

0724871-1

На правах рукописи

Важенин Владимир Александрович

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА
ВЫСОКОСПИНОВЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ
ДЕФЕКТОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
КРИСТАЛЛАХ

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук



Екатеринбург – 2001

Работа выполнена в лаборатории магнитного резонанса отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики при Уральском государственном университете им. А. М. Горького и на кафедре компьютерной физики Уральского государственного университета

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Шульгин Б.В.,

доктор физико-математических наук. Митрофанов В.Я.,

доктор физико-математических наук, профессор Москвин А.С.

Ведущая организация: Казанский государственный университет

Защита состоится *«18» декабря* 2001г
в *15* часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора физико-математических наук в Уральском государственном университете им. А. М. Горького (620083, г. Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского государственного университета.

Автореферат разослан *«13» ноября* 2001г

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000975759

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук, с.н.с.

Баранов Н.В.

0 7 2 4 8 7 1 1
Общая характеристика работы.

ПРОВЕРЕНО
2008 г.

Актуальность темы.

В реальных кристаллах всегда имеется большое количество собственных и примесных дефектов решетки, наличие которых приводит к разнообразию физических свойств твердых тел. С дефектами прямо или косвенно связано большинство практических применений процессов, происходящих в кристаллах.

Замечательную возможность исследования природы, структуры, энергетического спектра и взаимодействия с кристаллическим окружением дефектов в твердых телах предоставляют спектроскопические методы, наиболее гибким и информативным из которых является метод магнитного резонанса. Такая возможность основывается на свойстве спектроскопии и в частности методов магнитного резонанса давать информацию о локальных объектах в твердом теле. При этом автоматически отсеиваются случайно искаженные и маловероятные объекты, локализованные вблизи поверхности, дислокаций, доменных стенок и т. д. Однако существование принципиальной возможности получения локальных параметров не исключает необходимости наработки новых методов, методик и приемов извлечения этой информации из спектроскопических данных. Например, возможности ЭПР в исследовании дефектов в монокристаллах существенно возрастают в случае применения внешних воздействий, одним из которых является сильное электрическое поле.

Актуальность изучения структурных фазовых переходов связана с критической неустойчивостью систем вблизи перехода, приводящей к заметной реакции материала даже на очень слабые воздействия. Сравнимые эффекты в иных соединениях можно получить только при экстремальных внешних воздействиях. При структурных переходах второго рода или первого рода, но близких ко второму, изменение симметрии кристалла сопровождается весьма слабыми искажениями решетки. Учитывая высокую чувствительность ЭПР к изменению симметрии позиции в кристалле, для исследования таких переходов целесообразно использование парамагнитных центров, особенно в S-состоянии. Однако как парамагнитные, так и компенсирующие их заряд дефекты искажают окружение, изменяя свойства кристаллов, вследствие чего приходится решать вопрос о соотношении локальных и средних по кристаллу параметров.

Выбор основных объектов исследования диктовался следующими соображениями. Кристаллы со структурой флюорита, имеющие достаточно простую структуру и, в случае легирования гадолинием, демонстрирующие богатый ЭПР спектр парамагнитных дефектов с различными типами зарядовой компенсации, являются хорошим модельным материалом для апробирования, как теоретических моделей, так и экспериментальных методов.

Новый, ко времени начала работы, но уже перспективный сегнетоэлектрический материал - германат свинца (структура ганомалита), имеющий в сегнетофазе реверсируемую оптическую активность и большой пьезоэлектрический коэффициент оказался замечательным объектом для исследования интересных эффектов в спиновой системе, например в нем впервые было обнаружено и измерено антисимметричное суперсверхтонкое взаимодействие.

Кристаллы хлорида цезия-стронция и фторида калия-кадмия, имеющие при высоких температурах структуру идеального перовскита, демонстрируют каскады структурных превращений, интерпретируемые разными авторами различными способами.

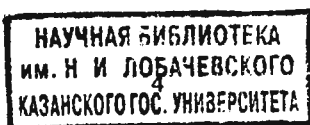
Цель работы.

Исследование энергетического спектра, структуры и динамики высокоспиновых парамагнитных дефектов (в основном в S-состоянии) в кристаллах структуры флюорита, перовскита и ганомалита, включая разработку, апробирование и использование оригинальных методик парамагнитного резонанса (в частности с использованием внешнего электрического поля), а также получение методом ЭПР информации о характере структурных превращений в матрицах ганомалита и перовскита, величине и поведении параметра порядка, особенностях взаимодействия спиновой системы с «мягкой» решеткой.

Научная новизна

Определены локализация, механизмы зарядовой компенсации и характер искажений кристаллического окружения парамагнитных дефектов в германате свинца и CsSrCl_3 .

Исследовано влияние внешнего электрического поля на парамагнитный резонанс в кристаллах германата свинца, шеелита, флюорита и александрита. Определены электроспиновые параметры.



Разработана и апробирована методика исследования ориентационной кинетики дипольных парамагнитных комплексов как в линейных диэлектриках, так и в сегнетоэлектрических кристаллах.

Исследовано движение зарядово-компенсирующих дефектов во флюоритах и германате свинца, определены энергии активации указанного движения и электрические дипольные моменты комплексов.

В результате анализа температурных зависимостей спонтанной поляризации в германате свинца, полученных из магниторезонансных, оптических и электрических измерений показано, что наиболее надежные результаты дают ЭПР и оптические исследования. Результаты электрических измерений в низких температурах подвержены уменьшению из-за трудно контролируемого неполного переключения образца.

Обнаружено аномальное увеличение неоднородной ширины линий ЭПР тригонального центра Gd^{3+} в германате свинца в большой окрестности сегнетоэлектрического перехода. Наблюдаемый эффект объяснен ростом слабых случайных триклинных искажений на парамагнитных центрах из-за увеличения поляризуемости кристалла при приближении к фазовому переходу.

Предложен механизм формирования трехкомпонентного ЭПР спектра вблизи случайного совпадения резонансных положений двух переходов высокоспиновой системы. В результате компьютерного синтеза экспериментального спектра получено температурное поведение релаксационных параметров спиновой системы в районе сегнетоэлектрического перехода.

Методом ЭПР исследованы и идентифицированы последовательности структурных фазовых переходов с конденсацией ротационных мод во фториде калия кадмия и хлориде цезия стронция.

В результате магниторезонансных исследований в легированном гадолинием хлориде цезия стронция определены локальные углы поворота дефектных хлорных октаэдров при структурном переходе, которые в ряде случаев можно связать с поворотом хлорных октаэдров в "чистом" кристалле - параметром порядка при фазовом переходе.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Модели тригональных и триклинных центров Gd^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} в сегнетоэлектрическом германате свинца, тетрагональных центров Gd^{3+} в хлориде цезия-стронция.

2. Результаты исследований линейного электрополевого эффекта в парамагнитном резонансе тригональных центров Gd^{3+} и Mn^{2+} в германате свинца, центров Gd^{3+} в кристаллах шеелита и флюорита, ионов Cr^{3+} в александрите, центров Fe^{3+} в Al_2O_3 и α -кварце.
3. Методики определения релаксационных параметров ориентационной кинетики дипольных парамагнитных комплексов в линейных диэлектриках, сегнетоэлектрических и сегнетоэластических кристаллах, а также относительных знаков параметров начального расщепления и сверхтонкого взаимодействия.
4. Результаты исследований ориентационной релаксации дипольных парамагнитных комплексов $Gd^{3+}-F^-$ в кристаллах структуры флюорита, $Gd^{3+}-Cl^-$, $Gd^{3+}-Br^-$, $Gd^{3+}-O^{2-}$ и нецентральных центров Cu^{2+} в германате свинца
5. Механизмы неоднородного уширения сигналов ЭПР тригональных центров Gd^{3+} в районе сегнетоэлектрического перехода германата свинца.
6. Модель формирования в большой окрестности сегнетоперехода германата свинца дополнительного ЭПР сигнала вблизи случайного совпадения положений двух переходов высокоспиновой системы.
7. Результаты исследований температурного поведения параметра порядка и скорости релаксационных переходов Gd^{3+} в сегнетоэлектрике $Pb_5Ge_3O_{11}$.
8. Модели последовательностей структурных фазовых переходов с конденсацией вращательных мод в кристаллах со структурой перовскита ($CsSrCl_3$, $KCdF_3$).
9. Результаты исследований методом ЭПР локальных параметров порядка - углов поворота дефектных хлорных октаэдров, их температурного поведения и связи с величиной среднего параметра порядка в сегнетоэластике $CsSrCl_3$.

Научная и практическая значимость.

Полученные в диссертационной работе результаты представляют интерес для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований структуры и динамики высокоспиновых дефектов в кристаллах. Данные о типе и температурном поведении параметров порядка в исследованных кристаллах необходимы для создания микроскопических моделей фазовых переходов. Предложенные методы исследования могут успешно использоваться широким кругом экспериментаторов. Методика измерения ориентационной кинетики

дипольных активных центров уже взята на вооружение несколькими группами исследователей. Можно надеяться, что изучение селективного усреднения ЭПР спектра в окрестности случайного совпадения резонансных положений двух переходов высокоспиновой системы тоже найдет себе место в практике магниторезонансных исследований.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы докладывались на Всесоюзном симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных редкими землями и элементами группы железа (Свердловск-1973, -1985, Казань-1976, Москва-1979, Ленинград-1982), Всесоюзной конференции по физике диэлектриков (Караганда-1978), Всесоюзном совещании по сегнетоэлектричеству (Ужгород-1974, Ростов-на-Дону-1979, Минск-1982), Всесоюзной конференции по магнитному резонансу (Казань-1969, -1984), Всесоюзной школе-симпозиуме по магнитному резонансу (Алушта-1989, Пермь-1991), Всесоюзной конференции "Актуальные проблемы получения и применения сегнето-и пьезоэлектрических материалов" (Москва-1981, -1984), Всесоюзной конференции "Квантовая химия и спектроскопия твердого тела" (Свердловск-1984, -1986, -1989), Всесоюзной школе-семинаре по сегнетоэластикам (Днепропетровск-1988), совещании "Радиоспектроскопия кристаллов с фазовыми переходами" (Киев-1989), Congress AMPERE (Poznan-1988, Kazan-1994), Всероссийской конференции "Химия твердого тела и новые материалы" (Екатеринбург-1996), 1st Asia-Pacific EPR/ESR symposium (Hong-Kong-1997), Seventh International Seminar on Ferroelastic Physics (Kazan-1997), Всероссийской конференции "Оксиды. Физико-химические свойства" (Екатеринбург-1998, -2000), XI Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare-earth and transitional metal ions (Kazan-2001).

Структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, шести разделов, заключения и содержит 251 страницу, включая 83 рисунка, 20 таблиц и список цитируемой литературы из 235 наименований.

Основное содержание работы.

В первом разделе (Введение) обосновываются актуальность темы и выбор объектов исследования, сформулированы цели работы, приводятся общая характеристика работы, выносимые на защиту

положения, сведения об апробации работы.

Второй раздел (Исследование структуры примесных дефектов в монокристаллах методом парамагнитного резонанса) посвящен изучению парамагнитных центров, наблюдаемых в легированных кристаллах германата свинца и хлорида цезия-стронция, а в следующих разделах используемых в качестве зондов, с целью определения их структуры.

В сегнетоэлектрике $Pb_5Ge_3O_{11}:Gd^{3+}$, имеющем при комнатной температуре структуру $R\bar{3}(C_3^1)$ [1-2], наблюдается интенсивный тригональный спектр ЭПР Gd^{3+} , все сигналы которого в сегнетофазе (ниже 450К) в произвольной ориентации магнитного поля расщепляются на две компоненты. Было установлено, что эти два спектра обусловлены ионами Gd^{3+} , находящимися в антипараллельных доменах, и отличаются знаками параметров спинового гамильтониана b_{43} и $b_{4\bar{3}}$ (плоскость zx соответствует максимальному «доменному» расщеплению). Анализ структуры германата свинца (ГС) и измеренных параметров спинового гамильтониана ($g_{\parallel}=1.991(1)$, $g_{\perp}=1.993(1)$, $b_{20}=813(2)$ МГц, $b_{40}=-119(1)$, $b_{43}=200(10)$, $b_{60}=4(1)$, $b_{63}=-4(4)$, $b_{66}=5(3)$ МГц при комнатной температуре), в частности с использованием для параметров второго ранга суперпозиционной модели [3-4], показал, что ион Gd^{3+} локализуется в позиции $Pb4$ (обозначения [1]) с симметрией C_3 и нелокальной компенсацией избыточного заряда.

Кроме того, в спектре ЭПР легированного гадолинием ГС наблюдаются слабые сигналы трех неэквивалентных триклинных центров Gd^{3+} (IIa, IIb, IIc), параметры которых слабо отличаются от тригональных ($\delta b_{20}(IIa)=106$ МГц, $\delta b_{20}(IIb)=-47$ МГц, $\delta b_{20}(IIc)=-5$ МГц). Была сделана попытка отнесения этих центров к ионам Gd^{3+} , находящимся в позиции $Pb4$ и компенсированным вакансиями ионов свинца, однако было замечено, что отжиг кристаллов в хлорсодержащей атмосфере приводит к сильному росту интенсивности указанных триклинных центров. Такой же результат получается при легировании ГС хлоридами во время выращивания монокристаллов. Отжиг образцов в бромсодержащей атмосфере приводит к появлению центров IIa', IIb', IIc'. поведение и параметры которых аналогичны IIabc центрам. Основываясь на этих фактах, был сделан вывод, что центры IIabc и IIa' b' c' возникают в результате компенсации избыточного заряда Gd^{3+} междоузельными ионами Cl^- и Br^- , соответственно.

В структуре ГС имеются относительно пустые каналы, проходящие вдоль C_3 (рис. 1), имеющие радиус ≈ 0.12 нм и занятые в

родственных соединениях ионами галогенов или гидроксильными группами. Согласно суперпозиционному анализу экспериментальные параметры спинового гамильтониана $\Pi a'bc'$ и $\Pi a''b''c''$ центров можно объяснить влиянием ионов галогенов, находящихся в указанном канале. Отличие внутри группы центров обусловлено различной локализацией иона галогена в ближайшем канале. Существование $\Pi a'bc'$ центров в нелегированных хлором образцах объясняется наличием в используемой для выращивания кристаллов шихте неконтролируемой примеси хлоридов. Также были идентифицированы спектры центров Gd^{3+} (Πb , $\Pi b'$) с зарядовой компенсацией локализованными в "пустых" каналах ионами кислорода.

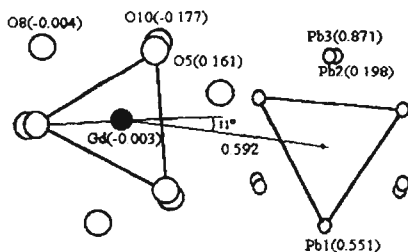


Рис. 1. Вид на окружение иона Gd^{3+} и канала в структуре германата свинца вдоль оси C_3 . Цифры в скобках показывают высоту (в нм) позиции над гранью элементарной ячейки.

Легирование ГС марганцем и железом приводит к появлению аксиальных центров Mn^{2+} и Fe^{3+} с большими начальными расщеплениями. Показано, что указанные ионы вероятнее всего локализуются в позиции $Pb7$. Исследование частотной зависимости спектра ЭПР Mn^{2+} в районе пересечения электронных состояний позволило сформулировать способ определения относительных знаков параметров сверхтонкого взаимодействия и начального расщепления.

Ионы меди в ГС демонстрируют два типа центров: а - три триклинные эквивалентные, но различно ориентированные спектры Cu^{2+} ($g_x \approx 2.4$, $g_y \approx 2.06$, $T=200K$, $z \perp C_3$, $y \parallel C_3$), усредняющиеся в районе комнатной температуры в аксиальный центр ($g \parallel \approx 2.07$, $g \perp \approx 2.2$, $z \parallel C_3$), б - триклинные центры Cu^{2+} ($g_z \approx 2.37$, $T=350K$, $z \perp C_3$) в исследуемом диапазоне температур (до 500K). Усреднение а-спектров обусловлено увеличением частоты переходов центров между триклинными

нецентральными конфигурациями (ассоциация иона меди с дефектом маловероятна). Температурное поведение ширины линии а-центров при $B \perp C_3$ было использовано для определения времени жизни триклинных конфигураций. Высота барьера между триклинными конфигурациями оказалась равна (0.29 ± 0.01) эВ при $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-14}$ с.

Наиболее вероятно замещение ионами меди, обуславливающими а-центр, одной из шести позиций Pb^{2+} , имеющих тригональную симметрию; б-центр, не демонстрирующий ориентационной кинетики, видимо, реализуется в результате внедрения иона меди на место Pb^{2+} в позиции с симметрией C_1 . Согласно [1] в группе симметрии позиций Pb_4 , Pb_7 (C_3) и Pb_1 (C_1) при переходе в параэлектрическую фазу появляется плоскость симметрии $\perp C_3$ (все обозначения для сегнетофазы). Поскольку а- и б-спектры практически симметричны относительно плоскости $\perp C_3$, то вероятнее, что ионы Cu^{2+} , связанные с этими спектрами, занимают позиции, имеющие в парафазе зеркальную симметрию (б-центр — Pb_1 , а-центр — Pb_4 или Pb_7). О псевдоантеллеровской природе нецентральности наблюдаемых а-центров и локализации иона Cu^{2+} в кристалле свидетельствуют сравнительные оценки электронной структуры Cu^{2+} в позициях Pb_4 и Pb_7 . Дипольные искажения комплекса CuO_6 в узле Pb_4 за счет линейного псевдоантеллеровского эффекта могут служить причиной возникновения наблюдаемых дипольных моментов в плоскости $\perp C_3$ (см. раздел 4).

В кубической фазе (выше 390К) легированного гадолинием $CsSrCl_3$ наблюдаются спектры трех типов парамагнитных центров: одного кубического [5] и двух тетрагональных: с малым (тип $2-b_{20} = -620(3)$ МГц) и большим (тип $3-b_{20} = -2450(15)$ МГц) начальным расщеплением. Кубический центр (тип 1) образован ионом гадолиния в узле Sr^{2+} с нелокальной компенсацией избыточного заряда. Анализ параметров спинового гамильтониана в рамках суперпозиционной модели [4] показал, что центр 2 возникает в результате компенсации избыточного заряда гадолиния вакансией ближайшего иона стронция, а центр 3 — замещением ближайшего иона хлора на кислород.

Третий раздел (Электрические эффекты в парамагнитном резонансе и симметрия примесных парамагнитных дефектов) содержит результаты изучения влияния внешнего электрического поля на ЭПР безинверсных тригональных центров Gd^{3+} и Mn^{2+} в германате свинца, центров Gd^{3+} в кристаллах шеелита и флюорита, ионов Sr^{2+} в александрите, центров Fe^{3+} в Al_2O_3 и α -кварце. Сделаны уточнения симметрии парамагнитных дефектов, определены параметры

электрополевого эффекта. Исследования угловых зависимостей ширины линии центров Gd^{3+} в кристаллах структуры шеелита и германата свинца показали, что даже в случае отсутствия эффектов низкой симметрии на уровне резонансных положений переходов, спектр ЭПР содержит доступную информацию о более низкой симметрии парамагнитных центров, чем это следует из ориентационного поведения положений переходов. Это обусловлено тем, что парамагнитные дефекты в реальных кристаллах всегда существуют в условиях неоднородных электрических и деформационных полей, специфически уширяющих линии ЭПР.

