

# Влияние примесных центров Cr на критические свойства слабополярного сегнетоэлектрика LGO

© М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин

Днепропетровский национальный университет,  
49050 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 29 января 2004 г.)

ЭПР спектры ионов  $\text{Cr}^{3+}$  изучены в температурном интервале сегнетоэлектрического фазового перехода кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  (LGO). Путем измерения величины расщепления ЭПР линий в полярной фазе исследовано температурное поведение локального параметра порядка. В интервале температур от  $T_C$  до  $(T_C - T) \sim 40$  К экспериментальная величина критического показателя параметра порядка  $\beta = 0.31$  соответствует индексу трехмерной модели Изинга. Анализ имеющихся результатов показывает, что для макроскопических и локальных свойств LGO при удалении от  $T_C$  характерен переход от флуктуационного режима к классическому поведению по теории среднего поля. Для температурной зависимости локального параметра порядка в LGO:Cr перехода от изинговского режима ( $\beta = 0.31$ ) к классическому ( $\beta = 0.5$ ) не наблюдается. Отсутствие перехода к классическому поведению объясняется дефектной природой примесных центров  $\text{Cr}^{3+}$ , которые ослабляют пространственные корреляции в кристаллической матрице LGO. Особенности критических свойств LGO:Cr $^{3+}$  обсуждаются на основании микроскопической модели структурных фазовых переходов.

Кристаллы гептагерманата лития LGO при охлаждении ниже  $T_C = 283.5$  К претерпевают переход из высокотемпературной параэлектрической фазы (пространственная группа симметрии  $D_{2h}^{14}$ ) в сегнетоэлектрическую фазу (группа  $C_{2v}^5$ ), спонтанная поляризация возникает вдоль оси  $c$  [1–4]. Согласно нейтронографическим данным [5,6], структурные изменения при фазовом переходе определяются поворотами тетраэдров  $[\text{GeO}_4]^{4-}$  и упорядочением ионов  $\text{Li}^+$  в каналах кристаллической решетки LGO. Изучение колебательных спектров LGO позволило сопоставить мягкой моде осцилляторную динамику германиево-кислородных тетраэдров, а центральному пику — релаксационную динамику литиевой подрешетки [7–9].

Ранее в работах [10–12] сообщалось о результатах изучения фазового перехода в кристаллах LGO по ЭПР спектрам  $\text{Mn}^{2+}$ . Было показано, что центры марганца замещают ионы Li в позициях второго типа [5,6] и сохраняют локальную симметрию ( $C_2$ ) узлов идеальной решетки. Принимая во внимание роль Ge–O и Li подсистем в фазовом переходе, безусловный интерес представляет изучение ЭПР спектров парамагнитных ионов, внедренных в германиево-кислородный кризис решетки LGO. Согласно [13,14], такую возможность предоставляют ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , замещающие Ge1 в центре кислородных октаэдрических комплексов [5,6].

На основании первого исследования ЭПР в кристаллах LGO:Cr [13] была предложена модель, согласно которой  $\text{Cr}^{3+}$  в позициях  $\text{Ge}^{4+}$  совместно с компенсирующими избыточный заряд межузельными ионами лития образуют парные центры  $\text{Cr}^{3+}\text{--Li}^+$  с направлением электрического дипольного момента вдоль оси  $a$ . Последующие измерения оптических люминесцентных спектров позволили подтвердить и конкретизировать указанную модель [15,16].

Учитывая вхождение ионов хрома в Ge–O каркас решетки кристаллов LGO, можно надеяться, что ана-

лиз ЭПР спектров  $\text{Cr}^{3+}$  в окрестности  $T_C$  позволит получить новую информацию об особенностях температурного поведения структурных искажений в Ge–O подрешетке. Кроме того, образование парных центров  $\text{Cr}^{3+}\text{--Li}^+$  предполагает достаточно сильное искажение кристаллического поля вокруг парамагнитных ионов, что, в частности, приводит к сильному смещению точки фазового перехода [17,18]. Обладая достаточно полной моделью [13,15,16], можно попытаться проанализировать влияние центров  $\text{Cr}^{3+}\text{--Li}^+$  на аномалии физических свойств гептагерманата лития.

