

ЭФФЕКТ ЛОКАЛЬНОЙ КОНФИГУРАЦИОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ РЕШЕТКИ ВБЛИЗИ ПРИМЕСИ В КУБИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛЕ

А.Г.Бадалян, П.Г.Баранов, В.С.Вихнин, В.А.Храмцов

Впервые наблюдалась спонтанная локальная перестройка решетки кубического кристалла вблизи примеси в узком интервале температур. Эффект интерпретирован как появление неустойчивости относительно квазилокального колебания симметрии A_2 , связанного с примесью марганца в кристалле BaF_2 .

В настоящей работе методом ЭПР обнаружено спонтанное искажение решетки вблизи примеси, которое возникает в узком интервале температур. Эффект наблюдается в кубическом кристалле BaF_2 , активированном марганцем и соответствует локальной конфигурационной неустойчивости (ЛКН) решетки вблизи примеси при определенной температуре по отношению к квазилокальному колебанию симметрии A_2 . Ниже температуры ЛКН возникает неравное нулю искажение симметрии A_2 ближайшего окружения примеси (при этом сама примесь не смещается из узла решетки). Здесь впервые для локального центра наблюдался некоторый аналог сегнетоэластического фазового перехода в матрице, который можно называть локальным фазовым переходом, однако мы будем пользоваться более точным термином ЛКН.

Исследовались спектры ЭПР ионов Mn^{2+} , замещающих ионы Ba^{2+} . Ион Mn^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^5$ ($^6S_{5/2}$ -состояние), и спектр ЭПР состоит из шести сверхтонких (СТ) переходов (ядерный спин марганца $I = 5/2$), в каждом из которых наблюдается суперсверхтонкая (ССТ) структура.

При температуре выше 50 К ионы Mn^{2+} находятся в центре куба, образованного восемью ионами F^- , и ССТ структура обусловлена взаимодействием неспаренных электронов Mn^{2+} с этими ионами. Спектры ЭПР ионов Mn^{2+} в кристалле BaF_2 при $T = 300$ К исследовались в ¹.

При понижении температуры в спектре ЭПР происходит резкое преобразование ССТ структуры, свидетельствующее о существенном изменении ССТ взаимодействия с ближайшими ионами F^- . При этом в спектре ЭПР не появляется тонкая структура, следовательно, симметрия центра остается не ниже кубической. На рис. 1 и 2 показаны преобразования ССТ структуры для одного СТ перехода с $m = 1/2$ (то же самое наблюдается и для остальных СТ переходов) для ориентаций $B \parallel \langle 100 \rangle$ и $B \parallel \langle 111 \rangle$, соответственно. Дальнейшее понижение температуры до 4 К не приводит к новому изменению спектра ЭПР. Изменения в ССТ структуре однозначно указывают на перестройку решетки вблизи примеси.

Анализ ССТ структуры при $T < 50$ К показал, что для $B \parallel \langle 100 \rangle$, она состоит из пяти групп по пять линий в каждой (в каждом из шести СТ переходов). Это означает, что наблюдается ССТ взаимодействие с двумя группами по 4 эквивалентных иона F^- в каждой. Кубическое окружение Mn^{2+} , состоящее из восьми ионов F^- можно представить в виде двух тетраэдров, эквивалентных при $T > 50$ К. При $T < 50$ К размеры одного из тетраэдров уменьшаются, а другого — увеличиваются, примесный же ион Mn^{2+} остается в центре обоих тетраэдров. Происходит конденсация ("замораживание") квазилокального колебания симметрии A_2 . В результате ССТ взаимодействие с четырьмя F^- (малый тетраэдр) увеличивается, а с другими четырьмя F^- (большой тетраэдр) — уменьшается.

Константы ССТ взаимодействия резко изменяются в диапазоне температур 50 – 45 К. Для параллельной ориентации магнитного поля вдоль оси $\text{Mn}^{2+} - \text{F}^-$ при 55 К $a_{\parallel} = 11,9 \cdot 10^{-4}$ Тл, для перпендикулярной — $a_{\perp} = 5,4 \cdot 10^{-4}$ Тл. Соответствующие величины при температуре 45 К: для малого тетраэдра $a_{\parallel} = 16,3 \cdot 10^{-4}$ Тл, $a_{\perp} = 7,4 \cdot 10^{-4}$ Тл; для большого тетраэдра $a_{\parallel} = 5,8 \cdot 10^{-4}$ Тл, $a_{\perp} = 2,7 \cdot 10^{-4}$ Тл.

