

УДК 537.635

©1993

## ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА ЭПР ВБЛИЗИ СОВПАДЕНИЯ ПОЛОЖЕНИЙ ПЕРЕХОДОВ В $Pb_5Ge_3O_{11}:Gd^{3+}$

*В.А.Важенин, К.М.Стариченко, А.Д.Горлов*

Обсуждаются причины появления дополнительного сигнала ЭПР между двумя переходами тригонального центра  $Gd^{3+}$  в небольшой окрестности точки совпадения их резонансных значений. Делается вывод об усреднении части спиновых пакетов двух неоднородно-уширенных исходных ЭПР-сигналов за счет междулетных релаксационных переходов.

В работах [1,2] сообщалось о наблюдении дополнительного узкого ЭПР-сигнала, возникающего между ЭПР-переходами  $+1/2 \leftrightarrow +3/2$ ,  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$  тригонального центра  $Gd^{3+}$  в сегнетоэлектрическом ( $T_c = 450$  К,  $P3 \leftrightarrow P6$ )  $Pb_5Ge_3O_{11}$  (рис. 1). Этот сигнал наблюдается в произвольной ориентации магнитного поля. ( $\vartheta_0 \cong 42^\circ$ ) вблизи совпадения ( $\Delta\vartheta = (\vartheta - \vartheta_0) \rightarrow 0$ ) резонансных положений  $H_{рез}$  исходных переходов, уширенных за счет разброса величины спонтанной поляризации  $P_c$ . Особенность данного неоднородного уширения заключается в том, что спиновые пакеты этих переходов, соответствующие определенному  $\Delta P$ , сдвинуты в противоположных направлениях (рис. 2 и рис. 2 в [1]). Для объяснения этого эффекта привлекался механизм кросс-релаксационного усреднения части спиновых пакетов исходных переходов. Полученные нами новые результаты вынуждают обсудить возможность альтернативного объяснения наблюдаемого эффекта.

Исследование при температуре жидкого гелия когерентных эффектов [3], т.е. возникновение на линии ЭПР после короткого ( $\tau < T_2$ ) СВЧ-импульса периодической структуры провалов, позволило определить скорость спин-спиновой релаксации тригональных центров  $Gd^{3+}$  в германате свинца (ГС). Оказалось, что  $1/T_2$  практически не зависит от ориентации магнитного поля, не имеет особенностей вблизи совпадения резонансных положений интересующих нас переходов и составляет величину порядка  $10^5$  с<sup>-1</sup>. Ввиду обычно слабой температурной зависимости скорости спин-спиновой релаксации можно ожидать, что и при комнатной температуре  $1/T_2$  остается того же порядка. Дополнительный сигнал вблизи совпадения положений переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  при температуре жидкого гелия не наблюдается, что и можно было предполагать, учитывая трансформацию спектра при понижении температуры (рис. 1 и рис. 2 в [2]).

Измерение температурных зависимостей ширины линии нескольких переходов тригонального центра в диапазоне 150–500 К при  $H \parallel C_3$ , где

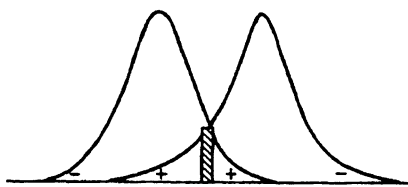
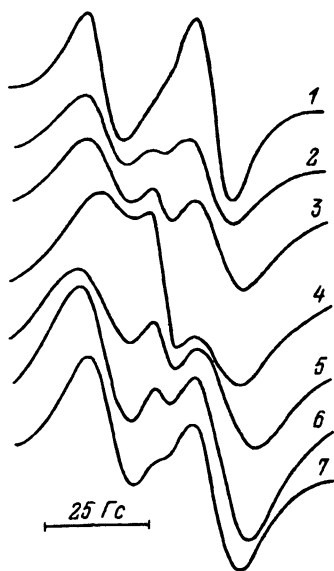


Рис. 2. Модель формирования дополнительного сигнала ЭПР.

Знаки  $\pm$  показывают положение спиновых пакетов, соответствующих определенному  $\Delta P$ .

Рис. 1. Вид ЭПР-спектра вблизи совпадения резонансных положений переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  ( $\delta\vartheta = 0.5^\circ$ ) тригонального центра  $Gd^{3+}$  в ГС в зависимости от температуры.

1 — 404, 2 — 436, 3 — 442, 4 — 446,  
5 — 468, 6 — 475, 7 — 520 К.

особенности в районе сегнетоэлектрического перехода минимальны, показали, что ширина линии растет приблизительно как  $T^2$ . Такое поведение ширины линии ЭПР можно объяснить вкладом спин-решеточной релаксации, скорость которой за счет рамановских процессов выше температуры Дебая может быть пропорциональной квадрату температуры [4]. Обработка температурных зависимостей ширины линии с помощью формул работы [5] дает для скорости спин-решеточной релаксации при комнатной температуре величину порядка  $10^7 - 10^8 \text{ с}^{-1}$ .

