

УДК 558.27 : 539

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЯКР В НЕСОРАЗМЕРНЫХ ФАЗАХ Rb_2ZnBr_4 и Cs_2HgBr_4

А. В. Бондарь, С. М. Рябченко, А. Ю. Халахан

Проведены измерения времен релаксации T_2 и T_1 и спектров ЯКР ядер ^{81}Br в кристаллах Rb_2ZnBr_4 и Cs_2HgBr_4 в области несоразмерных фаз (НСФ). Установлено, что при измерении формы спектра ЯКР в НСФ данных кристаллов методом спинового эха регистрируемая зависимость интенсивности эха от частоты заполнения импульсов, полученная при фиксированном временном интервале τ между импульсами, существенно искажена в сравнении с функцией плотности распределения ядер по частотам ЯКР, формируемой волной модуляции кристаллического поля. Искажение обусловлено зависимостью T_2 от частоты в пределах наблюдаемой линии. Показан путь восстановления спектральной функции из получаемых данных. Температурные и частотные зависимости T_1 и T_2 обсуждены на основе фазонно-амплитудной модели, примененной к свойственной исследуемым кристаллам квадратичной зависимости частотных сдвигов от смещений в волне НСФ. Установлено качественное соответствие этой модели получаемым экспериментально зависимостям.

Исследования форм линий ядерного магнитного (ЯМР) и ядерного квадрупольного (ЯКР) резонансов в несоразмерных фазах (НСФ) дают информацию о плотности распределения ядер по местам с различным значением внутрикристаллического поля, модулируемого в условиях НСФ, и, следовательно, о режиме модуляции (плоская волна, солитонный режим). Дополнительная информация о НСФ и свойственных этой фазе элементарных возбуждениях получается из измерений времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксаций. Особенности T_1 в НСФ изучены при этом значительно лучше (см., например, [1, 2] и др.), чем T_2 , которое, как нам известно, исследовалось только в случае пираргирита [3].

Во многих случаях измерения проводятся методом спинового эха. В данной работе мы хотим обратить внимание на то, что при подобных измерениях особенности T_1 и T_2 в НСФ могут сказываться на правильности воспроизведения формы линии магнитного резонанса, и рассмотреть с этой точки зрения данные ЯКР в НСФ Rb_2ZnBr_4 и Cs_2HgBr_4 .

1. И с с л е д у е м ы е к р и с т а л л ы

Высокотемпературные немодулированные фазы (парафазы — ПФ) Rb_2ZnBr_4 и Cs_2HgBr_4 изоморфны друг другу [4]. Ионы Br в них имеют три структурно-неэквивалентных положения, обозначаемые [4] Br (1), Br (2), Br (3). В результате в ПФ данных кристаллов наблюдается по три линии ЯКР для каждого из изотопов ^{81}Br и ^{79}Br . В интервале температур $T_c < T < T_i$ (T_c — температура фазового перехода (ФП) между НСФ и низкотемпературной «соразмерной» фазой (СФ); T_i — температура перехода ПФ—НСФ) для Cs_2HgBr_4 и Rb_2ZnBr_4 реализуется НСФ с $q, \approx \approx 0.15a^*$ и $q_i = (1 + \delta) a^*/3$ соответственно (a^* — вектор обратной решетки, δ — малая величина) [4]; $T_i = 243$ и 346 К, а $T_c = 230$ и 187 К для Cs_2HgBr_4 и Rb_2ZnBr_4 соответственно. В СФ Cs_2HgBr_4 реализуется немодулированная, несегнетоэлектрическая фаза ($q=0$), а в Rb_2ZnBr_4 сегнетоэлектрическая СФ ($q=a^*/3$) [4]. При дальнейшем понижении температуры в обоих соединениях наблюдаются дополнительные ФП.

ЯКР в Rb_2ZnBr_4 изучался в [5], где установлено, что при $T_c < T < T_i$ каждая из линий ЯКР, относящихся к Вг (1), Вг (2), Вг (3), преобразуется в непрерывный с «сингулярностями» спектр, причем для Вг (1) «сингулярности» расположены по краям непрерывного спектра, а для Вг (2) и Вг (3) участки непрерывных спектров перекрываются и «сингулярности» присутствуют как на краях, так и в середине общего спектра. Максимальное расщепление между «сингулярностями», относящимися к спектрам Вг (2) и Вг (3), достигает нескольких мегагерц. Детальный анализ соответствия распределения интенсивностей в этом спектре ожидаемой функции плотности частот ЯКР ядер, расположенных в узлах с различной фазой волны модуляции кристаллического поля, в [5] не проводился.