Наиболее прямую информацию о расстояниях между ионами несут константы изотропного ССТ взаимодействия a_s , поэтому на рис. 3 представлены зависимости a_s от температуры,

где a_s^M и a_s^B — константы изотропного ССТ взаимодействия для малого и большого тетраэдров соответственно. В области ЛКН наблюдается резкое изменение констант a_s . На рис. 3 также показаны направления смещения ионов F^- в процессе ЛКН. Оценки показывают, что смещения ионов F^- при ЛКН порядка $0,3 \text{ \AA}$ для большого тетраэдра и $0,14 \text{ \AA}$ — для малого. Были проведены эксперименты на образцах с разными концентрациями марганца от 0,5 мол. % до минимальных остаточных в номинально чистых кристаллах. Везде наблюдалась ЛКН, причем в одном и том же температурном интервале.

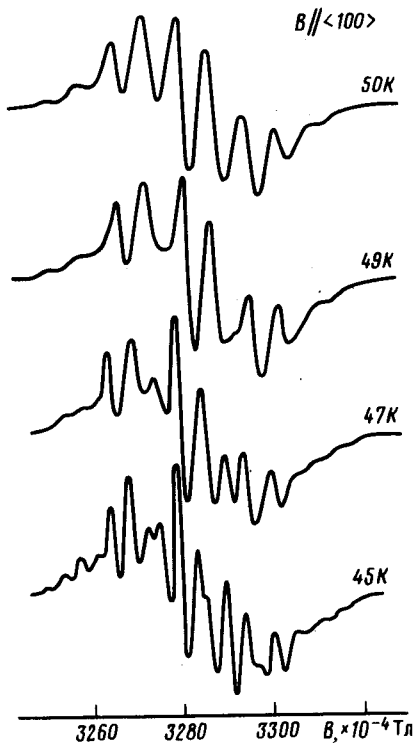


Рис. 1. Перестройка ССТ структуры СТ перехода с $m = 1/2$ для Mn^{2+} в кристалле BaF_2 в области ЛКН. $B \parallel \langle 100 \rangle$. $\nu = 9,1 \text{ ГГц}$

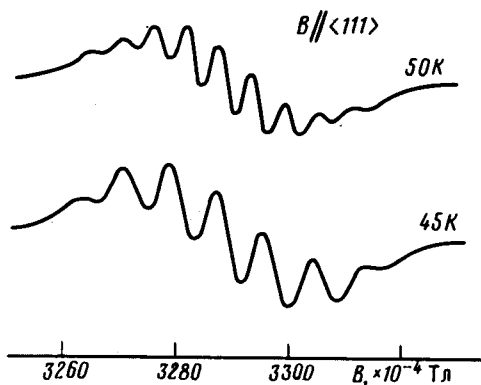


Рис. 2

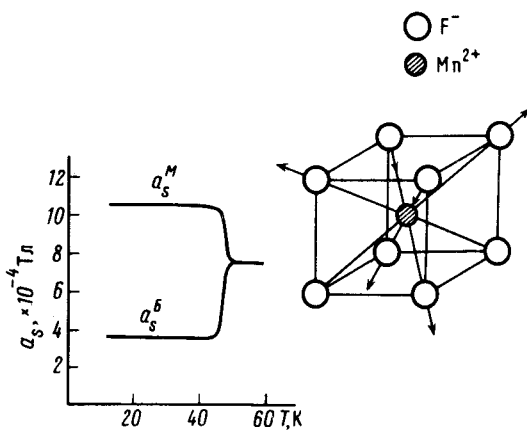


Рис. 3

Рис. 2. ССТ структура при температурах выше и ниже ЛКН для СТ перехода с $m = 1/2$. $B \parallel \langle 111 \rangle$

Рис. 3. Температурная зависимость a_s и схема смещения ионов F^- вблизи иона Mn^{2+} в кристалле $BaF_2:Mn$

