

Форма линий ЭПР и ЯМР в разупорядоченных сегнетоэлектриках

© М.Д. Глинчук, И.В. Кондакова

Институт проблем материаловедения Академии наук Украины,
252680 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 19 июня 1997 г.
В окончательной редакции 14 августа 1997 г.)

Развита теория формы линии магнитного резонанса в разупорядоченных сегнетоэлектриках. При рассмотрении случайных полей, вызывающих неоднородное уширение линий, были учтены нелинейные и пространственные корреляционные эффекты. Показано, что однородное уширение зависит от температуры, величины и ориентации внешнего магнитного поля, а также параметров нелинейности сегнетоэлектрика. Форма резонансной линии рассчитана как огибающая однородно уширенных спин-пакетов лоренцевой формы. Представлены аналитические выражения $I_2(\omega)$ и $I_3(\omega)$, учитывающие нелинейность и корреляционные эффекты соответственно второго и третьего порядка. Вычисления проводились как для centrosymmetric, так и для кристаллов без центра инверсии. Показано, что вклад однородного уширения существен вблизи максимума линии, тогда как крылья определяются в основном вкладом неоднородного уширения. Обсуждается проявление предсказанных эффектов в наблюдаемых спектральных линиях в разупорядоченных сегнетоэлектриках.

Разупорядоченные сегнетоэлектрики, включающие группу сегнетоэлектриков с размытыми фазовыми переходами, например $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), группу виртуальных сегнетоэлектриков с нецентральными примесями, например $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ (KLT), $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$, а также группу смешанных систем семейства KN_2PO_4 (KDP), например $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{H}_2\text{PO}_4$ (RADP), привлекают пристальное внимание ученых благодаря аномалиям физических свойств. Аномалии в значительной мере связаны со сложным видом фазовых диаграмм этих систем, которые могут включать сегнетоэлектрическую, антисегнетоэлектрическую фазы, дипольное стекло, а также смешанную сегнето-стеклольную фазу. Разнообразие фазовых диаграмм разупорядоченных сегнетоэлектриков обусловлено в основном различием источников случайных полей, видом, величиной создаваемых ими полей и, в особенности, функцией их распределения [1–4]. В результате наблюдаемые физические свойства таких систем сильно зависят от характеристик случайных полей, причем средние макроскопические и локальные свойства могут существенно отличаться. В связи с последним обстоятельством исследование разупорядоченных сегнетоэлектриков методами радиоспектроскопии (ЭПР, ЯМР) оказалось особенно информативным (см., например, [5,6]). Случайные поля, создаваемые беспорядочным замещением катионов (например, Mg и Nb в PMN, Sc и Ta в PST), примесями, вакансиями в катионной и анионной подрешетках и др., приводят к неоднородному уширению резонансных линий. Обычно это уширение больше вклада однородного уширения, так что функция распределения случайных полей определяет форму линий в разупорядоченных сегнетоэлектриках. Поэтому исследование формы линии ЭПР и ЯМР может быть источником ценной информации об

особенностях функции распределения случайных полей, которая получается путем сравнения рассчитанных и наблюдаемых форм линий. До настоящего времени расчеты формы резонансных линий проводились для смешанных систем типа KDP в предположении гауссовой функции распределения случайных электрических полей и константы дипольного взаимодействия в модели Изинга на основе формализма реплик, используемого для спиновых стекол (см., например, [7]). Более общий строгий метод расчета, свободный от предположений о виде функции распределения случайных полей, базируется на использовании статистической теории [8,9]. Расчеты проводились в основном в рамках статистической теории первого порядка, учитывающей линейные вклады случайных полей. Можно было ожидать, что в разупорядоченных сегнетоэлектриках, для которых характерны большие случайные поля, необходим учет нелинейных и пространственных корреляционных эффектов. Общий формализм расчета функции распределения случайных полей с учетом указанных выше эффектов в рамках статистической теории был развит нами недавно [10].

В настоящей работе предложенный формализм применен к расчету формы резонансных линий и обобщен учетом вклада однородного уширения. Проведено сравнение теории с экспериментом. Показано, что рассчитанные формы линий хорошо описывают наблюдаемые в ряде разупорядоченных сегнетоэлектриков.

1. Теория формы резонансных линий

В статистической теории интенсивность поглощения $I(\omega)$ пропорциональна числу конфигураций источников случайных полей, приводящих к заданному сдвигу часто-

ты $\Delta\omega(r_1, \dots, r_N)$ в точке наблюдения [8],

$$I_N(\omega) = \frac{1}{V^N} \int \dots \int d^3r_1 \dots d^3r_N \times \delta[\omega - \Delta\omega(r_1, \dots, r_N)]. \quad (1)$$

Здесь $V = \int d^3r$, N — число источников случайного поля, которые предполагаются независимыми и изотропно распределенными в точках r_1, \dots, r_N , причем точка наблюдения совпадает с началом отсчета. В общем случае изменение частоты резонансного перехода может включать как линейные, так и нелинейные по локальному возмущению $\Delta\omega(r_i)$ вклады, а именно

$$\Delta\omega(r_1, \dots, r_N) = \omega_N + \alpha_2\omega_N^2 + \alpha_3\omega_N^3 + \dots + \alpha_m\omega_N^m, \quad (2)$$

$$\omega_N = \sum_{i=1}^N \Delta\omega(r_i), \quad (3)$$

где параметры нелинейности α_m имеют размерность, обратную $(m - 1)$ -й степени частоты. Отметим, что нелинейные члены в (2) включают произведения типа $(\Delta\omega(r_i))^k$ и типа $\Delta\omega(r_1)\Delta\omega(r_2)\dots\Delta\omega(r_k)$, учитывающие эффект пространственных корреляций.

