

Электронный парамагнитный резонанс на энантиоморфных центрах в кристаллах $\text{PbZrO}_3 : \text{Gd}^{3+}$

© А.В. Лейдерман, В.Г. Залетов*, О.Е. Фесенко**, И.Н. Леонтьев***, Н.Г. Леонтьев****

Physics Department, University of Puerto Rico at Mayaguez,
PR 00680, USA

* Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Ростовского-на-Дону государственного университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

** Научно-исследовательский институт физики Ростовского-на-Дону государственного университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

*** Ростовский-на-Дону государственный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

**** Азово-Черноморская государственная агроинженерная академия,
344720 Зерноград, Россия

E-mail: ofesenko@uic.rnd.runnet.ru

(Поступила в Редакцию 23 октября 1998 г.)

Спектр ЭПР антисегнетоэлектрической фазы монокристалла PbZrO_3 на ионах Gd^{3+} содержит по крайней мере одну пару магнитноэквивалентных составляющих. Построенные для них угловые зависимости резонансного значения магнитного поля преобразуются друг в друга при применении операции зеркального отражения в плоскости перпендикулярной оси антиполяризации кристалла. Определены константы спиновых гамма-тонанов для соответствующей пары парамагнитных центров в предположении моноклинной симметрии.

В настоящей работе продолжаются исследования антисегнетоэлектрической (АСЭ) фазы монокристаллов PbZrO_3 методом ЭПР на ионах Gd^{3+} , замещающих Pb^{4+} [1].

Исследования проводились при комнатной температуре в связи с тем, что имеющиеся в литературе данные рентгendifракционных и нейтронографических исследований [2,3], необходимые для трактовки спектров ЭПР, получены для комнатной температуры.

Для исследования мы стремились подобрать крупный кристалл, заведомо обладающий сильным резонансным поглощением и по возможности однодоменный, чтобы исключить размножение спектральных линий, связанное с двойникованием. К сожалению, условия монодоменности и значительных размеров плохо совместимы, и среди выращенных кристаллов удалось найти лишь небольшие (с размерами $1.5 \times 1.5 \times 0.70 \text{ mm}$) монодоменные образцы. В связи с этим резонансные линии получились относительно слабыми, что сказалось на качестве массива полученных экспериментальных данных так, что отдельные участки угловых зависимостей нельзя признать надежными: некоторые линии на спектре пропадают, по видимому, из-за их уширения; с другой стороны, тесное расположение большого количества относительно слабых линий от нескольких парамагнитных центров делает спектр запутанным в отдельных местах.

Резонансную величину магнитного поля как функцию углов θ и φ обозначим $H_p(\theta, \varphi)$. Угол φ отсчитывали от оси B в плоскости AB кристаллографической системы координат A, B, C ромбической ячейки АСЭ фазы, а угол θ — от оси C , причем при ориентации магнитного поля \mathbf{H} коллинеарно A $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, при \mathbf{H} коллинеарно B — $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ и при \mathbf{H} коллинеарно C — $\theta = 0^\circ$.

На рис. 1 показаны четыре угловые зависимости $H_p(90^\circ, \varphi)$ в диапазоне углов, в котором они отчетливо разделяются. Эти зависимости относятся к парамагнитным центрам 1, 2, 3 и 4 — четырем позициям Gd^{3+} в кристаллической решетке PbZrO_3 . Для угловой зависимости 1, $H_p^{(1)}(\theta, \varphi)$, удалось получить надежные данные и за пределами представленного на рис. 1 интервала углов полярной системы координат. Именно для этого центра мы располагаем данными в следующих интервалах углов: $100^\circ > \varphi > -20^\circ$ и $90^\circ > \theta > 0^\circ$. Для угловой зависимости 2, $H_p^{(2)}(\theta, \varphi)$, удалось измерить $H_p^{(2)}$ при $15^\circ > \varphi > -20^\circ$, $100^\circ > \varphi > 60^\circ$, $90^\circ > \theta > 0^\circ$.

Зависимости 1 и 2 характерны тем, что направления вектора \mathbf{H} , соответствующие минимумам зависимостей $H_p^{(1)}(\theta, \varphi)$ и $H_p^{(2)}(\theta, \varphi)$, не совпадают с направлениями осей A и B . Этот факт, а также факт несовпадения экстремумов H_p для различных спектральных линий тонкой структуры указывает на низкую локальную симметрию позиций, соответствующих парамагнитным центрам 1 и 2.

