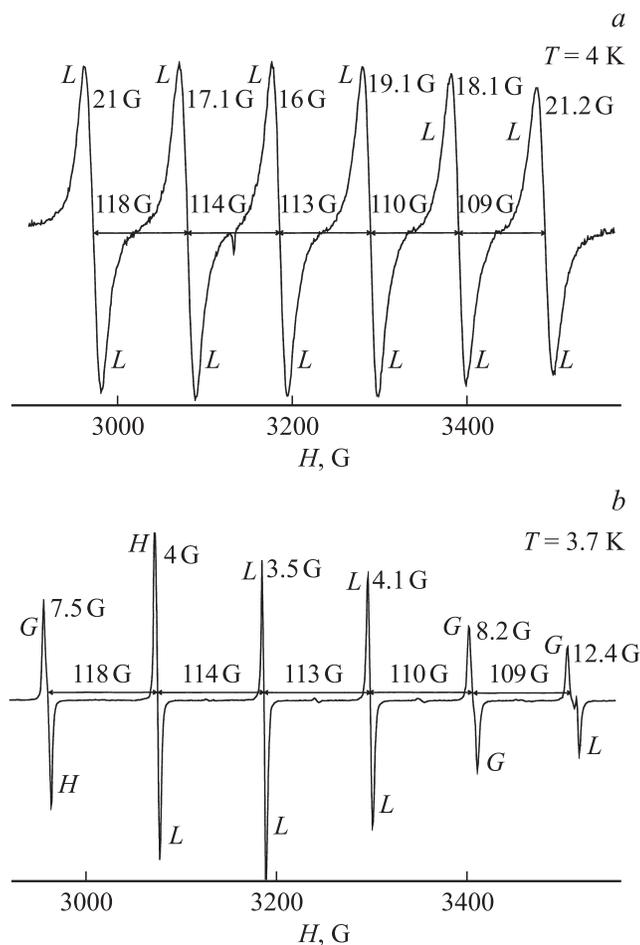


Рис. 2. Температурная эволюция сверхтонкой структуры спектра ЭПР молекулярного примесного иона  $MnO_4^{2-}$  в монокристалле  $K_3Na(CrO_4)_2$  в низкотемпературной области,  $H \parallel c$ . Отмечены факторы усиления при записи спектров.

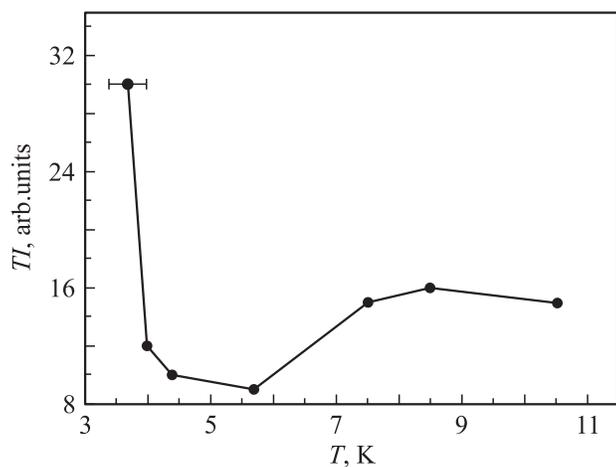
потенциале в области СЛП. Этот эффект модулирует величины  $g$ -фактора и константы сверхтонкого взаимодействия и приводит к динамическому уширению либо к динамическому сужению линий ЭПР в зависимости от скорости таких флуктуаций. В результате скорость эффективной поперечной спиновой релаксации  $\frac{1}{T_2^*(T)}$  определяется суммой вкладов скорости спин-спиновой релаксации  $\frac{1}{T_{ss}}$ , скорости продольной спин-решеточной релаксации  $\frac{1}{T_1(T)}$  и скорости поперечной спиновой релаксации  $\frac{1}{T_2^{fluct}(T)}$ , обусловленной флуктуациями локального ян-теллеровского параметра порядка вследствие прыжкового движения центра

$$\frac{1}{T_2^*(T)} = \frac{1}{T_{ss}} + \frac{1}{T_1(T)} + \frac{1}{T_2^{fluct}(T)}. \quad (17)$$

