

ОСОБЕННОСТИ ЭПР Tl^{2+} В СТРУКТУРНЫХ СТЕКЛАХ $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

Е. С. Гринберг, В. В. Изотов, В. А. Назарова, В. Г. Степанов

Проведенные ранее исследования ЭПР в сегнетоэлектриках группы KDP показали, что спектры ЭПР центров Tl^{2+} хорошо отражают изменение симметрии при фазовых переходах [1, 2]. Это явилось предпосылкой для применения ЭПР спектроскопии ионов Tl^{2+} в смешанных кристаллах $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ ($x=0.5$).

Обнаружена необычная температурная трансформация формы линии ЭПР. В отличие от RDP и ADP, где резкое расщепление линий сверхтонкой структуры связано с возникновением поляризации, в смешанном кристалле происходит плавное уширение линии с понижением температуры (рис. 1). В области замораживания (для RADP $T_f=100\div 110$ K) линия приобретает прямоугольный вид, что могло бы свидетельствовать о широком распределении параметра порядка, ожидаемом в структурном стекле [3]. Но при дальнейшем понижении температуры вплоть до 4.2 K наблюдается превращение спектра в две сравнительно узкие линии. Этот факт в сочетании со стандартной угловой зависимостью [1] на первый взгляд свидетельствует об исчезновении распределения поляризации. Однако если одновременно учесть три фактора: нецентральность парамагнитного комплекса, влияние поляризации на его локальную динамику и распределение поляризации в протонных стеклах, то можно описать экспериментальный вид спектра во всем диапазоне температур.

Известно, что точечная симметрия центра Tl^{2+} в кристаллах семейства KDP— S_4 . Мы будем рассматривать движение нецентрального иона между парами позиций, связанными зеркально-поворотным преобразованием относительно полярной оси с. Тогда этим парам позиций (или потенциальным ямам) соответствуют частоты ω_a^0 и ω_b^0 , а время жизни в каждой из потенциальных ям определяется законом Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(E/T)$. Замораживание приводит к возникновению статической (во временной шкале ЭПР) компоненты поляризации, поэтому вероятность нахождения парамагнитного иона в одной из потенциальных ям больше, чем в другой. Физически это соответствует перекосу потенциальных ям на величину $2\Delta E$, пропорциональную поляризации ($\Delta E = \beta P_s$). Одновременно поляризация вносит поправку в значения частот $\omega_{a,b} = \omega_{a,b}^0 \pm \alpha P_s$. Вероятность перехода из одной потенциальной ямы в другую равна $P_{a,b} = 2 \exp(\pm \Delta E/T) / (\exp(\Delta E/T) + \exp(-\Delta E/T))$. Тогда средняя частота ЭПР $\bar{\omega} = (\omega_a P_a + \omega_b P_b) / (P_a + P_b)$. Используя видоизмененные уравнения Блоха [4], куда войдут $\bar{\omega}$ и $P_{a,b}$, можно получить выражение для формы линии ЭПР при фиксированном значении поляризации

$$f(\omega, P_s) = \frac{1}{\pi} \frac{(P_a + P_b)(\bar{\omega} - \omega_a \omega_b) - \bar{\omega}(\omega_a - \omega_b)(P_b - P_a)}{(\omega - \omega_a)^2 (\omega - \omega_b)^2 + (\omega - \bar{\omega})^2 (P_a + P_b)} \quad (1)$$

В реальных структурных стеклах в силу конкуренции между сегнетоэлектрическим и антисегнетоэлектрическим порядком следует ожидать распределения поляризации $g(P_s)$, поэтому общий вид функции формы линии выглядит так:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega, P_s) g(P_s) dP_s \quad (2)$$

Для вычисления формы линии по этой формуле было выбрано, как и в работе [5], гауссово распределение поляризации с величиной второго момента $\sigma^2(T)$. При высоких температурах, когда $\beta\sigma/T < 1$, нетрудно