В четвертом разделе (Ориентационная кинетика дипольных парамагнитных центров в линейных диэлектриках) описываются особенности электрополевого эффекта в кристаллах с подвижными дефектами.

В кристаллах структуры флюорита с примесью трехвалентных редкоземельных ионов всегда образуются дипольные комплексы, состоящие из парамагнитного иона в позиции Me^{2+} и зарядокомпенсирующего иона фтора, расположенного в ближайшем междоузлии на тетрагональной или тригональной оси. Известно, что ионы фтора достаточно свободно двигаются по междоузлиям в окрестности трехзарядного дефекта при комнатной и более низких температурах. Это движение видимо является предвестником высокотемпературной суперионной проводимости, наблюдаемой в этих соединениях.

В сильном внешнем электрическом поле (порядка сотен кВ/см) спектры ЭПР дипольных комплексов, связанных операцией инверсии, становятся неэквивалентными, то есть наблюдается расщепление спектра, а стационарные концентрации бывших эквивалентных комплексов в результате переноса ионов фтора оказываются различными. В связи с этим появляется возможность по интенсивности ЭПР сигналов следить за процессом переориентации дипольных комплексов после включения или изменения знака электрического поля, происходящим за счет движения ионов фтора по междоузлиям в окрестности парамагнитного иона. Метод оказался весьма эффективным, позволяющим измерять как электрические дипольные моменты (методы термостимулированной деполяризации, диэлектрических и неупругих потерь, а также уширение линий ЭПР не дают такой информации), так и времена релаксации в любой позиции междоузельного фтора. Электрические дипольные моменты комплексов

$Gd^{3+}-F^-$ оказались близкими к структурным, что скорее всего обусловлено релаксацией кристаллической решетки вблизи дефектов, а не редукцией внешнего поля в кристалле. Из-за большой величины плеча, сравнимой с постоянной решетки, дипольный центр в этих эффектах "видит" именно среднее электрическое поле кристалла.

Измеренные двумя способами энергии активации в двух междоузельных позициях для трех кристаллов приведены в табл. 1. Построен энергетический рельеф для движения междоузельного иона фтора вблизи гадолиния.

Табл. 1. Релаксационные параметры тетрагональных и тригональных «фторовых» комплексов Gd^{3+} .

кристалл, комплекс	параметр	ЭПЭ в ЭПР	ширина ЭПР линии
CaF ₂ 4mm	U, эВ	0.412(5)	0.4 [6]
	τ_0 , с	$1.9(1) \cdot 10^{-14}$	$4.9 \cdot 10^{-14}$ [6]
SrF ₂ 4mm	U, эВ	0.455(5)	0.44(2)
	τ_0 , с	$4.0(5) \cdot 10^{-14}$	$4(1) \cdot 10^{-14}$
SrF ₂ 3m	U, эВ	0.64(1)	0.58(8)
	τ_0 , с	$3(1) \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-14}$
BaF ₂ 3m	U, эВ	0.63	0.535 [7]
	τ_0 , с	$3 \cdot 10^{-14}$	$3.5 \cdot 10^{-12}$ [7]

В SrF₂ энергия связи с тетрагональным компенсатором всего на 0.06эВ больше, чем с тригональным, поэтому наблюдаются как тетрагональные, так и тригональные центры. В CaF₂ и BaF₂ указанная разность энергий связи видимо превышает 0.1эВ, причем в BaF₂ более выгодным является образование комплекса с симметрией 3m.

Другим примером использования электрического поля в ЭПР для исследования дипольных комплексов является германат свинца, легированный медью. Наблюдаемые в германате свинца триклинные центры Cu^{2+} (а-центры, разд. 2) исследовались в электрических полях, перпендикулярных C_2 . Поле создавалось в направлениях z и x системы координат а-центров и его напряженность достигала 180кВ/см. Сдвиг в электрическом поле ЭПР сигналов с точностью до экспериментальной погрешности не наблюдался. После включения электрического поля наблюдалось лишь перераспределение интенсивностей трех эквивалентных без поля спектров, свидетельствующее о переходах между тремя нецентральными комплексами, имеющими дипольные

моменты в плоскости $\perp C_3$ (решение вопроса о компоненте момента вдоль C_3 затруднено существованием в этом направлении спонтанной поляризации).

В результате измерения отношений интенсивностей спектров получена величина электрического дипольного момента (1.3eA), которая скорее всего не отражает величину нецентрального смещения поскольку включает параметр, связывающий локальное и среднее электрические поля. Например, коэффициент редукиции внешнего поля на ионе Gd^{3+} в ГС оказался при комнатной температуре порядка 15. Измерения времени релаксации интенсивности при температурах около 100К подтвердили значения U и τ_0 , полученные из температурной зависимости ширины линии (раздел 2).

Пятый раздел (Кинетика переориентации дипольных парамагнитных центров в сегнетоэлектрическом германате свинца) посвящен исследованию движения анионов по каналам германата свинца в окрестности примесного иона гадолиния.

При исследовании влияния электрического поля на спектр ЭПР центров Gd^{3+} в германате свинца при температуре $\sim 170K$ ($E \parallel B \parallel C_3$, B – индукция магнитного поля) было обнаружено, что после переключения в образце направления спонтанной поляризации спектр IIa (см. раздел 2) практически исчезает и возникает новый "неравновесный" спектр, интенсивность которого с течением времени уменьшается до нуля; примерно за то же время происходит восстановление IIa спектра. Аналогичные эффекты наблюдаются и на IIbc центрах. В результате использования импульсного электрического поля было показано, что роль внешнего поля сводится лишь к созданию в образце монодоменного состояния и его достаточно быстрому переключению.

Наблюдаемая кинетика интенсивности вторых центров в ГС после изменения направления спонтанной поляризации может быть объяснена следующим образом. В паразлектрической фазе существуют пары эквивалентных (при $B \parallel C_3$) центров типа II, обусловленные ассоциацией Gd^{3+} с ионами хлора, связанными отражением в плоскости, проходящей через парамагнитный ион и $\perp C_3$. При переходе в сегнетофазу эквивалентность таких центров (как в резонансных положениях, так и в величине энергии связи парамагнитного иона с компенсатором) пропадает. Разность энергий связи этих центров является функцией величины спонтанной поляризации.

В случае взаимопревращения этих центров (то есть переноса компенсатора по каналу) и большой разности энергий связи с

компенсирующим дефектом ($>0.1\text{эВ}$) при комнатной и более низких температурах наблюдаем будет только один центр. Быстрое переключение направления спонтанной поляризации приведет к тому, что структура ГС перейдет в структуру, связанную с первоначальной операцией отражения, вследствие чего центров $\text{Gd}^{3+}\text{-Cl}^-$ с энергетически невыгодной ориентацией будет много ("неравновесный" центр), а с выгодной - мало.

Равновесные населенности достигаются переносом ионов Cl^- по каналу. Величину энергии активации, экспериментально определяемую по температурной зависимости времени релаксации интенсивности ЭПР сигнала, приблизительно можно отождествлять с высотой большего из барьеров, отделяющих позиции хлора в канале вблизи расположения Gd^{3+} .

Использование результатов таких измерений, а также экспериментальных оценок относительных энергий связи иона Gd^{3+} с компенсатором в различных позициях позволило нам построить энергетический рельеф для движения иона Cl^- по ближайшему междоузельному каналу вблизи парамагнитного иона (рис. 2). Ямы, соответствующие с-позициям канала, более удаленным от плоскости локализации парамагнитного иона, отделены от показанных на рис. 2 заметно большими барьерами ($\sim 0.8\text{эВ}$). Кроме того были обнаружены «хлорные» центры Gd^{3+} с компенсатором в следующем канале и барьером между позициями типа а и в величиной 0.55эВ .

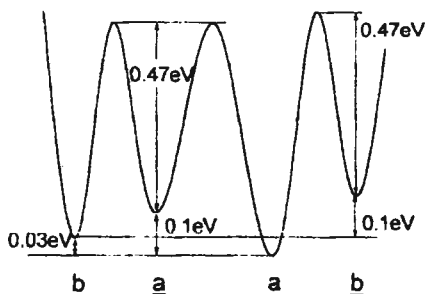


Рис. 2. Энергетический рельеф для движения иона Cl^- по междоузельному каналу ГС вблизи Gd^{3+} .

Для комплексов $Gd^{3+}-Br^-$ получен потенциальный рельеф, аналогичный рис. 2, с энергиями активации 0.35эВ для $IIa'b'$ и 0.91эВ для IIc' центров. Центры типа $IIIb$ и $IIIb'$ скорее всего обязаны компенсации заряда Gd^{3+} ионом кислорода в следующем канале с энергией активации перориентации 0.85эВ.

Полученные данные о параметрах движения междоузельных анионов в ГС позволили оценить возможность экранирования деплэризирующего поля за счет дипольной поляризации и ионной проводимости.

В шестом разделе (ЭПР и сегнетоэлектрический фазовый переход в германате свинца) приводятся результаты изучения поведения в ГС параметра порядка и особенностей взаимодействия высокоспиновой системы с «мягкой» решеткой.

Согласно результатам симметричного анализа параметры тонкой структуры тригональных центров в ГС следующим образом связаны с электрической поляризацией (P):

$$b_{43} \sim P + AP^3 + BP^5, \quad b_{63} \sim P + A'P^3 + B'P^5, \quad \Delta b_{20} \sim P^2 + CP^4 + DP^6, \quad (1)$$

где Δb_{20} - часть b_{20} , зависящая от P. В связи с малостью b_{63} «доменное расщепление», упоминаемое в разд. 2, определяется практически только величиной b_{43} .