Наблюдавшаяся температурная зависимость фактора  $TI = AnT_2^*(T)$ , пропорционального интегральной интенсивности  $I$  спектра ЭПР (рис. 4), при  $13.7 \geq T \geq 3.5$  K (рис. 2, 3, a, 3, b) соответствует четырем участкам с различным температурным поведением величины  $T_2^*(T)$ . При  $13.7 \geq T \geq 7.5$  K имеет место незначительное из-



**Рис. 3.** Сверхтонкая структура спектра ЭПР при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  в области гелиевых температур:  $T = 4 \pm 0.2$  (a) и  $3.7 \pm 0.2$  K (b). Отмечена неэквидистантность линий сверхтонкой структуры. Около линий указаны их ширины, а также характер затухания крыльев линий сверхтонкой структуры. Гауссов, лоренцев, а также промежуточный хольцмарковский характер затухания крыльев отмечен буквами G, L, H соответственно.



**Рис. 4.** Температурная зависимость произведения интегральной интенсивности спектра ЭПР на температуру.

менение  $T_2^*(T)$ , которым можно пренебречь в пределах ошибки измерения. При дальнейшем уменьшении температуры в области 7.5–5.7 K происходит заметное уменьшение величины  $T_2^*(T)$  приблизительно в 1.7 раза, которое сменяется компенсирующим ростом  $T_2^*(T)$  при  $5.7 \geq T \geq 4$  K приблизительно в 1.34 раза. Наконец, при самых низких возможных температурах в рамках обсуждаемого эксперимента, а именно в достаточно узком интервале температур  $(4 \pm 0.2) - (3.7 \pm 0.2)$  K, наблюдается резкий рост величины  $T_2^*(T)$  приблизительно в 2.5 раза.

Отметим, что стабильность температуры в условиях используемого проточного криостата при переходе от спектра ЭПР при  $T = 4 \pm 0.2$  K (рис. 3, a) к наиболее низкотемпературному спектру ЭПР (рис. 3, b), наблюдавшемуся при  $T < 4$  K (приблизительно при  $T \approx 3.7$  K), является наихудшей во всей исследуемой области температур. Тем не менее учтем здесь то обстоятельство, что минимальная температура, достижимая в условиях нашего эксперимента, равна  $T_{\min} \approx 3.5$  K. В то же время вероятная верхняя граница возникновения обсуждаемого низкотемпературного спектра при  $T < 4$  K (рис. 3, b) может быть оценена как  $T \approx 3.9$  K. В результате температура наблюдения этого спектра ЭПР оказывается в интервале  $3.9 \geq T \geq 3.5$  K. Такой интервал соответствует используемому в работе значению  $T = 3.7 \pm 0.2$  K, а также величине ошибки измеряемой температуры, приведенной на рис. 4.

2) По крайней мере в интервале температур  $14.5 \geq T \geq 3.5$  K наблюдается слабо зависящая от температуры неэквидистантность линий сверхтонкой структуры (рис. 3, a, b). Так, при гелиевых температурах со стороны малых магнитных полей сверхтонкое расщепление равно 118 G, а со стороны больших магнитных полей — 109 G (рис. 3, b).

3) Наблюдается изменение формы отдельных линий сверхтонкой структуры при переходе от 4 к  $\approx 3.7$  K (рис. 3, a, b).

4) Наконец, при переходе к области наиболее низких температур ( $T = 4$  K, см. рис. 3, a, b) наблюдаются: а) особенно резкое сужение линий сверхтонкой структуры ЭПР при понижении температуры; б) проявление расщепления двух высокополевых и самой низкополевой линии сверхтонкой структуры ЭПР; в) возникновение различия в амплитудах отдельных линий сверхтонкой структуры.

Далее показано, что эти свойства могут быть интерпретированы (хотя и на качественном уровне) в рамках предлагаемой здесь модели СЛП. Отметим, что некоторые аспекты эксперимента и его результатов (в частности, температурная зависимость ширины линий ЭПР, наблюдавшаяся в области  $T < 20$  K) приведены в [12,13].