Измерения ЭПР спектров LGO:Cr $^{3+}$  показали, что при охлаждении ниже  $T_C$  происходит дублетное расщепление спектральных компонент, а вблизи  $T_C$  наблюдается аномальное уширение резонансных линий [14]. Подобное поведение ЭПР спектров при фазовых переходах является достаточно общим явлением [19]. Расщепление спектральных линий обусловлено возникновением локального параметра порядка в низкосимметричной фазе, тогда как уширение линий отражает рост локальных флуктуаций вблизи  $T_C$ . Цель настоящей работы — изучение температурной зависимости локального параметра порядка на основании измерения температурного смещения ЭПР линий  $\text{Cr}^{3+}$  в полярной фазе кристаллов LGO.

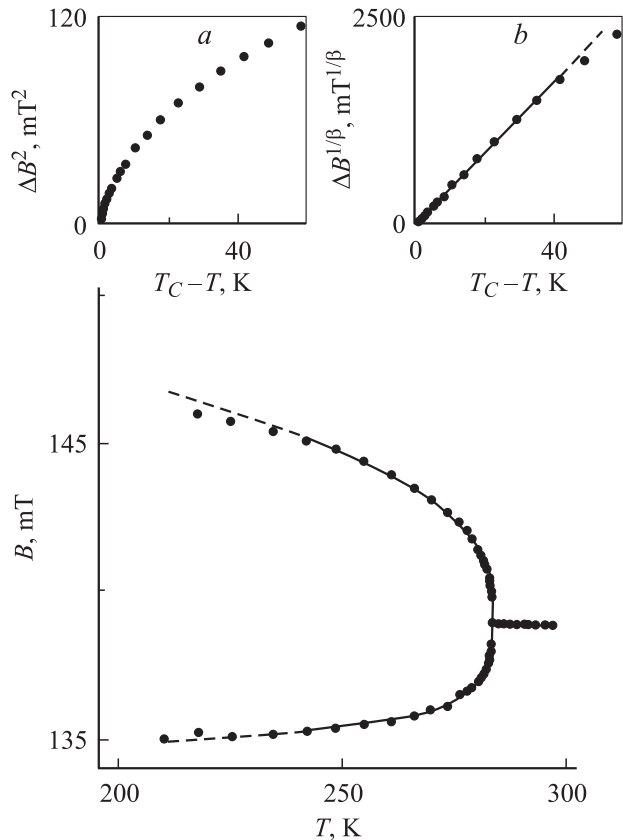
## 1. Экспериментальные результаты

Исследованы кристаллы LGO, выращенные по методу Чохральского и активированные ионами Cr (0.01% wt.). Регистрация ЭПР спектров осуществлялась в 3 см диапазоне при помощи серийного радиоспектрометра Radiopan SE/X 2547. Температура образцов регулировалась нагреванием паров азота при помощи стандартного криостата.

Измерения ориентационных зависимостей ЭПР в параэлектрической фазе LGO:Cr [14] позволили выделить четыре сопряженных спектра ( $k_M = 4$ ) триклинной симметрии  $C_1$ . Направления главных осей сопряженных спектров  $\mathbf{Z}_i (i = 1, 2, \dots, 4)$ , выбранных вблизи оси  $\mathbf{c}$  по максимальным расщеплениям между крайними линиями тонкой структуры, определяются полярным и азимутальным углами  $\theta = 14^\circ$ ,  $\varphi = 30^\circ$  по отношению к кристаллическому базису [14]. В системе магнитных осей ЭПР спектры могут быть описаны ромбическим спиновым гамильтонианом [20,21].

$$\mathcal{H} = g\beta_B \mathbf{B}\mathbf{S} + D \left( S_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (S_X^2 - S_Y^2) \quad (1)$$

с параметрами ( $T = 298 \text{ K}$ ):  $g = 1.978$ ,  $D = 1300 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = -330 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Полученные данные [14] согласуются с результатами ЭПР исследований в  $Q$ -диапазоне радиочастотного поля (36 GHz) и подтверждают модель центров  $\text{Cr}^{3+}$  в структуре LGO, предложенную авторами [13].



