

УДК 537.635

© 1992

КРОСС-РЕЛАКСАЦИОННОЕ УСРЕДНЕНИЕ СПЕКТРА ЭПР В $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11} : \text{Gd}^{3+}$

В. А. Важенин, К. М. Стариченко

Исследование особенностей поведения сигнала ЭПР, возникающего в результате усреднения из-за кросс-релаксации части спиновых пакетов двух переходов, показало, что передача возбуждения осуществляется посредством магнитного диполь-дипольного взаимодействия. Установлено, что одним из механизмов неоднородного уширения ЭПР линий, способствующего образованию и обуславливающего аномальное поведение интенсивности усредненного за счет кросс-релаксации сигнала, является взаимодействие ионов Gd^{3+} через поле мягких оптических фононов.

1. В [1] нами сообщалось о наблюдении в сегнетоэлектрическом германате свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ($P3 \leftrightarrow P\bar{6}$, $T_c = 450$ К) между переходами $+1/2 \leftrightarrow +3/2$ и $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ тригонального нелокально компенсированного центра Gd^{3+} вблизи совпадения их резонансных положений $H_{\text{рез}}$ ($\vartheta_0 \approx 42^\circ$, ϑ — угол между направлением магнитного поля и оптической осью) дополнительного узкого сигнала, увеличивающегося при приближении к точке совпадения $H_{\text{рез}}$ (рис. 1). Дополнительный сигнал наблюдается смещенным к переходу $-1/2 \leftrightarrow -3/2$, который имеет большую интегральную интенсивность и меньшую ширину. Появление этого сигнала связывается с усреднением за счет кросс-релаксации части спиновых пакетов двух исходных неоднородно-уширенных переходов, для которых вероятность кросс-релаксации W больше расстояния в спектре $\Delta\nu$. Возрастание относительной пиковой интенсивности дополнительного сигнала в районе сегнетоэлектрического перехода (рис. 2) можно объяснить, в частности, увеличением неоднородного уширения сигналов в результате замедления флуктуаций спонтанной поляризации [2], возрастания разброса поляризации, возникшего за счет дипольных дефектов [3], а также взаимодействия парамагнитных центров через поле мягких оптических фононов [4]. Азимутальная угловая зависимость интенсивности нового сигнала, имеющая периодичность 120° , при приближении к сегнетоэлектрическому переходу уменьшается, а в парафазе отсутствует. При исследовании спектра ЭПР вблизи совпадения переходов $+1/2 \leftrightarrow -1/2$, $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ эффектов, подобных описанным, не наблюдается. Лишь при высокой СВЧ-мощности и особенно при понижении температуры наблюдаются двухквантовые переходы.

Похожий вид спектра ЭПР получен в [5-7] при учете релаксации без переворота спина между двумя крамерсовыми дублетами, происходящими из вибронного дублета, расщепленного в результате взаимодействия с большими деформациями. Части линий, уширенных за счет случайного разброса деформаций, оказываются в режиме релаксационного усреднения, что приводит к появлению в центре дополнительного сигнала. Существенным отличием рассматриваемой ситуации от нашей является то, что релаксация происходит на одном парамагнитном ионе.

Целью настоящей работы является исследование механизмов кросс-релаксации, приводящей к наблюдаемым эффектам. Так же как в [1], измерения проводились на спектрометре ЭПР трехсантиметрового диапазона на образцах монокристаллов германата свинца с примесью Gd_2O_3 0.0075, 0.02, 0.1 % в шихте.

2. Для получения количественных характеристик дополнительного сигнала нами проводилась следующая процедура.

При большом $\Delta \nu$ ($1-1.5^\circ$), когда интенсивность дополнительного сигнала пренебрежимо мала (рис. 1), форма хорошо разрешенных первых производных

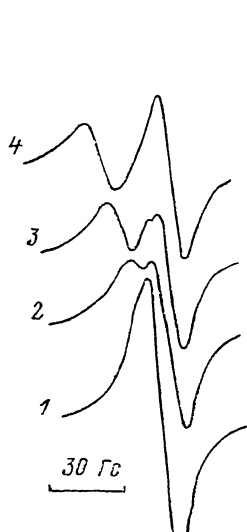


Рис. 1. Вид ЭПР-спектра при различных $\Delta \vartheta = \vartheta - \vartheta_0$.

