

УДК 538.69 : 539.124

© 1992

КРИТИЧЕСКОЕ УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ ЭПР В КРИСТАЛЛАХ $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Mn}^{2+}$ ВБЛИЗИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

М. П. Трубицын, М. Д. Волнянский, А. Ю. Кудзин, Б. Ашим

В температурном интервале, включающем в себя точку сегнетоэлектрического фазового перехода, изучено поведение ширины и формы линий ЭПР в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Mn}^{2+}$. В окрестности T_c^F обнаружены критическое уширение и изменение формы резонансных линий, свидетельствующие о замедлении флуктуаций параметра локального порядка. На основе данных изучения ориентационных зависимостей спектров ЭПР показано, что возрастание ширины линий по мере приближения к T_c сверху определяется секулярными вкладами. Критическое уширение резонансных линий связывается с наличием центрального пика в колебательном спектре $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Получена предельная оценка для ширины центрального пика. Предполагается, что температурное поведение ширины и формы резонансных линий обусловлено коррелированным движением ионов Li^+ .

В ряде работ, опубликованных за последнее время, обосновывается возможность введения класса слабых сегнетоэлектриков. Новый класс объединяет материалы, в которых слабая аномалия диэлектрической проницаемости сопровождается переход в полярную фазу, протекающий без мультипликации размеров элементарной ячейки. Набор аномальных свойств слабых сегнетоэлектриков рассматривается авторами [1, 2] с единых позиций и связывается с малой величиной эффективного заряда мягкой моды. Для выяснения справедливости выдвинутого предположения необходимо тщательное изучение физических характеристик представителей класса, одним из которых является гептагерманат лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (ЛГО). Интерес к кристаллам ЛГО в значительной степени связан с сосуществованием в колебательном спектре [3-6] центральной компоненты и мягкой моды вблизи точки $T_c = 283.5$ К перехода из параэлектрической (пространственная группа $D_{2h}^{14} - Pbcn$) в сегнетофазу (группа $C_{2v}^5 - Pbc2_1$) [7].

Цель настоящей работы состоит в изучении спектров ЭПР в кристаллах ЛГО, полученных по методу Чохральского и активированных (0.06 вес.%) парамагнитной примесью Mn^{2+} . Поскольку ЭПР эффективен при исследованиях локальных флуктуаций в сегнетоэлектриках, нами были измерены температурные зависимости формы и ширины резонансных линий в окрестности T_c . Изучение спектров осуществлялось в X-диапазоне. При изменении температуры образцов использовалась стандартная азотная ячейка. Точность термостатирования составляла ± 0.05 К.

1. Экспериментальные результаты

В процессе измерений регистрировались линии высокополевой сверхтонкой группы, соответствующей электронному переходу $|M_s| = 3/2 \leftrightarrow 5/2$. В рассматриваемом случае не чувствительная к структурным искажениям сверхтонкая структура не усложняла анализ спектров, так как сверхтонкое расщепление более чем на порядок превышало ширину индивидуальной компоненты.

Рис. 1. Ориентация внешнего поля $H \parallel a$. Температурная зависимость ширины сверхтонкой компоненты высокополевой группы $|M_s| = 3/2 \leftrightarrow 5/2$.

На вставке — температурная зависимость положения рассматриваемой линии.

Характерная температурная зависимость ширины, измеренной как расстояние между экстремумами производной линии поглощения, для двух ориентаций внешнего магнитного поля $H \parallel a$ и $\angle Na = 6.5^\circ$, $H \perp c$ представлена на рис. 1, 2 соответственно. Полученные результаты свидетельствуют, что для ориентации $H \parallel a$ величина δH не обнаруживает заметных аномалий в температурном интервале, включающем в себя T_c . Отклонение поля от главной ориентации на сравнительно небольшой угол 6.5° в плоскости (а, b) приводит к критическому поведению ширины δH , которая возрастает от ~ 5.4 Гс при $T = T_c + 25$ К до ~ 17 Гс при $T = T_c + 0.1$ К. Для ориентации $H \parallel a$ в широком интервале температур, включающем в себя T_c , форма линии практически не изменяется и имеет промежуточную между лоренцианом и гауссианом форму. Для отклоненной ориентации ($\angle Na = 6.5^\circ$) форма линии претерпевает существенную трансформацию. Выше $T_c + 20$ К контур линии может быть представлен в виде суперпозиции 40% лоренцевой и гауссовой составляющих и по мере охлаждения и приближения к T_c приобретает все более четко выраженный гауссов характер. В интервале от $T_c + 0.7$ К до T_c форма линии хорошо описывается «чистым» гауссианом.