С учетом этого на рис. 3 представлены температурные зависимости $P_s^2(T)$, полученные из измерений поведения различных параметров спектра ЭПР в предположении малости в (1) слагаемых со степенями P выше второй. Учитывая различие механизмов, формирующих параметры тонкой структуры, близкое поведение приведенных зависимостей свидетельствует в пользу правомерности пренебрежения членами с высокими степенями поляризации.

Зависимость $P_s^2(T)$, следующая из исследований оптической активности (рис. 3), аналогична магниторезонансным результатам, тогда как электрические измерения величины переключаемого заряда дают существенно другое температурное поведение P_s . Это отличие видимо обусловлено занижением значений $P_s(T)$, получаемых из электрических измерений с уменьшением температуры, вследствие неполного переключения образца (как в объеме, так и в приповерхностном слое).

Интересно, что наблюдаемый излом в зависимости $P_s^2(T)$, полученный авторами [8], связывался во многих работах с еще одним структурным превращением ГС. Исследование поведения спонтанной поляризации методом ЭПР (b_{43} центров Gd^{3+}) в широком диапазоне температур показало, что зависимость $P_s^2(T)$ может быть достаточно

хорошо описана путем учета в термодинамическом потенциале слагаемых следующего порядка малости, исключая окрестности 420К. Природа необычного поведения $P_s^2(T)$ и других свойств ГС в этой области температур требует дополнительных исследований.

В небольшой окрестности сегнетоэлектрического перехода методом ЭПР было изучено влияние на поведение $P(T)$ электрического поля напряженностью до 17.5 кВ/см. Аппроксимация зависимостей выражением для переходов второго рода

$$(4\pi / C)(T - T_0)P + \beta P^3 - E = 0 \quad (2)$$

позволила определить значения параметров термодинамического потенциала и оценить величину связанного внутреннего поля (поля смещения) - 0.18 кВ/см. Поскольку магниторезонансные измерения не дают абсолютных значений поляризации, параметры были рассчитаны, исходя из значения $P_s(295\text{K}) = 4.8 \cdot 10^{-6} \text{К/см}^2$ [8].

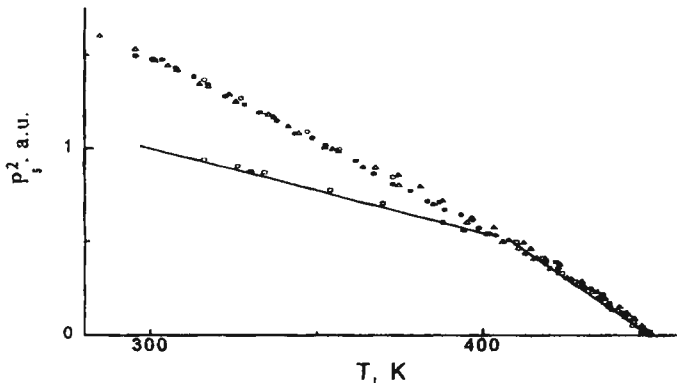


Рис. 3. Температурное поведение квадрата спонтанной поляризации в германате свинца. Черные прямоугольники - электрические измерения [8], белые прямоугольники - наши электрические измерения, черные точки - $(b_{43})^2$ центров Gd^{3+} , белые точки - Δb_{20} центров Gd^{3+} , черные треугольники - оптическая активность, белые треугольники - Δb_{20} центров Mn^{2+} .

Исследование полярных угловых зависимостей сдвигов ЭПР сигналов центров Gd^{3+} в электрическом поле в параэлектрической фазе и количественная аппроксимация зависимостей параметров спинового гамильтониана от P_s (1) позволили связать сдвиг сигнала с абсолютным изменением P . На рис. 4 приведено полученное из ЭПР поведение

индуцированной поляризации ГС в парафазе, демонстрирующее явную нелинейность. Кривая на рисунке представляет результат выражения (2) с параметрами $C=10300\text{K}$, $\beta=2.07 \cdot 10^{-2}(\text{esu}/\text{cm}^2)^{-2}$, что неплохо соответствует данным [8].

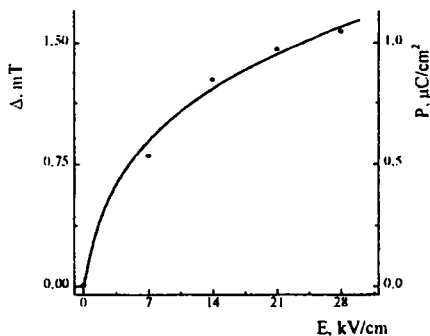


Рис. 4. Зависимость $\Delta=\Delta B_{\text{res}}(+E)-\Delta B_{\text{res}}(-E)$ (переход $3 \leftrightarrow 4$, $\theta=63^\circ$) или индуцированной поляризации от величины внешнего поля (453K).

При $\theta \neq 0^\circ, 90^\circ$ (θ - полярный угол магнитного поля) все ЭПР переходы тригонального центра Gd^{3+} в германате свинца демонстрируют уширение в широкой области температур вокруг сегнетоэлектрического перехода (рис. 5). Для идентификации механизма статического уширения использовались полярные угловые зависимости аномальной ширины трех ЭПР сигналов (рис. 6).

Были рассмотрены следующие механизмы уширения: модуляция параметров спинового гамильтониана разбросом спонтанной поляризации, мозаичность, разброс поперечных компонент поляризации, спин-спиновое взаимодействие через поле мягких фононов, флуктуации недиагональных компонент g-тензора. Удалось показать, что в плоскости zx имеется вклад в ширину, обусловленный флуктуациями параметра b_{43} , линейно связанного с P , но он не является доминирующим.

Оказалось, что угловая зависимость аномальной ширины линии хорошо описывается в предположении существования разброса параметров спинового гамильтониана b_{21} и c_{21} . Было показано, что эти параметры могут быть вызваны случайными полями далеких ионов - компенсаторов, обуславливающих слагаемые спинового гамильтониана вида $b_{-21}\Omega_{21} \sim p_x p_x$, $c_{21}\Omega_{21} \sim p_x p_y$, где p_i - компоненты локальной поляризации.

При приближении к сегнетоэлектрическому переходу p_x растет вследствие увеличения поляризуемости и для $\langle p_z^2 \rangle$ можно ожидать температурного поведения как для среднего квадрата флуктуаций поляризации [9].

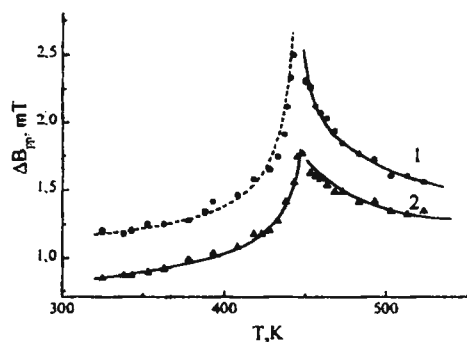


Рис. 5. Температурное поведение ширины линии ЭПР тригонального центра Gd^{3+} в окрестности сегнетоэлектрического перехода (переход $3 \leftrightarrow 4$, нумерация состояний снизу, $\theta=75^\circ$, $\varphi=0^\circ$). 1- $0.1\%Gd_2O_3$, 2- $0.01\% Gd_2O_3$.

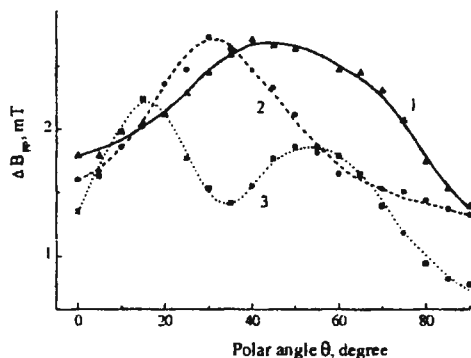


Рис. 6. Угловая зависимость ширины линии в плоскости xz ($T=453K$, $0.1\% Gd_2O_3$). 1-переход $3 \leftrightarrow 4$, 2-переход $5 \leftrightarrow 6$, 3-переход $4 \leftrightarrow 5$.

Предполагая независимость продольных и поперечных компонент поляризации, а также отсутствие особенностей в поведении $\langle p_x^2 \rangle$ и $\langle p_y^2 \rangle$, легко получить температурную зависимость ширины линии. На рис. 5 штриховой линией показан результат описания экспериментальной зависимости функцией

$$\Delta B = \left[(c_1 T^2)^2 + \frac{c_2 T}{|T_c - T|} + c_3^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

где первое слагаемое обусловлено спин-решеточной релаксацией, второе связано с разбросом b_{21} и c_{21} , а третье отвечает за низкотемпературную ширину линии, вблизи T_c среднеквадратичные значения b_{21} и c_{21} порядка 10МГц.

В сильном электрическом поле вклад предлагаемого механизма в ширину линии из-за падения дифференциальной поляризуемости должен уменьшаться, что и наблюдалось. При этом полевая зависимость величины уменьшения ширины линии была близка к характеру насыщения индуцированной поляризации (рис. 4).

В районе совпадения положений переходов $3 \leftrightarrow 4$ и $5 \leftrightarrow 6$ тригональных центров Gd^{3+} (полярный угол $\theta_p \approx 41^\circ$) нами обнаружен дополнительный ЭПР сигнал, растущий по интенсивности при приближении к точке совпадения, а также к температуре сегнетоперехода (рис. 7). Этот сигнал не может быть многоквантовым переходом, хотя вблизи некоторых других совпадений положений ЭПР сигналов четко видны двухквантовые переходы.

