

ТЕРМОВОЗБУЖДЕННОЕ ЭЛЕКТРОДИПОЛЬНОЕ СТЕКЛО В КРИСТАЛЛАХ С ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИМИ ИОНАМИ

В.А. Санина, Е.И. Головенциц, Г.А. Смоленский

Обнаружен кооперативный эффект изменения поляризационных свойств кристалла EuCrO_3 при термовозбуждении ян-теллеровского состояния ионов Eu^{3+} (7F_1). С ростом температуры, при достижении достаточно высокой концентрации возбужденных ионов, возникает термовозбужденное состояние электродипольного стекла.

Редкоземельные ионы (РЗИ) в кристаллах имеют, как правило, низколежащие возбужденные состояния, заселенность которых при изменении температуры кристалла может существенно изменяться. Свойства ионов в основном и возбужденных состояниях, вообще говоря, различны. В случае ян-теллеровских ионов, для которых характерна сильная связь

электронного состояния иона с локальным искажением решетки, можно ожидать изменения поляризационных свойств кристалла при изменении температуры. В этом отношении интересны соединения с ионами Eu^{3+} . Основное состояние ионов Eu^{3+} невырожденное (7F_0), нижнее возбужденное — вырожденное, ян-теллеровское (7F_1). Величина расщепления ${}^7F_0 - {}^7F_1$ состояний $\sim 300 \text{ см}^{-1}$, так что изменения диэлектрических свойств, обусловленные изменением заселенности уровня 7F_1 должны наблюдаться в доступной области температур. Резкая разница свойств иона в состояниях 7F_0 и 7F_1 дает основания думать, что ожидаемые изменения диэлектрических свойств будут велики. Ранее нами¹ при мощной оптической накачке EuCrO_3 в области низких температур был обнаружен фазовый переход — немагнитные ($sI = 0$) до накачки ионы Eu^{3+} становились магнитными ($I = 1$) и упорядочивались антиферромагнитно.

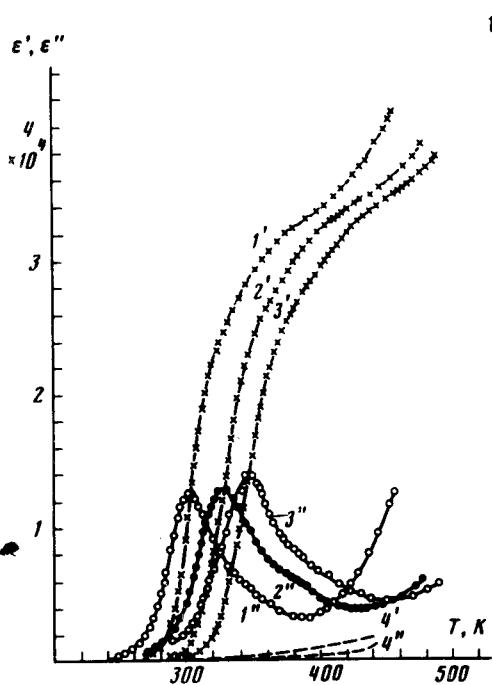


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической восприимчивости ϵ' (кривые 1', 2', 3') и ϵ'' (кривые 1'', 2'', 3'') на частотах 70, 370 Гц, 1 кГц, соответственно. Кривые 4', 4'' — те же зависимости для YCrO_3 на частоте 370 Гц

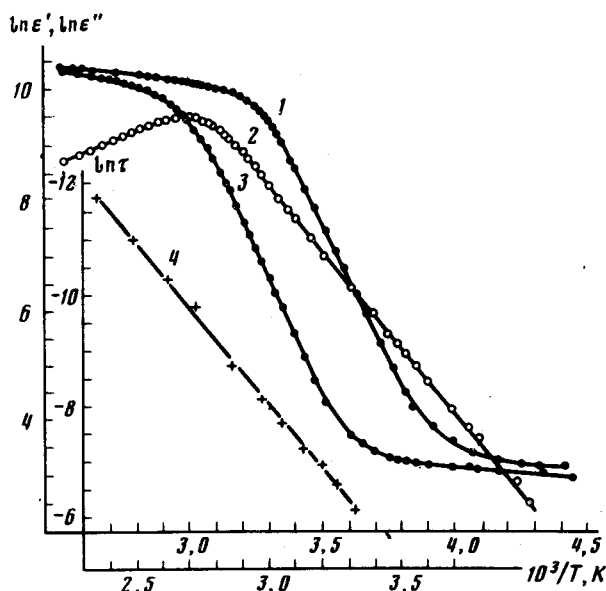


Рис. 2. Температурные зависимости: $\ln \epsilon'$ для частот 70 Гц (1) и 560 Гц (3); $\ln \epsilon''$ для частоты 560 Гц (2) и $\ln \tau$ (4)

