

УДК 536.421.1

©1994

ЭПР И ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ Gd^{3+} В $CsSrCl_3$

В.А.Важенин, К.М.Стариченко, М.Ю.Артемов, А.Е.Никифоров

В результате детального исследования спектра ЭПР кубических и тетрагональных центров Gd^{3+} в первой низкотемпературной фазе $CsSrCl_3$ определена величина поворота хлорного октаэдра. Проведено сравнение полученного локального параметра порядка и деформации с различными моделями искажений решетки при фазовом переходе.

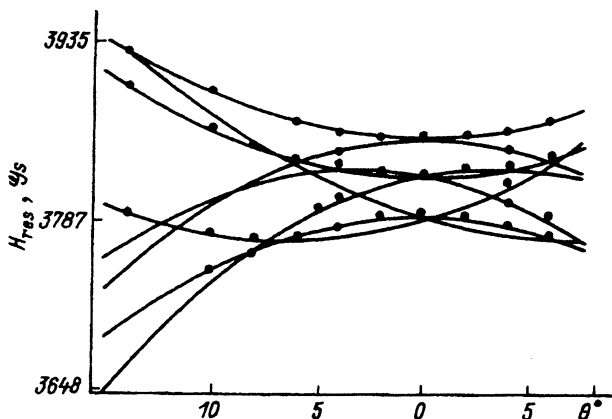
Данная статья является результатом продолжения работ [1,2], в которых с использованием электронного парамагнитного резонанса примесных кубических центров Gd^{3+} определены пространственные группы трех низкотемпературных фаз $CsSrCl_3$

$$O_h^1 \xrightarrow{390\text{ K}} D_{4h}^5 \xrightarrow{379\text{ K}} D_{4h}^{17} \xrightarrow{366\text{ K}} C_{2h}^2,$$

а также установлены в кубической фазе структура и параметры спин-гамильтониана наблюдаемых в этом кристалле парамагнитных центров Gd^{3+} : 1) Gd^{3+} в позиции Sr^{2+} с нелокальной компенсацией избыточного положительного заряда [1,3], 2) Gd^{3+} в позиции $Sr^{2+} +$ вакансии ближайшего Sr^{2+} , 3) Gd^{3+} в позиции $Sr^{2+} +$ ион O^{2-} вместо ближайшего Cl^- .

Симметричный анализ спектров ЭПР при структурных фазовых переходах [1,4] позволил нам построить спиновые гамильтонианы и идентифицировать переходы кубического и тетрагонального (в прафазе) [2] центров Gd^{3+} в различных доменах первой низкосимметричной фазы (384 К). Тетрагональный центр порождает при фазовом переходе два неэквивалентных центра ($2 \parallel$ и $2 \perp$) в зависимости от взаимной ориентации оси компенсации и параметра порядка. Оптимизированные на ЭВМ параметры спиновых гамильтонианов, описывающих угловые зависимости резонансных положений ЭПР-сигналов со средней точностью ~ 3 Gs (см. рисунок), приведены в табл. 1. Там же для сравнения приведены параметры для кубической фазы (393 К) [1,2]. Знаки параметров выбраны в согласии со знаками, характерными для аналогичных центров Gd^{3+} в других перовскитах [2,5].

Если идентификация ЭПР-сигналов доменов для центров, ось компенсации которых параллельна z ($3x$, $3y$, $3z$, где цифра указывает ориентацию оси компенсации, а буква — направление параметра порядка ψ), не вызывает затруднений, то отнесение экспериментальных переходов различным типам центров, приведенное на рисунке, оказалось



Расчетные (кривые) и экспериментальные (точки) угловые зависимости резонансных положений перехода $-5/2 \leftrightarrow -7/2$ тетрагональных центров Gd^{3+} в полидоменном $CsSrCl_3$ при 384 К.

Магнитное поле в плоскости zx .

несколько проблематичным. Три сигнала, наблюдаемые при $\vartheta = 0^\circ$ (см. рисунок) и возникающие в результате расщепления при структурном превращении перехода $-5/2 \leftrightarrow -7/2$ центров с осями компенсации вдоль 1 и 2, нужно было соотносить с центрами $1z, 2z, 2x, 1y, 1x, 2x$, которые при $\vartheta = 0^\circ$ попарно эквивалентны. Верхний ЭПР-сигнал следует отнести к центрам типа $1z, 2z$, поскольку только эта пара центров должна иметь угловые зависимости с экстремумами при $\vartheta = 0^\circ$, причем для $1z$, для которого реализуется полярная угловая зависимость, следует ожидать при $\vartheta = 0^\circ$ максимума резонансного положения. Учитывая, что для центров $1x, 1y$ тоже осуществляется полярная угловая зависимость, а для $2x, 2y$ — азимутальная, удается качественно описать эксперимент (см. рисунок).