**Рис. 1.** Температурная зависимость положения ЭПР линии  $M_S = -3/2 \leftrightarrow -1/2$  выше  $T_C$  и расщепленных компонент ниже  $T_C$ . Кружки — эксперимент. Линии рассчитаны с помощью (3), (5): сплошные — для  $(T_C - 40 \text{ K}) < T < (T_C + 20 \text{ K})$ , штриховые — для  $T < (T_C - 40 \text{ K})$ . LGO:Cr<sup>3+</sup>,  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ . На вставках сверху — температурная зависимость расстояния между расщепленными компонентами ЭПР линии, представленная в различных масштабах:  $a$  —  $\Delta B^2(T_C - T)$  и  $b$  —  $\Delta B^{1/\beta}(T_C - T)$  ( $\beta = 0.31$ ).

При охлаждении ниже  $T_C$  ансамбль из четырех сопряженных центров  $\text{Cr}^{3+}$  разбивается на две группы структурно-неэквивалентных центров кратностью  $k_M = 4$  каждая [13,14]. Локальная симметрия ( $C_1$ ) центров при фазовом переходе не меняется и дублетное расщепление резонансных линий регистрируется для любых направлений внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}$  относительно осей кристалла. Измерения температурных зависимостей спектров были проведены для главных направлений магнитного поля вдоль кристаллических осей и проанализированы для  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ . Для этой ориентации сопряженные в парафазе спектры совпадают и положения электронных переходов характеризуются слабой угловой зависимостью при отклонении магнитного поля от оси  $\mathbf{a}$  [14]. Поэтому незначительные погрешности при ориентировке образца не приводят к существенным искажениям спектрального контура.

Температурная зависимость положения низкополевой резонансной линии  $M_S = -3/2 \leftrightarrow -1/2$ , измеренная при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ , представлена на рис. 1. Видно, что по мере приближения к точке фазового перехода сверху линия ЭПР слабо смещается в сторону высоких полей. Ниже температуры  $T_C = 283.4 \text{ K}$  происходит расщепление линии на две компоненты, которые при дальнейшем охлаждении смещаются от положения сигнала в высокосимметричной фазе.

## 2. Температурная зависимость локального параметра порядка

В окрестности фазового перехода II рода резонансные поля  $B$ , при которых регистрируется поглощение мощности радиочастотного излучения, могут быть разложены в ряд по степеням локального параметра порядка

$$B = B_0 + a_1 \cdot \eta + \frac{1}{2} a_2 \cdot \eta^2 + \dots \quad (2)$$

Здесь  $\eta$  — локальный параметр порядка, отвечающий изменениям структуры в окружении магнитного иона при фазовом переходе,  $B_0$  обозначает положение резонансной линии в высокосимметричной фазе ( $\eta = 0$ ), коэффициенты  $a_1$ ,  $a_2$  определяются положением магнитного иона в элементарной ячейке и направлением поля  $\mathbf{B}$  относительно осей кристалла.

Поскольку точечная симметрия центров  $\text{Cr}^{3+}$  ( $C_1$ ) при фазовом переходе не меняется, для любых направлений  $\mathbf{B}$  разложение резонансных полей (2) содержит как четные, так и нечетные степени  $\eta$ . Согласно данным [10–12], свойства LGO обнаруживают критическое поведение в широкой окрестности  $T_C$ . Представив локальный параметр порядка в виде степенной функции  $\eta \sim (T_C - T)^\beta$  ( $\beta$  — соответствующий критический индекс), для положения расщепленных ниже  $T_C$  компонент

ЭПР линии на основании (2) получим

$$B_{1,2}(\pm\eta) = B_0 \pm \tilde{a}_1(T_C - T)^\beta + \frac{1}{2} \tilde{a}_2(T_C - T)^{2\beta}, \quad (3)$$

где  $\tilde{a}_1 \sim a_1$ ,  $\tilde{a}_2 \sim a_2$ . В соответствии с (2), (3) изменение расстояния между расщепленными компонентами отражает температурную зависимость локального параметра порядка

$$\Delta B = B_1(+\eta) - B_2(-\eta) = 2a_1\eta(T) = 2\tilde{a}_1(T_C - T)^\beta. \quad (4)$$

Чтобы выявить характер зависимости  $\Delta B$  от  $(T_C - T)$ , на вставках к рис. 1 результаты измерений представлены в различных координатах. Видно, что экспериментальная зависимость  $\Delta B^2(T_C - T)$  прямой линии не соответствует и, согласно (4), приближение среднего поля ( $\beta = 0.5$ ) для описания зависимости  $\eta(T)$  неприменимо ни на одном из участков исследованного интервала температур. Напротив, зависимость  $\Delta B^{1/\beta}(T_C - T)$ , построенная в предположении  $\beta = 0.31$ , линейна вплоть до  $(T_C - T) \sim 40$  К (рис. 1). При более низких температурах экспериментальные значения  $\Delta B^{1/\beta}(T_C - T)$  отклоняются от прямой линии в сторону меньших величин, что свидетельствует о замедлении температурного роста и насыщении зависимости  $\eta(T)$ .