Представляя δ -функцию в (1) в виде интеграла Фурье, подставляя (2) и (3) в подынтегральное выражение для Фурье-образа $I_m(\omega)$, после ряда преобразований находим [10]

$$I_m(\omega) = \sum_{k=1}^m \frac{I_1(\omega_k)}{|f'(\omega_k)|}, \quad (4)$$

$$f(\omega') = \omega - \omega' - \alpha_2\omega'^2 - \dots - \alpha_m\omega'^m. \quad (5)$$

где ω_k — действительные корни уравнения

$$f(\omega')|_{\omega'=\omega_k} = 0. \quad (6)$$

Таким образом, форма линий, рассчитанная в m -м порядке статистической теории, учитывающей нелинейные члены в сдвиге частоты вплоть до m -го порядка, выражается через $I_1(\omega)$, которая рассчитывается в рамках статистической теории первого порядка, учитывающей лишь линейные члены в сдвиге частоты. Функция $I_1(\omega)$ рассчитана для многих наиболее часто встречающихся источников случайных полей: точечных зарядов, электрических диполей, центров дилатации, и показано, что она обычно симметрична и может быть представлена в виде гауссиана, лорентциана или хольцмаркиана [8,9]. Форма линии $I_m(\omega)$, учитывающая нелинейные эффекты, как видно из (4)–(6), не может быть представлена простым наложением вышеуказанных форм, поскольку коэффициенты при $I_1(\omega)$ зависят от ω . Например, форма линии, рассчитанная с учетом нелинейных эффектов второго порядка $I_2(\omega)$, как следует из (4)–(6), представляется в виде

$$I_2(\omega) = \frac{\theta(\mp\omega \pm \omega_c)}{|\sqrt{1 + 4\alpha_2\omega}|} \left[I_1 \left(\frac{\sqrt{1 + 4\alpha_2\omega} - 1}{2\alpha_2} \right) + I_1 \left(-\frac{\sqrt{1 + 4\alpha_2\omega} + 1}{2\alpha_2} \right) \right],$$

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0, \end{cases} \quad (7)$$

верхний (нижний) знак соответствует положительным (отрицательным) значениям α_2 , а $\omega_c = -(1/4\alpha_2)$ является критическим значением частоты, при котором $I_2(\omega)$ расходится. $I_2(\omega) = 0$ при $\omega < \omega_c$ ($\alpha_2 > 0$) или при $\omega > \omega_c$ ($\alpha_2 < 0$). Таким образом, $I_2(\omega)$ — асимметричная функция частоты. Критические значения частоты, при которых интенсивность линии неограниченно возрастает, получены и при учете нелинейных членов третьей степени для $\alpha_3 < 0$ [10]. В случае же $\alpha_3 > 0$ форма линии оказалась симметричной относительно резонансной частоты, с которой мы совместили начало отсчета для ω . Упомянутые выше расходимости исчезают при учете любого (даже малого) вклада однородного уширения путем замены ω на $\omega \pm (i/\tau)$. Такая замена соответствует тому, что неоднородно уширенная линия, как известно, является огибающей спин-пакетов лоренцевой формы с полушириной на полувысоте $1/\tau$. Заметим, что предложенная процедура проще обычно используемой, в которой неоднородно уширенная линия, учитывающая как однородный, так и неоднородный вклады, представляется в виде

$$I_m(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega, \omega') f_m(\omega') d\omega', \quad (8)$$

$$J(\omega, \omega') = \frac{\tau}{\pi(1 + (\omega - \omega')^2\tau^2)}. \quad (9)$$

Здесь $f_m(\omega')$ — функция распределения случайных полей, $I(\omega, \omega')$ — спин-пакет лоренцевой формы. Видно, что, когда $J(\omega, \omega') = \delta(\omega - \omega')$, $I_m(\omega) \equiv f_m(\omega)$. Далее показано, что (8), (9) дают тот же результат, что и замена ω на $\omega \pm (i/\tau)$ в (4). В случае когда однородное уширение мало по сравнению с неоднородным, форма линии вблизи $\omega \simeq \omega_c$ определяется в основном механизмами однородного уширения линии (например, реориентационным движением, дипольным взаимодействием одинаковых спинов), тогда как в области $\omega > \omega_c$ форма линий обусловлена в основном неоднородным уширением. Подчеркнем, что указанное разделение вкладов однородного и неоднородного уширения является характерным признаком определяющего вклада нелинейных эффектов в неоднородном уширении резонансных линий. Последние особенно существенны в разупорядоченных сегнетоэлектриках, и, как показано далее, увеличиваются с ростом степени беспорядка и величины диэлектрической проницаемости, так что форма линий должна зависеть от температуры. Поскольку температурная зависимость неоднородного уширения резонансных линий в разупорядоченных сегнетоэлектриках обусловлена параметрами нелинейности, обсудим более подробно этот вопрос.

2. Сдвиг резонансной частоты и параметры нелинейности

1) В разупорядоченных сегнетоэлектриках определяющее влияние на свойства и вид фазовой диаграммы обусловлено случайными электрическими полями. В дальнейшем будем рассматривать эти поля как основную причину сдвига частоты из-за электрополевого эффекта в радиоспектроскопии.