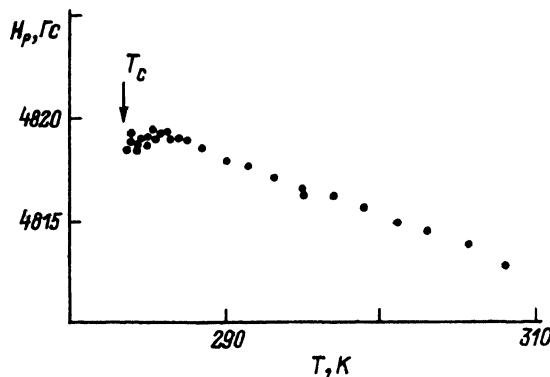
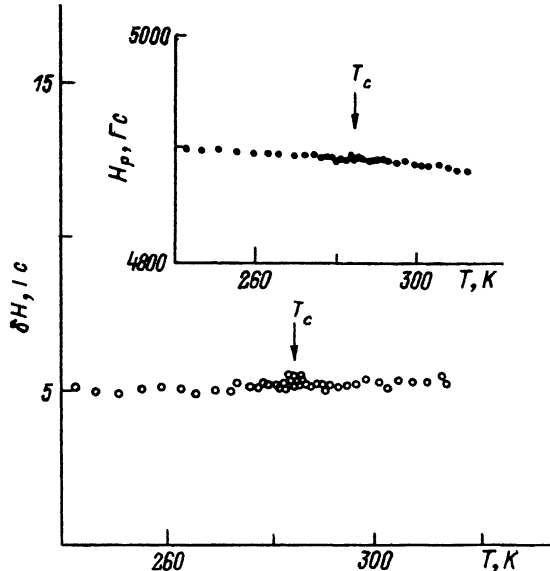
При уменьшении температуры центр исследуемой линии монотонно смещается в высокие поля и затем для $\angle Na = 6.5^\circ$ значение H_p несколько уменьшается в интервале от $T_c + 2.5$ К до T_c (рис. 3). Экспериментальное значение точки перехода $T_c = 238.7$ К определялось по расщеплению резонансных линий, регистрировавшемуся ниже T_c [8].

2. Обсуждение результатов

Рассматривая возможные причины наблюдаемого в эксперименте уширения ЭПР линий, необходимо учесть, что критическая зависимость $\delta H(T)$ имеет место лишь для тех ориентаций магнитного поля, для которых ниже T_c фиксируется расщепление компонент группы $|M_s| = 3/2 \leftrightarrow 5/2$ (вставки на рис. 1, 2)

Рис. 2. Ориентация внешнего поля $\angle Na = 6.5^\circ$, $H \perp c$. Критическая температурная зависимость ширины линии в окрестности T_c^+ .

На вставке — температурная зависимость резонансных полей сверхтонкой линии, расщепляющейся на две компоненты ниже T_c .



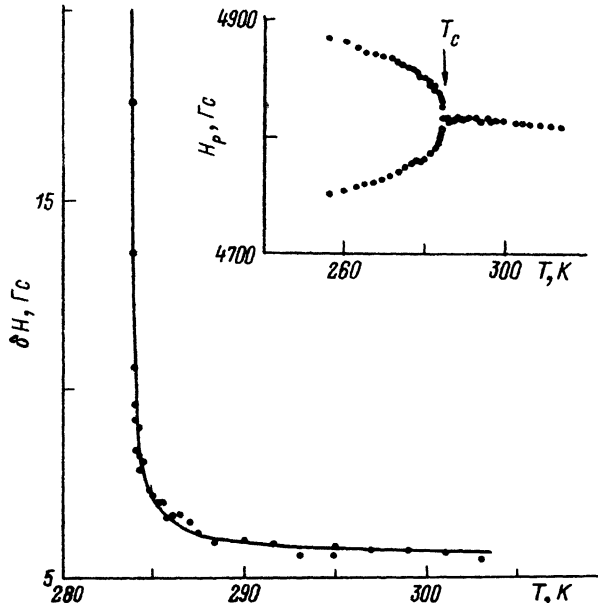


рис. 3. Температурная зависимость центра линии в высокотемпературной окрестности T_c при $\angle Na = 6.5^\circ$, $H \perp c$.