Экспериментальные зависимости положения ЭПР линии  $\text{Cr}^{3+}$  описаны на основании (3) в интервале  $(T_C - 40 \text{ К}) < T < (T_C + 20 \text{ К})$ , критический индекс  $\beta$  рассматривался в качестве варьируемого параметра. Минимизация среднеквадратичного отклонения расчетных значений от экспериментальных данных дает следующие величины:

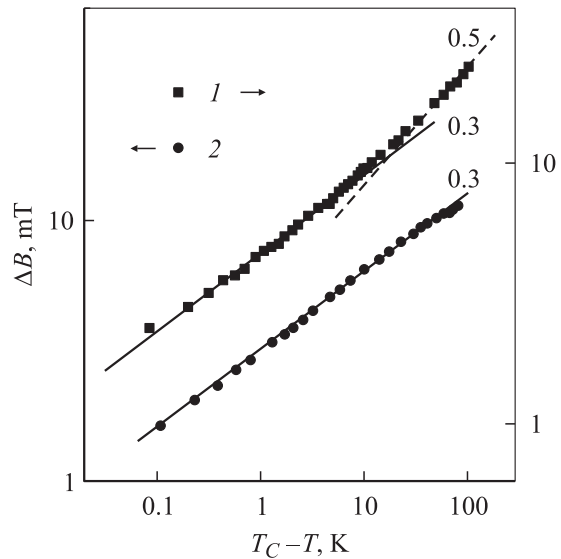
$$T_c = 283.38 \text{ К}; \quad \beta = 0.31;$$

$$\tilde{a}_1 = 1.60 \text{ мТ/К}^\beta; \quad \tilde{a}_2 = 0.25 \text{ мТ/К}^{2\beta}. \quad (5)$$

Дрейф позиции линии  $B_0$  выше  $T_C$  (рис. 1), обусловленный температурным изменением параметров решетки, был аппроксимирован прямой линией  $B_0[\text{мТ}] = (139.78 - 0.003 \cdot T)$ . Рассчитанные при помощи (3), (5) зависимости изображены линиями на рис. 1. Видно, что расчет позволяет достаточно точно описать экспериментальные результаты и дает точку перехода  $T_C$  (5), весьма близкую к температуре расщепления резонансных линий (283.4 К).

Значение  $\beta$ , полученное при анализе ЭПР спектров  $\text{Cr}^{3+}$  (5), в пределах экспериментальной погрешности совпадает с величиной индекса, определенной из температурного смещения ЭПР линий ионов  $\text{Mn}^{2+}$  [10,11]. Причины проявления критических флуктуаций в столь широкой температурной области обусловлены слабополярной природой сегнетоэлектрического состояния кристаллов LGO [22] и более детально обсуждались ранее [11,12].

Существенным моментом представляется отличие зависимостей локального параметра порядка, которые получены из анализа ЭПР спектров  $\text{Mn}^{2+}$  [11] и  $\text{Cr}^{3+}$



**Рис. 2.** Зависимости величины расщепления  $\Delta B$  между компонентами ЭПР линий  $\text{Mn}^{2+}$  (1) (данные [11]) и  $\text{Cr}^{3+}$  (2) от  $(T_C - T)$  в двойном логарифмическом масштабе. LGO: $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

(рис. 1). Указанное различие показано на рис. 2, где в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости величины расщепления ЭПР линий  $\Delta B \sim \eta$  от  $(T_C - T)$ . Результаты анализа спектров  $\text{Mn}^{2+}$  при удалении от фазового перехода при  $T^* \approx (T_C - 10 \text{ К})$  демонстрируют наличие кроссовера от изинговского поведения на участке зависимости с наклоном 0.3 к классическому поведению на отрезке с наклоном 0.5. Зависимость, полученная при обработке спектров  $\text{Cr}^{3+}$ , свидетельствует об изинговском типе поведения во всей области, где температурный рост локального параметра порядка соответствует степенной функции  $\eta \sim (T_C - T)^\beta$ . Значит, при удалении от  $T_C$  переход от изинговского к классическому поведению  $\eta(T)$  происходит в окружении активных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и отсутствует „с точки зрения“ центров  $\text{Cr}^{3+}$ . Рассмотрим возможные причины полученного расхождения.

