

УДК 539.2

ЭПР КУБИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ Fe^{3+} В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЕ $K_{1-x}Li_xTaO_3$

Б. Е. Вугмейстер, В. В. Лагута, И. П. Быков,
 И. В. Кондакова, П. П. Сырников

Измерены ширина и сдвиг линии ЭПР перехода $3/2 \leftrightarrow 1/2$ парамагнитного центра Fe^{3+} с кубической симметрией в $K_{0.955}Li_{0.045}TaO_3$ при $4.2 \text{ K} \leq T \leq 77 \text{ K}$. Наблюдаемые сдвиг линии и дополнительное уширение ниже T_c хорошо согласуется с картиной сегнетоэлектрического фазового перехода при $T_c \approx 65 \text{ K}$ в примесном сегнетоэлектрике $K_{0.955}Li_{0.045}TaO_3$ и Штарковским механизмом взаимодействия парамагнитных центров с поляризацией кристалла.

Хорошо известно, что электронный парамагнитный резонанс является весьма информативным методом изучения кристаллов со структурными фазовыми переходами, так как изменение симметрии локального окружения парамагнитного центра при фазовом переходе должно приводить к определенной трансформации спектра ЭПР. Поэтому уже давно представлялось естественным применить метод ЭПР для исследования низкотемпературной фазы $K_{1-x}Li_xTaO_3$, относительно природы которой (сегнетоэлектрик или дипольное стекло) велась длительная дискуссия.

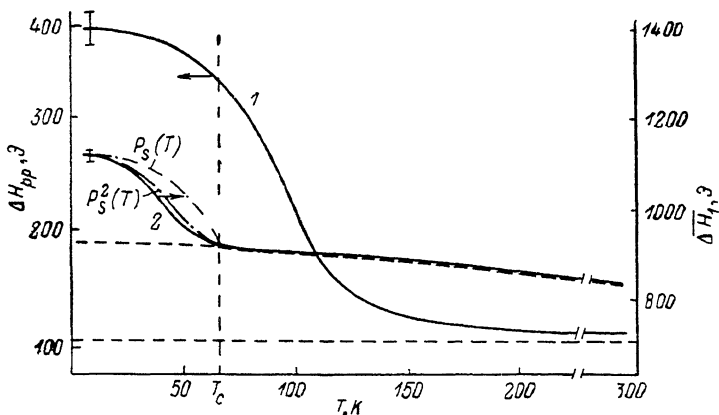
Традиционно считалось, что при исследовании методом ЭПР сегнетоэлектрических кристаллов необходимо использовать парамагнитные зонды, не обладающие центром инверсии, так как для таких парамагнитных зондов существует линейный электрополевой эффект в ЭПР (линейная связь спина парамагнитного центра с внутренними и внешними электрическими полями кристалла). В $KTaO_3$ такими парамагнитными зондами, не обладающими центром инверсии, являются аксиальные парамагнитные центры Fe^{3+} . Однако, как было показано в [1], наличие сегнетоэлектрического фазового перехода в $K_{1-x}Li_xTaO_3$ должно сказываться только в появлении труднонаблюдаемых малоинтенсивных спутательных линий в спектре аксиальных центров Fe^{3+} .

С другой стороны, теоретические оценки [2] и прямое экспериментальное наблюдение [3] уширения линий ЭПР кубических центров Fe^{3+} в параэлектрической фазе $K_{1-x}Li_xTaO_3$ показали, что требование отсутствия центра инверсии в локальной симметрии парамагнитной примеси вовсе не является необходимым, так как в сильно поляризуемых кристаллах кубические парамагнитные зонды посредством квадратичного эффекта Штарка могут более интенсивно взаимодействовать с внутренними электрическими полями кристалла, чем парамагнитные зонды, обладающие только линейным электрополевым эффектом. Поэтому естественно использовать ЭПР парамагнитных зондов кубической симметрии для исследования низкотемпературной фазы $K_{1-x}Li_xTaO_3$. Это исследование и является предметом настоящей работы.