Сдвиг частоты, обусловленный электрополевым эффектом, может быть как линейным, так и нелинейным по электрическому полю [9]. Линейные эффекты возможны лишь у парамагнитных центров, локальная симметрия которых не содержит центра инверсии, тогда как нелинейные эффекты имеют место всегда. Отметим, что локальная симметрия зависит как от структуры парамагнитного центра, так и от симметрии решетки. Например, в нецентросимметричных структурах локальная симметрия не содержит центра инверсии, тогда как в кубических решетках это справедливо только для нецентральных ионов или комплексных центров типа примесь–вакансия и др.

Величина электрополевых эффектов зависит, как известно [9], от величины спина, и в линейном по E приближении спин-гамильтониан H_E имеет вид

$$\hat{H}_E = \sum E_i \hat{S}_j (T_{ijk} H_k + F_{ijk} I_k) + R_{ijk} E_i \{ \hat{S}_j \hat{S}_k \}, \quad (10)$$

где S_i , I_j , E_l и H_k — соответственно компоненты спина электрона, ядра, электрического и магнитного полей. Третий член в (10) равен нулю для $S = 1/2$. Линейные и нелинейные по электрическому полю сдвиги частоты резонансного перехода могут быть получены с помощью расчета матричных элементов спин-гамильтониана (10) на волновых функциях независимого от электрического поля спин-гамильтониана \hat{H}_0 соответственно в первом и более высоких порядках теории возмущений. Кроме того, нелинейные по E сдвиги частот могут быть получены и в первом порядке теории возмущений при учете нелинейных по E членов спин-гамильтониана [11]. Следует подчеркнуть, что электрополевым эффектом может приводить не только к сдвигу частоты, но и к расщеплению линий, например в кристаллах симметрии T_d . В таких решетках существуют два инверсионно неэквивалентных положения, для которых все параметры одинаковы, тогда как поле E отличается знаком, что и приводит к расщеплению линий во внешнем поле, наблюдавшемуся в ряде кристаллов [9]. В сегнетоэлектриках такое расщепление наблюдалось, например, в спектре ЭПР Ti^{2+} из-за появления спонтанной поляризации при пара–сегнетоэлектрическом переходе в RbH_2PO_4 , а также в разупорядоченном сегнетоэлектрике RADP [12].

2) Параметры нелинейности в сегнетоэлектриках обычно получаются на основе исследования влияния внешнего электрического поля на поляризацию решетки P и описываются с помощью выражения для свободной энергии $\Phi(P)$. С целью иллюстрации рассмотрим случай

поляризации P , индуцированной полем $E \parallel z$ ($E_z \equiv E$, $P_z \equiv P$), в центросимметричных решетках

$$\Phi(P, E) = \Phi_0 + \frac{1}{2} a P^2 + \frac{1}{4} b P^4 + \frac{1}{6} c P^6 + \dots - P E. \quad (11)$$

Поляризация, как обычно, определяется из условия $(d\Phi/dP) = 0$, т. е.

$$aP + bP^3 + cP^5 + \dots = E. \quad (12)$$

В линейном случае ($b = c = \dots = 0$, $P \equiv P_l$, $E \equiv E_l$)

$$P_l = \xi E_l, \quad a = \xi^{-1}, \quad (13)$$

где ξ — статическая диэлектрическая проницаемость системы. Подставляя P_l в (12), находим

$$E = E_l + b \xi^3 E_l^3 + c \xi^5 E_l^5 + \dots \quad (14)$$

Сравнивая выражение (14) с (2), где ω_N — сдвиг частоты в линейном по полю приближении, находим

$$\alpha_m = \frac{\alpha_m^0 \xi^m}{A^{m-1}}. \quad (15)$$

Здесь $\alpha_3^0 \equiv b$, $\alpha_5^0 \equiv c$ и т.д. зависят от сорта материала и обычно не зависят от температуры, тогда как $\xi^m(T)$ определяет температурную зависимость параметров нелинейности α_m . Константа $A = |d\omega/dE|$ определяется матричными элементами гамильтонианов электрополевого эффекта H_E (см., например, выражение (10)) и может зависеть от величины магнитного поля и его ориентации относительно кристаллической решетки. В обычных сегнетоэлектриках $\xi \sim 1/(T - T_c)$ (T_c — температура фазового перехода), так что α_m должны сильно возрастать вблизи T_c . В разупорядоченных сегнетоэлектриках величина ξ зависит как от температуры T , так и от степени беспорядка в системе. Так, например, показано [13], что в сегнетоэлектрике с размытым фазовым переходом PST, который может быть получен с любой степенью беспорядка, отношение максимальных значений ξ ($f = 0.1$ kHz) двух образцов, степень упорядочения которых существенно отличается, равно 1.5, причем с ростом степени упорядочения ξ' уменьшается, а максимум становится более резким. Анализ измеренных температурных зависимостей параметров нелинейности третьего порядка образцов PST с разной степенью упорядочения показал [13], что параметр нелинейности образцов с большей степенью беспорядка существенно больше, чем у более упорядоченных образцов и формула (13) достаточно хорошо описывает эксперимент для $T \leq T_m$ (T_m — температура, при которой $\xi(T)$ максимально), тогда как при $T > T_m$ можно говорить лишь о качественном соответствии, которое улучшается с ростом упорядоченности образца. Последнее связано, по-видимому, с тем, что формулы (11)–(15), приведенные для иллюстрации происхождения температурной зависимости параметров нелинейности, строго справедливы для упорядоченных сегнетоэлектриков. Для разупорядоченных сегнетоэлектриков, как показало сравнение

с экспериментом [13], можно считать, что формула (15) дает качественно правильное описание температурной зависимости параметров нелинейности.