## 5. Динамика примесного ян-теллеровского молекулярного иона в условиях структурного локального перехода, и трансформация спектра ЭПР

Как следует из результатов предыдущего раздела, по мере увеличения параметра порядка ферроэластического фазового перехода при понижении температуры происходит последовательное ослабление ЭЯТ с его трансформацией в ПЭЯТ вплоть до полного подавления вибронной неустойчивости и непрерывного превращения многоямного вибронного адиабатического потенциала в одноямный. Последнее соответствует СЛП второго рода. Однако в нашем случае ситуация более сложная, поскольку имеют место два различных типа минимумов и возможны два разных СЛП второго рода. Кроме того, не исключена возможность и СЛП первого рода при резонансных туннельных переходах между различными типами минимумов. Однако, опираясь на результаты исследования температурной зависимости спектров ЭПР (рис. 2–4), в настоящей работе будем полагать, что в исследуемом нами температурном интервале ( $3.5 \leq T < 20$  К) СЛП первого рода не реализуется. Будем считать, что здесь реализуются два близких по критическим температурам СЛП второго рода, связанные с конденсацией соответствующих локальных ян-теллеровских параметров порядка. При этом при  $T \approx 3.7 \pm 0.2$  К система находится в непосредственной близости к одному из СЛП, в то время как второй СЛП реализуется при более низких температурах по сравнению с исследуемой областью температур (либо даже является виртуальным). В результате в предлагаемой модели температурная эволюция адиабатического потенциала центра соответствует приближению к одному из возможных здесь СЛП второго рода.

Тем не менее в нашей ситуации в окрестности  $T \approx 4$  К сосуществуют два типа ян-теллеровских конфигураций и, как следствие, реализуются два несовпадающих по параметрам, но близких спин-гамильтониана. Они соответствуют несколько различающимся спектрам ЭПР, которые накладываются друг на друга. Небольшое различие этих двух спектров связано с разницей равновесной ян-теллеровской деформации ( $\rho^{(1)} \neq \rho^{(2)}$ ), которая приводит прежде всего к различию констант сверхтонкого расщепления. Обсуждаемый эффект индуцируется двумя локальными параметрами порядка в условиях реализации двух типов ян-теллеровских конфигураций, (1)  $\rho^{(1)} \cos \varphi_{1,2}^{(1)}$ ,  $\rho^{(1)} \sin \varphi_{1,2}^{(1)}$  и  $\rho^{(2)} \cos \varphi_{1,2}^{(2)}$ ,  $\rho^{(2)} \sin \varphi_{1,2}^{(2)}$ , которые модулируют сверхтонкое взаимодействие. В результате наблюдаемое в эксперименте расщепление двух высокополевых и одной низкополевой линии сверхтонкой структуры при  $T < 4$  К (рис. 3, *b*) может быть объяснено наложением двух слабосмещенных по отношению друг к другу сверхтонких структур, соответствующих двум различным типам ЭЯТ-минимумов, полученным

выше. При этом именно вблизи СЛП ( $T < 4$  К) такие ЭЯТ-минимумы взаимно приближаются друг к другу, что обеспечивает их одновременную достаточную заселенность. Гамильтониан спин-решеточного взаимодействия, ответственного за этот эффект, представляется в виде

$$\hat{H}_{JT-HFS} = \left( \sum_{ij} \tilde{A}_{ijkl}^{(1)} \rho_{JT,ij}^{(1)} + \tilde{A}_{ijkl}^{(2)} \rho_{JT,ij}^{(2)} \right) I_k S_l, \quad (18)$$

где  $\rho_{JT,ij}^{(1)}$ ,  $\rho_{JT,ij}^{(2)}$  — локальные ян-теллеровские параметры порядка для двух рассмотренных выше типов конфигураций соответственно,  $\tilde{A}_{ijkl}^{(1)}$ ,  $\tilde{A}_{ijkl}^{(2)}$  — тензоры спин-решеточного взаимодействия. Отметим также, что обсуждаемая модель наложения двух близких спектров сверхтонкой структуры в области СЛП позволяет интерпретировать и появление несовпадающих амплитуд отдельных линий сверхтонкой структуры при  $T < 4$  К.