В настоящей работе использовались те же образцы, что и в работе [3], с той же методикой измерения. Проводились измерения ширины и сдвига линии перехода $3/2 \leftrightarrow 1/2$. Экспериментальные данные представлены на рисунке. При $T > 77 \text{ K}$ значения ширины повторяют значения, полученные в [3], однако здесь мы приводим измеренные значения ΔH_{pp} между

точками максимального наклона. В [3] для удобства сравнения с теорией были приведены значения $\Delta H_{1/2}$, полученные путем обработки резонансных кривых. Приведенное на рисунке значение $\overline{\Delta H}_1$ соответствует измеряемому расстоянию между двумя линиями переходов $3/2 \leftrightarrow 1/2$ и $1/2 \leftrightarrow 1/2$. Кроме того, были выполнены измерения статической диэлектрической проницаемости, которая имеет максимум при $T_c \approx 65$ К (T_c — температура сегнетоэлектрического фазового перехода), что соответствует $x \approx 0.045$ [4] (а не $x = 0.05$, как предполагалось в [3]).

Ниже предлагается следующее объяснение экспериментальных результатов. Так как, согласно [3], значение ширины линии при $T > 77$ К с достаточно хорошей точностью может быть описано в предположении о доминировании штарковского механизма уширения,¹ то естественно пред-



Температурные зависимости ширины линии ЭПР ΔH_{pp} и сдвига линии $\overline{\Delta H}_1$ кубических центров Fe^{3+} в $K_{0.955}Li_{0.045}TaO_3$.

Сплошные кривые построены путем статистической обработки набора экспериментальных данных. Штрихом указаны значения ширины и сдвига линии в чистом КТаО₃. Кривые $P_s(T)$ и $P_s^2(T)$ описывают (в отн. ед.) температурное поведение спонтанной поляризации, измеренной в [5], и приведены для наглядности.

положить, что этот механизм уширения и будет обеспечивать наблюдаемый в эксперименте эффект уширения и сдвига линии ниже 77 К.

При наличии квадратичного эффекта Штарка сдвиг частоты ЭПР во внешнем электрическом поле E (при $H \parallel z$, z — направление кубической кристаллической оси) имеет вид

$$\Delta H = \alpha^* (E^2 - 3E_z^2) = \bar{\alpha} (P^2 - 3P_z^2), \quad (1)$$

где связь α^* с $\bar{\alpha}$ устанавливается из соотношения $P \approx (\epsilon/4\pi) E$, справедливого в сильно поляризуемых кристаллах. Заметим также, что константа $\bar{\alpha}$ не должна существенно зависеть от температуры в отличие от $\alpha^* \propto \epsilon^2$. Формула (1) приближенно справедлива² и в случае, когда $P = P(r)$ поляризация, индуцируемая диполями Li^+ в месте нахождения парамагнитного центра (в этом случае α^* — константа электрополевого эффекта в чистом КТаО₃, определенная в [6]).

В сегнетоэлектрической фазе можно записать $P(r) = P_s + \delta P(r)$, где P_s — средняя спонтанная поляризация, $\delta P(r)$ — флуктуации поляризации. Выражение (1) при этом преобразовывается к виду

$$\Delta H = \bar{\alpha} [(P_s^2 - 3P_{sz}^2) + (\delta P^2 - 3\delta P_z^2) + 2(P_s \delta P - 3P_{sz} \delta P_z)]. \quad (2)$$

¹ В качестве величины γd , фигурирующей в [3], использовалось значение $\gamma d \approx 0.1$ эА, определенное из независимых экспериментов по уширению линий ЭПР аксиальных центров Fe^{3+} [5] (γ — фактор Лоренца, d — значение дипольного момента Li). В [3] при записи значения γd содержится опечатка.