ЯКР в НСФ Cs_2HgBr_4 исследовался в [4, 6, 7]. Здесь при $T_c < T < T_i$ линия ЯКР, соответствующая Вг (1), преобразовывалась в непрерывный спектр с «сингулярностями» по краям, а переходы, связанные с Вг (2) и Вг (3), становились ненаблюдаемыми. Авторы [4, 7] полагают, что это связано с очень большой шириной соответствующего им непрерывного спектра, однако сравнение ЯКР Cs_2HgBr_4 и Rb_2ZnBr_4 заставляет усомниться в достаточности этого предположения.

Исследуемый нами образец Cs_2HgBr_4 представлял собой монокристалл с размерами $1 \times 1 \times 1$ см. Образцы Rb_2ZnBr_4 были получены в виде мелкокристаллического порошка.

2. Эксперимент и обсуждение

Измерения проводились на установке спинового эха ЯКР типа ИСШ-1. Температура стабилизировалась в пределах ± 0.5 К. Эхо регистрировалось по методу Хана (последовательность 90- и 180°-ных импульсов длительностью τ_{n1} и τ_{n2} , разделенных интервалом τ). Время T_2 определялось по зависимости интенсивности эха I от τ с использованием соотношения

$$I(\tau) = I_0 e^{-2\tau/T_2}, \quad (1)$$

T_1 определялось «четырёхимпульсным» методом по зависимости амплитуды эха после второй пары импульсов от межпарного интервала.

Форму линии ЯКР $I_0(\nu)$ определяли по записям зависимости интенсивности эха при определенном фиксированном τ ($I(\nu)_\tau$) от частоты заполнения импульсов ν . Данный метод требует выполнения ряда условий. Во-первых, $2\pi\tau_{n1}$ и $2\pi\tau_{n2}$ должны выбираться большими обратных ширин тех элементов спектра, которые должны быть разрешены либо правильно воспроизведены. Во-вторых, если T_2 для разных линий спектра либо разных участков неоднородно уширенной линии различаются ($T_2 = T_2(\nu)$), необходимо проводить запись при τ , существенно меньшем наименьшего T_2 в спектре. В противном случае, согласно (1), пропорциональность $I(\nu)_\tau$ и $I_0(\nu) \equiv I(\nu)_{\tau \rightarrow 0}$ будет нарушена. Как выяснилось в процессе исследований, выполнение последнего условия в области НСФ исследуемых кристаллов оказывалось технически невозможным из-за резкого сокращения T_2 в отдельных участках непрерывного спектра. В этом случае при неизменном усилении спектрометра проводились записи для нескольких (как правило, не менее четырех) значений τ и затем для каждого значения частоты при помощи (1) вычислялись $I_0(\nu)$ и $T_2(\nu)$. Данный метод испытывал трудности в участках спектра, где сигнал сформирован суммой вкладов компонент с различными T_2 . Для таких участков зависимость $I(\tau)$ становилась неоднородно экспоненциальной и, хотя принципиальная возможность разделения вкладов имелась, практическая ее реализация лимитировалась невысоким (при $(2\pi\tau_{n1,2})^{-1}$, много меньших полной ширины непрерывного спектра) соотношением сигнал/шум.

Измерения ЯКР ^{81}Br в Rb_2ZnBr_4 , проведенные нами при $300 \text{ K} > T > 77 \text{ K}$, показали соответствие положений частот максимумов спектра и характерных температур ФП данным [6], ввиду чего мы соответствующий график температурной зависимости не приводим. В ПФ ($T > T_i = 346 \text{ K}$) имеются три линии Вг (1), Вг (2) и Вг (3). Вблизи T_i времена релаксации

T_1 и T_2 для всех трех линий резко сокращаются и далее в НСФ становятся зависящими от частоты в пределах контура, в который преобразовалась каждая линия.