Для объяснения появления дополнительного сигнала нами предполагается существование быстрых релаксационных переходов между дублетами $3 \leftrightarrow 4$ и $5 \leftrightarrow 6$, приводящих к избирательному усреднению части пар "изополевых" спиновых пакетов, соответствующих одному локальному кристаллическому полю, но принадлежащих разным переходам. Необходимым условием усреднения этих пакетов является большое превышение вероятности таких релаксационных переходов расстояния между пакетами в спектре. Ключевым моментом в предлагаемой модели является квазисимметричное расположение "изополевых" спин-пакетов в паре исходных ЭПР сигналов. Именно такое расположение пакетов формируется в обсуждаемом совпадении переходов за счет флуктуаций

параметров b_{21} и c_{21} , обеспечивающих доминирующий механизм неоднородного уширения.

Для количественного описания дополнительного сигнала нами была разработана модель, использующая подход [10] для описания спектра спиновой системы, совершающей движение между несколькими состояниями, характеризуемыми определенными частотами с бесконечно узкими линиями в спектре:

$$I(\omega) = \text{Re}\{\mathbf{W} \cdot \mathbf{A}(\omega)^{-1} \cdot \mathbf{1}\}, \quad (4)$$

где \mathbf{W} – вектор с компонентами, равными вероятностям исходных переходов; $\mathbf{1}$ – единичный вектор, $\mathbf{A}(\omega) = i(\omega \mathbf{r} - \mathbf{E}) + \pi$, где \mathbf{E} – единичная матрица, $\omega \mathbf{r}$ – диагональная матрица исходных резонансных частот, π – матрица, характеризующая вероятности переходов между состояниями в системе.

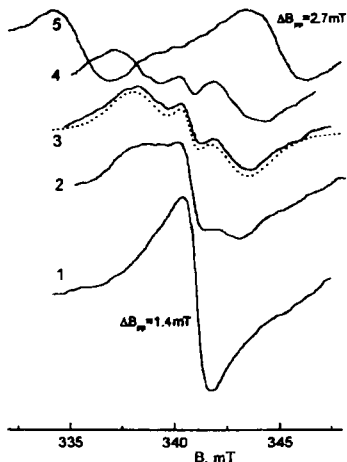


Рис. 7. Вид спектра вблизи совпадения положений переходов $3 \leftrightarrow 4$ и $5 \leftrightarrow 6$ при 458К. 1 - $\Delta\theta = \theta - \theta_0 = 0^\circ$, 2 - $\Delta\theta = 0.5^\circ$, 3 - $\Delta\theta = 0.63^\circ$, 4 - $\Delta\theta = 0.75^\circ$, 5 - $\Delta\theta = 1.75^\circ$. Штриховая линия - результат синтеза спектра.

Предполагалось, что при отсутствии переходов между дублетами каждый отдельный сигнал ЭПР может быть представлен в виде суммы спиновых пакетов лоренцевой формы, интенсивности которых имеют гауссово распределение

$$I(B) = \sum_{n=-m}^m \frac{I_0 \exp(-n/\sigma)^2}{1 + [\alpha T_{\text{eff}}(B - B_0 - n)]^2}, \quad (5)$$

где B – магнитная индукция, B_0 – резонансное положение, $2m+1$ – количество спиновых пакетов, T_{eff} характеризует однородное уширение линии, σ – параметр, характеризующий неоднородное уширение. Результирующий спектр представлял сумму спектров вида (4) с учетом симметричного расположения пакетов:

$$I(B) = - \sum_{n=-m}^m \text{Re}(\mathbf{W} \cdot \mathbf{A}(B)^{-1} \cdot \mathbf{1}) \cdot \exp(-n/\sigma)^2, \quad (6)$$

$$\mathbf{A}(B) = \begin{pmatrix} i\alpha(a+n-B) - \frac{1}{T_{\text{eff}}} - \frac{1}{2\tau} & & \frac{1}{2\tau} \\ & \frac{1}{2\tau} & \\ & & i\alpha(b-d \cdot n - B) - \frac{1}{T_{\text{eff}}} - \frac{1}{2\tau} \end{pmatrix},$$

где a и b – резонансные положения исходных сигналов, $\alpha = 2\pi g_{\text{eff}} \beta / h$, $1/\tau$ характеризует вероятность перехода между дублетами, $d = \sigma_b/\sigma = \sigma_b/\sigma_a$.

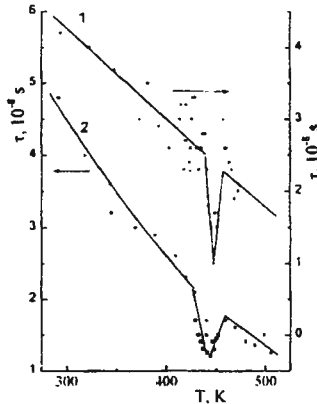


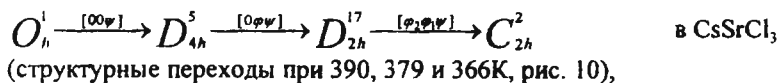
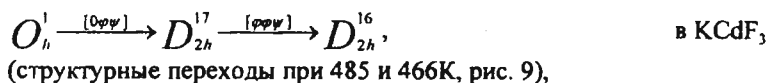
Рис. 8. Температурное поведение τ . 1–0.0075% Gd_2O_3 , 2–0.05%. Зависимости $T_{\text{eff}}(T)$ аналогичны $\tau(T)$.

Синтез спектров (5, 6), близких к экспериментальным (рис. 7) в широком диапазоне температур позволил получить температурные зависимости параметров σ , T_{eff} и τ для двух концентраций парамагнитной примеси (0.0075% и 0.05%). Как и ожидалось, поведение параметра неоднородного уширения аналогично зависимости от

температуры ширины линии (рис. 5). Сильная температурная и слабая концентрационная зависимости $T_{ст}$ и τ (рис. 8) говорят о спин-решеточной природе внутри и междулетных переходов. Кроме того наблюдается увеличение скорости релаксации в окрестности структурного перехода. Слабые проявления эффекта селективного усреднения спин-пакетов нам удалось заметить еще в районе пересечения угловых зависимостей переходов $6\leftrightarrow 7$ и $4\leftrightarrow 5$.

Седьмой раздел диссертации (Фазовые превращения в кристаллах структуры перовскита и локальные параметры порядка на примесных дефектах) посвящен исследованию методом ЭПР структурных фазовых переходов, связанных с конденсацией ротационных мод M_3 и R_{25} , в перовскитоподобных кристаллах $KCdF_3$ и $CsSrCl_3$.

В результате исследования температурных и угловых зависимостей резонансных положений переходов тригонального центра Cr^{3+} в $KCdF_3$ (позиция Cd^{2+} , компенсация заряда вакансией K^+) и кубического центра Gd^{3+} в $CsSrCl_3$ (позиция Sr^{2+} , нелокальная зарядовая компенсация), а также их качественного анализа с помощью метода симметричной классификации спектров магнитного резонанса при фазовых переходах [11] были установлены последовательности фаз:



где ψ и φ компоненты мод M_3 и R_{25} , соответственно [12].

Парамагнитные центры Gd^{3+} в $CsSrCl_3$ (особенно 1 и 2 типа, см. разд. 2) оказались очень информативными. Была возможность независимо определять как величину поворота дефектного октаэдра при фазовом переходе, так и его деформацию, проследить влияние на локальные параметры порядка дефекта, осуществляющего зарядовую компенсацию.

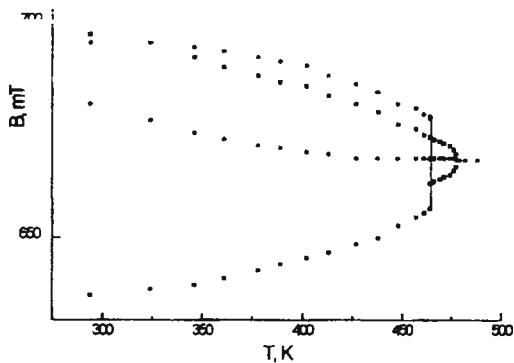


Рис. 9. Температурная зависимость положений перехода $1/2 \leftrightarrow 3/2$ центра $\text{Cr}^{3+} - \text{V}_K$ в KCDf_3 при $\text{B} \parallel \text{C}_3$.

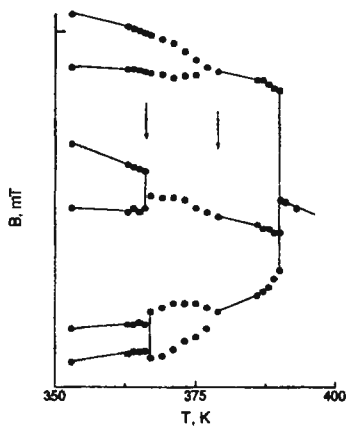


Рис. 10. Температурная зависимость g_0 центров типа 2 с $\text{OK} \perp \text{B}$ при $\text{B} \parallel \text{C}_4$ (переход 6-7, поведение других переходов аналогично).

В первой низкотемпературной фазе кубический центр типа 1 образует центры, отличающиеся только ориентацией, а центр типа 2 порождает два неэквивалентных центра: $2 \parallel$ – ось поворота октаэдра ψ

параллельна оси компенсации (ОК), то есть направлению на вакансию стронция, и $2\perp$ – ось поворота перпендикулярна ОК. Параметры спиновых гамильтонианов центров типа 1 и 2, полученные в результате компьютерной оптимизации, приведены в табл. 2.

В литературе известен способ определения углов поворота октаэдра при структурном переходе ротационного типа, заключающийся в измерении сдвига угловых зависимостей резонансных положений переходов ЭПР [5]. Такой способ очень прост, но может приводить к погрешностям из-за эффектов низкой симметрии (несовпадения экстремумов угловых зависимостей различных переходов), что становится тем актуальнее, чем ниже симметрия.

Таблица 2. Параметры спиновых гамильтонианов центров типа 1 и 2 в кубической и тетрагональной фазах, b_n , c_n - приведены в МГц.