Данные табл. 1 позволяют найти углы поворота главных осей тензоров тонкой структуры разного ранга при фазовом переходе (табл. 2). Для этой цели использовались выражения

$$\Delta\varphi = \frac{1}{4} \operatorname{arctg}(c_{r4}/b_{r4}), \quad r = 4,6,$$

$$\Delta\vartheta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg}\left(b_{21}/(b_{22} - 3b_{20})\right),$$

полученные из условия равенства нулю в повернутой на $\Delta\varphi$ или $\Delta\vartheta$ системе координат параметров c_{44}, c_{64}, b_{21} соответственно. Полученные углы поворота в табл. 2 сравниваются со сдвигом положений экстремумов угловых зависимостей резонансных полей ЭПР-переходов, который обычно связывают с величиной параметра порядка ψ . В этой же таблице приведены оценки поворотов октаэдров из ионов Cl^- при фазовом переходе, полученные из параметров приведенной ячейки [6] в предположении сохранения правильности октаэдра $\psi^2 = 2(1 - a/c)$ [6] и постоянства объема ячейки $\psi^2 = 2(c/a - 1)/3$ [7]. Углы поворота главных осей тензоров с точностью до экспериментальных ошибок

Таблица 1

Параметры спинового гамильтониана кубического и тетрагональных центров в двух фазах CsSrCl₃ (b_{nm} — в МГц, ОК — ось компенсации)

	Тетрагональный центр-2			Кубический центр	
	393 К	384 К		393 К	384 К
	$z \parallel \text{ОК}$	$z \parallel \psi \parallel \text{ОК}$ 2 \parallel -центр	$z \parallel \text{ОК}$ $y \parallel \psi$ 2 \perp -центр	$z \parallel C_4$	$z \parallel \psi$
g	1.994 (3)	1.991 (2)	1.991 (2)	1.993 (3)	1.991 (2)
b_{20}	-620 (3)	-583 (2)	-632 (3)		24(1)
b_{21}			-204 (20)		
b_{22}			-16 (3)		
b_{40}	-32 (2)	-33 (2)	-33 (2)	-32.5 (3)	-33 (3)
b_{41}			-27 (6)		
b_{42}			-3 (5)		
b_{43}			43 (120)		
b_{44}	-183 (3)	-173 (3)	-185 (3)	-162.5 (3)	-156 (3)
b_{60}	1 (1)	1 (1)	1 (1)	1.1 (3)	1 (1)
b_{61}			3 (7)		
b_{62}			0 (10)		
b_{63}			-66 (60)		
b_{64}	-27 (10)	-26 (10)	-28 (10)	-23.1 (8)	-25 (8)
c_{44}		88 (4)			-71 (6)
c_{64}		15 (6)			-10 (10)

Таблица 2

Углы поворота (в градусах) октаэдра при фазовом переходе в различных моделях (ОК — ось компенсации)

Модель	Кубический центр	Тетрагональный центр	
		$\psi \parallel \text{ОК}$	$\psi \perp \text{ОК}$
Ранг 2			3
Ранг 4	6.1 (3)	6.7 (3)	2.5
Ранг 6	6 (3)	7 (3)	
Экстремум	6.0 (5)	7.0 (5)	3.5 (5)
$\psi^2 = 2(1 - a/c)$		5.7	
$\psi^2 = 2(c/a - 1)/3$		3.3	

совпадают друг с другом, что и обеспечивает их хорошее согласие с величинами сдвигов экстремумов угловых зависимостей. Однако если для кубического и «параллельного» тетрагонального центров эти величины хорошо согласуются с ψ из рентгеновских данных в предположении правильного октаэдра (допущение постоянства объема ячейки, как правило, занижает ψ), то присутствие в плоскости вращения октаэдра иона-компенсатора заметно уменьшает величину поворота.

Кроме поворотов главных осей тензоров тонкой структуры, при фазовом переходе происходит заметное изменение аксиального параметра: для кубического центра $\Delta b_{20} = +24$ МГц, для параллельного тетрагонального $\Delta b_{20} = +37$ МГц, свидетельствующее о деформации локального окружения. Попытаемся использовать эти данные в рамках суперпозиционной модели [8], хорошо зарекомендовавшей себя при моделировании центров в прафазе [2]. Согласно этой модели,

$$b_{20} = \sum_i b_2(R_i)(1/2)(3 \cos^2 \vartheta_i - 1), \quad (1)$$

$$b_2(R) = \chi_p A_{2p}(R_0)(R_0/R)^3 + \chi_s A_{2s}(R_0/R)^{10}, \quad (2)$$

где первое слагаемое дает вклад от точечных зарядов лигандов, а второе возникает в результате эффектов перекрытия. Для иона Cl^-

$$\chi_p = -2.14, \quad A_{2p} = 534 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1},$$

$$\chi_s = -2.9, \quad A_{2s} = -394 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad R_0 = 2.89 \text{ \AA} [8].$$