Не менее важный эффект связан с влиянием поля параметров порядка ферроэластического фазового перехода матрицы  $\eta_e$ ,  $\eta_{xy}$  на спиновые степени свободы  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{I}$  рассматриваемого парамагнитного центра. Спин-гамильтониан нулевого приближения определяется в нашей модели электронным зеемановским, сверхтонким и ядерным квадрупольным взаимодействиями в аксиальном кристаллическом поле,  $\hat{H}_0 = \hat{H}_{Z-HF} + \hat{H}_Q$ , где

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Z-FH} = & \beta g_{\parallel} H_z S_z + \beta g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) \\ & + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y), \end{aligned} \quad (19)$$

$$\hat{H}_Q = (2Q_{zz} - Q_{xx} - Q_{yy}) (2I_z^2 - I_x^2 - I_y^2). \quad (20)$$

Возмущающее влияние полей параметров порядка ферроэластического фазового перехода матрицы  $\eta_{ij}$  на спиновые степени свободы системы  $S_i$ ,  $I_j$  описывается электронным зеемановским и ядерным квадрупольным взаимодействиями, которые индуцированы этими параметрами порядка

$$\hat{H}_{\eta-Z} = \eta_{ij} \beta \tilde{g}_{ijkl} H_k S_l, \quad (21)$$

$$\hat{H}_{\eta-Q} = \eta_{ij} \tilde{Q}_{ijkl} \{I_k I_l\}. \quad (22)$$

Рассмотрение суммарного вклада взаимодействий (21), (22) приводится в рамках теории возмущений второго порядка по отношению к основному электронному дублетному состоянию центра  $Mn^{6+}$  в кислородном тетраэдрическом окружении. Этот электронный дублет слабо расщеплен полем параметра порядка ферроэластического фазового перехода на величину  $\Delta_{\eta}$ ,

$$\Delta_{\eta} = a_{ij} \eta_{ij}, \quad (23)$$

$a_{ij}$  — соответствующий деформационный потенциал. Теория возмущений второго порядка приводит здесь к новым перекрестным вкладам в полный спин-гамильтониан в виде квадрупольного взаимодействия

$$\hat{H}_{Q-Z} = G_{ijj} I_i I_j S_j H_j, \quad (24)$$

где  $G_{ijkl}$  — тензор такого взаимодействия, который представляется в виде

$$G_{ijkl} = -\frac{2\beta \langle \varepsilon_\theta | \tilde{g}_{ijkl} \eta_{ij} | \varepsilon_\theta \rangle \langle \varepsilon_\theta | \tilde{Q}_{ijkl} \eta_{ij} | \varepsilon_\theta \rangle}{\Delta_\eta}. \quad (25)$$

Из (25), (23) следует, что тензор квадрупольно-зеemanовского взаимодействия пропорционален параметру порядка ферроэластического фазового перехода в матрице. Таким образом, заметный вклад такого индуцированного квадрупольно-зеemanовского взаимодействия в полный спин-гамильтониан реализуется достаточно глубоко в ферроэластической фазе, где параметр порядка ферроэластического фазового перехода практически насыщен и близок к максимальному.

Предлагаемая модель, основанная на вкладе этого взаимодействия, позволяет объяснить неэквидистантность линий сверхтонкой структуры именно того вида, который наблюдается в эксперименте (рис. 3, *a, b*). Здесь неэквидистантность сверхтонкой структуры вследствие (24) является возмущающим эффектом по отношению к реализации исходной классической эквидистантной сверхтонкой структуры, описываемой спин-гамильтонианом (19). Прямым следствием рассматриваемого квадрупольно-зеemanовского взаимодействия (24) является реализация монотонного увеличения сверхтонкого расщепления при переходе от высокополевых к низкополевым линиям сверхтонкой структуры. Этот эффект существенно зависит от ядерного магнитного квантового числа. Именно такое поведение сверхтонкой структуры спектра ЭПР наблюдалось при  $T \leq 4$  К в нашей работе (рис. 3, *a, b*).