Спектр, в который преобразуется в НСФ линия ЯКР Вг (1), выглядит на записи как резко асимметричный с низкочастотным плечом. Такого рода формы линий известны в магнитном резонансе НСФ и связываются обычно (см., например, [8]) с существенностью членов, пропорциональных разным степеням смещения u (r), в разложении зависимости резонансной частоты ядра от u (r), реализуемых в плоской волне модуляции кристаллического поля (в [8], например, учитываются одновременно вклады, пропорциональные второй и четвертой степеням смещений). В случае же Rb_2ZnBr_4 оказывается, что подобная форма линии не отражает истинной формы спектра ЯКР $I_0(\nu)$, а связана с непостоянством T_2 по контуру линии. Эта ситуация иллюстрируется рис. 1, где показаны записи, выполненные при $T=306$ К на различных временах τ , и восстановленная на их

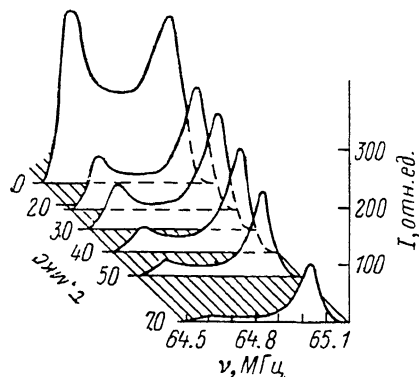


Рис. 1. Записи спектров спин—эхо ЯКР ^{81}Br (1) в Rb_2ZnBr_4 , выполненные при $\tau_{и1}, \tau_{и2} > \Delta\nu^{-1}$ и разных межимпульсных расстояниях τ , а также восстановленная на их основе по формуле (1) форма линии $I_0(\nu)$.

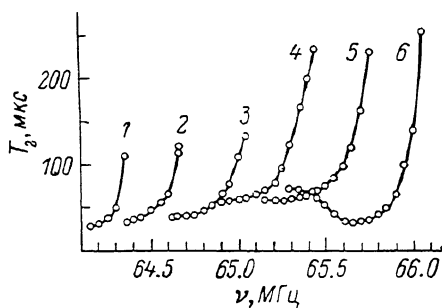


Рис. 2. Зависимости $T_2(\nu)$, полученные путем обработки семейств записей при разных τ для сигнала ^{81}Br (1).

Частотный интервал для каждой из зависимостей соответствует промежутку между экстремумами формы линии, показанной на рис. 1, и различен для разных температур в связи с температурной зависимостью параметра порядка в НСФ. 1 — 325, 2 — 306, 3 — 283, 4 — 260, 5 — 241, 6 — 226 К.

основе функция $I_0(\nu)$, имеющая, как видно, практически симметричную седлообразную форму. На рис. 2 показаны полученные из подобных построений зависимости $T_2(\nu)$ для ряда температур в области НСФ. Температурная зависимость T_2 в ПФ и для высокочастотного и низкочастотного экстремумов контура линии ^{81}Br (1) в НСФ показана на рис. 3. На рис. 4 аналогичным образом показана температурная зависимость времени релаксации T_1 .

Полученные результаты могут быть легко интерпретированы качественно. Согласно [4, 9], из симметрии кристаллов A_2BX_4 следует, что для локальных смещений в волне НСФ

$$u(r, T_i - T) \sim u_0(T_i - T) \cos(q_i r + \varphi_0) \quad (2)$$

частотные сдвиги ЯКР Вг (1) могут быть пропорциональны только четным степеням локальных смещений

$$\nu(r, T) = \nu_0(T) + \Delta_2 u^2(r, T_i - T) + \Delta_4 u^4(r, T_i - T) + \dots \quad (3)$$

Если $\Delta_2 \gg \Delta_4, \Delta_6, \dots$, то наблюдаемый контур $I_0(\nu)$ должен быть симметрично-седлообразным с положениями экстремумов на частотах $\nu_0(T)$ и $\Delta_2 u_0^2(T_i - T)$ ([4, 9] и др.). Это практически соответствует восстановленной форме $I_0(\nu)$ и температурной зависимости частот экстремумов линии ^{81}Br (1) в Rb_2ZnBr_4 . При этом именно низкочастотный экстремум (плечо)

имеет зависимость частоты от температуры, продолжающую $\nu_0(T)$, наблюдаемую в парафазе.