В работе проведены экспериментальные исследования диэлектрических свойств EuCrO_3 . Измерения проводились в диапазоне низких частот 30 Гц — 20 кГц и температур 100 — 500 К. При температурах близких к комнатной было обнаружено резкое нарастание диэлектрической проницаемости ϵ' , сопровождаемое максимумом ϵ'' . Наблюдалась низкочастотная дисперсия диэлектрических свойств. В области низких температур ϵ' практически от температуры не зависит ($\epsilon' \approx 20$). Как видно из рис. 1, начиная с $T \sim 200 \text{ К}$ ϵ' и ϵ'' нарастают с температурой. Величина ϵ'' имеет максимум при температуре наибольшего изменения ϵ' . Температура резкого нарастания ϵ' и максимума ϵ'' зависит от частоты — чем ниже частота, тем при более низкой температуре наблюдаются аномалии ϵ . На рис. 2 представлены зависимости $\ln \epsilon'(T^{-1})$ и $\ln \epsilon''(T^{-1})$ для двух частот. Отметим, что на зависимости $\ln \epsilon'(T^{-1})$ при всех частотах наблюдаются два линейных участка. В области относительно низких температур наблюдается первый линейный участок с активационным барьером 317 см^{-1} на всех частотах, что согласуется с величиной

зазора до возбужденного уровня 7F_1 иона Eu^{3+} . При $T \approx T_1$ происходит резкое изменение наклона зависимости $\ln \epsilon'(T^{-1})$. Активационный барьер становится $\sim 10^4$ К и также примерно одинаков на всех частотах. В то же время значение температуры T_1 зависит от частоты. Такой наклон зависимости $\ln \epsilon'(T^{-1})$ сохраняется до температуры $T \approx T_2$, значение которой также зависит от частоты. Интервал $T_1 - T_2 \sim 40 - 50$ К. При $T > T_2$ зависимость $\epsilon'(T)$ (рис. 1) значительно замедляется, хотя насыщения ϵ' не наблюдается. Величина ϵ' при этом достигает $4 \cdot 10^4$ при $\text{tg} \delta \sim 5 \cdot 10^{-2}$. Максимум ϵ'' на рис. 1 соответствует положению $T \approx T_2$ — концу резкого нарастания $\ln \epsilon'(T^{-1})$. При $T \approx T_1$ никакого изменения наклона зависимости $\ln \epsilon''(T^{-1})$ не происходит. Если бы рост ϵ' был бы обусловлен проводимостью, то должна была бы наблюдаться корреляция аномалий $\ln \epsilon'(T^{-1})$ и $\ln \epsilon''(T^{-1})$ при $T \approx T_1$. С ростом температуры при $T > T_2$ потери ϵ'' сначала падают, а затем, начиная с $T \sim 450$ К наблюдается повторное увеличение ϵ'' , которое мы связываем с ростом примесной проводимости. В этой области температур возрастает проводимость EuCrO_3 на постоянном токе и наблюдается рост проводимости в YCrO_3 . При понижении температуры состояние с большим ϵ' разрушается. Наблюдается температурный гистерезис ~ 10 К.

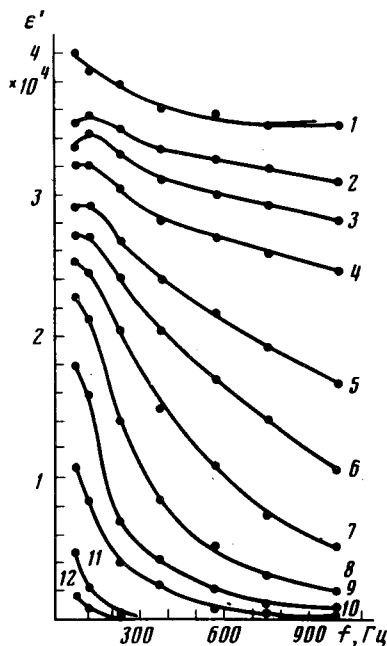


Рис. 3. Частотные зависимости ϵ' при температурах: 1 — 450 К, 2 — 400 К, 3 — 380 К, 4 — 370 К, 5 — 350 К, 6 — 340 К, 7 — 330 К, 8 — 320 К, 9 — 310 К, 10 — 300 К, 11 — 290 К, 12 — 280 К

Все наблюдаемые факты говорят о кооперативной природе обнаруженных явлений. Качественно эти явления можно понять следующим образом.