### 3. Ослабление пространственных корреляций парными центрами $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$

Учитывая особенности динамического поведения и роль Ge-O и Li подрешеток структуры LGO при фазовом переходе, полученные результаты можно связать с локализацией зондов — центров  $\text{Mn}^{2+}$  в структурных каналах на местах Li2 и ионов  $\text{Cr}^{3+}$  внутри кислородных октаэдров в позициях Ge1. Различное поведение  $\eta(T)$  (рис. 2) может отражать специфику критического поведения решеточных смещений в подрешетках.

С другой стороны, следует принять во внимание дефектную природу парамагнитных ионов. Данные ЭПР

указывают на различный характер вхождения парамагнитных ионов. Центры  $Mn^{2+}$  сохраняют общие свойства (локальную симметрию) позиций Li2 идеальной решетки. Ионы хрома существенно искажают Ge–O каркас структуры и, внедряясь в позиции Ge1, приводят к образованию дипольных парных центров  $Cr^{3+}-Li^+$ . Поэтому свойства кристаллов LGO, активированных  $Mn^{2+}$  и  $Cr^{3+}$ , могут отличаться.

Изучение тепловых и акустических аномалий показало, что при удалении от  $T_C$  кроссовер от флуктуационного к классическому режиму характерен для поведения макроскопических свойств беспримесных кристаллов LGO [24]. ЭПР центров  $Mn^{2+}$ , которые располагаются в каналах решетки и не вносят существенных возмущений в Ge–O каркас структуры, адекватно отражает эту особенность [11]. Отсутствие области применимости приближения среднего поля для зависимости  $\eta(T)$ , полученной из расщепления ЭПР линий хрома (рис. 1, 2), следует связать с дефектной природой парамагнитных центров, которые искажают Ge–O каркас кристаллической решетки. Качественно это заключение подкрепляется принципиально различным смещением  $T_C$  при введении Mn (не зафиксировано вплоть до введения  $\sim 1\%$ wt.) и Cr ( $\sim -70$  K/%wt.) [17,18].

Итак, деформации Ge–O структурного каркаса в окружении центров  $Cr^{3+}-Li^+$  приводят к тому, что протяженность флуктуационной области возрастает и переход к классическому поведению при удалении от  $T_C$  оказывается подавленным. Такое изменение критических свойств LGO указывает на эффективное уменьшение радиуса взаимодействия и ограничение пространственного масштаба корреляций параметра порядка в системе с дефектами. Поскольку вблизи  $T_C$  поведение термодинамических аномалий отлично от предсказаний теории Ландау [10–12,23,24], попытаемся проанализировать влияние центров  $Cr^{3+}-Li^+$  на свойства LGO при помощи простой микроскопической модели структурных фазовых переходов. В ее рамках потенциальная энергия кристалла может быть представлена в виде суммы энергии структурных ячеек  $\mathcal{H}_s$  и энергии взаимодействия  $\mathcal{H}_{int}$  между ними [25,26]

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{int} \\ &= \sum_r \left[ \frac{1}{2} \alpha_1 u_r^2 + \frac{1}{4} \alpha_2 u_r^4 \right] + \frac{1}{2} \sum_{rr'} J_{rr'} (u_r - u_{r'})^2 \\ &= \left[ \frac{1}{2} (\alpha_1 + 12J) \sum_r u_r^2 + \frac{1}{4} \alpha_2 \sum_r u_r^4 \right] - J \sum_{rr'}^{n.n.} u_r \cdot u_{r'}, \end{aligned} \quad (6)$$

