

# ЭПР и диэлектрические свойства кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ с нецентральными ионами $\text{Cu}^{2+}$

© М.П. Трубицын, С. Ваплак\*, А.С. Ермаков

Днепропетровский государственный университет,  
320625 Днепропетровск, Украина

\* Институт молекулярной физики, Познань, Польша

E-mail: elf@ff.dsu.dp.ua

(Поступила в Редакцию 28 декабря 1999 г.)

Проведено изучение ЭПР и диэлектрических свойств кристаллов  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , активированных ионами меди. Показано, что  $\text{Cu}^{2+}$  замещают ионы  $\text{Pb}^{2+}$  в позициях тригональной симметрии и занимают три нецентральных положения, смещенных из узла кристаллической решетки в плоскости, перпендикулярной полярной оси  $\mathbf{c}$ . Температурное поведение спектров ЭПР и диэлектрических свойств указывает на наличие термически активированных перескоков ионов  $\text{Cu}^{2+}$  между нецентральными положениями. На основании ЭПР и диэлектрических данных определены активационная энергия  $W = 0.24 \text{ eV}$  и собственная частота  $\tau_0^{-1} \sim 10^{12} \text{ Hz}$  локальной динамики ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Известно, что влияние дефектов особенно существенно проявляется для кристаллических систем, претерпевающих структурные фазовые переходы [1]. Среди различных типов дефектов большое внимание привлекают нецентральные примесные ионы, положение которых оказывается смещенным из узла кристаллической решетки [2,3]. Между структурно эквивалентными нецентральными положениями примесные ионы могут совершать перескоки. Частоты таких перескоков существенно ниже собственных частот решеточных колебаний и зачастую находятся в рабочем диапазоне радиоспектроскопии. Поэтому при изучении подобных систем особенно эффективными оказываются радиоспектроскопические методы, которые благодаря локальной природе магнитного резонанса позволяют с высокой точностью исследовать статические и динамические явления, связанные с нецентральным расположением примесных ионов [3].

Ранее авторы работы [4] сообщали о нецентральном расположении примесных ионов меди в структуре германата свинца. Кристаллы  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  хорошо известны в качестве модельного одноосного сегнетоэлектрика, претерпевающего при  $T_C = 451 \text{ K}$  переход из параэлектрической (пространственная группа симметрии  $C_{3h}^1$ ) в полярную фазу (группа  $C_3^1$ ) [5,6]. Настоящая работа посвящена изучению ЭПР и диэлектрических свойств кристаллов  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11} : \text{Cu}$  (0,2, 0,5% вес.). Исследуемые монокристаллы, выращенные по методу Чохральского, имеют форму шестигранных призм диаметром  $\sim 1$  и длиной до 10 см. Они прозрачны, характеризуются высоким оптическим качеством и зеленой окраской, интенсивность которой возрастает при повышении концентрации примеси. Спектры ЭПР регистрировались в X диапазоне при помощи серийного радиоспектрометра. Использовались образцы в виде параллелепипедов размерами  $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}$  с гранями, перпендикулярными осям кристалла. Измерения диэлектрических свойств проводились мостовым методом. Образцы для диэлектрических измерений вырезались в виде плоскопараллельных пластин толщиной  $\sim 0.3 \text{ mm}$  с последующим нанесением платиновых электродов методом вакуумного напыления.

## 1. Угловые и температурные зависимости ЭПР спектров $\text{Cu}^{2+}$

Зарегистрирован спектр, характерный для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в основном состоянии  $^2D_{5/2}$  ( $S = 1/2$ ,  $I = 3/2$ ). Ориентационные зависимости положения резонансных линий, измеренные при  $T = 287 \text{ K}$ , изображены на рис. 1. При вращении магнитного поля  $\mathbf{B}$  в кристаллических плоскостях ортогональной установки наблюдаются три сверхтонких квартета, которые обладают одинаковыми угловыми зависимостями, развернутыми друг относительно друга на угол  $\pi/3$  вокруг тригональной оси  $C_3 \parallel \mathbf{c}$ . Для описания спектров был использован спин-гамильтониан (СГ), учитывающий электронное зеемановское и сверхтонкое взаимодействия,