ϑ_0 — угол, при котором совпадают резонансные положения переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow 3/2$. 1 — 5° , 2 — 15° , 3 — 25° , 4 — 35° . $T=300$ К.

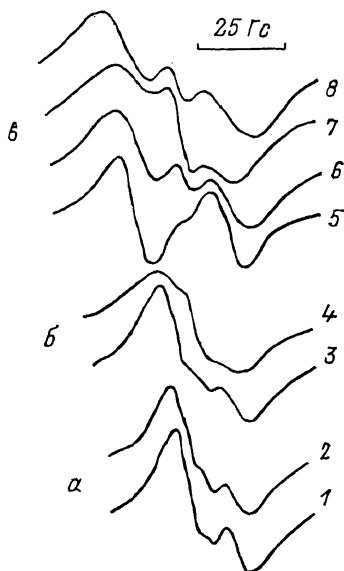


Рис. 2. Вид ЭПР-спектра при различных температурах и ориентациях.

α — $\Delta \vartheta = 18^\circ$, β — 20° , γ — 30° . 1 — 163; 2 — 252; 3 — 323; 4, 5 — 423; 6 — 442; 7 — 446; 8 — 468 К.

сигналов поглощения переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ записывалась в память микро-ЭВМ; записывалась экспериментальная форма спектра ЭПР, состоящего из трех сигналов, при интересующем $\Delta \vartheta$; численным интегрированием находились формы линий поглощения записанных сигналов; измерялось положение переходов при их точном совпадении и в предположении линейной зависимости резонансных положений от $\Delta \vartheta$ находились положения переходов при $\Delta \vartheta_p$; при помощи суммирования линий поглощения, найденных при $\Delta \vartheta_p$ и сдвинутых в положения при $\Delta \vartheta_s$, определялась форма спектра ЭПР без учета кросс-релаксационного усреднения; разность полученного спектра и экспериментального с нормированными интегральными интенсивностями представляла собой форму дополнительного сигнала (рис. 3). Угол ϑ измерялся с точностью 1 мин, погрешность при записи формы линии не превышала 1 %. Для компенсации ошибок при установке точного совпадения резонансных положений переходов эта ориентация устанавливалась многократно, и записанные формы сигналов суммировались.

Оказалось, что при комнатной температуре интегральная интенсивность дополнительного сигнала при $\Delta \vartheta = 0^\circ$ составляет 4 ± 1 % от суммарной интенсивности двух основных сигналов $+1/2 \leftrightarrow +3/2$, $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ и в пределах точности измерений не зависит от концентрации парамагнитной примеси.

Оценить величину эффекта при $\Delta\vartheta \neq 0^\circ$ не удалось в связи с возрастанием погрешностей процедуры измерений и обработки спектра и, по-видимому, с уменьшением интенсивности дополнительного сигнала. Тем не менее были замечены следующие особенности: расстояние между переходами $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ в экспериментальном спектре оказалось меньше, чем между расчетными, и они имели большую ширину (рис. 4), что хорошо согласуется с предполагаемым в [1] поведением спиновых пакетов с $W < \Delta\nu$.

В точном совпадении $H_{\text{рез}}$ переходов $+1/2 \leftrightarrow -1/2$, $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ при низком уровне

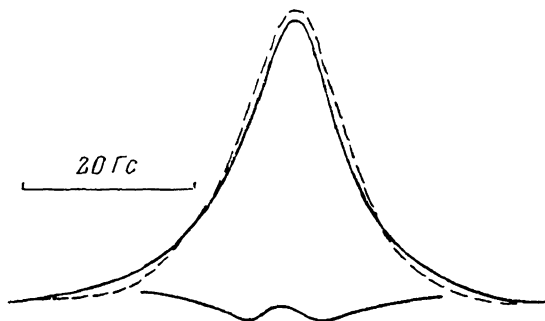


Рис. 3. Форма линии экспериментального (сплошная кривая) и расчетного (штриховая кривая) сигналов при совпадении $H_{\text{рез}}$ переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, а также их разность. $T=300$ К.