3. Форма резонансных линий в нецентросимметричных кристаллах

1) В таких системах сдвиг частоты из-за случайных полей включает как четные, так и нечетные степени нелинейных вкладов. Поскольку величина этих вкладов обычно уменьшается с ростом степени нелинейности, ограничимся наибольшим (квадратичным) вкладом, т. е. учтем в сдвиге частоты (2) первые два слагаемых. В этом случае форма неоднородно уширенных линий определяется формулой (7), в которой следует заменить ω на $\omega + (i/\tau)$, где $1/\tau$ — полуширина спинового пакета. Для дальнейших расчетов выберем $I_1(\omega)$ в гауссовой форме

$$I_1(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp(-\omega^2/2\Delta^2). \quad (16)$$

Тогда действительная часть формулы (7), определяющая форму резонансных линий, переписывается в виде

$$I_2(\omega) = \frac{(1/2) + (1/\pi) \operatorname{arctg} \tau(\omega - \omega_c)}{\Delta \sqrt{2\pi} (\varphi(\omega))^{1/2}} \times \left\{ \exp \left[\frac{f_1(\omega) - 2(1 + 2\alpha_2\omega)}{8\alpha_2^2\Delta^2} \right] \cos \frac{(4\alpha_2/\tau) - f_2(\omega)}{8\alpha_2^2\Delta^2} + \exp \left[\frac{-f_1(\omega) - 2(1 + 2\alpha_2\omega)}{8\alpha_2^2\Delta^2} \right] \cos \frac{(4\alpha_2/\tau) + f_2(\omega)}{8\alpha_2^2\Delta^2} \right\},$$

$$\varphi(\omega) = \sqrt{(1 + 4\alpha_2\omega)^2 + (4\alpha_2/\tau)^2},$$

$$f_{1,2}(\omega) = \sqrt{2} \sqrt{\varphi(\omega) \pm (1 + 4\alpha_2\omega)}. \quad (17)$$

Видно, что (17) переходит в (7) при $1/\tau \rightarrow 0$. Из (17) следует также, что в пределе большого нелинейного вклада (безразмерный параметр нелинейности $\alpha_2\Delta > 1$) экспоненты в (17) стремятся к единице, так что при $\omega > \omega_c$ $I_2(\omega) \rightarrow 1/\sqrt{1 + 4\alpha_2\omega}$. Форма линий, построенная по формуле (17) для различных значений параметра нелинейности α_2 и величины $1/\tau$, представлена на рис. 1. Видно, что форма линий существенно отличается от гауссовой формы, соответствующей линейному приближению. Наиболее важно, что форма линии асимметрична даже при небольших параметрах нелинейности, и ее асимметрия сильно возрастает с ростом $\alpha_2\Delta$, стремясь к пределу $I_2(\omega) = 1/\sqrt{1 + 4\alpha_2\omega}$ для $\omega > \omega_c$. Вблизи критической частоты ($\omega \simeq \omega_c \pm 1/\tau$) форма линии полностью определяется вкладом однородного уширения. Последнее справедливо как при больших (рис. 1, a), так и при средних величинах параметра нелинейности (рис. 1, b), когда форма линии представляется не одним, а двумя пиками разной интенсивности, один из которых

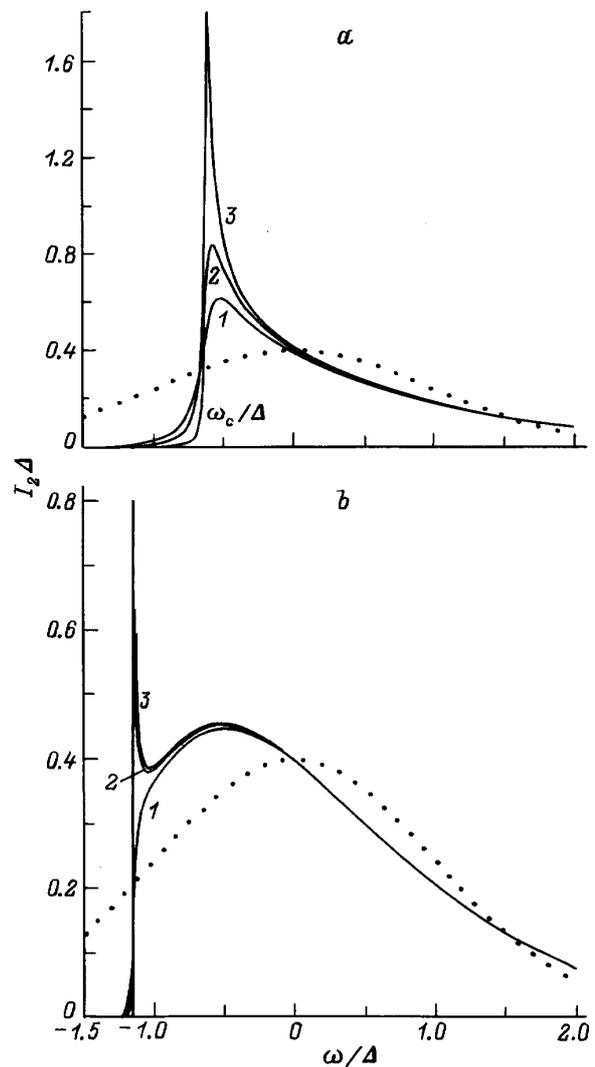


Рис. 1. Неоднородно уширенные формы линий, вычисленные на основе уравнения (17). Пунктирная линия — гауссова форма, соответствующая линейному приближению без однородного уширения. $\alpha_2\Delta = 0.4$ (a) и 0.22 (b). $(\tau\Delta)^{-1}$: a) 1 — 0.1, 2 — 0.05, 3 — 0.01; b) — 0.3, 2 — 0.016, 3 — 0.01.