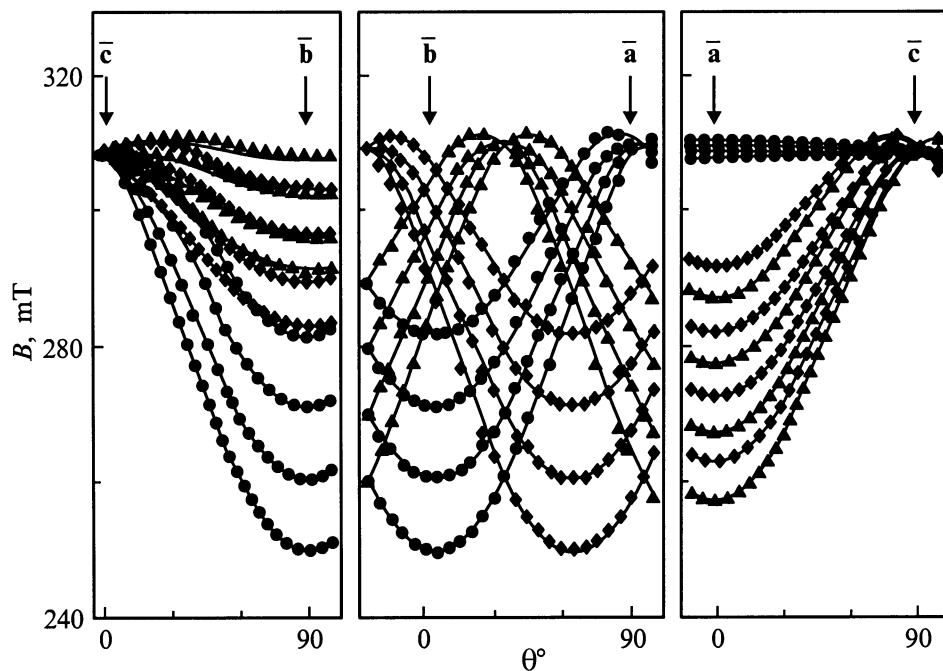
$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S} + \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I}. \quad (1)$$

При установке магнитных осей, определяющих экстремальные ориентации поля  $\mathbf{B}$ , в качестве главной оси  $\mathbf{Z}$  выбрано направление, вдоль которого  $g$ -фактор и сверхтонкое расщепление максимальны. Для трех наблюдаемых сверхтонких квартетов оси  $\mathbf{Z}_i$  ( $i = 1, 2, 3$  — нумерация магнитно-неэквивалентных центров) лежат в кристаллографической плоскости  $(\mathbf{ab})$  и с учетом centrosимметричности магнитных спектров развернуты на угол  $2\pi/3$  по отношению друг к другу. В выбранной установке оси  $\mathbf{X}_i$  располагаются в плоскости  $(\mathbf{ab})$  перпендикулярно соответствующим  $\mathbf{Z}_i$ , а  $\mathbf{Y}_i$  совпадают и параллельны  $\mathbf{c}$ . Главные значения тензоров  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{A}$  составляют (для последнего в единицах магнитного поля  $A/g\beta$ )

$$g_z = 2.410, \quad g_x = 2.066, \quad g_y = 2.069; \quad A_z = 10.85 \text{ mT};$$

$$|A_x| \approx |A_y| \leq 0.5 \text{ mT}; \quad \angle \mathbf{Zb} = 4^\circ, \quad \mathbf{Y} \parallel \mathbf{c}. \quad (2)$$

При  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{X}$ ,  $\mathbf{Y}$  сверхтонкое расщепление становится неразличимым в сравнении с собственной шириной индивидуальных компонент. Поэтому в (2) приведены верхние границы значений  $A_x$ ,  $A_y$ , полученные с учетом