СВЧ-мощности (~ 10 дБ), когда двухквантовые переходы должны быть достаточно слабыми, в результате аналогичной обработки спектра был зарегистрирован дополнительный сигнал того же порядка, что и для случая совпадения $H_{\text{рез}}$ переходов $+1/2 \leftrightarrow +3/2$, $-1/2 \leftrightarrow -3/2$. В совпадении резонансных положений переходов $+1/2 \leftrightarrow +3/2$ и $+1/2 \leftrightarrow -1/2$, в котором реализуется иное расположение спиновых пакетов [1], полученная при обра-

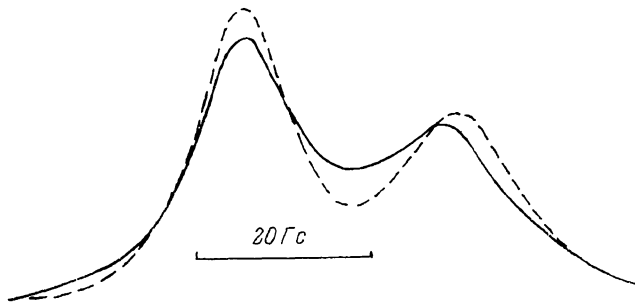


Рис. 4. Экспериментальная (сплошная кривая) и синтезированная (штриховая кривая) формы сигналов $\pm 1/2 \leftrightarrow +3/2$ при $\Delta\vartheta=35'$, $T=300$ К.

ботке относительная интенсивность нового сигнала не превышала точности измерений.

3. Температурные измерения показали, что относительная интегральная интенсивность дополнительного сигнала при точном совпадении $H_{\text{рез}}$ переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ с повышением температуры монотонно растет, не имея особенностей в районе сегнетоэлектрического перехода, что находится в некотором контрасте с рис. 2.

Согласно [2], вероятность процесса передачи квантов энергии от спина i к спину j , разность которых изменяет энергию спин-спинового взаимодействия, дается выражением

$$W_{ij} = h^{-2} |\langle E_i, E_j | H_{ij} | E_i + h\nu_a, E_j - h\nu_b \rangle|^2 g_{a\beta}, \quad (1)$$

где H_{ij} — оператор спин-спинового взаимодействия; $g_{a\beta}$ — функция формы линии, которую приближенно можно представить в виде [8, 9]

$$g_{\alpha\beta} = (2\pi \langle \Delta v_{\alpha\beta}^2 \rangle)^{-1/2} \exp(-(\nu_\alpha - \nu_\beta)^2 / 2 \langle \Delta v_{\alpha\beta}^2 \rangle), \quad (2)$$

где второй момент $\langle \Delta v_{\alpha\beta}^2 \rangle$ — линейная [8] или более слабая [10] функция вторых моментов резонансных линий. При совпадении $H_{\text{рез}}$ двух переходов $(\nu_\alpha - \nu_\beta) \rightarrow 0$, что обуславливает исчезновение сильной зависимости форм-фактора кросс-релаксации от ширины исходных линий. В связи с этим отсутствие особенностей экспериментального поведения интенсивности дополнительного сигнала в области структурного фазового перехода при совпадении положений переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ свидетельствует о независимости $|\langle H_{ij} \rangle|^2$ от температуры, что совершенно естественно для магнитного дипольного механизма передачи возбуждения. В этом случае увеличение ширины линии в районе сегнетоэлектрического перехода должно приводить даже к уменьшению относительной интенсивности дополнительного сигнала. Наблюдение такого поведения осложняется узостью температурного диапазона, где можно его наблюдать, и сложностью измерений в области сегнетоэлектрического перехода.

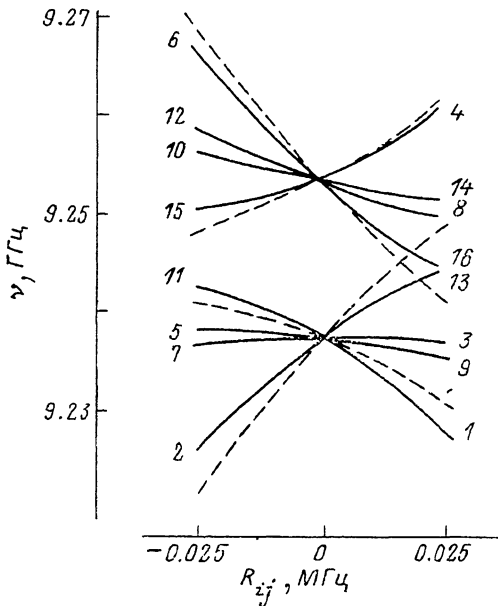
В [1] допускалась возможность передачи возбуждения благодаря спи- спиновому взаимодействию ионов Gd^{3+} через поле мягких фононов вида $(z \parallel C_3)$