[8]. Возникающая по мере приближения к T_c анизотропия ширины коррелирует с угловой зависимостью величины расщепления и, таким образом, для температур $T_c < T \leq T_c + 3$ К отражает симметрию полярной фазы. В работе [8] показано, что для используемой ориентации $\angle Na = 6.5^\circ$ величина расщепления прямо пропорциональна параметру локального порядка η . Поэтому можно заключить, что уширение спектральных линий в окрестности T_c^+ непосредственно связано с флуктуациями параметра порядка.

Изменение формы линии можно интерпретировать как следствие перехода от режима быстрых движений к статическому режиму в результате замедления критической динамики в масштабе времен ЭПР. Согласно теории [9-11], в режиме быстрых движений имеет место динамическое сужение линии, форма которой может быть описана лоренцианом, тогда как в режиме медленных движений форма линии непосредственно отражает мгновенное распределение значений параметра порядка и во многих случаях хорошо описывается гауссианом.

Зависимость экспериментальной величины δH (рис. 2) можно объяснить в рамках теории Ландау. Учитывая, что резонансные поля пропорциональны параметру локального порядка и в случае динамических флуктуаций должны быть функцией времени, можем записать следующее выражение:

$$H_p(t) = H_0 + B\eta(t).$$

Коэффициент B зависит от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле и определяется матричными элементами спиновых операторов, описывающих понижение локальной симметрии парамагнитных центров при переходе в сегнетофазу. Путем прибавления и вычитания величины $\langle \eta \rangle$ можно выделить статическую и зависящую от времени части

$$H_p(t) = \{H_0 + B\langle \eta \rangle\} + B\Delta\eta(t).$$

Первое слагаемое в этом соотношении указывает, что изменение положения линии определяется членом $B\langle \eta \rangle$. Второе слагаемое отражает зависимость формы и ширины линии от флуктуаций параметра порядка.

Известно, что второй момент резонансной линии определяется среднеквадратичными флуктуациями параметра η [9, 12]. Поскольку в параэлектрической фазе $\langle \eta \rangle = 0$, второй момент может быть выражен следующим образом:

$$\langle \Delta H^2 \rangle = \langle (H_p(t) - H_0)^2 \rangle = B^2 \langle \Delta \eta^2 \rangle. \quad (1)$$

Принимая во внимание температурную зависимость формы резонансной линии, флуктуации параметра порядка будем считать медленными в масштабе времен ЭПР для всего интервала, в котором становится заметным критическое уширение. В этом случае можно заменить в (1) усреднение по времени средним по ансамблю. Для фурье-компоненты среднеквадратичной флуктуации, соответствующей значению волнового вектора q , используем выражение

$$\langle \Delta \eta_q^2 \rangle = \frac{kT}{(v/2)(A + \delta q^2)}. \quad (2)$$

Здесь $A = \alpha(T - T_c)$ и δ — коэффициенты соответственно при квадратичном и градиентном членах в разложении термодинамического потенциала по степеням параметра порядка, v — объем кристалла, k — постоянная Больцмана [13]. Влиянием деполаризующего электрического поля в (2) пренебрегается, так как эффективный заряд мягкой моды в ЛГО anomalно мал.

Учитывая, что парамагнитный зонд чувствителен к локальным флуктуациям, критический вклад в ширину линии определим из (1) и (2), суммируя по волновым векторам

$$\delta H_{\text{кр}}^2 = 2\langle \Delta H^2 \rangle = 2B^2 \sum_q \langle \Delta \eta_q^2 \rangle.$$

Заменив сумму интегрированием по зоне Бриллюэна, имеем следующее выражение:

$$\delta H_{\text{кр}}^2 = CT \left\{ 1 - \frac{\sqrt{T - T_c}}{D} \arctg \left[\frac{D}{\sqrt{T - T_c}} \right] \right\}. \quad (3)$$

Здесь

$$C = 2B^2 \frac{K}{\pi^2 \delta} q_{\text{max}},$$

$$D = (\delta/\alpha)^{1/2} q_{\text{max}}, \quad q_{\text{max}} \approx \pi/a,$$

a — параметр кристаллической ячейки. Соотношение (3) указывает, что вблизи перехода критическая ширина может быть представлена в виде $\delta H_{\text{кр}}^2 \approx CT \left\{ 1 - \pi \sqrt{T - T_c} / 2D \right\}$. Таким образом, при $T = T_c$ $\delta H_{\text{кр}}$ принимает конечное значение $\sqrt{CT_c}$. Для температур $T \gg T_c$, проводя в (3) замену $\arctg(z) \sim z$, видим, что при нагревании $\delta H_{\text{кр}}$ спадает до нуля.