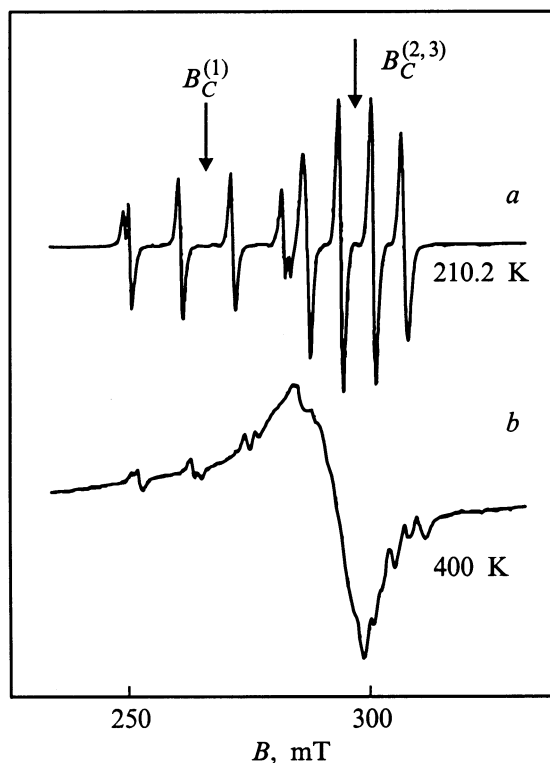


**Рис. 1.** Угловые зависимости спектров  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  при вращении магнитного поля  $\mathbf{B}$  в кристаллографических плоскостях ( $T = 287 \text{ K}$ ). Кружки, ромбы и треугольники соответствуют положениям компонент трех сверхтонких квартетов, сплошные линии рассчитаны на основании (1), (2).

собственной ширины индивидуальных линий  $\delta B \sim 2 \text{ mT}$  и числа компонент в сверхтонкой группе. Расчетные угловые зависимости, полученные на основании (1), (2), представлены на рис. 1 сплошными линиями.

Точное измерение положений сверхтонких линий показывает, что компоненты квартетов не являются эквидистантными. Неравенство интервалов может быть описано во втором порядке теории возмущений при учете недиагональных матричных элементов сверхтонкого взаимодействия и включения в СГ (1) ядерного электрического квадрупольного взаимодействия  $\text{PII}$  [7]. Согласно полученным оценкам, вклады эффектов второго порядка составляют  $\sim 0.5\%$  по отношению к диагональным членам сверхтонкого взаимодействия и ориентационные зависимости спектров (рис. 1) достаточно точно описываются в первом порядке теории возмущений. Анизотропия и кратность ( $k_M = 3$ ) сверхтонких квартетов свидетельствуют о структурной эквивалентности и общей ( $C_1$ ) позиции парамагнитных центров в элементарной ячейке сегнетофазы германата свинца [6,8].

Измерение спектров  $\text{Cu}^{2+}$  проведено в интервале температур 200–400 К. Ниже  $\sim 260 \text{ K}$  наблюдается удвоение сверхтонких компонент (рис. 2, *a*), обусловленное наличием изотопов  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$ . Поэтому параметры СГ (2) необходимо рассматривать как величины, усредненные для обоих изотопов. При повышении температуры происходит уширение линий низкотемпературных (НТ) триклинных спектров (рис. 3), и для  $T > 320 \text{ K}$  сверхтонкие квартеты трех магнитно неэквивалентных центров становятся неразличимыми. Выше  $\sim 350 \text{ K}$  формируется высокотемпературный (ВТ) спектр, состоящий из одной



**Рис. 2.** Температурное изменение ЭПР спектров  $\text{Cu}^{2+}$ : *a* — ниже  $\sim 320 \text{ K}$  наблюдается НТ спектр — три сверхтонких квартета с центрами в  $B_C^{(i)}$ ; *b* — выше  $\sim 350 \text{ K}$  спектр состоит из широкой ВТ линии (ее интенсивность увеличена в 51 раз по сравнению с НТ спектром на рис. 2, *a*).  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}$  ( $\angle \mathbf{Bb} = 4^\circ$ ,  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ ).