Если смещения НСФ модулируют как диагональные, так и недиагональные компоненты тензора квадрупольного взаимодействия, то собственные НСФ фазонные и амплитудонные возбуждения будут приводить к спин-решеточной релаксации. Фазоны будут эффективно модулировать кристаллическое поле в узлах, амплитудоны — в пучностях. Поскольку фазонная ветвь с точностью до энергии пиннинга во всей области НСФ остается безцелевой, ее вклад будет permanently критическим (вклад в $T_1^{-1} \sim T$). Щель же для амплитудонной ветви $\sim (T_i - T)^{1/2}$, поэтому амплитудонный вклад в T_1^{-1} будет быстро падать с понижением температуры от T_i . В парафазе поведение T_1^{-1} будет определяться мягкой модой.

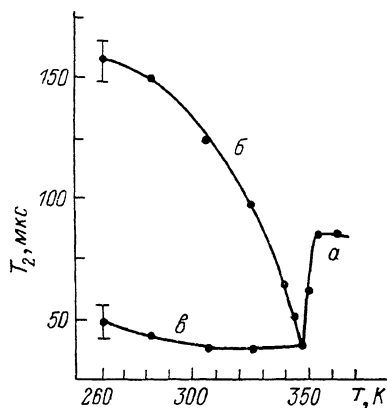


Рис. 3. Температурная зависимость T_2 для ^{81}Br (1) в Rb_2ZnBr_4 .

а: $T > T_i$, T_1 от частоты внутри контура линии ЯКР не зависит; б, в: $T < T_i$, T_2 для частот, соответствующих высоко-частотному (б) и низкочастотному (в) экстремумам спектра ЯКР.

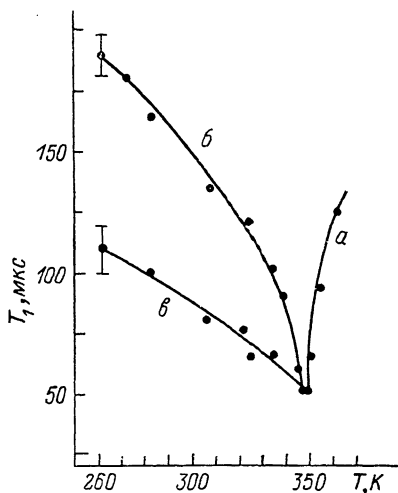


Рис. 4. Температурная зависимость T_1 для ^{81}Br (1) в Rb_2ZnBr_4 .

а: $T > T_i$, T_1 от частоты внутри контура линии ЯКР не зависит; б, в: $T < T_i$, T_1 для частот, соответствующих высоко-частотному (б) и низкочастотному (в) экстремумам спектра ЯКР.

Описанная ситуация качественно полностью объясняет характер рис. 4 с учетом того, что низкочастотный экстремум линии ^{81}Br (1) относится к ядрам в узлах волны НСФ, где T_1 контролируется фазонами, а высокочастотный — к пучностям, где фазонный вклад отсутствует, а амплитудонный падает с $(T_i - T)$.

Зависимость измеряемого времени поперечной релаксации от частоты в пределах контура линии ЯКР, согласно механизму, рассмотренному в [3], должна определяться модуляцией локальной частоты ЯКР ядер фазонами и амплитудонами. При этом, трансформируя рассмотрение [3] к собственному Rb_2ZnBr_4 случаю квадратичной зависимости частотных сдвигов от локальных смещений, получим, что фазоны, эффективно модулируя смещения в узлах волны НСФ, не дают тем не менее вклада в поперечную релаксацию для расположенных там ядер. В результате вклад модуляции смещений фазонами в T_2^{-1} для случая квадратичной связи частоты ЯКР со смещениями, так же как и для рассмотренного в [3] случая линейной связи, должен быть максимальным в седловой точке линии и симметричным в экстремумах. Данное предсказание на первый взгляд противоречит данным рис. 2, 3. Однако измеряемое время фазовой памяти T_2 определяется не только поперечной релаксацией T_1 , но и продольной. Например, в случае дипольного механизма релаксации выполняется соотношение

$$T_2^{-1} = T_1^{-1} + (2T_1)^{-1}. \quad (4)$$

Сравнение данных рис. 3 и 4 показывает, что в области НСФ для ^{81}Br в Rb_2ZnBr_4 выполняется $T_2 \approx T_1$, что и определяет зависимость $T_2(\nu)$, показанную на рис. 2, с учетом проведенного выше обсуждения для $T_1(\nu)$. Заметим, что для $T=226\text{ K}$, при которой условие $T_1 \approx T_2$ для низкочастотного экстремума нарушается, имеется тенденция перехода к зависимости $T_2(\nu)$, обсужденной выше для вклада поперечной релаксации (минимум T_2 смещается к седловой точке спектра).