видеть, что средняя частота линии $\bar{\omega}$ и вероятности переходов $P_{a,b}$ линейно связаны с поляризацией. Имеется одна линия гауссовой формы. С понижением температуры происходит смещение $\bar{\omega}$ и линия уширяется. Именно в этой области можно экспериментально определить величину $\sigma(T)$ по формуле

$$\beta\sigma(T) = 2T \sqrt{\bar{H}^2 - \bar{H}_0^2} / \Delta\omega. \quad (3)$$

Здесь \bar{H}_2 — второй момент линии ЭПР (\bar{H}_0^2 — второй момент неуширенной линии при $T > 200$ К), $\Delta\omega = \omega_a - \omega_b$. Как видно из рис. 2, именно в этом интервале величина $\beta\sigma$ выходит на «плато», поэтому при более низких температурах ее значение сохранено постоянным.

При $\beta\sigma/T > 1$ ввиду нелинейности связи $\bar{\omega}(P_s)$ и $P_{a,b}(P_s)$ начинается расщепление линии, причем частота $\bar{\omega}$ соответствует крайним положениям для большинства центров. В результате получаются две линии, угловые зависимости которых соответствуют угловым зависимостям в исходных кристаллах.

Результаты теоретического моделирования формы линии по формуле (2)

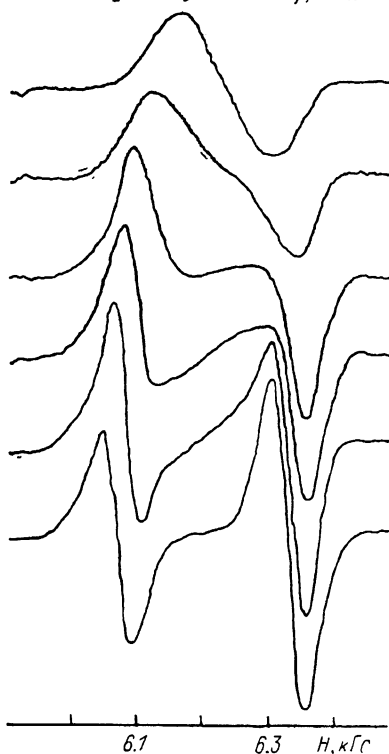


Рис. 1. Температурная трансформация формы линии низкополюсового перехода сверхтонкой структуры Ti^{2+} в $Rb_{0.5}(NH_4)_{0.5}H_2PO_4$ ($H \parallel a$).
T, К: 1 — 130, 2 — 90, 3 — 50.

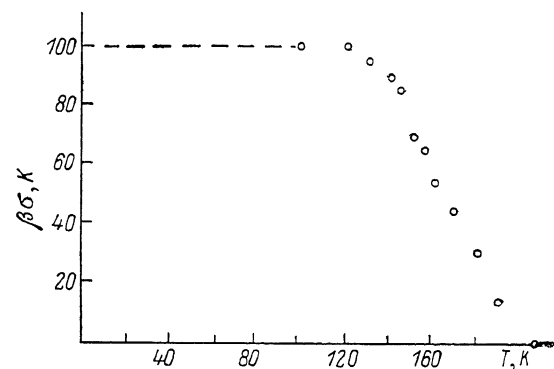


Рис. 2. Зависимость величины $\beta\sigma$ от температуры.

σ^2 — второй момент гауссова распределения квазистатической поляризации.

были сопоставлены с экспериментом по трем параметрам: \bar{H}^2 — второй момент линии при $T > 110$ К, $\Delta\omega$ — величина расщепления между линиями при $T < 110$ К, $I(\omega_0)/I(\omega_{a,b})$ — отношение интенсивностей в центре и на краях (для первообразной). Максимальное относительное расхождение между теорией и экспериментом не превышает 10 %.