Модель фазового перехода, предполагающая постоянство объема ячейки [7], предсказывает увеличение размера октаэдра вдоль оси поворота ($\Delta R = 9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$) при сохранении расстояния до лигандов в перпендикулярной плоскости. Такая деформация первой сферы окружения (параметры ячейки [6]), согласно (1), (2), должна приводить к величине $b_{20} = -230$ МГц, которая как по величине, так и по знаку не согласуется с экспериментом, что еще раз (табл. 2) говорит о неправомерности допущений модели [7].

В случае сохранения при переходе правильности октаэдра [6] вклад в b_{20} от него будет отсутствовать, но для объяснения наблюдаемой величины аксиального параметра кубического центра достаточно очень малой деформации (уменьшения расстояния до осевых ионов Cl на $6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ и увеличения расстояния до плоскостных на $3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$). Учет в суперпозиционном приближении трех следующих сфер окружения (вторым слагаемым в (2) пренебрегаем), которые в низкотемпературной фазе не имеют кубической симметрии, дает следующие вклады в b_{20} :

$$+19 \text{ МГц} - 8\text{Cs}^+; \quad -30 \text{ МГц} - 6\text{Si}^{2+}; \quad -3 \text{ МГц} - 24\text{F}^-.$$

Таким образом, деформация дальних сфер не объясняет наблюдаемого Δb_{20} , однако очевидно, что незначительные ($5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$) в сравнении с общим увеличением размеров октаэдра ($\sim 10^{-2} \text{ \AA}$) искажения могут

привести к согласию с экспериментом. Возможность искажений увеличивается в связи с тем, что все эти процессы происходят вокруг дефекта — чужого парамагнитного иона. Кстати, большая величина Δb_{20} для параллельного тетрагонального центра может быть связана с тенденцией иона Cl^- , находящегося между Cd^{3+} и вакансией Sr^{2+} , сдвигаться в направлении парамагнитного иона, что отмечалось в [2]. Для параллельного тетрагонального центра в системе координат, связанной с ψ ($z \parallel \psi$), в пренебрежении взаимодействием искажений за счет параметра порядка с релаксацией решетки при локальной компенсации, как и для кубического центра, $\Delta b'_{20} = 24 \text{ МГц}$. После поворота в систему координат табл. 1 ($z \parallel$ оси компенсации) появятся добавки в спин-гамильтониан $\Delta b_2 = -\Delta b'_{20}/2$, $\Delta b_{22} = -1.5 \cdot \Delta b'_{20}$ и получатся следующие параметры:

$$b_{20} = -632 \text{ МГц}, \quad b_{22} = -36 \text{ МГц},$$

что неплохо согласуется с экспериментом. Разумное предположение о довольно жесткой связи между углом поворота ψ и величиной однородной деформации позволяет качественно понять меньшую величину экспериментального ψ для перпендикулярного тетрагонального центра: локальная компенсация, приводящая к смещению иона Cl^- от вакансии к парамагнитному иону, ограничивает увеличение размеров квадрата лигандов в плоскости, перпендикулярной ψ .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований «Университеты России».

Список литературы

- [1] Черницкий М.В., Важенин В.А., Никифоров А.Е., Усачев А.Е., Кроткий А.И., Артемов М.Ю. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 12. С. 3577–3584.
- [2] Важенин В.А., Стариченко К.М., Артемов М.Ю., Черницкий М.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 5. С. 1633–1635.
- [3] Усачев А.Е., Яблоков Ю.В., Позднякова Л.А., Александров К.С. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 7. С. 2156–2160.
- [4] Никифоров А.Е., Кроткий А.И. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1513–1515.
- [5] Meiklyar V.P., Usachev A.E., Yablokov Yu., Shustov V.A. // Phys. Stat. Sol. B. 1985. V. 132. N 2. P. K73–K76.
- [6] Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков В.В., Федосеева Н.В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 . Новосибирск: Наука, 1981. 266 с.
- [7] Rousseau J., Rousseau M., Fayet J. // Phys. Stat. Sol. 1976. V. 73. N 2. P. 625–635.
- [8] Levin L.I. // Phys. Stat. Sol. B. 1986. V. 134. N 1. P. 275–280.

Научно-исследовательский институт
физики и прикладной математики
при Уральском государственном университете
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
24 марта 1994 г.