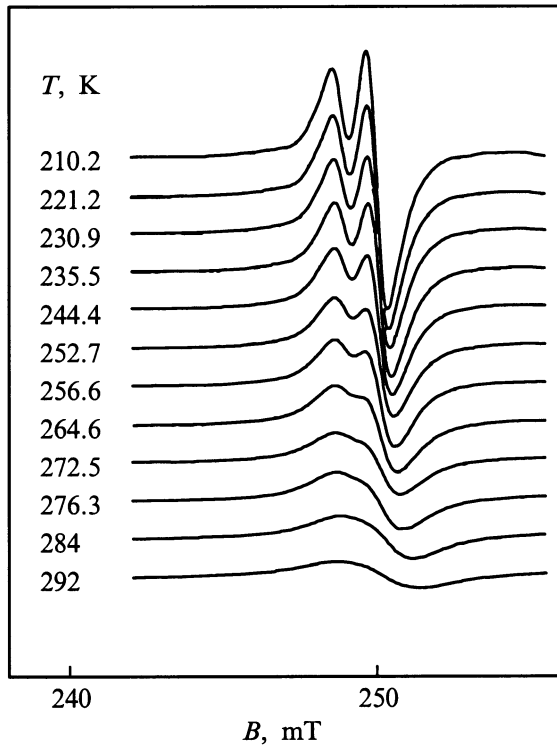


Рис. 3. Уширение низкополевой сверхтонкой линии  $m_l = 3/2$  с температурой.

широкой линии (рис. 2, *b*) с неразрешенной сверхтонкой структурой. Положение и ширина ВТ линии обладают аксиальной анизотропией, значения  $g$ -фактора составляют

$$g_{\parallel}^{TA} \approx 2.07, \quad g_{\perp}^{TA} \approx 2.19; \quad \mathbf{Z}^{TA} \parallel \mathbf{c}, \quad (3)$$

при этом магнитная ось направлена вдоль  $\mathbf{c}$ . Единичная кратность ( $k_M = 1$ ) и выделенное направление оси  $\mathbf{Z}^{TA}$  являются признаками тригональной ( $C_3$ ) позиционной симметрии активных центров [6,8]. Трансформация НТ спектров в ВТ линию наиболее отчетливо регистрируется для ориентаций магнитного поля  $\mathbf{B}$  в плоскости (**ab**). При  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  сверхтонкие НТ квартеты сливаются в одну узкую линию (рис. 1), которая не проявляет резких изменений во всем исследованном интервале температур. Полученные параметры для НТ и ВТ спектров согласуются с результатами работы [4].

Усреднение трех низкосимметричных спектров в один тригональный свидетельствует о наличии динамических переходов центров меди между тремя эквивалентными состояниями с зависимой от температуры частотой [9,10]. Измерения триklinных сверхтонких квартетов удается провести вплоть до  $\sim 320$  К. При нагревании выше  $\sim 350$  К ВТ спектр приобретает достаточно определенную форму и становится возможным приближенное измерение параметров одиночной линии. Температурные зависимости ширины и положения линий НТ и ВТ спектров представлены на рис. 4, *a, b* для ориентации магнитного поля  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}$  ( $\angle \mathbf{Bb} = 4^\circ$ ,  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ ). В интервале

320–350 К определение спектральных параметров затруднено вследствие наложения уширенных сверхтонких компонент НТ спектров и ВТ резонансного сигнала.