связан со знаменателем, а другой — с экспонентами в (17). Из рис. 1, a, b видно также, что форма правого крыла определяется неоднородным уширением, тогда как левое крыло обусловлено вкладом однородной ширины. В случае больших параметров нелинейности форма линии описывается кривой с острым максимумом при $\omega = \omega_c$ (рис. 1, a), интенсивность которого увеличивается, а ширина на полувысоте уменьшается с уменьшением однородного вклада. При меньших параметрах нелинейности линия имеет два максимума, которые превращаются в один с ростом величины $1/\tau$ (рис. 1, b).

На рис. 2 представлена ожидаемая трансформация формы линий с температурой при приближении к температуре фазового перехода. Параметр нелинейности оценивался по формуле (14) и предполагалось, что $1/\tau$

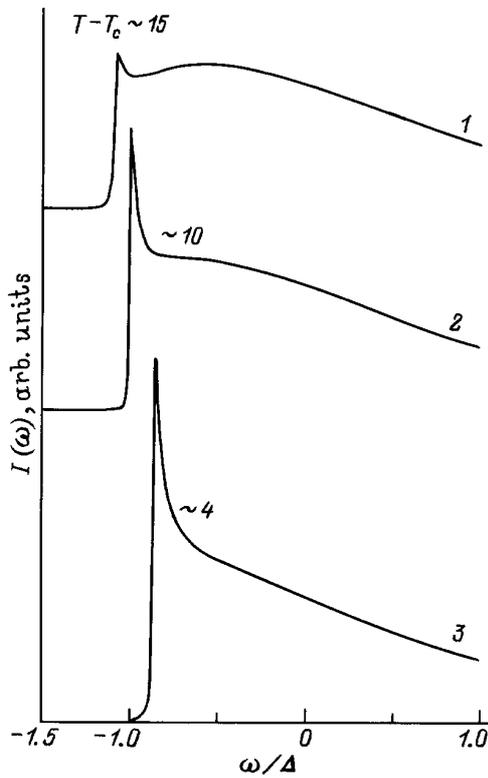


Рис. 2. Рассчитанное преобразование формы спектральных линий вблизи температуры перехода. $\alpha_2\Delta$ и $(\tau\Delta)^{-1}$: 1 — 0.22 и 0.014, 2 — 0.25 и 0.011, 3 — 0.3 и 0.008.

экспоненциально растет с увеличением температуры. Для определенности значения величин $\xi(T)$ и $1/\tau(T)$ взяты из [14] для $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0.157$).

2) Перейдем к рассмотрению сегнетоэлектриков семейства KDP, имеющих симметрию T_d в параэлектрической фазе. Как указывалось в п. 1 раздела 2, в таких системах имеются два инверсионно-неэквивалентных положения, что приводит к расщеплению резонансных линий в поле E , обусловленном поляризацией решетки в сегнетофазе. Положения первой и второй линий определяются обычно в первом порядке теории возмущений, где возмущением служит спин-гамильтониан (10) для $+E$ и $-E$ соответственно. В этом приближении центр тяжести этих линий соответствует $\omega = 0$, так что одна линия находится в области $\omega > 0$, а другая — в области $\omega < 0$. Форма каждой из этих линий описывается формулами (7), (17) соответственно для $\omega > 0$ и $\omega < 0$. Заметим, что начало отсчета частоты ω совмещено с резонансной частотой ω_0 , т.е. $\omega \equiv \omega' - \omega_0$, так что учет нелинейных по E членов приведет к перенормировке ω_0 для четных по E вкладов либо к дополнительному сдвигу линий для нечетных.

На рис. 3 приведен вид спектра, который может наблюдаться в разупорядоченных сегнетоэлектриках семейства KDP. Он был рассчитан для ряда значений параметра нелинейности и однородной ширины. Видно, что пере-

крытие хвостов линий увеличивает значения $I_2(\omega)$ в области вблизи $\omega \simeq 0$, тогда как форма линий вблизи их максимумов практически не меняется (ср. рис. 1 и 3, а). Такое поведение должно быть характерным для всех обычных сегнетоэлектриков, поскольку поляризация решетки, приводящая к расщеплению линий, всегда значительно больше флуктуаций внутренних полей, приводящих к неоднородному уширению. В случае же дипольных стекол флуктуации могут быть того же порядка, что и среднее поле. Это приводит к более существенному перекрытию линий и более сложному спектру (рис. 3), вплоть до исчезновения максимумов вблизи $\omega = \pm(\omega'_0 + \omega_c)$ и появления одной широкой линии с максимумом при $\omega = 0$ с увеличением однородного вклада. Поскольку параметр нелинейности с ростом температуры увеличивается в области $T < T_c$ и уменьшается в области $T > T_c$, форма линии будет существенно различной в указанных температурных интервалах. В случае когда $1/\tau$ определяется прыжками между эквивалентными положениями, проведенное рассмотрение