Поведение спектра, в который преобразуются в условиях НСФ линии Br (2) и Br (3) Rb_2ZnBr_4 , оказывается более трудным для анализа как из-за более сложного характера расщепления линии Br (3) в низкочастотной области, так и из-за взаимного перекрытия спектров. Кроме того, времена T_2 в области седловых участков оказываются еще более короткими (в сравнении с Br (1)), на пределе технических возможностей спектро-

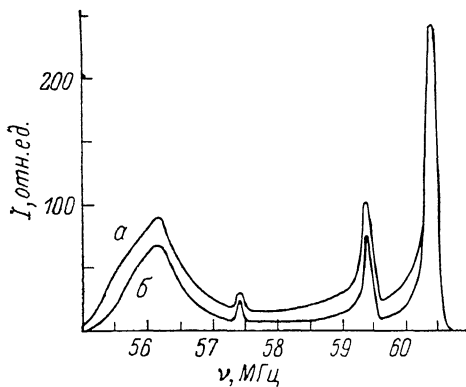


Рис. 5. Записи спектров спин-эхо ^{81}Br (2, 3) в Rb_2ZnBr_4 , выполненные при $\tau_{\text{н1}}, \tau_{\text{н2}} > \Delta\nu^{-1}$ и $\tau=25$ (а), 40 мкс (б).

Записи нормированы по амплитуде высокочастотного экстремума, для которого $T_2(\nu)$ максимально.

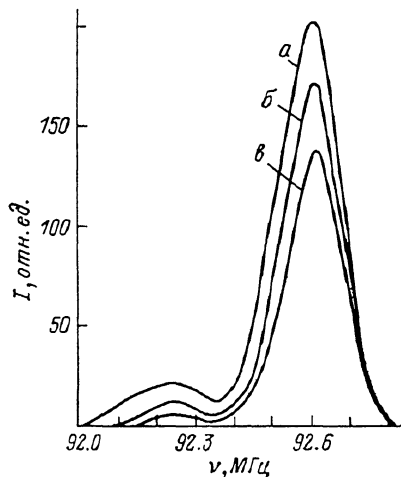


Рис. 6. Записи спектра ЯКР спин-эхо ^{81}Br (1) в Cs_2HgBr_4 , выполненные при $\tau_{\text{н1}}, \tau_{\text{н2}} > \Delta\nu^{-1}$ и $\tau=20$ (а), 23 (б), 28 мкс (в).

Видно, что $T_2(\nu)$ максимально для высокочастотного края и минимально для низкочастотного края спектра ЯКР.

метра. Из-за перечисленных факторов нам не удалось провести детального восстановления $I_0(\nu)$ и $T_2(\nu)$. Тем не менее и здесь регистрируемая зависимость $I(\nu)_\tau$ существенно искажена зависимостью $T_2(\nu)$. Это иллюстрируется рис. 5, где приведены две записи при различных τ , нормированные по усилению в пике высокочастотного экстремума, для которого реализуется максимум $T_2(\nu)$. Видно, что интенсивности остальных участков спектра (особенно в седловых участках спектра) относительно возрастают при уменьшении τ , что указывает на более симметричную с большей интенсивностью в седловых участках форму $I_0(\nu)$ в сравнении с регистрируемыми кривыми $I(\nu)_\tau$.