Согласно сделанным оценкам скоростей релаксации центров  $Gd^{3+}$  в ГС, динамические процессы при комнатной температуре и выше контролируются спин-решеточной релаксацией. В этом случае усреднение части спиновых пакетов двух ЭПР-сигналов, для которых вероятность обмена  $W$  больше расстояния в спектре, приводящее к формированию дополнительного сигнала, скорее, будет происходить за счет спин-решеточных переходов между спиновыми дублетами, в которых реализуются ЭПР-сигналы  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ , чем за счет кросс-релаксационных переходов, предполагаемых в [2]. Естественно, что изменение спектра при этом будет тем больше, чем больше вероятность релаксационных переходов между дублетами  $W$  в сравнении с шириной спинового пакета или скоростью релаксации внутри дублета  $w$ . Таким образом, объяснение появления дополнительного сигнала вблизи совпадения  $H_{\text{рез}}$  двух переходов в ГС оказывается аналогичным объяснению похожего вида спектра в [6,7].

Интенсивность дополнительного сигнала будет пропорциональна площади вертикальной заштрихованной полоски на рис. 2 шириной  $W_0 < W$ , в которой интенсивность с краев будет перекачиваться в центральную часть шириной порядка  $w$ . Уменьшение расстояния между исходными компонентами  $\delta H$  ( $\Delta\vartheta \rightarrow 0$ ) или увеличение неоднородной ширины исходных линий  $\Delta H$  (при  $\Delta H < \delta H$ , что выполняется в измерениях температурной зависимости спектра при  $\Delta\vartheta \neq 0$ ) приводит к увеличению площади

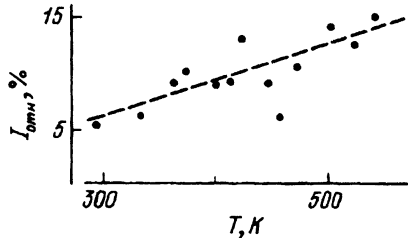


Рис. 3. Температурная зависимость относительной интегральной интенсивности ( $I_{доп}/I_{исх}$ ) · 100% дополнительного сигнала ЭПР.

полоски и, следовательно, интенсивности дополнительного сигнала [1,2] (как интегральной, так и пиковой, поскольку ширина дополнительного сигнала, имеющая порядок ширины спинового пакета, сохраняется). Азимутальная угловая зависимость интенсивности дополнительного сигнала [2] будет обусловлена  $120^\circ$  угловой зависимостью ширины исходных линий. Становится понятной независимость от концентрации парамагнитной примеси как вида (т.е. соотношения интенсивностей) ЭПР-спектра при  $\Delta\vartheta \neq 0$ , так и относительной интегральной интенсивности дополнительного сигнала в точном совпадении  $H_{рез}$  [2].

Естественным в связи с упомянутой температурной зависимостью вероятности релаксации  $W$  выглядит общий рост с температурой относительной интенсивности дополнительного сигнала при  $\Delta\vartheta = 0^\circ$  (рис. 3). Однако в районе сегнетоэлектрического перехода за счет роста неоднородной ширины исходных линий при  $\Delta H > \delta H \cong 0$  следовало бы ожидать уменьшения интенсивности дополнительного сигнала. Этот вывод справедлив при отсутствии особенностей в поведении скорости спинрешеточной релаксации в окрестности структурного перехода, хотя в ряде материалов имеются экспериментальные свидетельства аномального поведения  $1/T_1$  [8,9]. Кроме того, возможен еще один механизм формирования дополнительного сигнала, которого мы коснемся ниже.

В районе совпадения резонансных положений переходов  $+1/2 \leftrightarrow +3/2$  и  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ , где спиновые пакеты распределены так же, как и для переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ , ввиду того, что состояние  $-1/2$  является общим для двух рассматриваемых переходов, эффекта усреднения быть не должно. Обнаружение в точном совпадении этих переходов при низкой СВЧ-мощности довольно интенсивного дополнительного сигнала [2], видимо, все-таки связано с двухквантовым переходом, хорошо наблюдаемым при  $\Delta\vartheta \neq 0$  [1]. Его заметная интенсивность обусловлена компенсацией уменьшения интенсивности за счет снижения микроволновой мощности стремлением к нулю разности частот исходных переходов [10]. Другими словами, если при  $\Delta\vartheta \neq 0$  в формировании двухквантового перехода участвуют спиновые пакеты в районе полоски на рис. 1, то при  $\Delta\vartheta = 0$  в выражение для интенсивности двухквантового перехода войдут вероятности самых интенсивных спиновых пакетов. Наблюдение эффекта усреднения в районе совпадений  $H_{рез}$  других переходов с благоприятным распределением спиновых пакетов затруднено большим различием интенсивностей и ширин пересекающихся переходов.