$$\sum_{j>i} R_{ij} O_{43}^i O_{43}^j, \quad (3)$$

где O_{43} — спиновые операторы Стивенса, R_{ij} — температурно-зависящая функция расстояния и угла между осью связи и C_3 . Это взаимодействие возникает вследствие наличия в спиновом гамильтониане Gd^{3+} члена вида $b_{43} O_{43}$, линейно связанного со спонтанной поляризацией. Расчеты $|\langle H_{ij} \rangle|^2$ с оператором (3) на функциях, полученных при точной диагонализации матрицы спинового гамильтониана, в предположении непрерывного и равновероятного распределения парамагнитных ионов по кристаллу приводят к вероятности кросс-релаксации между переходами $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, в пять раз большей, чем для переходов $1/2 \leftrightarrow -1/2$, $-1/2 \leftrightarrow -3/2$. Однако предсказывается сильная зависимость от азимутального угла внешнего магнитного поля с периодом в 60° как в сегнето-, так и в парафазе, что противоречит наблюдаемому поведению (см. пункт 1). Вероятность кросс-релаксации за счет магнитного дипольного взаимодействия $(z \parallel H)$, вычисленная также в предположении непрерывного распределения ионов, оказалась практически одинаковой для двух рассматриваемых пар переходов со слабой 120° -градусной азимутальной зависимостью в сегнетофазе, исчезающей в парафазе. Подобное поведение угловой зависимости дополнительного сигнала вблизи совпадения положений переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ можно рассматривать как сильный аргумент в пользу магнитного дипольного механизма кросс-релаксации. Отсутствие дополнительного сигнала в спектре около совпадения переходов $+1/2 \leftrightarrow -1/2$, $-1/2 \leftrightarrow -3/2$, как отмечалось в [1], объясняется малой неоднородной шириной перехода $+1/2 \leftrightarrow -1/2$, обуславливающей быстрое уменьшение интенсивности нового сигнала при уходе от точного совпадения $H_{\text{рез}}$.

4. В работе [1] показано, что в районе совпадения положений переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, а также $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ и $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ реализуется такой характер неоднородного уширения линий за счет разброса и флуктуаций поляризации, который благоприятствует формированию и наблюдению дополнительного сигнала. На наш взгляд, представляет интерес исследовать влияние на уширение этих переходов взаимодействия парамагнитных ионов типа (3). С этой целью была рассчитана зависимость спектра ЭПР пары взаимодействующих ионов Gd^{3+} вблизи совпадения положений переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow +3/2$ (рис. 5) от величины и знака параметра взаимодействия R_{ij} . Зависимость получена в результате точной диагонализации матрицы 64-го порядка, построенной на волновых функциях, взятых в виде произведений состояний, смешанных за счет одноионных взаимодействий.

На рис. 5 приведена также зависимость, полученная при учете только двух состояний каждого из взаимодействующих ионов и смешивания лишь квази-вырожденных состояний. Видно, что приближенный расчет достаточно хорошо передает качественные особенности трансформации спектра отдельного иона в спектр пары. В целом результаты проделанных расчетов аналогичны выводам [11], полученным для спектра ЭПР двух неодинаковых ионов, связанных изотропным обменным взаимодействием. Наиболее интенсивные ЭПР-переходы за счет взаимодействия сдвигаются к центру спектра, тогда как слабые сигналы уходят на периферию. Отсюда следует, что взаимодействие ионов Gd^{3+} через мягкие фононы, так же как и разброс поляризации, приводит к неоднородному уширению, способствующему формированию усредненного за счет кросс-релаксации дополнительного сигнала (т. е. выполнения условия $W > \Delta\nu$) в достаточной для наблюдения окрестности совпадения исходных переходов. Все рассмотренные механизмы неоднородного уширения [2-4] в районе сегнето-



родному уширению, способствующему формированию усредненного за счет кросс-релаксации дополнительного сигнала (т. е. выполнения условия $W > \Delta\nu$) в достаточной для наблюдения окрестности совпадения исходных переходов. Все рассмотренные механизмы неоднородного уширения [2-4] в районе сегнето-

Рис. 5. Зависимость резонансных частот ЭПР-переходов Gd^{3+} с ненулевой вероятностью пары ионов Gd^{3+} , взаимодействующих через поле мягких фононов, вблизи совпадения положений переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ отдельных ионов от величины и знака параметра взаимодействия ($\vartheta = 41.4^\circ$, $H = 3382$ Гс).