Для интерпретации экспериментальных данных необходимо разделить критический и фоновый вклады в общую ширину линии δH . Уже упоминалось, что значительно выше T_c спектральная линия имеет форму, промежуточную между лоренцевой и гауссовой. В этом случае экспериментально наблюдаемый контур линии описывается как свертка лоренциана с гауссианом $F(H) = \int L(H - H_c) G(H_c) dH_c$. Подгонка теоретической кривой к экспериментальной форме для $T = T_c + 25$ К позволила получить следующие значения для ширин гауссовой и лоренцевой составляющих $\delta H_G = 2.3$ Гс, $\delta H_L = 1.7$ Гс. В дальнейшем предполагалось, что форма линии при $T_c + 25$ К определяется вкладом некритических степеней свободы, а ее ширина $\delta H_\Phi = 5.5$ Гс рассматривалась как фоновая. Для экспериментальной ширины в высокотемпературной окрестности T_c использовалось следующее приближенное соотношение (которое было бы точным в случае чисто гауссовой формы критической и фоновой составляющих):

$$\delta H^2 \approx \delta H_{\text{кр}}^2 + \delta H_{\text{ф}}^2. \quad (4)$$

На основе выражений (3), (4) с использованием в качестве подгоночных параметров величин C и D была рассчитана теоретическая кривая (сплошная линия на рис. 2).

Подчеркнем, что соотношение (3) было записано в предположении, что флуктуации параметра порядка являются медленными в масштабе времен ЭПР. В противоположном пределе быстрых флуктуаций для критической ширины линии может быть получено следующее выражение [10]:

$$\delta H_{\text{кр}} \sim \sqrt{\frac{\delta}{\alpha(T - T_c)}} \arctg \left\{ q_{\text{max}} \sqrt{\frac{\delta}{\alpha(T - T_c)}} \right\}. \quad (5)$$

В этом случае критическая ширина характеризуется расходимостью $\delta H_{\text{кр}} \sim 1/\sqrt{T - T_c}$ вблизи точки перехода T_c . Как показал анализ полученных результатов, экспериментальное поведение $\delta H(T)$ (рис. 2) может быть с приблизительно одинаковой погрешностью аппроксимировано как в статическом приближении (3), так и с помощью выражения (5), полученного для динамического режима. Вопрос о том, какой из режимов имеет место в критической области T_c^+ , может быть решен на основе изучения температурной зависимости формы резонансной линии. Поскольку наблюдаемый по мере охлаждения кристалла кроссовер формы линии свидетельствует о замедлении критической динамики параметра порядка, флуктуации можно рассматривать как статические в масштабе времен ЭПР для интервала от $T_c + 1.5$ К до T_c . Следовательно, для ближайшей окрестности T_c^+ , в которой критическое уширение становится значительным, реализуется режим медленных флуктуаций и должно использоваться выражение (3).

Обнаруженное критическое поведение ширины и формы линии ЭПР позволяет в принципе оценить характерные частоты флуктуаций параметра порядка вблизи T_c^+ . Согласно теории [9, 11], ширина линии магнитного резонанса определяется основными вкладками — секулярным и несекулярным. Первый связан с адиабатическими флуктуациями, не приводящими к квантовым переходам между зеемановскими уровнями, и пропорционален функции спектральной плотности $J(\omega_c)$, где ω_c — порядка ширины линии для «жесткой» решетки (~ 0.01 ГГц). Второй возникает вследствие переходов между энергетическими уровнями и пропорционален спектральной плотности $J(\omega_H)$ на частотах резонанса $\omega_H \sim \sim 10$ ГГц. Исследование тонкой структуры спектров [8] показало, что спин-гамильтониан центров Mn^{2+} в сегнетоэлектрической фазе может быть получен путем добавления членов вида $b_2^1 O_2^1$ и $C_2^1 \Omega_2^1$ к спин-гамильтониану парафазы

$$\mathcal{H}_{\text{сф}} = \mathcal{H}_{\text{нф}} + b_2^1 O_2^1 + C_2^1 \Omega_2^1.$$

Согласно симметрии, для Ni диагональные матричные элементы $\langle m | O_2^1 | m \rangle$, $\langle m | \Omega_2^1 | m \rangle$ равны нулю. Следовательно, для данной ориентации секулярное уширение отсутствует и существенным будет только несекулярный вклад, определяемый элементами $\langle m | O_2^1 | m' \rangle$, $\langle m | \Omega_2^1 | m' \rangle$. При отклонении магнитного поля от кристаллографической оси запрет на существование диагональных матричных элементов снимается и секулярные члены начинают давать вклад в результирующую ширину линии. Сопоставление экспериментальных результатов (рис. 1, 2) позволяет сделать вывод, что критическое уширение $\delta H_{\text{кр}}$ определяется секулярным механизмом. Поэтому при температуре кроссовера от

«фоновой» линии «к чистому» гауссиану характерная частота флуктуаций должна иметь порядок ширины $\delta H_{кр}$.