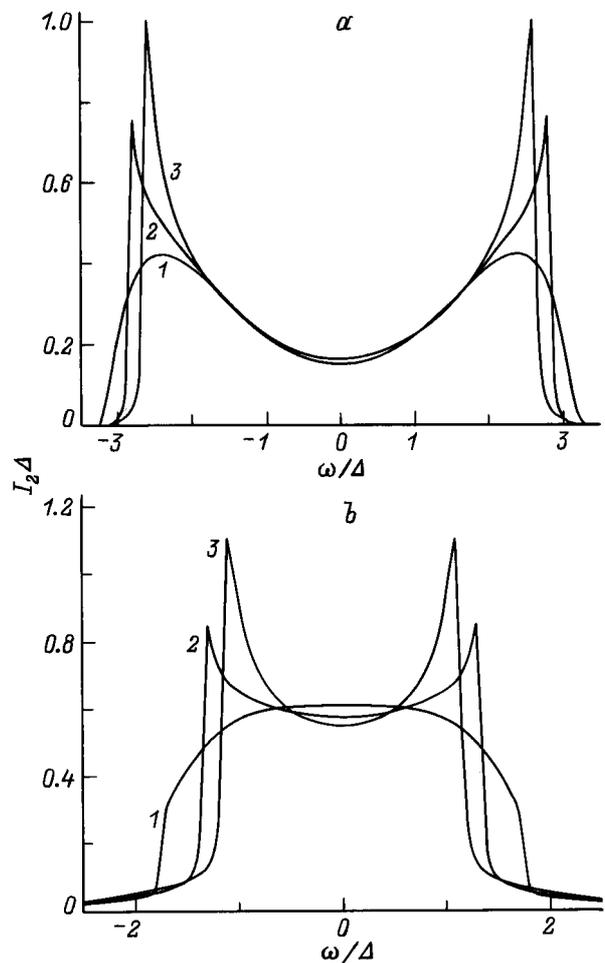


Рис. 3. Спектры, состоящие из двух линий, в кристаллах симметрии T_d . $\alpha_2\Delta$ и $(\tau\Delta)^{-1}$: 1 — 0.22 и 0.02, 2 — 0.3 и 0.027, 3 — 0.4 и 0.035. Расстояние между линиями составляет 4Δ (а) и Δ (б).

обобщает теорию формы резонансных линий в режиме двигательного уширения на случай существенно нелинейных вкладов в неоднородное уширение. Отметим, что в режиме двигательного сужения, наблюдаемого обычно при высоких температурах, нелинейные эффекты будут невелики, так что изменения спектра с температурой будут иметь обычный вид [15].

4. Форма резонансных линий в центросимметричных системах

1) В таких системах форма линий представляется выражениями (4)–(6), в которых следует оставить лишь параметры нелинейности нечетных степеней, т.е. $\alpha_{2k+1} \neq 0, \alpha_{2k} = 0 (k = 1, 2, \dots)$. Действительно, в рассматриваемом случае, когда сдвиги частот обусловлены случайными электрическими полями источников, расположенных в точках r_1, \dots, r_n , α -компонента случайного поля с учетом линейных и нелинейных вкладов может быть записана в виде

$$E_\alpha(r_1, \dots, r_N) = \varepsilon_{\alpha N} + \beta_2 \varepsilon_{\alpha N}^2 + \dots + \beta_3 \varepsilon_{\alpha N}^3,$$

$$\varepsilon_{\alpha N} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_\alpha(r_i). \quad (18)$$

Поскольку левая и правая части должны одинаково изменяться при операции инверсии ($\varepsilon_{\alpha N} \rightarrow -\varepsilon_{\alpha N}, E_\omega \rightarrow -E_\alpha$), мы приходим к выводу о том, что $\beta_2 = \beta_4 = \dots = \beta_{2k} = 0$. Учитывая, что $\alpha_m = \beta_m/A^{m-1}$, приходим к выводу о том, что в центросимметричных системах отличны от нуля лишь параметры нелинейности нечетных степеней.

Оказалось, что $I_3(\omega)$ существенно зависит от знака параметра нелинейности α_3 . Из (15) следует, что $\alpha_3 > 0$ и $\alpha_3 < 0$ соответствуют сегнетоэлектрикам с фазовым переходом второго и первого рода соответственно. Рассмотрим случай $\alpha_3 > 0$.

2) Для $\alpha_3 > 0$ уравнение (6) имеет один единственный корень. С учетом вклада однородного уширения в формуле (4) для случая гауссовой формы линии в линейном приближении (16) находим

$$I_3(E) = \text{Re} \frac{1}{\Delta \sqrt{2\pi} |1 + 3zx_0^2|} \exp\left(-\frac{x_0^2}{2}\right), \quad (19)$$

$$x_0 = 2^{-1/3} z^{-1/2} \left[\left(z^{1/2} x + \sqrt{\frac{4}{27} + x^2 z} \right)^{1/3} + \left(z^{1/2} x - \sqrt{\frac{4}{27} + x^2 z} \right)^{1/3} \right]. \quad (20)$$

Здесь $z \equiv \alpha_3 \Delta^2$ — безразмерный параметр нелинейности, $x \equiv \omega/\Delta$ — безразмерная частота, $y = 1/(\tau\Delta)$ — безразмерная полуширина спин-пакета, определяющая вклад однородного уширения.