Кристалл EuCrO_3 имеет структуру ромбически искаженного перовскита. Положения ионов Eu^{3+} нецентральные — C_s . При термическом возбуждении ионов Eu^{3+} в состояние 7F_1 и расщеплении этого состояния происходит дополнительное, по сравнению с положением при $I = 0$, локальное искажение окружения иона $\text{Eu}^{3+} ({}^7F_1)$, что приводит, по-видимому, к значительному увеличению электродипольности. При малой концентрации термо-возбужденных ионов Eu^{3+} , т. е. электродиполей, пока нет взаимодействия между ними, величина ϵ' пропорциональна заселенности уровня 7F_1 . С ростом температуры и, соответственно, с ростом концентрации возбужденных ионов $\text{Eu}^{3+} ({}^7F_1)$ между электродиполями возникает взаимодействие. При $T \approx T_1$, когда концентрация электродиполей достигает $\sim 20 - 25\%$, по-видимому, выгодным становится возникновение кластеров из взаимо-

действующих электродиполей. Понижение энергии, обусловленное взаимодействием электродиполей в кластерах, приводит к их метастабильности. Область линейного роста $\ln \epsilon'(T^{-1})$ в диапазоне $T_1 - T_2$ с барьером $\sim 10^4$ К соответствует накоплению термоактивированных метастабильных кластеров. При $T \approx T_2$ устанавливается скоррелированное электродипольное состояние в макроскопической области кристалла (протекание). Величина барьера $\sim 10^4$ К термоактивации кластеров и независимость барьера от частоты наблюдения, по-видимому, говорят о том, что при кластерообразовании происходят процессы, аналогичные процессам при сегнетоэлектрических переходах типа смещения². Благодаря взаимодействию между электродиполями при образовании кластеров, смещения ионов $\text{Eu}^{3+} (^7F_1)$ происходят согласованно. При этом величина барьера отражает изменение локального поля электродиполя и не зависит от числа электродиполей в кластере (нет зависимости барьера от частоты). Ясно, что для рассмотренного механизма кластерообразования важна близкостоящая часть электродипольного взаимодействия. При термическом заселении состояний неизбежен разброс в числе ближайших соседей возбужденных ионов. При этом близкостоящее взаимодействие между электродиполями может быть различным по величине и знаку, приводя к различной взаимной ориентации диполей — сегнето- и антисегнетоэлектрической. Рассмотренная ситуация близка к той, которая характерна для спинового стекла. Наблюдаемые нами экспериментальные температурные и частотные зависимости диэлектрической восприимчивости подобны соответствующим зависимостям для магнитной восприимчивости спиновых стекол³. Однако, в нашем случае мы имеем дело с возбужденным электродипольным стеклом. Так же как и для случая спиновых стекол, в нашем случае наблюдается широкий набор времен релаксации τ . Как видно из рис. 3, в области температур $T_1 - T_2$ зависимость $\epsilon'(f)$ резкая, а при $T > T_2$ — квазидебаевская. Описать ее одним значением τ не удастся. Вычисления τ из условия, что максимуму ϵ'' соответствует $\omega\tau = 1$, дают значения $\tau \sim 10^{-2} - 10^{-5}$ с. На рис. 2 (кривая 4) приведена зависимость $\ln \tau(T^{-1})$, которая показывает термоактивационный характер τ с барьером $\sim 6 \cdot 10^3$ К. Наличие насыщения $\epsilon'(f)$ на низких частотах при $T > T_2$ (рис. 3) показывает, что в системе имеются и значения $\tau \gg 10^{-2}$ с.

Таким образом, при термовозбуждении ян-теллеровского состояния ионов $\text{Eu}^{3+} (^7F_1)$ в EuSrO_3 , начиная с некоторой температуры, обеспечивающей достаточно большую концентрацию ян-теллеровских ионов, возникает термовозбужденное состояние электродипольного стекла.

Литература

1. Головенциц Е.И., Санина В.А., Шаплыгина Т.А. ЖЭТФ, 1981, 80, 1911.
2. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах, М.: Наука, 1983 г., стр. 163.
3. Mydosh J.A. J. Phys. Soc. Japan., 1983, 52, 585; Lundgren L., Svedlindh P., Beekman O. J. Magn. Mater., 1981, 25, 33; J. Phys. F., 1982, 22, 2663.