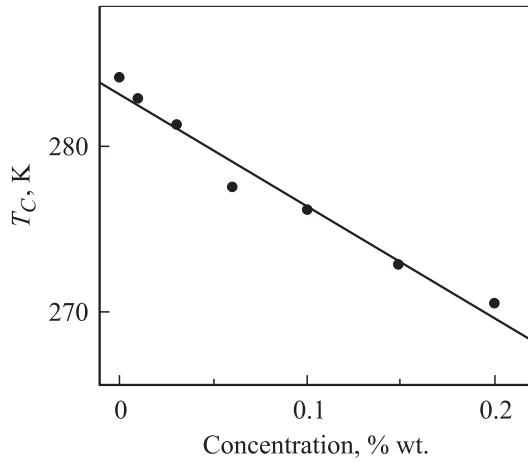
где  $u_r$  обозначает комбинацию атомных смещений при фазовом переходе в элементарной ячейке с радиус-вектором  $r$ ,  $\alpha_1 < 0$ ,  $\alpha_2, J > 0$ . Для простоты вторая строка в (6) записана в предположении изотропного взаимодействия с ближайшими соседними ячейками трехмерной решетки. Как правило, гамильтониан (6)

анализируется для предельных случаев. Если  $|\alpha_1| \ll J$ , одночастичный потенциал  $\mathcal{H}_s$  характеризуется одним минимумом, фазовый переход соответствует модели смещения и предполагается справедливость приближения среднего поля. В противоположном пределе  $|\alpha_1| \gg J$  энергия  $\mathcal{H}_s$  имеет два минимума при равновесных смещениях  $\pm u_0 = \pm (|\alpha_1|/\alpha_2)^{1/2}$  и фазовый переход определяется возникновением различной заселенности ям. В этом случае (6) сводится к гамильтониану Изинга, структурные изменения соответствуют схеме упорядочения и условия выполнимости приближения среднего поля ухудшаются. Классическое поведение в рамках теории среднего поля сменяется флуктуационным режимом, в котором проявляется универсальный характер критических явлений.

Предположим, что состояние кристаллической матрицы LGO можно описать на основании (6), а присутствие дефектных центров  $Cr^{3+}-Li^+$  учесть путем перенормировки параметров модели. Допустим, что некоторая ячейка решетки может содержать дефект с вероятностью  $n$  и быть бездефектной с вероятностью  $(1 - n)$ , где  $n = N_d/N$  есть отношение числа дефектных ячеек к их общему количеству. Для простоты примем смещения  $u_r$  в нормальной и дефектной ячейках одинаковыми. Рассмотрим, как изменяются параметры (6) в присутствии дефектов обсуждаемого типа.

Параметр  $\alpha_1$  изменяется за счет взаимодействия смещений с дипольными моментами дефектов. На основании симметрии параэлектрической фазы ( $D_{2h}$ ) [1] и направления дефектного диполя  $\mathbf{d} \parallel \mathbf{a}$  [13,15,16], разрешенный инвариант низшего порядка имеет вид  $d^2 u_r^2$ . Добавление к (6) члена вида  $(1/2)gd^2 \sum_{r_d} u_r^2$  ( $g > 0$ , суммирование ведется по дефектным ячейкам с радиус-вектором  $r_d$ ) приводит к уменьшению  $|\alpha_1|$  (понижению температуры перехода) и способствует выполнимости условия приближения среднего поля  $|\alpha_1| \ll J$ . Влияние парных центров  $Cr^{3+}-Li^+$  на свойства кристаллической матрицы LGO имеет обратную тенденцию, и поэтому изменение параметра  $\alpha_1$  в дефектном кристалле рассматриваться не будет. Перенормировка  $\alpha_2$  также не существенна, поскольку она происходит вследствие взаимодействия более высоких порядков и не приводит к появлению каких-либо особенностей.

Поскольку парные центры  $Cr^{3+}-Li^+$  увеличивают протяженность флуктуационной области, наиболее существенным представляется изменение корреляционного параметра  $J$ . Подавление режима среднего поля (предел типа смещения) означает усиление выполнимости неравенства  $|\alpha_1| \gg \tilde{J}$  в дефектном кристалле ( $\tilde{J}$  обозначает перенормированный корреляционный параметр). Смещения в дефектных ячейках коррелируют со смещениями в соседних (по предположению нормальных) ячейках слабее по сравнению со взаимодействиями в бездефектных областях кристалла. Пусть связь дефектной области с соседними ячейками описывается параметром



**Рис. 3.** Зависимость температуры перехода  $T_C$  кристаллов LGO от содержания примеси Cr, определенная из диэлектрических данных [17].