Согласно данным субмиллиметровой спектроскопии [3] и рамановского рассеяния [5], колебательный спектр ЛГО характеризуется наличием мягкого фона и центральной компоненты. Экстраполяция результатов Волкова и др. [3] дает основания считать, что частота мягкой моды в непосредственной близости T_c^+ составляет ~ 1 ГГц, что на два порядка превышает характерную частоту $\omega \sim \delta H_{кр}$. Таким образом, критическое поведение параметров ЭПР линии может быть связано с узким центральным пиком и использовано для оценки его ширины. Для температуры $T = T_c + 0.5$ К было получено $\delta H_{кр} = 7.1$ Гс. Соответственно верхний предел ширины центрального пика составляет $\omega \sim 20$ МГц.

Как видно из рис. 3, температурное поведение центра линии ЭПР выше T_c имеет немонотонный характер. Наблюдающаяся для $T > T_c + 2.5$ К практически линейная зависимость $H_p(T)$ обусловлена термическим сжатием кристаллической решетки. В интервале от $T_c + 2.5$ К до T_c рост $H_p(T)$ компенсируется критическим вклатом, который может быть следствием возникновения отличной от нуля средней величины параметра порядка $\langle \eta \rangle$.

Измерения угловых зависимостей спектров Mn^{2+} в парафазе ЛГО [8] показали, что парамагнитные центры замещают ионы Li^+ , расположенные в позициях II типа [14, 15] (в качестве компенсатора избыточного заряда ионов Mn^{2+} предполагается удаленная вакансия Li^+). Согласно нейтроннографическим данным [14, 15], при переходе в сегнетофазу первая координационная сфера рассматриваемой позиции не искажается и для слабо связанных с германиевокислородным каркасом ионов Li^+ (II) наблюдается аномально высокая амплитуда движений. Эти обстоятельства дают основания полагать, что обнаруженное критическое замедление связано с коррелированным движением ионов Li^+ (II).

При охлаждении (сразу ниже T_c в узкой области ~ 0.5 К) была зарегистрирована неоднородно-уширенная асимметричная линия, которая не могла быть описана суммой двух лоренцианов, гауссианов либо сверток на их основе. Данная форма линии указывает на квазинепрерывное распределение параметра порядка между двумя значениями, что характерно для медленных в масштабе времен ЭПР движений между потенциальными минимумами. Этот результат находится в согласии с выводами Ивата и др. [15], которые заключили, что движение ионов Li^+ (II) при фазовом переходе носит характер упорядочения.

Авторы выражают признательность В. Г. Грачеву за участие в обсуждении результатов работы.

Список литературы

- [1] Таганцев А. К., Синий И. Г., Прохорова С. Д. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2082—2089.
- [2] Таганцев А. К. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 54. № 7. С. 352—355.
- [3] Volkov A. A., Kozlov G. V., Goncharov Yu. C., Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1985. V. 54. P. 818—822.
- [4] Wada M. // Indian J. of Pure and Appl. Phys. 1988. V. 26. P. 68—71.
- [5] Morioka M., Wada M., Sawada A. // J. Phys. Soc. Jap. 1988. V. 57. N 9. P. 3198—3203.
- [6] Horioka M., Sawada A., Wada M. // J. Phys. Soc. Jap. 1989. V. 58. N 9. P. 3793—3797.
- [7] Haussuhl S., Walraffen F., Recker K., Eckstein J. // Z. Kristallogr. 1980. V. 153. P. 329—337.
- [8] Трубицын М. П., Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю. // Кристаллография. В печати.
- [9] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. 551 с.
- [10] Waldkirch A., Muller K. A., Berlinger W. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N 13. P. 1052—1066.
- [11] Reiter F., Berlinger W., Muller K. A., Heller P. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 1. P. 1—17.
- [12] Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. М.: Мир, 1975. 398 с.

- [13] Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 283 с.
- [14] Iwata Y., Koyano N., Shibuya I. // Ann. Rep. Res. React. Inst. Kyoto Univ. 1986. V. 19. P. 11—22.
- [15] Iwata Y., Shibuya I., Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 7. P 2420—2427.

Днепропетровский
государственный университет

Поступило в Редакцию
16 января 1991 г.
В окончательной редакции
23 января 1992 г.