Необходимость отметить, что в структурных стеклах имеется очень широкий разброс времен релаксации поляризации (до 17 порядков) [6]. В формуле (2) речь идет о квазистатической поляризации

$$P_s = \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\tau_0} P(t) dt, \quad (4)$$

где время τ_0 определяется временной шкалой эксперимента. В случае ЭПР иона Ti^{2+} $\tau_0 > \tau^{-1}(\omega_a - \omega_b)^{-2}$, если $\tau < 1/(\omega_a - \omega_b)$, и тогда для отдельного центра наблюдается усредненный спектр. Именно такая ситуация актуальна для обсуждения приведенных экспериментальных результатов. Поскольку условие квазистатичности поляризации в структурных стеклах

определяется применяемым экспериментальным методом, ЭПР ионов Ti^{3+} расширяет информацию о динамических свойствах структурных стекол.

Список литературы

- [1] Ефимов В. Н., Силкин Н. И., Степанов В. Г., Трофанчук Л. А. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 8. С. 2533—2536.
- [2] Гринберг Е. С., Степанов В. Г., Трофанчук Л. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1161—1166.
- [3] Courtens E. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 72. P. 229—244.
- [4] Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. *Магнитный резонанс и его применение в химии*. М., 1970. 448 с.
- [5] Blinc R., Ailion D. C., Günther B., Žumer S. // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. N 22. P. 2826—2829.
- [6] Courtens E. // *Phys. Gev. Lett.* 1984. V. 52. N 1. P. 69—72.

Казанский
государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило в Редакцию
4 января 1990 г.

УДК [535+537.6] : 548 : 539.12.04

Физика твердого тела, том 32, № 8, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 8, 1990

ПРИМЕСНАЯ ПРИРОДА ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ KH_2PO_4

А. Н. Левченко, В. М. Шульга, А. О. Дорошенко

При радиационном облучении в кристаллах дигидрофосфата калия (KH_2PO_4) образуются радикалы с участием фосфора и примесных атомов мышьяка [1], которые легко идентифицируются [методом ЭПР. Объединение результатов, полученных при различных дозах облучения методами

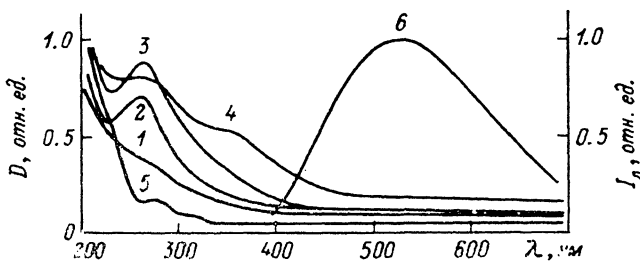


Рис. 1. Спектральные зависимости оптической плотности D монокристаллов KH_2PO_4 , γ -облученных дозой 10^3 (1, 2), $3 \cdot 10^3$ (3), 10^4 (4) и $4.3 \cdot 10^8$ Гр (5) для случаев, когда электрическая составляющая падающей световой волны параллельна (1) и перпендикулярна (2—5) c -оси. Зависимость интенсивности люминесценции I_L от длины волны (6).

ЭПР и оптической спектроскопии, указывают на то, что дефекты, образующиеся на фосфоре и примесных атомах мышьяка, ответственны за изменение прозрачности KH_2PO_4 в ультрафиолетовом и видимом диапазонах. Коэффициент поглощения на длинах волн 263 и 350 нм пропорционален числу парамагнитных дефектов соответственно AsO_4^{3-} и AsO_3^{3-} . Вследствие этого появляется возможность связать спектры поглощения со структурой радиационных дефектов. При малых дозах γ -облучения (до 10^4 Гр) в спектрах ЭПР монокристаллов KH_2PO_4 преобладают линии, принадлежащие радикалам AsO_4^{3-} и $(PO_2^{2-})_1$, интенсивность которых оказывается пропорциональной коэффициенту поглощения на длине волны 263 нм [2]. Интенсивность анизотропной линии поглощения 263 нм достигает наибольшей