$J_d < J$ . Проводя замену  $\sum_{r \neq r_d} \rightarrow (1-n) \sum_r$  и  $\sum_{r_d} \rightarrow n \sum_r$ , корреляционный параметр в кристалле с дефектами представим в виде

$$\tilde{J}(n) = (1-n)J + nJ_d. \quad (7)$$

Ослабление упругих сил между смещениями в ячейках кристалла с дефектами приводит к уменьшению характерной длины взаимодействия. В рамках модели (6) отношение радиуса корреляции к параметру ячейки выражается как  $r_0^2 = -J/\alpha_1$ , что указывает на уменьшение радиуса взаимодействия в матрице  $\tilde{r}_0 < r_0$  ( $\tilde{r}_0$  — радиус корреляции, перенормированный в дефектном кристалле) под влиянием парных центров  $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$ .

Попробуем сделать некоторые количественные оценки. Рассмотрим зависимость температуры перехода от содержания примеси Cr. Для модели (6) точка фазового перехода дается выражением

$$T_C(n) = -C \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \tilde{J}(n), \quad (8)$$

где коэффициент пропорциональности  $C$  принимает различные численные значения в пределах смещения и перехода порядок–беспорядок [25,26]. Отсюда для относительного смещения точки перехода получим

$$\frac{T_C(0) - T_C(n)}{T_C(0)} = \left(1 - \frac{J_d}{J}\right) \cdot n, \quad (9)$$

что согласуется с линейным характером экспериментальной зависимости  $T_C$  от концентрации (рис. 3). Учитывая поправку на соотношение молярных масс формульной единицы LGO и активационной добавки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а также число формульных единиц ( $Z = 4$ ) на элементарную ячейку, получим  $J_d \approx 0.3 \cdot J$ . Значит, взаимодействие дефектной ячейки с соседними оказывается

в 3 раза слабее, чем упругие силы в областях бездефектной структуры. В соответствии с принятыми допущениями концентрированное уменьшение радиуса корреляции в кристаллической матрице LGO, содержащей парные центры  $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$ , составляет  $\tilde{r}_0^2 \approx r_0^2 \cdot (1 - 0.7 \cdot n)$ .

## 4. Обсуждение результатов

Уточним следующий вопрос. Кроссовер от флуктуационного режима к классическому поведению наблюдался при изучении локального параметра порядка по ЭПР спектрам  $\text{Mn}^{2+}$  [10,11], тепловых и акустических свойств LGO [23,24]. Однако для температурного хода локальной восприимчивости, полученного из уширения ЭПР линий  $\text{Mn}^{2+}$  [12], и зависимости диэлектрической проницаемости [27] переход от критического к поведению теории среднего поля зафиксирован не был. Это может быть обусловлено следующими обстоятельствами. Во-первых, температурная протяженность флуктуационной области оказывается разной для различных свойств физической системы [25]. Во-вторых, удовлетворительная точность измерения аномальных вкладов в ширину ЭПР линии и диэлектрическую проницаемость возможна лишь для ограниченных интервалов  $(T - T_C) \sim 10$  и  $\sim 20$  К соответственно. Напротив, при изучении температурных зависимостей локального параметра порядка (рис. 1, 2) по мере удаления от  $T_C$  расщепление ЭПР линий увеличивается и точность измерений возрастает. Поэтому отсутствие экспериментальных свидетельств о наличии кроссовера в [12,27] может быть следствием относительной малости температурных интервалов, для которых возможно надежное выделение аномальных вкладов в ширину ЭПР линии и диэлектрическую проницаемость.

Подчеркнем, что выражение констант взаимодействия в виде (7) фактически означает замену дискретной среды (6) континуумом, где дефектные искажения усредняются по объему кристалла. Поэтому представленный анализ следует рассматривать как качественную иллюстрацию влияния парных дефектов  $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$  на критические свойства кристаллов гептагерманата лития. Сделанные допущения, однако, не меняют основной вывод об уменьшении радиуса корреляции в кристаллической матрице LGO, содержащей парные центры  $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$ .

## 5. Выводы

В температурном интервале сегнетоэлектрического фазового перехода кристаллов LGO исследованы ЭПР спектры ионов хрома, замещающих Ge1 в центре октаэдрических кислородных комплексов и вместе с межузельными ионами лития образующих парные центры  $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$ .

При охлаждении ниже точки перехода  $T_C$  зафиксировано расщепление ЭПР спектра  $\text{Cr}^{3+}$  на две структурно неэквивалентные группы спектров, каждая из которых обладает магнитной кратностью  $k_M = 4$ . Температурные

зависимости положения расщепленных компонент ЭПР линий описаны на основании разложения резонансных полей по степеням локального параметра порядка.