Эти эффекты значительно слабее выражены для парамагнитных центров 3 и 4, локальная симметрия которых может быть охарактеризована как псевдоромбическая. (Некоторые характеристики этих центров и соответствующие угловые зависимости приведены нами ранее [1], однако исчерпывающее рассмотрение их может быть проведено только на основании более тщательного экспериментального исследования на образцах более высокого качества, которыми к настоящему времени мы уже располагаем).

В отличие от зависимостей $H_p(90^\circ, \varphi)$ направление вектора \mathbf{H} , соответствующего экстремумам зависимостей $H_p^{(1)}(\theta, 0^\circ)$ и $H_p^{(2)}(\theta, 0^\circ)$, совпадает с направлением

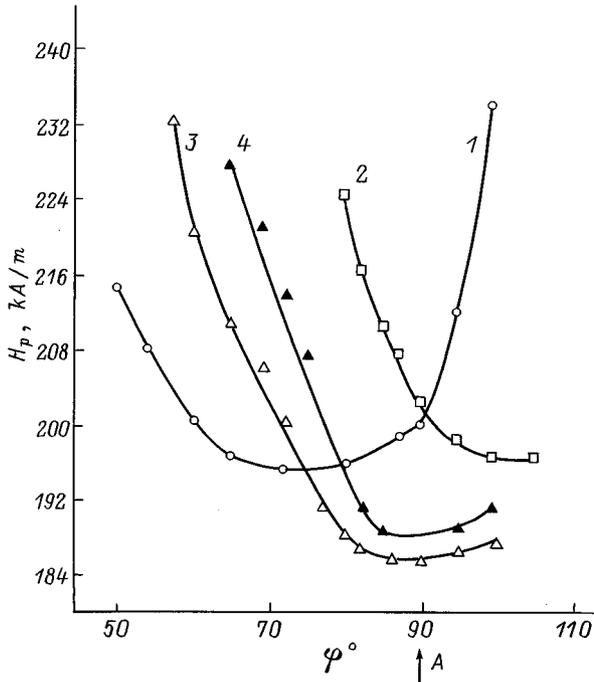


Рис. 1. Угловые зависимости $H(90^\circ, \varphi)$ для спектрального перехода $M = 3/2 \rightarrow M = 1/2$ в четырех парамагнитных центрах Gd^{3+} в $PbZrO_3$, обозначенных в тексте и на рисунках цифрами 1, 2, 3 и 4.

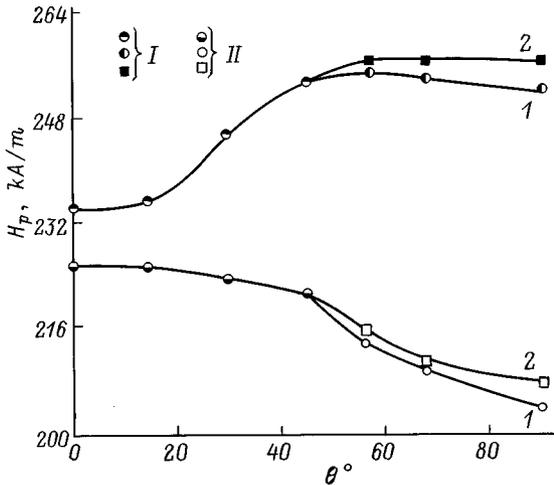


Рис. 2. Угловые зависимости $H_p(\theta, 0^\circ)$ для спектральных переходов $M = 3/2 \rightarrow M = 1/2$ и $M = 1/2 \rightarrow M = -1/2$ в парамагнитных центрах 1 и 2 Gd^{3+} в $PbZrO_3$. Обозначения I относятся к спектральному переходу $1/2 \rightarrow -1/2$, а обозначения II — к переходу $3/2 \rightarrow 1/2$.

оси C на рис. 2. Это свидетельствует в пользу того, что локальная симметрия позиций Gd^{3+} в парамагнитных центрах 1 и 2 и соответствующих координационных полиэдров моноклинная m , причем m параллельно плоскости AB в согласии с нашими выводами [4], сделанными на основании структурных данных [3].