ЯКР в Cs_2HgBr_4 исследовался нами при $77\text{ K} < T < 300\text{ K}$. Температурная зависимость максимумов спектров Br (1), Br (2) и Br (3) соответствовала приведенной в [4, 6, 7], воспроизводя указанные в этих работах температуры ФП. В НСФ сигналы Br (2) и Br (3) становились ненаблюдаемыми, а сигнал Br (1) ослаблялся и приобретал малоинтенсивное низкочастотное плечо, соответствующее отщепляющейся компоненте, обнаруженной в [4, 6]. T_2 на этом плече было существенно короче, чем в основном максимуме, что следует из записей, проведенных при различных τ (рис. 6). Хотя технические параметры спектрометра, ограничивающие работу при $\tau \leq 20$ мкс, не дали возможности корректно восстановить $I_0(\nu)$, можно утверждать, что $T_2(\nu)$ и здесь приводит к сильному

искажению регистрируемой формы спектра $I(\nu)_\tau$, делая ее существенно асимметричнее, чем $I_0(\nu)$.

Измерения T_2 в области $77 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ (рис. 7, а, б) показали, что оно резко сокращается для всех линий в НСФ, причем если для Вг (1)

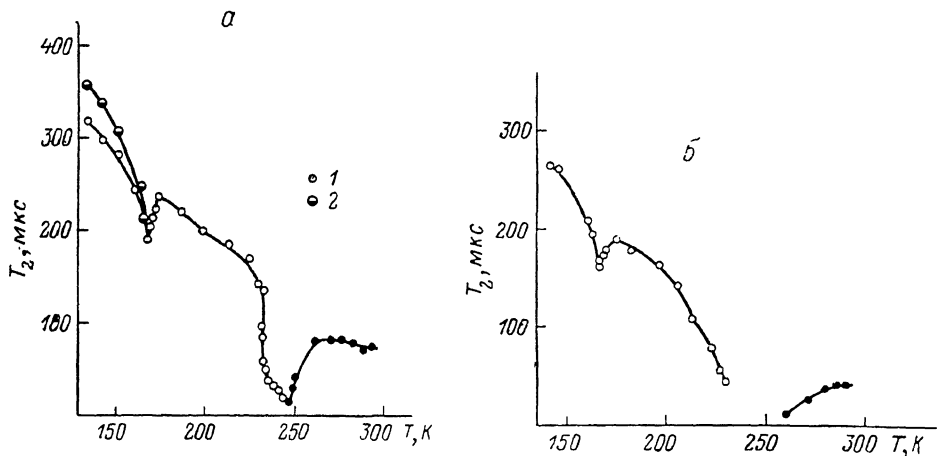


Рис. 7. Температурные зависимости $T_2(T)$.

а — ^{81}Br (1), б — ^{81}Br (2) в Cs_2HgBr_4 . Данные для $T_2(T)$ в области НСФ получены для высокочастотного экстремума спектра ЯКР. При $T \leq 165 \text{ K}$: 1 — низкочастотная, 2 — высокочастотная ветви расщепившейся линии ЯКР.

это сокращение хотя и приводит к ослаблению сигнала (T_2 сравнимо с минимально допустимым для прибора τ), но оставляет его наблюдаемым, то для Вг (2) и Вг (3) это сокращение приводит к ненаблюдаемости сигнала даже при минимальных τ . При переходе НСФ—СФ T_2 для всех перехо-

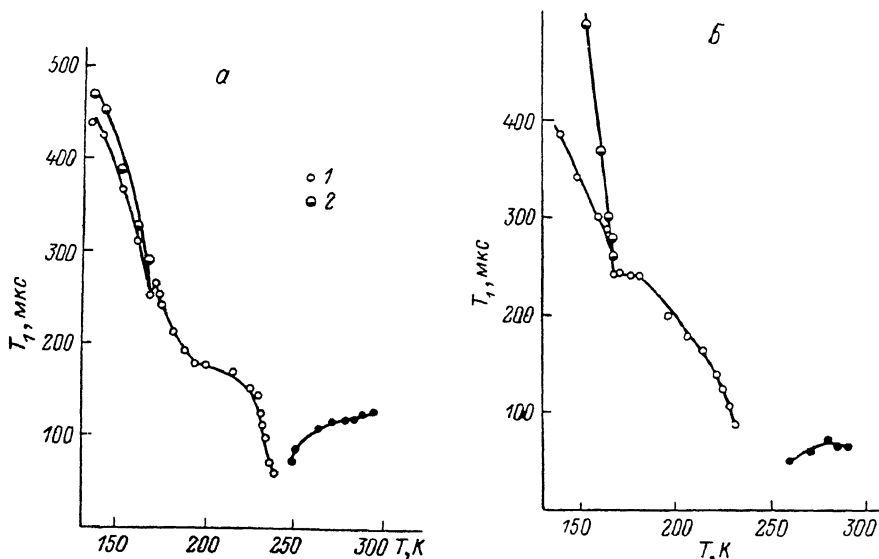


Рис. 8. Температурные зависимости $T_1(T)$.