	Тип 2			Тип 1	
	393К	384К		393К	384К
	$z\parallel\text{ОК}$	$z\parallel\psi\parallel\text{ОК}$	$z\parallel\text{ОК}, y\parallel\psi$	$z\parallel C_4$	$z\parallel\psi$
g	1.994(3)	1.991(2)	1.991(2)	1.993(3)	1.991(2)
b_{20}	-620(3)	-583(2)	-632(3)		24(1)
b_{21}			-204(20)		
b_{22}			-16(3)		
b_{40}	-32(2)	-33(2)	-33(2)	-32.5(3)	-33(3)
b_{41}			-27(6)		
b_{42}			-3(5)		
b_{43}			43(120)		
b_{44}	-183(3)	-173(3)	-185(3)	-162.5(3)	-156(3)
b_{60}	1(1)	1(1)	1(1)	1.1(1)	1(1)
b_{61}			3(7)		
b_{62}			0(10)		
b_{63}			-66(60)		
b_{64}	-27(10)	-26(10)	-28(10)	-23.1(8)	-25(8)
c_{44}		88(4)			-71(6)
c_{64}		15(6)			-10(10)
f		4.7	5.8		

f – стандартное среднеквадратичное отклонение.

Нами использована методика определения локальных углов поворота хлорного октаэдра по углам поворота главных осей тензоров

тонкой структуры, которые находились из условия обращения в ноль при повороте системы координат определенных параметров спинового гамильтониана. Указанным способом из параметров, приведенных в табл. 2 получены углы поворота главных осей тензоров тонкой структуры центров типа 1 и 2 (табл. 3). Здесь же приведены углы поворота октаэдра, определенные из сдвига угловой зависимости спектра ЭПР и рентгеновских параметров ячейки в модели сохранения формы октаэдра [12] и объема ячейки [13].

Таблица 3. Углы (в градусах) поворота октаэдров в первой низкотемпературной фазе

Модель	Тип 1	Тип 2	
		$\psi_{\parallel OK}$	$\psi_{\perp OK}$
Ранг 2			3
Ранг 4	6.1(3)	6.7(3)	2.5
Ранг 6	6(3)	7(3)	
сдвиг экстремума	6.0(5)	7.0(5)	3.5(5)
правильная форма	5.7		
постоянный объем	3.3		

Углы поворота главных осей тензоров тонкой структуры четвертого и шестого рангов с точностью до ошибок измерений совпадают друг с другом, поэтому положения экстремумов угловых зависимостей разных переходов совпадают, и угол сдвига экстремумов хорошо согласуется с углами поворота осей тензоров тонкой структуры. Для центра типа 1 и типа 2|| наблюдается хорошее согласие с углами, полученными из параметров ячейки в приближении правильного октаэдра. Модель постоянства объема ячейки, как правило, занижает угол поворота. Присутствие в плоскости вращения октаэдра компенсатора существенно уменьшает угол поворота.

Кроме поворотов октаэдров, при фазовом переходе происходит их деформация, о чем свидетельствует изменение аксиального параметра b_{20} . Модель, предполагающая сохранение объема ячейки, предсказывает вытягивание октаэдра вдоль оси поворота ($\Delta R=9 \cdot 10^{-4}$ нм) при сохранении расстояния до плоскостных лигандов. Согласно

суперпозиционной модели, такое искажение должно приводить к $b_{20} = -230 \text{ МГц}$, что как видно, ни по величине, ни по знаку не согласуется с экспериментом (табл. 2).

В случае сохранения правильной формы октаэдра, вклада в аксиальный параметр от ближайшего окружения не возникает. Однако, для получения $b_{20} = 24 \text{ МГц}$ (табл. 2) достаточно очень небольшой деформации – приближения осевых ионов Cl^- на $6 \cdot 10^{-5} \text{ нм}$ и одновременного удаления плоскостных на $3 \cdot 10^{-5} \text{ нм}$. Больше, чем у кубического центра, изменение аксиального параметра у параллельного тетрагонального центра может быть связано со смещением иона хлора, находящегося между парамагнитным ионом и вакансией стронция, к иону Gd^{3+} . Для центра типа $2\perp$ изменение b_{20} при фазовом превращении составляет -12 МГц и $\Delta b_{22} = -16 \text{ МГц}$. После перехода в систему координат, где $\psi \parallel z$ получим $\Delta b_{20} = 14 \text{ МГц}$, то есть направление деформации первой сферы центра $2\perp$ при фазовом переходе такое же, как и у кубического центра, хотя величина деформации меньше. Это говорит о достаточно жесткой связи угла поворота с величиной деформации октаэдра.

Во второй низкотемпературной фазе тетрагональный центр прафазы (тип 2) образует три неэквивалентных центра: $2\parallel$ – из $2\parallel$ центра первой фазы, $2\perp 1$ – из $2\perp$ ($\varphi \perp \text{OK}$), $2\perp 2$ – из $2\perp$ ($\varphi \parallel \text{OK}$). Группа симметрии этих центров C_1 . Симметрия кубического центра понижается до C_1 и полный ЭПР спектр в полидоменном кристалле состоит из 24 частных спектров (семь разрешенных переходов каждый), связанных друг с другом утерянными операциями симметрии. В связи с этим отождествление наблюдаемых сигналов с типом домена удалось осуществить только благодаря наличию в первой низкосимметричной фазе практически монодоменных образцов.

На основании полученных путем компьютерной оптимизации параметров спинового гамильтониана вышеуказанным способом определены углы поворота тензоров тонкой структуры (табл. 4).

В этой же таблице приведены углы разворота δ вокруг третьего направления, являющиеся результатом совместного действия ψ и φ . Там же приведена величина параметра порядка ψ , полученная из рентгеновских исследований в модели сохранения формы октаэдра [12]. К сожалению, рентгеновские исследования не позволяют сделать оценку величины второго параметра порядка.

Табл. 4. Углы поворота октаэдра во второй низкотемпературной фазе, определенные из углов разворота тензоров тонкой структуры и рентгеновских исследований

минимизируемый параметр	Тип 1	Тип 2	Тип 2⊥1	Тип 2⊥2
c_{22}	$\psi=0(30)$	$\psi_{ }=7(30)$	$\delta=25(4)$	$\varphi_{ }=5(4)$
c_{44}	$\psi=6.9(5)$	$\psi_{ }=7.5(4)$	$\delta=0.3(5)$	$\varphi_{ }=3.9(5)$
c_{64}	$\psi=7(4)$	$\psi_{ }=9(5)$	$\delta=0(5)$	$\varphi_{ }=5(5)$
b_{21}	$\varphi=2(5)$	$\varphi_{ }=0.8(2)$	$\psi_{\perp}=4.1(2)$	$\psi_{\perp}=4.2(2)$
b_{41}	$\varphi=3.8(5)$	$\varphi_{\perp}=1.5(4)$	$\psi_{\perp}=5.3(5)$	$\psi_{\perp}=5.5(5)$
c_{21}	$\delta=20(3)$	$\delta=1.9(2)$	$\varphi_{\perp}=1.6(4)$	$\delta=1.0(1)$
c_{41}	$\delta=0.2(6)$	$\delta=0.7(3)$	$\varphi_{\perp}=1.6(4)$	$\delta=0.2(3)$
правильная форма	$\psi=6.8$			

Знаки || и ⊥ указывают на ориентацию оси поворота относительно ОК. Величины углов приведены в градусах без учета знаков.

Анализ данных табл. 3 и 4 показывает, что параметры шестого ранга из-за большой погрешности являются плохим материалом для определения углов поворота октаэдра. Основной вклад в параметры четвертого и шестого ранга дает первая сфера окружения примесного иона, следовательно, разумно предположить, что поворот хлорного октаэдра достаточно жестко связан с поворотом главных осей тензоров тонкой структуры этих рангов. Факт большого изменения при структурных превращениях величины b_{20} , в сравнении с b_{40} и b_{60} , свидетельствует о значительном вкладе деформации в b_{20} , что дает основание предполагать большую чувствительность к деформации и других параметров второго ранга. То есть параметры второго ранга отражают эффективные направления деформации. Это предположение подтверждается неразумными значениями величины δ (реалистическое значение - доли градуса), а также большим разбросом ψ , φ и δ , полученных из параметров второго ранга разных центров. Таким образом, наиболее достоверные данные о локальных параметрах порядка можно получить из углов поворота главных осей тензора четвертого ранга:

$$\psi = \psi_{||} = 7.2(5)^{\circ},$$

$$\psi_{\perp} = 5.4(5)^{\circ},$$

$$\varphi = \varphi_{||} = 3.9(5)^{\circ},$$

$$\varphi_{\perp} = 1.5(4)^{\circ}.$$

Как видно, локальные углы поворота центров типа 2 с φ или ψ параллельными ОК и типа 1 неплохо согласуются друг с другом, и с рентгеновскими результатами, тогда как наличие в плоскости поворота компенсатора заметно уменьшает величину локального параметра порядка.

Для центра типа 1, согласно суперпозиционной модели, вдоль φ происходит сжатие октаэдра, как и вдоль ψ в первой низкотемпературной фазе. Иной результат получается для центра 2||: экспериментальные параметры спинового гамильтониана можно объяснить только вытягиванием октаэдра вдоль φ . Поворот φ для центра 2⊥1 сопровождается вытягиванием, а для 2⊥2 сжатием хлорного октаэдра вдоль оси поворота. Сдвиги лигандов составляют величину порядка 10^{-5} нм.

Таким образом, характер деформации октаэдра с примесным ионом при фазовом переходе, определяемый в ЭПР исследованиях, зависит от типа дефекта и очень осторожно может переноситься на беспримесную решетку.