Для парамагнитного центра 1, для которого получена наиболее полная зависимость $H_p^{(1)}(\theta, \varphi)$, был использован спиновой гамильтониан

$$\mathcal{H} = \beta H g S + \frac{1}{3}(b_2^0 O_2^0 + b_2^2 O_2^2 + \tilde{b}_2^2 \tilde{O}_2^2) + \frac{1}{60}(b_4^0 O_4^0 + b_4^2 O_4^2 + \tilde{b}_4^2 \tilde{O}_4^2 + b_4^4 O_4^4 + \tilde{b}_4^4 \tilde{O}_4^4), \quad (1)$$

опробованный ранее [6] на ряде кристаллов, в которых при активировании ионами Gd^{3+} образовывались парамагнитные центры с моноклинной локальной симметрией. В выражении (1) O_n^m — известные операторы [6], операторы \tilde{O}_n^m могут быть найдены умножением O_n^m на $-i$ и заменой всех множителей вида $(S_+^k + S_-^k)$ на $(S_+^k - S_-^k)$. Включение операторов \tilde{O}_n^m в спиновой гамильтониан необходимо только для симметрии полиэдра ниже ромбической. Коэффициенты разложения A_k, B_k в ряд Фурье функции $H_p^{(1)}(90^\circ, \varphi)$ были сопоставлены с параметрами b_n^m на основе связи между ними, получаемой при диагонализации спинового гамильтониана (1). Использование этой связи, а также метода наименьших квадратов при нахождении A_k и B_k из экспериментальной кривой позволило получить следующие значения коэффициентов b_n^m в МГц (при $g_x \approx g_y \approx g_z \approx 1.97$): $b_2^0 = -510$; $b_2^2 = 690$; $b_4^0 = -80$; $b_4^2 = -540$; $b_4^4 = -650$; $\tilde{b}_4^4 = 330$; $\tilde{b}_2^2 + \frac{3}{2}\tilde{b}_4^2 = 1230$.

Рассмотрение этих семи величин показывает, что коэффициенты \tilde{b}_n^m и b_n^m имеют один и тот же порядок величины, что подтверждает вывод о низкой симметрии координационного полиэдра. Из того факта, что значения b_4^m сравнимые с b_2^m , следует, что включение в гамильтониан членов с O_4^m является обязательным. В противном случае не удалось бы удовлетворительно описать экспериментальную зависимость $H_p^{(1)}(\theta, \varphi)$.

Разложения в ряд Фурье экспериментальных зависимостей $H_p^{(1)}(90^\circ, \varphi)$ и $H_p^{(2)}(90^\circ, \varphi)$ имеют вид

$$H_p^{(1)}(90^\circ, \varphi) = \sum_{k=0}^4 \{A_k \cos(k\varphi) + B_k \sin(k\varphi)\};$$

$$H_p^{(2)}(90^\circ, \varphi) = \sum_{k=0}^4 \{A_k \cos(k\varphi) - B_k \sin(k\varphi)\}.$$

Нетрудно видеть, что эти функции переходят друг в друга при изменении знака угла φ . В вышеуказанных диапазонах углов, для которых мы как для $H_p^{(1)}(\theta, \varphi)$, так и для $H_p^{(2)}(\theta, \varphi)$ располагаем надежными данными, это условие действительно выполняется: $H_p^{(1)}(90^\circ, \varphi) = H_p^{(2)}(90^\circ, -\varphi)$. При этом спиновой гамильтониан для парамагнитного центра 2 может быть получен из выражения (1) путем изменения знака коэффициентов $\tilde{b}_2^2, \tilde{b}_4^2$ и \tilde{b}_4^4 . Для обоих центров кроме того характерна одинаковая спектральная картина при \mathbf{H} коллинеарно C , а также совпадение значений в минимумах зависимостей $H_p^{(1)}(90^\circ, \varphi)$ и $H_p^{(2)}(90^\circ, \varphi)$, рис. 2.

Эти данные свидетельствуют в пользу того, что центры 1 и 2 отличаются зеркальным расположением атомов ближайшего окружения Gd^{3+} относительно координатной плоскости BC и соответствуют антипараллельному расположению ионов Pb^{4+} (Gd^{3+}), ответственному за антисегнетоэлектрическое упорядочение [7].

Список литературы

- [1] A.V. Leyderman, V.G. Zaletov, I.N. Leontiev, O.E. Fesenko, N.G. Leontiev, V.G. Smotrakov. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S703 (1998).
- [2] F. Iona, G. Shirane, F. Mazzi, R. Pepinsky. *Phys. Rev.* **105**, 849 (1957).
- [3] H. Fujishita, Yo. Shiozaki, N. Achiva, E. Sawaguchi. *J. Phys. Soc. Japan* **51**, 11, 3583 (1982).
- [4] А.В. Лейдерман, И.Н. Леонтьев, О.Е. Фесенко, Н.Г. Леонтьев. *ФТТ* **40**, 7, 1324 (1998).
- [5] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). С. 165.
- [6] М.М. Зарипов, Л.Я. Шекун. В сб.: Параметрический резонанс. Изд-во Казан. ун-та, Казань (1964). С. 5.
- [7] E. Sawaguchi, H. Maniwa, S. Hoshino. *Phys. Rev.* **83**, 1078 (1951).