Рассмотрим теперь возможную модель обнаруженной существенной и весьма резкой температурной зависимости смещения лигандов, которую можно интерпретировать как появление ЛКН относительно квазилокального колебания примеси симметрии A_2 . При замещении иона Ba^{2+} (ионный радиус $1,34 \text{ \AA}$) ионом Mn^{2+} (ионный радиус $0,80 \text{ \AA}$) вследствие резкого уменьшения вклада борн-майеровских сил отталкивания и благодаря действию кулоновских сил, приводящих к неустойчивости статической системы зарядов, потенциал дефекта $Mn^{2+}F_8^-$ как функция динамической переменной A_2 -моды Q_{A_2} при узельных положениях лигандов ($Q_{A_2} = 0$) не обладает минимумом. При этом квадрат соответствующей эффективной частоты при $Q_{A_2} = 0$ удовлетворяет $(\omega_{A_2}^{(0)})^2 < 0$. Отметим, что в отличие от случая псевдо-ян-теллеровской природы отрицательности квадрата затравочной частоты квазилокальной моды A_2 , здесь природа неустойчивости связана только лишь с ион-ионными взаимодействиями.

В данном случае в равновесном состоянии $Q_{A_2} \neq 0$ (с учетом стабилизирующих ангармонических взаимодействий). Примем теперь во внимание ангармонические взаимодействия четвертого порядка A_2 -моды с другими квазилокальными модами, которые играют роль "быстрой" подсистемы по отношению к A_2 -моду, вида $\mathcal{H}' = \sum_{\Gamma_\nu} V_4(\Gamma_\nu) Q^2(\Gamma_\nu) \cdot Q_{A_2}^2$. Здесь

$Q(\Gamma_\nu)$ – динамическая переменная квазилокальной моды "быстрой" подсистемы, преобразующаяся по Γ_ν -неприводимому представлению. Для частоты ω_{Γ_ν} и естественной ширины соответствующей квазилокальной моды Γ_ν "быстрой" подсистемы, $\omega_{\Gamma_\nu} \gg \tilde{\omega}_{A_2}$, $\Gamma_{\Gamma_\nu} \gg \tilde{\omega}_{A_2}$, где $\tilde{\omega}_{A_2}$ – характерное расщепление в спектре колебаний A_2 -моды с учетом ангармонизма. Тогда при рассмотрении A_2 колебаний представляется возможным ввести эффективный потенциал вида

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = \frac{1}{2} \mu_{A_2} (\omega_{A_2}^{(0)})^2 \cdot Q_{A_2}^2 + \sum_{\Gamma_\nu} V_4(\Gamma_\nu) \langle Q^2(\Gamma_\nu) \rangle_T Q_{A_2}^2, \quad (1)$$

где $\langle Q^2(\Gamma_\nu) \rangle_T$ – температурное среднее значение квадрата смещения, соответствующего быстрым Γ_ν -колебаниям. Это в пределе $\omega_{\Gamma_\nu} \gg \Gamma_{\Gamma_\nu}$ приводит к результирующей частоте A_2 колебаний в виде

$$\omega_{A_2} = \left\{ (\omega_{A_2}^{(0)})^2 + \sum_{\Gamma_\nu} \frac{\hbar V_4(\Gamma_\nu) \text{cth}[\hbar\omega(\Gamma_\nu)/2kT]}{\mu_{A_2} \mu(\Gamma_\nu) \omega(\Gamma_\nu)} \right\}^{1/2}. \quad (2)$$

Видно, что при $V_4(\Gamma_\nu) > 0$ при повышении температуры возможен переход от $\omega_{A_2}^2 < 0$ к $\omega_{A_2}^2 > 0$, при этом происходит переход от искаженной конфигурации лигандов с симметрией A_2 к неискаженной. Температура T_c , при которой $\omega_{A_2}(T_c) = 0$, есть температура ЛКН центра, причем ЛКН индуцирована мягкой квазилокальной модой (2). При $T < T_c$ величина $Q_{A_2}(T) \neq 0$, что соответствует не равному нулю локальному параметру порядка.

Обнаруженный эффект ЛКН вблизи примеси имеет достаточно общий характер и может наблюдаться в кристаллах и с другими примесными ионами малого радиуса (например Ca^{2+} , Mg^{2+} и т. д.). Следует отметить, что ЛКН может оказывать существенное влияние на прочность монокристаллов, особенно при переходах через температуру перестройки.

Литература

1. Richardson R.J., Lee S., Menne T.J. Phys. Rev. B, 1972, 6, 1065.
2. Бадалян А.Г., Баранов П.Г., Вихнин В.С., Петросян М.М., Храмов В.А. ЖЭТФ, 1985, 88, 1359.