В зависимости от соотношения между скоростью переходов и величиной частотного расщепления между низкосимметричными спектрами для ширины и положения резонансных линий могут быть получены выражения в аналитическом виде [9,10]. При низких температурах справедливо приближение медленных движений, в рамках которого уширение компонент НТ спектров имеет однородный характер и по величине обратно пропорционально среднему времени жизни  $\tau'$  в одном из низкосимметричных состояний. Моделирование спектрального контура сверткой лоренциана с гауссианом позволило достичь точного воспроизведения экспериментального спектра расчетным и получить температурную зависимость однородного вклада в ширину сверх-

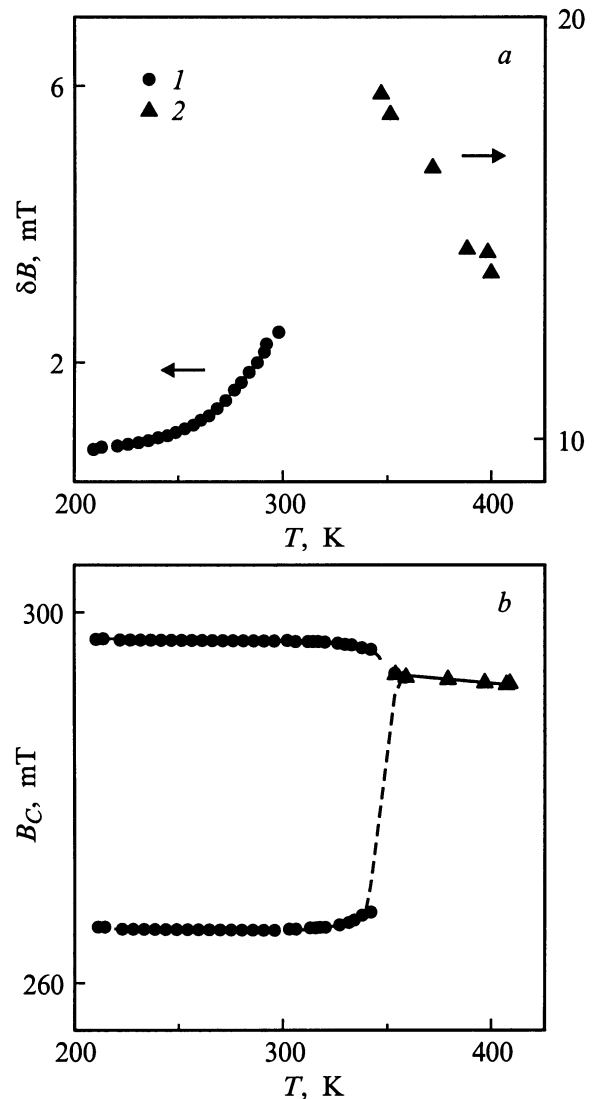
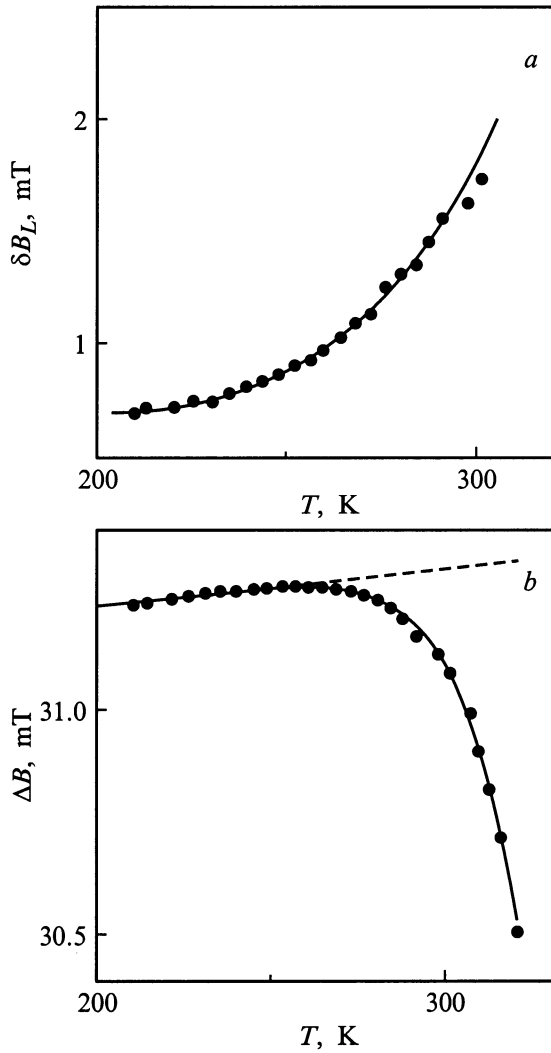