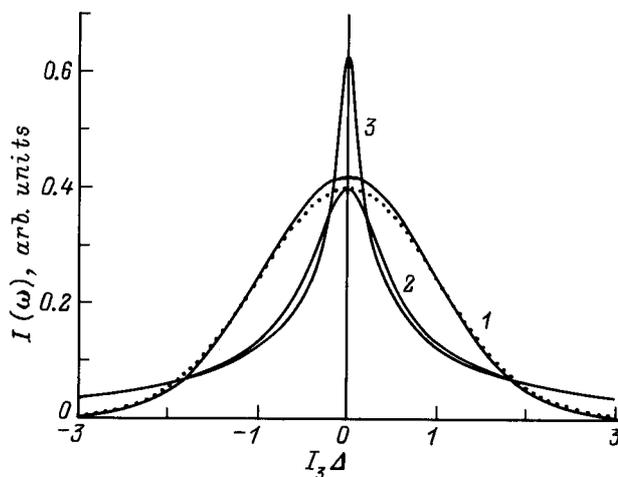


Рис. 4. Форма неоднородно уширенной линии с учетом нелинейных эффектов третьего порядка (см. (19), (20)). $\alpha_3 \Delta^2$ и $(\tau\Delta)^{-1}$: 1 — 0 и 0.3, 2 — 1 и 0, 3 — 1 и 0.3.

На рис. 4 представлена форма неоднородно-уширенной линии, построенной на основе (19), (20). Видно, что в отличие от $I_2(\omega)$ функция формы $I_3(\omega)$ строго симметрична относительно резонансной частоты, при которой она имеет максимум. Нелинейные эффекты в неоднородном уширении сужают линию и поднимают ее крылья (ср. кривые 1 и 2 на рис. 4). Из рис. 4 видно также, что однородное уширение изменяет форму линии главным образом вблизи резонансной частоты, сохраняя практически неизменными крылья линии, поведение которых определяется неоднородным уширением. Укажем, что, когда неоднородное уширение обусловлено лишь линейными вкладами случайных полей, т.е. определяется линией 1 на рис. 4, учет однородного уширения той же величины, что и на кривой 3 ($1/(\tau\Delta) = 0.3$), приводит лишь к незначительному увеличению интенсивности максимума, легкому сужению линии и небольшому подъему крыльев (ср. линию 1 и пунктирную кривую). Таким образом, именно нелинейные эффекты в неоднородном уширении усиливают влияние однородных механизмов уширения, которые оказались особенно существенными вблизи резонансной частоты. Поскольку величина параметра нелинейности изменяется с температурой так, что $\alpha_3 \sim \xi^3(T)$ (см. п. 2 раздела 2), линия должна сужаться при понижении температуры в интервале $T > T_c$ и уширяться в интервале $T < T_c$.

5. Обсуждение результатов

Предложенная теория формы неоднородно уширенных линий магнитных резонансов в разупорядоченных сегнетоэлектриках может быть применена к описанию иных спектральных линий, а именно в оптических, мессбауэровских, диэлектрических и др. спектрах. Учитывая, что механизмы, приводящие к неоднородному уширению

линий, весьма разнообразны и могут быть значительными не только в разупорядоченных, но и в обычных ферромагнетиках и сегнетоэлектриках, где нелинейные вклады существенно возрастают вблизи температуры перехода T_c (см. [15]), можно заключить, что в данной работе развита теория формы неоднородно уширенных спектральных линий для широкого класса твердых тел. Например, представленная на рис. 2 трансформация формы линии при приближении к температуре фазового перехода в $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0.157$) близка к наблюдавшейся недавно в спектре комбинационного рассеяния света первого порядка на оптическом фоне TO_2 в этом материале [14]. Подчеркнем, что в непосредственной близости от T_c наблюдаемая форма линии для $\omega > \omega_c$ хорошо описывается предсказанным теорией выражением $I_2(\omega) \sim 1/\sqrt{1+4\alpha\omega}$. Отметим, что второй менее интенсивный максимум, появляющийся при удалении от температуры перехода при $\omega \simeq 220 \text{ cm}^{-1}$, был ошибочно интерпретирован в [14] как некоторый дополнительный пик, появившийся из-за вклада акустических фононов.

Наблюдавшееся изменение с ростом температуры спектра ЭПР Ti^{2+} в $\text{Rb}_{0.3}(\text{NH}_4)_{0.7}\text{H}_2\text{PO}_4$ (RADP-70) [12] качественно соответствует представленному на рис. 3, *b*, носящему иллюстративный характер, так как величины параметров нелинейности и однородного уширения в нем выбраны достаточно произвольно. Кроме того, расчеты проводились в предположении, что однородная ширина обусловлена движением рассматриваемого спина или его окружения с единственным временем $1/\tau$. Известно, что в состоянии спинового или дипольного стекла обычно имеется спектр времен релаксации, характеризующийся функцией распределения. Учет этой функции $f(\tau)$ при расчете формы линии путем усреднения типа $\int I_2(\omega, \tau)f(\tau)d\tau$ мог бы привести к изменению функции распределения, и, по-видимому, пики вблизи $\omega \simeq \omega_c$ на рис. 1–3 стали бы менее резкими. С другой стороны, расчет функции $f(\tau)$ является достаточно сложной задачей, и вид $f(\tau)$ существенно определяется распределением случайных электрических полей в системе [3], так что для нахождения формы линий понадобится некоторая самосогласованная процедура. В теории с одним временем τ можно считать, что оно соответствует его наиболее вероятному значению, которое больше полуширины распределения $\Delta\tau$ [16].