Путем измерения величины расщепления ЭПР линий  $\text{Cr}^{3+}$  в полярной фазе LGO установлено, что в интервале температур от  $T_C$  до  $(T_C - T) \sim 40$  К степенной характер зависимости локального параметра порядка согласуется с трехмерной моделью Изинга ( $\beta = 0.31$ ).

Имеющиеся экспериментальные данные указывают, что при удалении от  $T_C$  переход от флуктуационного к классическому режиму присущ термодинамическим аномалиям беспримесных кристаллов LGO. Отсутствие кроссовера в поведении свойств LGO:Cr связывается с ослаблением пространственных корреляций в матрице с дефектными центрами  $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$ . Влияние парных центров  $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$  на критические свойства LGO обсуждается на основании микроскопической модели структурных фазовых переходов.

## Список литературы

- [1] H. Volenkle, F. Wittman, H. Nowotny. *Monatsh. Chem.* **101**, 46 (1970).
- [2] S. Haussuhl, F. Wallrafen, K. Recker, J. Eckstein. *Z. Kristallogr.* **153**, 329 (1980).
- [3] M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **50**, 6, 1811 (1981).
- [4] H. Terauchi, S. Iida, Y. Nishihata, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **52**, 7, 2312 (1983).
- [5] Y. Iwata, N. Koyana, I. Shibuya. *Ann. Rep. Res. React. Inst. Kyoto Univ.* **19**, 11 (1986).
- [6] Y. Iwata, I. Shibuya, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **56**, 7, 2420 (1987).
- [7] H. Orihara, M. Wada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **52**, 4, 1478 (1983).
- [8] A. Volkov, G. Kozlov, Yu. Goncharov, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **54**, 2, 818 (1985).
- [9] M. Horioka, A. Sawada, M. Wada. *J. Phys. Soc. Jap.* **58**, 10, 3793 (1989).
- [10] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. *Кристаллография* **36**, 6, 1472 (1991).
- [11] М.П. Трубицын. *ФТТ* **40**, 1, 114 (1998).
- [12] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин, Т.Л. Кузьменко. *ФТТ* **40**, 1, 111 (1998).
- [13] А.А. Галеев, Н.М. Хасанова, А.В. Быков, В.М. Винокуров, Н.М. Низамутдинов, Г.Р. Булка. В сб.: *Спектроскопия, кристаллохимия и реальная структура минералов и их аналогов*. Казанский ун-т, Казань (1990). С. 77.
- [14] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, И.А. Бусоул. *ФТТ* **40**, 6, 1102 (1998).
- [15] С.А. Басун, А.А. Каплянский, С.П. Феофилов. *ФТТ* **34**, 11, 3377 (1992).
- [16] С.А. Басун, А.А. Каплянский, С.П. Феофилов. *ФТТ* **36**, 11, 3429 (1994).
- [17] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. *ФТТ* **33**, 7, 2228 (1991).
- [18] М.Д. Волнянский. Автореф. докт. дис. ДГУ, Днепропетровск (1993).
- [19] K.A. Muller, J.C. Fayet. In: *Structural Phase Transitions II* / Ed. by K.A. Muller & H. Thomas. Springer-Verlag, Berlin-N.Y. (1991). Vol. 45. P. 1.
- [20] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Мир, М. (1972). Т. 1. 651 с.
- [21] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. *Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов*. Атомиздат, М. (1977). 272 с.
- [22] А.К. Таганцев. *Письма в ЖЭТФ* **45**, 7, 352 (1987).
- [23] Б.А. Струков, М.Ю. Кожевников, Е.Л. Соркин, М.Д. Волнянский. *ФТТ* **32**, 9, 2823 (1990).
- [24] Б.А. Струков, М.Ю. Кожевников, М.Д. Волнянский, Х.А. Низомов. *Кристаллография* **36**, 4, 942 (1991).
- [25] А. Брус, Р. Каули. *Структурные фазовые переходы*. Мир, М. (1984). 408 с.
- [26] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*. Наука, М. (1983). 240 с.
- [27] А.Ю. Кудзин, М.Д. Волнянский, М.П. Трубицын, И.А. Бусоул. *ФТТ* **40**, 9, 1698 (1998).