Штриховые линии — зависимости, полученные при учете только двух состояний каждого иона. Относительные вероятности переходов: 1 — 0.7, 2 — 1.9, 3 — 3.2, 4 — 3.7, 5 — 3.8, 6 — 5.7, 7 — 6.9, 8 — 7.4, 9 — 7.7, 10 — 8.0, 11 — 9.3, 12 — 11.2, 13 — 11.4, 14 — 11.9, 15 — 13.0, 16 — 14.3.

электрического фазового перехода имеют особенность, что и обуславливает anomальное поведение пиковой интенсивности дополнительного ЭПР-сигнала вблизи совпадения $H_{рез}$ исходных переходов. Механизмом релаксации, приводящей к усреднению части спиновых пакетов двух ЭПР переходов, по-видимому, является магнитное дипольное взаимодействие.

Наблюдаемая независимость относительной интенсивности дополнительного сигнала в точном совпадении резонансных положений переходов $+1/2 \leftrightarrow +3/2$, $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ от концентрации парамагнитной примеси (см. пункт 2) возможна только при близких концентрационных зависимостях скорости кросс-релаксации W и расстояния в спектре между соответствующими спиновыми пакетами $\Delta\nu$. В [12] установлено, что скорость кросс-релаксации, обусловленной магнитным дипольным взаимодействием, — линейная функция концентрации парамагнитной примеси. При точном совпадении $H_{рез}$ $\Delta\nu$ пропорционально ширине исходных линий ЭПР, обусловленной разбросом спонтанной поляризации и взаимодействием парамагнитных ионов через поле мягких оптических фононов. Согласно [3, 13], уширение линии ЭПР вдали от сегнетоэлектрического перехода за счет косвенного электродипольного взаимодействия с дефектами пропорционально концентрации этих дефектов. В германате свинца, легированном ионами гадолиния, имеется богатый спектр точечных дипольных дефектов [14], концентрация которых много больше концентрации парамагнитной примеси. Однако имеют также место сложные комплексы, состоящие из иона

Gd^{3+} и зарядокомпенсирующего дефекта, обладающие большим дипольным моментом. Концентрация этих комплексов естественно пропорциональна концентрации гадолиния. Кроме того, статическое взаимодействие одинаковых парамагнитных ионов через поле мягких оптических фононов тоже должно приводить к уширению сигналов ЭПР, линейно связанному с концентрацией Gd^{3+} [3]. Для выяснения основного механизма неоднородного уширения линий необходимы тщательные исследования температурных и угловых зависимостей ширины и формы сигналов. Пока же можно только утверждать, что близость концентрационного поведения W и $\Delta\nu$ в точном совпадении $H_{рез}$ исходных переходов возможна.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Е. Л. Румянцеву и А. Д. Горлову за участие в обсуждении результатов работы, А. П. Потапову и М. Ю. Артемову за помощь в расчетах и измерениях.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Важенин В. А., Стариченко К. М. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 8. С. 406—408.
- [2] Waldkirch Th., Muller K. A., B€rlinger W. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N 3. P. 1052—1066.
- [3] Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д., Кармазин А. А., Кондакова И. В. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1380—1386.
- [4] Румянцев Е. Л., Важенин В. А., Стариченко К. М. // Тез. докл. VII Всес. симпозиума по спектроскопии кристаллов. Л., 1982. С. 109.
- [5] Herrington J. R., Estle T. L., Boatner L. A. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 9. P. 2933—2945.
- [6] Reynolds R. W., Boatner L. A. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 11. P. 4735—4754.
- [7] Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. 336 с.
- [8] Bloembergen N., Shapiro S., Pershan P. S., Artman J. O. // Phys. Rev. 1959. V. 114. N 2. P. 445—459.
- [9] Kiel A. // Phys. Rev. 1960. V. 120. N 1. P. 137—141.
- [10] Grant W. J. C. // Phys. Rev. 1964. V. 134. N 6A. P. 1555—1581.
- [11] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1. 651 с.
- [12] Сигмен А. Мазеры. М.: Мир, 1966. 520 с.
- [13] Вихний В. С., Борковская Ю. Б. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 472—479.
- [14] Важенин В. А., Стариченко К. М., Гурьев А. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1443—1447.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
19 февраля 1991 г.
В окончательной редакции:
19 июля 1991 г.