² Приближенное, а не точное соответствие внешнего электрополевого эффекта и внутреннего, обусловленного дефектами, связано с неоднородностью возникающих в кристалле внутренних электрических полей дефектов.

Первое слагаемое в (2) описывает сдвиг линии, обусловленный полем спонтанной поляризации, второе — эффект уширения, квадратичный по флуктуациям поляризации, аналогичный рассмотренному в [3] в параэлектрической фазе; третье слагаемое описывает дополнительное уширение, линейное по флуктуациям поляризации, возникающее ниже T_c и пропорциональное величине спонтанной поляризации. Заметим, что возможность подобного механизма уширения линий ЭПР обсуждалась ранее в [7].

Оценим вначале ожидаемую величину сдвига линии. Прежде всего заметим, что в силу того, что $d \parallel (100)$ так, что имеются домены трех типов ($P_s \parallel x, y, z$), спектр ЭПР каждого перехода в сегнетофазе должен состоять из двух линий, центры которых смещены от их значений в парафазе на величины $\overline{\Delta H_1} = \tilde{\alpha} P_s^2 (P_s \parallel x, y)$ и $\overline{\Delta H_2} = -2\tilde{\alpha} P_s^2 (P_s \parallel z)$. Интегральная интенсивность первой высокополевой линии в два раза больше второй низкополевой линии. Низкополевая линия перехода $3/2 \leftrightarrow 1/2$ перекрывается с широкой линией перехода $5/2 \leftrightarrow 3/2$, а также с крылом интенсивной линии центрального перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$, что затрудняет выделение низкополевой линии. Поэтому изучаемый в работе спектр ЭПР соответствует парамагнитным центрам Fe^{3+} , находящимся в доменах, где спонтанная поляризация ориентирована перпендикулярно магнитному полю. Для оценки величины $\overline{\Delta H_1}$ положим в (2) $P_s = 0.07$ Кл/м² [4], $\alpha^* = 2 \times 10^{-12}$ Э/(В/м)² при $T = 77$ К [6]. Это дает $\overline{\Delta H_1} \simeq 180$ Э, что разумно соответствует эксперименту. Кроме того (см. рисунок), температурная зависимость $\overline{\Delta H_1}$ хорошо согласуется с зависимостью $\overline{\Delta H_1} \propto P_s^2$.

Обсудим эффект уширения линии, обусловленный вторым и третьим слагаемыми в (2). Если пренебречь для оценок расщеплением частоты мягкой моды в сегнетоэлектрической фазе, то для расчета формы и ширины линии может быть использована, как и в парафазе [3, 8], статистическая теория формы линии [9]. В этом случае отличие пара- и сегнетоэлектрической фазы должно проявляться только в том, что в парафазе ориентации примесных диполей Li хаотические, а в сегнетоэлектрической фазе все диполи сорентированы вдоль направлений спонтанной поляризации. Расчет показывает, что этот эффект не приводит к заметному изменению ширины линии. Температурная зависимость ширины линии может быть связана также с температурной зависимостью частоты мягкой моды. Однако, как показано в [10], из-за эффектов ангармонизма решетки в формуле для ширины должно фигурировать истинное значение частоты мягкой моды в $K_{1-x}Li_xTaO_3$, которое весьма слабо зависит от температуры. Приведенные соображения показывают, что функция распределения флуктуаций поляризации в примесном сегнетоэлектрике, индуцированном дипольными примесями, не зависит от температуры. Это утверждение фактически подтверждено экспериментально в [11], где не наблюдалось заметного температурного изменения уширения линий ЭПР, повторяющего функцию флуктуаций поляризации аксиального центра Fe^{3+} в $K_{0.955}Li_{0.045}TaO_3$ во всем интервале температур $T < 77$ К.³ Поэтому наблюдавшееся в эксперименте дополнительное уширение линий ЭПР при понижении температуры ниже T_c , коррелирующее с зависимостью $P_s(T)$, может быть связано только с третьим слагаемым в (2), которое характеризует возникающий ниже T_c псевдолинейный электрополевой эффект, константа которого, равная $2P_s\tilde{\alpha}$, зависит от температуры через зависимость $P_s(T)$ (температурная зависимость ширины при $T > 77$ К связана с эффектом динамического сужения [3]).