Температурная зависимость величины локального параметра порядка в первой низкосимметричной фазе была измерена для центров 1, 2|| и 2⊥. Температурное поведение локального угла поворота кубического центра 1 было использовано для определения параметров термодинамического потенциала, а также для оценки вкладов упругой энергии кристалла и взаимодействия параметра порядка с деформациями. Для центров 2 и 1 были получены температурные зависимости $b_{20}(T)$ и определены параметры в выражениях типа (1), связывающих изменение b_{20} и локальный параметр порядка в первой низкотемпературной фазе (для 1 и 2||). Показано, что с хорошей точностью в этих выражениях можно ограничиваться слагаемым с ψ^2 .

В отличие от центров 1 и 2, сигналы которых в актуальном диапазоне температур (окрестность структурных превращений) практически не уширены ($\Delta B_{\text{пр}} \approx 0.5 \text{ мТ}$), а при $T < 200 \text{ К}$ на мощности СВЧ порядка единиц милливольт заметно насыщаются, переходы центра 3 (см. разд. 2) при этих температурах заметно уширяются. Однако уже в окрестности комнатной температуры можно получить достаточно разрешенные угловые зависимости ЭПР спектра.

Путем измерения сдвигов угловых зависимостей резонансных положений переходов центра 3 в различных ориентациях

монокристаллического образца нами было получено температурное поведение локальных углов поворота октаэдра ψ , φ_1 и φ_2 для этого центра. Сравнение полученных значений с локальными углами поворота для центра 1 (близкими к величинам в беспримесной решетке) свидетельствует о значительном уменьшении (почти в два раза) локального угла поворота октаэдра, в котором один из ионов хлора заменен ионом кислорода.

Рост абсолютной величины аксиального параметра начального расщепления центра типа 2 с температурой, обнаруженный в высокосимметричной фазе, был объяснен большим вкладом в этот параметр спин-фононного (динамического) взаимодействия.

В заключении формулируются основные выводы и результаты работы.

Основные результаты работы.

Путем классических ЭПР исследований определены локализация и механизмы зарядовой компенсации парамагнитных центров Gd^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и Cu^{2+} в германате свинца, хлориде цезия-стронция и фториде калия-кадмия. Предложен способ определения относительных знаков параметров начального расщепления и сверхтонкого взаимодействия.

В результате измерений эффектов сильного электрического поля в ЭПР ионов Fe^{3+} в корунде и кварце, тригональных центров Gd^{3+} и Mn^{2+} в германате свинца, центров Gd^{3+} в кристаллах структуры шеелита и флюорита уточнена структура парамагнитных дефектов, определены параметры электрополевого эффекта.

Разработан метод исследования реориентационной кинетики дипольных комплексов, основанный на особенностях электрополевого эффекта в кристаллах с подвижными дефектами. Метод использован для определения характера энергетического рельефа дипольных центров $Gd^{3+}-F^-$ в кристаллах структуры флюорита и нецентральных ионов Cu^{2+} в германате свинца.

Разработана и апробирована методика исследования процессов переориентации дипольных парамагнитных комплексов в сегнетоэлектрических монокристаллах. Исследована ориентационная кинетика комплексов $Gd^{3+}-Cl^-$, $Gd^{3+}-Br^-$, $Gd^{3+}-O^{2-}$, происходящая за счет движения ионов-компенсаторов по каналам структуры германата свинца. Восстановлен энергетический рельеф для движения иона-компенсатора по указанному каналу вблизи парамагнитного иона.

В широком диапазоне температур по поведению параметров спектров ЭПР центров Gd^{3+} и Mn^{2+} в германате свинца восстановлена температурная зависимость спонтанной поляризации. Обнаружено, что результаты магниторезонансных исследований хорошо коррелируют с оптическими и дилатометрическими данными, но существенно отличаются от поведения спонтанной поляризации, следующего из электрических измерений. Показано, что это отличие можно объяснить занижением при понижении температуры величины спонтанной поляризации электрическими измерениями.

Обнаружено аномальное поведение ширины линии ЭПР тригональных центров Gd^{3+} в районе фазового перехода германата свинца в произвольной ориентации магнитного поля. Установлено, что механизмом уширения является статическая модуляция параметров спинового гамильтониана типа b_{21} и b_{43} , возрастающая к сегнетопереходу и обусловленная статическими флуктуациями поляризации.

В районе случайного совпадения двух переходов тригонального центра Gd^{3+} в германате свинца обнаружен трехкомпонентный ЭПР спектр, состоящий из возмущенных исходных сигналов и дополнительной линии. Показано, что наблюдаемый спектр обусловлен усреднением части спиновых пакетов исходных линий за счет междублетной спин-решеточной релаксации. Симуляция спектра в окрестности сегнетоэлектрического перехода позволила получить температурные зависимости скоростей внутридублетной и междублетной спин-решеточной релаксации, имеющие узкие максимумы при T_c .

В результате исследования температурных и угловых зависимостей ЭПР спектра тригональных центров Cr^{3+} в $KCdF_3$ и кубических (в прафазе) центров Gd^{3+} в $CsSrCl_3$, а также использования симметричной классификации спектров магнитного резонанса установлены последовательности структурных превращений и фаз, реализующиеся в этих кристаллах.

В первой и второй низкосимметричных фазах хлорида цезия-стронция определены спиновые гамильтонианы, а затем и углы поворота главных осей тензоров тонкой структуры центров Gd^{3+} . Показано, что только углы поворота главных осей тензоров четвертого ранга можно отождествлять с локальными углами разворота хлорных октаэдров, которые для кубического центра хорошо согласуются со значениями параметра порядка в чистом кристалле. Обнаружено, что

характер деформации хлорного октаэдра (сжатие, растяжение) при фазовом переходе зависит от структуры парамагнитного центра.

На кубических и тетрагональных центрах Gd^{3+} в хлориде цезия-стронция экспериментально найдена связь между локальным параметром порядка и аксиальным параметром спинового гамильтониана. Обнаружены вклады в начальное расщепление спин-фононного взаимодействия, коррелирующие с величиной ангармонизма кристаллов.

Список публикаций по теме диссертации.

1. Sherstkov Yu.A., Nepsha V.I., Vazhenin V.A., Nikiforov A. E., Krotkii A.I. Effect of applied electric field on EPR spectra of crystal impurity centres. *Phys. Stat. Sol.* 1968, **28**, p.269-275.
2. Шерстков Ю.А., Непша В.И., Никифоров А.Е., Важенин В.А., Мышкин В.В. Спектры ЭПР примесных ионов во внешнем электрическом поле. *Парамагнитный резонанс. Труды Всесоюзной юбилейной конференции. ч.1, с.90-95, Казань, 1971.*
3. Важенин В.А. Шерстков Ю.А. Влияние электрического поля на спектр ЭПР Fe^{3+} в α -кварце. *Кристаллография* 1974, **19**, *N1*, с.172-173.
4. Шерстков Ю.А., Важенин В.А. Золотарева К.М. Влияние электрического поля на парамагнитный резонанс ионов Gd^{3+} в SrF_2 и BaF_2 . *ФТТ* 1974, **16**, *N7*, с.2080-2081.
5. Шерстков Ю.А., Черепанов В.И., Важенин В.А., Золотарева К.М., Румянцев Е.Л. Исследование спектра ЭПР гадолиния в кристаллах германата свинца. *Изв. АН СССР сер. физ.* 1975, **39**, с.710-713.
6. Важенин В.А., Шерстков Ю.А., Золотарева К.М. ЭПР исследования поляризации сегнетоэлектрика $Pb_5Ge_3O_{11}$. *ФТТ* 1975, **17**, с.2485-2487.
7. Шерстков Ю.А., Важенин В.А. Золотарева К.М. Электрополевой эффект тетрагональных центров Gd^{3+} в CaF_2 . *ФТТ* 1975, **17**, с.2757-2758.
8. Важенин В.А., Шерстков Ю.А., Легких Н.В., Золотарева К.М. Ориентационная кинетика дипольных комплексов $Gd^{3+} - F^-$ в SrF_2 . *ФТТ* 1976, **18**, *N9*, с.2614-2620.

9. Важенин В.А., Гусева В.Б., Артемов М.Ю. Электрополевой эффект и ориентационная релаксация дипольных комплексов $Gd^{3+}-F^-$ в BaF_2 . *ФТТ 2000*, 42, N6, с.1017-1019.
10. Важенин В.А., Горлов А.Д., Золотарева К.М., Потапов А.П., Рокеах А.И., Шерстков Ю.А. Парамагнитный резонанс ионов Fe^{3+} в германате свинца. *ФТТ 1979*, 21, N1, с.264-265.
11. Важенин В.А., Шерстков Ю.А., Золотарева К.М. Электрополевой эффект и реверсивная диэлектрическая проницаемость $Pb_5Ge_3O_{11}:Gd^{3+}$. *ФТТ 1979*, 21, N5, с.1597-1599.
12. Румянцев Е.Л., Важенин В.А., Гольдштейн М.С. Фазовые превращения в германате свинца. *ФТТ 1979*, 21, N8, с.2522-2524.
13. Никифоров А.Е., Кроткий А.И., Важенин В.А., Карташев Ю.М. Связь параметров спингамильтониана примесных парамагнитных ионов в S-состоянии с параметром порядка в сегнетоэлектриках. *ФТТ 1980*, 21, N10, с.2900-2904.
14. Бояршинова Т.Е., Важенин В.А., Стариченко К.М., Шерстков Ю.А. Температурная зависимость электрополевого эффекта тригонального центра гадолиния в германате свинца. *ФТТ 1980*, 22, N11, с.3441-3443.
15. Важенин В.А., Левин Л.И., Стариченко К.М. Электрополевой эффект и модели триклинных центров в $Pb_5Ge_3O_{11}:Gd^{3+}$. *ФТТ 1981*, 23, N8, с.2255-2261.
16. Асатрян Г.Р., Важенин В.А., Горлов А.Д., Мирзахаян А.А., Потапов А.П. Парамагнитный резонанс ионов Mn^{2+} в германате свинца. *ФТТ 1981*, 23, N11, с.2463-2465.
17. Важенин В.А., Стариченко К.М. Переориентация локально компенсированных центров Gd^{3+} в сегнетоэлектрическом германате свинца. *ФТТ 1986*, 28, N6, с.1916-1918.
18. Важенин В.А., Горлов А.Д., Потапов А.П. Особенности ЭПР и эффекты импульсного насыщения Mn^{2+} в германате свинца. *ФТТ 1986*, 28, N7, с.2043-2047.
19. Важенин В.А., Стариченко К.М., Гурьев А.В., Левин Л.И., Мусалимов Ф.М. Локализация и движение ионов галогенов в каналах германата свинца. *ФТТ 1987*, 29, N2, с.409-414.
20. Важенин В.А., Никифоров А.Е., Севастьянов Б.К., Стариченко К.М., Шевченко А.К., Шерстков Ю.А. Псевдоштарковский эффект в парамагнитном резонансе ионов Sr^{3+} в александрите. *ФТТ 1987*, 29, N2, с.627-629.