Предлагаемая модель СЛП позволяет также объяснить на феноменологическом уровне температурное поведение скорости поперечной флуктуационной спиновой релаксации  $\frac{1}{T_2^{\text{fluct}}(T)}$ . Эта скорость определяет зависящий от состояния и динамического поведения центра вклад в интегральную интенсивность спектра и в результате доминирующий вклад в температурное поведение эффективного времени продольной релаксации  $T_2^*(T)$  вблизи СЛП. Проанализируем это температурное поведение, опираясь на соотношение, которое следует из (17),

$$T_2^*(T) = \frac{1}{\frac{1}{T_{ss}} + \frac{1}{T_1(T)} + \frac{1}{T_2^{\text{fluct}}(T)}}. \quad (26)$$

В области  $7.5 \leq T \leq 13.7$  К, которая находится вне окрестности СЛП, можно полагать, что выполняется неравенство  $\frac{1}{T_{ss}} \gg \frac{1}{T_1(T)} + \frac{1}{T_2^{\text{fluct}}(T)}$ . В результате  $T_2^*(T) \approx T_{ss}$  и практически не зависит от температуры.

Однако по мере приближения к области температур вблизи СЛП ( $5.7 \leq T \leq 7.5$  К) как поперечная флуктуационная спиновая релаксация, так и продольная спин-решеточной релаксации ускоряются. В первом случае это происходит вследствие ускорения прыжковой релаксации центра при увеличении перекрытия волновых функций между различными ян-теллеровскими конфигу-

рациями и соответствующем усилении туннелирования по мере приближения к точке СЛП. Во втором случае такое ускорение является результатом смягчения квазилокальной ян-теллеровской моды, активной как в СЛП, так и в формировании низколежащих возбуждений, определяющих орбаховский процесс спин-решеточной релаксации. В результате здесь выполняется соотношение  $\frac{1}{T_{ss}} \sim \left( \frac{1}{T_1(T)} + \frac{1}{T_2^{\text{fluct}}(T)} \right)$ , что ведет к заметному уменьшению времени  $T_2^*(T)$  в этой области температур.

Тем не менее последующее понижение температуры, которое соответствует выполнению неравенств  $4 \leq T \leq 5.7$  К, сопровождается увеличением  $T_2^*(T)$ , а также изменением динамического режима прыжковых ян-теллеровских флуктуаций: в этих условиях происходит переход от динамического уширения функции распределения по частоте прыжковых ян-теллеровских флуктуаций к сужению этой функции распределения в результате ускорения прыжковой релаксации. Такое ускорение прыжковой релаксации является следствием продолжающейся перестройки адиабатического потенциала, сопровождаемой значительным уменьшением потенциальных барьеров между ян-теллеровскими ямами при понижении температуры (рис. 1). В результате величина  $T_2^*(T)$  растет при приближении к области СЛП вследствие доминирующего здесь динамического сужения функции распределения локальных флуктуаций.

Наконец, понижение температуры в область  $T < 4$  К соответствует переходу рассматриваемой системы в окрестность СЛП. Решающим фактором в этой ситуации является происходящая перестройка адиабатического потенциала, который из многоямного превращается в одноямный (рис. 1), что соответствует СЛП. Здесь по мере понижения температуры пространственная зависимость адиабатического потенциала центра становится достаточно слабой и сильно ангармонической. Это приводит к резкому росту быстрых флуктуаций локального параметра порядка, что соответствует значительному усилению динамического сужения функции распределения таких флуктуаций, и ведет к соответствующему резкому росту времени  $T_2^*(T)$  в узкой температурной области СЛП. Действительно, в этой ситуации выполняется неравенство  $\left( \frac{1}{T_{ss}} + \frac{1}{T_1(T)} \right) \gg \frac{1}{T_2^{\text{fluct}}(T)}$ , что с учетом (26) приводит к приближенному равенству  $T_2^*(T) \approx \frac{T_{ss} T_1(T)}{T_{ss} + T_1(T)}$ . В результате интегральная интенсивность спектра ЭПР резко возрастает при приближении к точке СЛП.