Ширину ΔH_n максимального дополнительного уширения ниже T_c , обусловленного псевдолинейным электрополевым эффектом, можно оценить с использованием данных о ширине линии δ и константы электрополевого эффекта D аксиального центра Fe^{3+} , так как очевидно, что должно

³ Заметная температурная зависимость ширины при $T < 77$ К наблюдалась только при $x < 1\%$ [8], когда перенормировка литием частоты мягкой моды чистого $KTaO_3$ не сказывается.

иметь место соотношение $\Delta H_{\perp} = (2P_s \alpha / D) \delta$. Учитывая, что $D = p^* (4\pi/\epsilon)$ ($p^* = 0.1$ Э/(кВ/см) [12], $\delta \approx 14$ Э [5]), получаем $\Delta H \approx 60$ Э, что хорошо коррелирует с экспериментальными данными на рисунке.

Однако экспериментальное значение сдвига линии все-таки несколько меньше ожидаемого, поскольку в приведенных выше оценках мы не принимали во внимание чисто деформационный сдвиг, связанный с наличием у нецентрального иона чисто упругого дипольного момента. Этот вклад, по нашим оценкам, основанным на определенном в значении константы спин-фононной связи, соответствует величине ~ 80 Э.

В заключение еще раз подчеркнем, что полученные результаты о сдвиге линии ЭПР кубического центра Fe^{3+} и возникающем дополнительном уширении ниже T_c хорошо согласуются с представлением о возникновении сегнетоэлектрического фазового перехода в примесном сегнетоэлектрике $K_{0.955}Li_{0.045}TaO_3$. Представляется весьма интересным распространить данную методику на область меньших концентраций Li ($x \sim 0.01 \div 0.02$), где, как ожидается [13], при низких температурах реализуется концентрационный фазовый переход дипольное стекло—сегнетоэлектрик.

Авторы благодарны М. Д. Глинчук и А. П. Печеному за обсуждение результатов работы и В. В. Троицкому за помощь в проведении эксперимента.

Л и т е р а т у р а

- [1] Вугмейстер Б. Е., Кондакова И. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1774—1777.
- [2] Вугмейстер Б. Е. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 7. С. 2214—2216.
- [3] Вугмейстер Б. Е., Лагута В. В., Быков И. П., Кондакова И. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 8. С. 2449—2454.
- [4] v. d. Klink J. J., Rytz D., Borsa F., Höchli U. T. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 1. P. 89—101.
- [5] Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д., Печеный А. П., Круликовский Б. К. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. № 4. С. 1347—1354; Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д., Печеный А. П. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 11. С. 3389—3396.
- [6] Лагута В. В., Кармазин А. А., Глинчук М. Д., Быков И. П. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1218—1220.
- [7] Вихшин В. С., Борковская Ю. Б. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 472—479.
- [8] Вугмейстер Б. Е., Кармазин А. А., Глинчук М. Д., Кондакова И. В. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1380—1386.
- [9] Stoneham A. M. // Rev. Mod. Ph. Soc. 1969. V. 41. N 1. P. 81—114.
- [10] Вугмейстер Б. Е. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 5. С. 1190—1193; 1984. Т. 26. № 4. С. 1080—1085.
- [11] Печеный А. П. // Тез. докл. «Спектроскопия диэлектриков». Баку, 1982. С. 29—31.
- [12] Гейфман И. Н., Глинчук М. Д., Круликовский Б. К. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. № 4. С. 1468—1473.
- [13] Kleemann W., Kütz S., Rytz D. // Europhys. Lett. 1987. V. 4. N 2. P. 239—245.

Институт проблем материаловедения АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
15 июля 1988 г.