21. Важенин В.А., Стариченко К.М. Дипольные центры $Gd^{3+}-O_1^{2-}$ в германате свинца. *ФТТ 1987, 29, N8, с.2530-2531.*
22. Важенин В.А., Горлов А.Д., Левин Л.И., Стариченко К.М., Чикин С.А., Эриксонас К.М. Расщепление основного S-состояния Eu^{2+} в низкосимметричных кристаллах. *ФТТ 1987, 29, N10, с.3035-3039.*
23. Важенин В.А., Стариченко К.М., Гурьев А.В. Движение примесных ионов галогенов в германате свинца. *ФТТ 1988, 30, N6, с.1443-1447.*
24. Важенин В.А., Горлов А.Д., Кроткий А.И., Потапов А.П., Стариченко К.М. Примесные дипольные центры Su^{2+} в сегнетоэлектрике $Pb_5Ge_3O_{11}$. *ФТТ 1989, 31, N5, с.187-191.*
25. Черницкий М.В., Важенин В.А., Никифоров А.Е., Абдулсабиров Р.Ю. Влияние вторичных параметров порядка на ЭПР спектр центра $Sr^{3+}-V(K^+)$ в $KCdF_3$. *ФТТ 1989, 31, N2, с.254-257.*
26. Важенин В.А., Потапов А.П. Эффекты низкой симметрии в ЭПР кристаллов со структурой шеелита. *ФТТ 1989, 31, N10, с.304-306.*
27. Черницкий М.В., Важенин В.А., Никифоров А.Е., Абдулсабиров Р.Ю., Кораблева С.Л. Исследование последовательности структурных искажений в $KCdF_3$ методом ЭПР. *Кристаллография 1990, 35, N1, с.94-97.*
28. Важенин В.А., Стариченко К.М. Релаксационное усреднение спектра ЭПР, уширенного разбросом спонтанной поляризации. *Письма в ЖЭТФ 1990, 51, N8, с.406-408.*
29. Черницкий М.В., Важенин В.А., Никифоров А.Е., Усачев А.Е., Кроткий А.И., Артемов М.Ю. ЭПР и структурные превращения в $CsSrCl_3:Gd^{3+}$. *ФТТ 1991, 33, N12, с.3577-3584.*
30. Важенин В.А., Стариченко К.М. Кросс-релаксационное усреднение спектра ЭПР в $Pb_5Ge_3O_{11}:Gd^{3+}$. *ФТТ 1992, 34, N1, с.172-177.*
31. Важенин В.А., Стариченко К.М., Артемов М.Ю., Черницкий М.В. Тетрагональные центры Gd^{3+} в сегнетоэластике $CsSrCl_3$. *ФТТ 1992, 34, N5, с.1633-1635.*
32. Важенин В.А., Стариченко К.М., Горлов А.Д. Особенности спектра ЭПР вблизи совпадения положений переходов в $Pb_5Ge_3O_{11}:Gd^{3+}$. *ФТТ 1993, 35, N9, с.2450-2454.*
33. Важенин В.А., Стариченко К.М., Артемов М.Ю., Никифоров А.Е. ЭПР и локальное окружение Gd^{3+} в $CsSrCl_3$. *ФТТ 1994, 36, N9, с.2695-2699.*

34. Vazhenin V.A., Artyomov M.Yu., Nikiforov A. E. The EPR investigation of the distortion of local environment of Gd^{3+} at the structure transitions in $CsSrCl_3$. *Modern Applications of EPR/ESR. From Biophysics to Materials Science. Proceedings of the First Asia-Pacific EPR/ESR symposium. (Hong-Kong, 20-24 January 1997)*, p.519-522, Springer, 1997.
35. Важенин В.А., Артемов М.Ю. Изменение локальной структуры примесных центров при фазовых переходах в $CsSrCl_3:Gd^{3+}$. *ФТТ* 1997, **39**, N2, с.370-376.
36. Важенин В.А., Стариченко К.М., Артемов М.Ю. Нелинейные свойства $Pb_5Ge_3O_{11}:Gd^{3+}$ и парамагнитный резонанс в электрическом поле. *ФТТ* 1997, **39**, N9, с.1643-1644.
37. Важенин В.А., Румянцев Е.Л., Артемов М.Ю., Стариченко К.М. Механизмы уширения спектра ЭПР в $Pb_5Ge_3O_{11}$ вблизи структурного перехода. *ФТТ* 1998, **40**, N2, с.321-326.
38. Важенин В.А., Артемов М.Ю., Гусева В.Б. Локальные параметры порядка на дипольном центре $Gd^{3+}-O^{2-}$ в $CsSrCl_3$ и парамагнитный резонанс. *ФТТ* 1999, **41**, N2, с.247-251.
39. Важенин В.А., Гусева В.Б., Артемов М.Ю. Температурное поведение парамагнитных центров Gd^{3+} в $CsSrCl_3$. *ФТТ* 1999, **41**, N11, с.2065-2069.
40. Важенин В.А., Гусева В.Б., Шур В.Я., Николаева Е.В., Артемов М.Ю. Температурное поведение параметра порядка в $Pb_5Ge_3O_{11}$. *ФТТ* 2001, **43**, N10, с.1875-1879.
41. А.с. 1293597 СССР G 01 N 24/10 Способ определения относительных знаков констант сверхтонкой структуры и начального расщепления парамагнитных центров. Важенин В.А., Горлов А.Д., Потапов А.П. Опубл. 28.02.87. Бюл. N8.
42. А.с. 1260789 СССР G 01 N 24/10 Способ определения ориентационной релаксации парамагнитных дипольных комплексов в кристаллах (его варианты). Важенин В.А., Стариченко К.М.. Опубл. 30.09.86. Бюл. N36.

Список цитируемой литературы.

1. Iwata Y. Neutron diffraction study of the structure of paraelectric phase of $Pb_5Ge_3O_{11}$. *J. Phys. Soc. Jap.* 1977, **43**, N3, p.961-967.
2. Kay M.I., Newnham R.E., Wolfe R.W. The crystal structure of the ferroelectric phase of $Pb_5Ge_3O_{11}$. *Ferroelectrics* 1975, **9**, N1-4, p.1-6.

3. Newman D.J., Urban W. Interpretation of S-state ion EPR spectra. *Adv. Phys.* 1975, 24, p.793-844.
4. Levin L.I. Semiphenomenological theory of the Gd^{3+} S-state splitting in low-symmetry crystals. *Phys. Stat. Sol. (b)* 1986, 134, N1, p.275-280.
5. Усачев А.Е., Яблоков Ю.В., Позднякова Л.А., Александров К.С. Фазовые переходы в кристалле $CsSrCl_3$. *ФТТ* 1977, 19, N7. с.2156-2160.
6. Franklin A.D., Marzullo S. Orientation kinetics of $Gd^{3+}-F^-$ pairs in CaF_2 . *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1970, 3, N9, p.L171-L174.
7. Edgar A., Welsh H.K. Dielectric relaxation and EPR studies of $Gd^{3+}-F^-$ dipoles in strontium and barium fluoride. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1979, 12, p.703-713.
8. Iwasaki H., Miyazawa S., Koizumi H., Sugii K., Niizeki N. J. Ferroelectric and optical properties of $Pb_5Ge_3O_{11}$ and its isomorphous compound $Pb_5Ge_2SiO_{11}$. *J. Appl. Phys.* 1972, 43, N12, p.4907-4915.
9. Фридкин В.М.. Сегнетоэлектрики – полупроводники. Наука, М., 1976, 408с.
10. Абрагам А. Ядерный магнетизм. ИЛ, М., 1963, 551 с.
11. Chernitskii M.V., Nikiforov A.E., Krotkii A.I. Microscopic mechanisms of paramagnetic probe – lattice interaction for the system $RbCdF_3:Cr^{3+}$ near the structural phase transition. *Phys. Stat. Sol. (b)* 1988, 145, N 2, p.425-434.
12. Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 , изд. Наука, Новосибирск, 1981, 266с.
13. Rousseau J., Rousseau M., Fayet J. EPR investigations of a Structural Phase Change in $RbCaF_3$, $RbCdF_3$ and $TlCdF_3$. *Phys. Stat. Sol.* 1976, 73, N 2, p.625-631.

Работа выполнена при частичной поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития для независимых государств бывшего Советского Союза (грант №REC-005)

2-

Подписано в печать

Формат 60x84 1/16

Бумага типографская. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 Заказ № 303 Печать офсетная.

Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51. Типолаборатория УрГУ.