Предложенная теория, в которой динамика определяется одним временем τ , качественно верно описывает и наблюдавшиеся температурные изменения формы линии ЯМР дейтерия в RADP-44 [7]. В [7,12] наблюдавшиеся формы линий ЯМР и ЭПР описаны на основе функции распределения локальной поляризации разупорядоченных сегнетоэлектриков, соответствующей фазе дипольного стекла для модели Изинга в предположении гауссового распределения случайного взаимодействия и случайных полей. Вид этой функции распределения в режиме двигательного уширения близок к приведенному на рис. 3, *a, b*. Однако полученные нами результаты не ограничены перечисленными выше предположениями,

включают эффекты нелинейности и потому являются более общими. Линии ЯМР ядер, обладающих большим квадрупольным моментом, в разупорядоченных сегнетоэлектриках могут быть неоднородно уширены из-за флуктуаций градиентов электрических полей. В частности, наблюдавшаяся форма линий ЯМР ^{93}Nb и PMN [17] была описана численно методом Монте-Карло, причем расчет градиентов электрического поля, обусловленных беспорядком в замещении ионов, проводился с учетом гауссовой функции распределения смещений Nb относительно узельного положения идеальной структуры PMN. В [18] для описания спектров ЯМР ^{87}Rb , уширенных квадрупольными взаимодействиями, использовался как численный метод Монте-Карло, так и иной подход, в котором распределение градиентов электрических полей связывалось с распределением локальной поляризации решетки. Возможно, благодаря этой связи форма наблюдавшейся линии ЯМР ^{93}Nb в PMN [5,17] близка к приведенной на рис. 4. В предложенном нами подходе форма линий, уширенных квадрупольным взаимодействием, в общем случае может быть рассчитана на основе (4)–(6), поскольку механизмы, приводящие к сдвигу частоты в формулах (2) и (3), могут быть любыми. Затруднения могут возникать лишь в случае переходов $\pm 1/2 \rightarrow \mp 1/2$, для которых сдвиг частоты начинается с квадратичных по градиентам полей членов и таким образом не содержит линейных вкладов, существенно определяющих вид выражения (4). Форма линий магнитных резонансов в случае отсутствия линейных членов в (2), как показало предварительное рассмотрение, также может быть получена в рамках предложенного метода. В заключение укажем, что экспериментальное проявление предсказанных в настоящей работе эффектов нелинейности в форме спектральных линий магнитных резонансов следует искать в области температур, соответствующих максимальным значениям диэлектрической проницаемости, а также при определенных ориентациях внешнего магнитного поля в кристаллах, как следует из (15). Особенно интересным представляется изучение особенностей спектров магнитных резонансов в разупорядоченных сегнетоэлектриках типа PST, PLZT с различными величинами параметров нелинейности. Исследование магнитных резонансов в таких системах позволит получить ценную информацию о природе механизмов, определяющих особенности фазовой диаграммы, и свойств разупорядоченных сегнетоэлектриков.

Список литературы

- [1] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich. *J. Phys.: Condens Matter* **6**, 8, 6317 (1994).
- [2] М.Д. Глинчук, В.А. Стефанович. *ФТТ* **37**, 1, 137 (1995).
- [3] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich. *Ferroelectrics* **169**, 2, 281 (1995).
- [4] M.D. Glinchuk, R. Farhi. *J. Phys.: Condens Matter* **8**, 9, 6985 (1996).

- [5] R. Blinc, D.C. Ailion, B. Gunther, S. Zumer. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 22, 2826 (1986).
- [6] В.В. Лагута, М.Д. Глинчук, И.П. Быков, А.Н. Титов, Е.М. Андреев. *ФТТ* **32**, 10, 3132 (1990).
- [7] R. Blinc, J. Dolincheck, R. Pirc, B. Tadic, B. Zalar, R. Kind, O. Liechti. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 20, 2248 (1989).
- [8] A.U. Stoneham. *Rev. Mod. Phys.* **41**, 1, 82 (1969).
- [9] М.Д. Глинчук, В.Г. Грачев, М.Ф. Дейген, А.Б. Ройцин, Л.А. Суслин. *Электрические эффекты в радиоспектроскопии*. Наука, М. (1981).
- [10] M.D. Glinchuk, I.V. Kondakova, D.V. Anchishkin. *Proc. 28th Congress Ampere. Canterbury* (1996).
- [11] И.Б. Александров. *Теория магнитной релаксации*. Наука, М. (1974).
- [12] R. Kind, R. Blinc, J. Dolincheck, N. Korner, B. Zalar, P. Cevc, N.S. Dalal, J. de Loose. *Phys. Rev.* **43**, 4, 2511 (1991).
- [13] M. Bogs, H. Beige, P. Pitzius, H. Schmitt. *Ferroelectrics* **126**, 1, 127 (1992).
- [14] В.Е. Vugmeister, P. di Antonio, J. Toulouse. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 8, 1646 (1995).
- [15] A. Abragam. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford (1961).
- [16] U.T. Hochli, R. Knorr, A. Loidl. *Adv. Phys.* **39**, 5, 405 (1990).
- [17] M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, V.V. Laguta. *Ferroelectrics* **143**, 1, 39 (1993).
- [18] N. Korner, R. Kind. *Phys. Rev.* **B49**, 9, 5918 (1994).