Следует отметить, что наблюдаемое явление близко по природе к кросс-сингулярным эффектам, подробно обсуждаемым в работе [11] и заключающимся в появлении особенностей в спектре ЯМР поликристаллов в тех местах, где пересекаются взаимодействующие друг с другом спек-

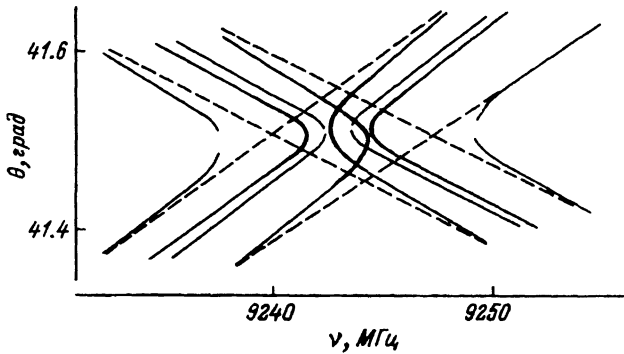


Рис. 4. Зависимость частот разрешенных переходов пары ионов  $Gd^{3+}$ , взаимодействующих через поле мягких фононов, от ориентации магнитного поля ( $H = 3382$  Гс,  $R_{ij} = 0.01$  МГц).

Толщина линий отражает интенсивность переходов. Штриховой линией показаны асимптотические зависимости только крайних спектральных компонент.

тральные компоненты монокристалла. Аналогом разброса ориентаций осей спиновых систем в поликристалле служит разброс величины спонтанной поляризации.

В связи с тем что ГС является сегнетоэлектриком, можно ожидать специфического взаимодействия парамагнитных ионов, линейно взаимодействующих с электрической поляризацией, через поле мягких фононов [1,2]. Представляет интерес посмотреть, как трансформируется ЭПР-спектр в районе совпадения  $H_{рез}$  переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  при учете этого взаимодействия.

На рис. 4 приведена зависимость частот разрешенных переходов пары ионов  $Gd^{3+}$  в ГС, охваченных взаимодействием типа  $R_{ij}O_{43}^iO_{43}^j$ , от угла  $\vartheta$  ( $O_{43}^i$  — спиновые операторы Стивенса,  $R_{ij}$  — температурно-зависимая функция расстояния между ионами и ориентации пары). Частоты получены в результате численной диагонализации матрицы 64-го порядка, учитывающей все известные одноименные взаимодействия. Показаны только переходы, частоты которых при  $R_{ij} \rightarrow 0$  стремятся к частотам переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  отдельного иона. Из рис. 4 видно, что, кроме расщепления каждого из переходов отдельного иона на четыре компоненты вдали от совпадения  $H_{рез}$ , учет парного взаимодействия приводит к сложному поведению положений и интенсивностей спектральных компонент вблизи точки совпадения, связанному со случайным вырождением состояний пары. Аналогичные зависимости для пары с диполь-дипольным и обменным взаимодействиями, а также при наличии перескоков спина между состояниями, обуславливающими различные спектральные компоненты, приведены в работе [11].

Анализ приведенных на рис. 4 зависимостей с учетом расчетных вероятностей переходов показывает, что по сравнению со спектром, следующим из асимптотического поведения спектральных компонент (штриховые линии), происходит возрастание интенсивности спектра в центре (т.е. стягивание к центру наиболее интенсивных компонент). Данное взаимодействие может быть существенным только вблизи сегнетоэлектрического перехода и, являясь причиной дополнительного ЭПР-сигнала, бу-

дет еще больше осложняют температурное поведение интенсивности при  $\Delta\vartheta = 0$ . Невысокая точность измерений (рис. 3) не позволяет экспериментально восстановить поведение интенсивности дополнительного сигнала и, следовательно, определить вклады различных механизмов.

Авторы благодарны за финансовую поддержку данной работы Программой фундаментальных исследований «Университеты России».

### Список литературы

- [1] Важенин В.А., Стариченко К.М. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 8. С. 406-408.
- [2] Важенин В.А., Стариченко К.М. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 1. С. 172-177.
- [3] Горлов А.Д., Шерстков Ю.А., Потапов А.П. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 7. С. 2090-2097.
- [4] Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1. 651 с.
- [5] Аминов Л.К., Иваньшин В.А., Куркин И.Н. // Парамагнитный резонанс. Казань, 1990. № 23. С. 3-28.
- [6] Берсукер И.Б., Полингер В.З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. 336 с.
- [7] Herrington J.R., Estle T.L., Boatner L.A. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 9. P. 2933-2945.
- [8] Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Мир, 1975. 398 с.
- [9] Brunner W., Volkell G., Windsch W., Kurkin I.N., Shlenkin V.I. // Solid State Comm. 1978. V. 26. N 11. P. 853-855.
- [10] Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. М.: Наука, 1972. 672 с.
- [11] Зеер Э.П., Зобов В.Е., Фалалеев О.В. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1991. 184 с.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького  
НИИ физики и прикладной математики  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
31 марта 1993 г.