Кроме того, необходимо отметить, что при понижении температуры до значений, соответствующих СЛП, происходит насыщение частоты мягкой квазилокальной ян-теллеровской моды вследствие доминирующего вклада локального ангармонизма. Это ведет к насыщению температурной зависимости доминирующего здесь вклада в скорость продольной спин-решеточной релаксации, который связан с явлением СЛП. В результате при

$T \rightarrow T_{\text{SLT}}$  выполняется  $\frac{1}{T_1(T)} \rightarrow \left(\frac{1}{T_1^{\text{min}}}\right)$ . При этом локальный ангармонизм определяет минимальное значение частоты мягкой квазилокальной моды при  $T = T_{\text{SLT}}$ . Таким образом, максимальная величина  $T_2^*(T_{\text{SLT}})$ , достигаемая в точке СЛП, оказывается равной

$$T_2^*(T_{\text{SLT}}) = \frac{T_{ss} T_1^{\text{min}}}{T_{ss} + T_1^{\text{min}}}. \quad (27)$$

Отметим, что обсуждаемая температурная эволюция интенсивности спектра ЭПР соответствует эксперименту. Опираясь на проведенный анализ экспериментальных результатов (рис. 2–4), можно полагать, что в рассматриваемом случае температура СЛП приблизительно равна  $T_{\text{SLT}} \approx 3.5$  К.

В заключение отметим, что исследования возможной реализации СЛП на парамагнитных центрах в ферроэлектриках (а именно глубоко в ферроэлектрической фазе) в рамках предложенного в этой работе ян-теллеровского механизма также представляются интересными в свете полученных здесь результатов. Например, ситуация СЛП может возникать на ян-теллеровских поляронах  $Ti^{3+}$  в классическом ферроэлектрике  $BaTiO_3$  и на псевдо-ян-теллеровских примесных центрах  $Fe^{2+}$  в ферроэлектрике–слабом ферромагнетике с гигантским магнитоэлектрическим эффектом  $BiFeO_3$ .

Авторы благодарны Л.С. Сочаве за многочисленные полезные советы и плодотворную критику, а также А.А. Каплянскому, П.Г. Баранову, Р.А. Бабунцу, И.В. Ильину и В.А. Храмцову за полезные обсуждения и внимание к работе.

## Список литературы

- [1] Н.Н. Кристофель. ФТТ **21**, 895 (1979).
- [2] А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов, В.С. Вихнин, М.М. Петросян, В.А. Храмцов. ЖЭТФ **88**, 1359 (1985).
- [3] А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов, В.С. Вихнин, В.А. Храмцов. Письма в ЖЭТФ **43**, 87 (1986).
- [4] В.С. Вихнин. Письма в ЖЭТФ **12**, 586 (1986).
- [5] А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов, В.С. Вихнин, М.М. Петросян, В.А. Храмцов. ФТТ **29**, 545 (1987).
- [6] В.С. Вихнин, А.А. Волков, Ю.Г. Гончаров, Г.В. Козлов. ФТТ **30**, 1207 (1988).
- [7] А.В. Бабинский, В.С. Вихнин, В.А. Трепаков. Письма в ЖТФ **13**, 1477 (1987).
- [8] V.S. Vikhnin, A. Leyderman. *Ferroelectrics Lett.* **29**, 1/2 (2001).
- [9] V.S. Vikhnin, A.A. Kaplyanskii, A.B. Kutsenko, G. Liu, J. Beitz, S.E. Kapphan. *J. Lumin.* **94–95**, 775 (2001).
- [10] А.К. Раджабов, Е.В. Чарная, В. Mroz, С. Tien, Z. Tylczynski, С.-S. Wur. ФТТ **46**, 754 (2004).
- [11] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. 2-е изд. Наука, М. (1972). Гл. 1.
- [12] V.S. Vikhnin, H.R. Asatryan, T.I. Maksimova, M. Maczka, J. Hanuza. *Ferroelectrics* **359**, 28 (2007).
- [13] В.С. Вихнин, Г.Р. Асатрян, Т.И. Максимова. Тез. Междунар. конф. „Диэлектрики-2008“. СПб (2008).