а — ^{81}Br (1), б — ^{81}Br (2) в Cs_2HgBr_4 . При $T \leq 165 \text{ K}$: 1 — низкочастотная, 2 — высокочастотная ветви расщепившейся линии ЯКР.

дов скачком увеличивается, делая вновь наблюдаемыми сигналы Вг (2) и Вг (3). Для этого перехода обнаружен небольшой ($\sim 0.5 \text{ K}$) температурный гистерезис. Это указывает на первородность данного ФП. В точке низкотемпературного ФП при 165 K T_2 для Вг (1), Вг (2) и Вг (3) имеет минимум, меняясь непрерывно (ФП II рода). Для расщепленных ниже

этой температуры компонент сигналов ЯКР Вг (1), Вг (2) и Вг (3) времени T_2 и T_1 различны.

Измерения $T_1(T)$ (рис. 8, а, б) показывают, что величины T_1 во всем температурном интервале измерений близки (в пределах точности измерений) к T_2 . Это означает, что в Cs_2HgBr_4 наблюдаемое время фазовой памяти спинового эха T_2 определяется продольной релаксацией.

Таким образом, различия в условиях наблюдения ЯКР в НСФ Rb_2ZnBr_4 и Cs_2HgBr_4 определяются прежде всего более быстрой продольной релаксацией в последнем случае, приводящей к ненаблюдаемости ЯКР Вг (2) и Вг (3) и резкому ослаблению ЯКР Вг (1) в НСФ.

В заключение отметим, что обнаруженное в данной работе существенное влияние $T_2(\nu)$ на форму регистрируемого методом спинового эха распределения интенсивностей «непрерывного» спектра ЯКР в НСФ должно учитываться в случаях, когда на основе подобных измерений делаются выводы о характере волны НСФ (плоская волна, солитонный режим). Заметим, что зависимость $T_2(\nu)$ в пределах контура линии может искажать не только регистрируемую методом спин-эхо форму линии, но и саму функцию $I_0(\nu)$, которая определяется сверткой функции плотности распределения локальных частот ядер с формой отдельного «спинового пакета», ширина линии которого пропорциональна T_2^{-1} . Такое искажение может проявляться при любых способах регистрации спектров. Помимо этого, мы полагаем, что проведенные релаксационные исследования являются качественным подтверждением применимости фазонно-амплитудного механизма формирования T_1 и T_2 ЯКР в условиях НСФ.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Blinc R.* Phys. Repts, 1981, vol. 79, N 5, p. 331—398.
- [2] *Blinc R., Ailon D. C.* Phys. Rev. Lett., 1985, vol. 54, N 1, p. 79—81.
- [3] *Бондарь А. В., Визник В. С., Рябченко С. М.* ФТТ, 1986, т. 28, № 6, p. 1846—1855.
- [4] *Plesko S., Kind R., Arend H.* Phys. St. Sol. (a), 1980, vol. 61, N 1, p. 87—94.
- [5] *Belobrova I. A., Aleksandrova I. P., Moskalev A. K.* Phys. St. Sol. (a), 1981, vol. 66, p. K17—K20.
- [6] *Plesko S., Dvorak V., Kind R., Treind A.* Ferroelectrics, 1981, vol. 36, p. 331—334.
- [7] *Семин Г. К., Алымов И. М., Бурбело В. М.* и др. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1978, т. 42, № 10, с. 2095—2100.
- [8] *Aleksandrova I. P., Blinc R., Topic B.* et al. Phys. St. Sol. (a), 1980, vol. 61, N 1, p. 95—98.
- [9] *Александрова И. П., Москвич Ю. Н., Гранде Э., Кригер А. И.* ЖЭТФ, 1983, т. 85, с. 1335—1348.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
11 мая 1987 г.
В окончательной редакции
21 декабря 1987 г.