Рис. 4. Температурные зависимости: *a* — ширины сверхтонкой компоненты НТ спектра (1) и ВТ линии (2); *b* — положения сверхтонких квартетов НТ спектра (1) и ВТ линии (2).



**Рис. 5.** Температурные зависимости: *a* — однородного вклада  $\delta B_L$  в ширину сверхтонкой линии НТ спектра; *b* — расстояния  $\Delta B$  между центрами сверхтонких кватетов НТ спектра. Кружки — эксперимент, сплошные линии рассчитаны при помощи (3), (4).

тонкой линии НТ спектра (рис. 5, *a*). В предположении экспоненциальной температурной зависимости среднего времени жизни в трех низкосимметричных положениях  $\tau = \tau'/3 = \tau_0 \exp(W/k_B T)$  зависимость уширения линий НТ спектра была описана выражением

$$\delta B = \delta B_0 + A \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right). \quad (4)$$

Подгонка (4) к экспериментальным данным была осуществлена в интервале температур 210–300 К. Величины параметров, входящих в (4), составили  $\delta B_0 = 0.68$ ,  $A = 6.9 \cdot 10^3$  мТ, значения энергии активации  $W$  приведены в таблице. Расчетная кривая изображена на рис. 5, *a* сплошной линией. Поскольку рассматриваемый температурный интервал достаточно широк ( $\sim 100$  К), видимо, следует обосновать правомерность выбора фоновой ши-

рины  $\delta B_0$  как постоянной величины. Это представляется важным, так как, предполагая существенное уширение за счет спин-решеточного взаимодействия, полученное отклонение поведения  $\delta B(T)$  от экспоненциального вида может быть интерпретировано как результат температурной зависимости активационной энергии  $W(T)$ . На рис. 2, *b* на фоне широкой ВТ линии виден остаточный спектр, состоящий из линии слабой интенсивности. Их положения соответствуют позициям НТ сверхтонких кватетов, усредненных при нагреве. Можно предположить, что центры меди, ответственные за слабый спектр, расположены в тех же позициях, однако за счет некоторого возмущения не принимают участия в переходах между низкосимметричными положениями. Тогда ширина линий остаточного спектра определяется теми же механизмами спин-решеточного взаимодействия, но не содержит динамического вклада, обусловленного переходами, т. е. может быть мерой  $\delta B_0$ . Из рис. 2, *b* можно видеть, что линии остаточного спектра не проявляют видимых эффектов уширения — даже при 400 К изотопное расщепление хорошо разрешено. Следовательно, пренебрежение температурной зависимостью фоновой ширины  $\delta B_0$  является обоснованным.

При повышении температуры скорость переходов  $\tau^{-1}$  между низкосимметричными положениями возрастает и становится сравнимой с частотным аналогом расстояния между центрами сверхтонких кватетов  $\Delta B = (B_C^{(2,3)} - B_C^{(1)}) \sim \Delta\nu$  (рис. 2, *a*). Спектры, соответствующие отдельным положениям, смещаются навстречу друг другу, при этом их сближение определяется средним временем жизни низкосимметричных конфигураций  $(\Delta B_0^2 - \Delta B^2(T))^{1/2} \sim \tau^{-1}$ , где через  $\Delta B_0$  обозначено расстояние между сверхтонкими кватетами в отсутствие переходов [9,10]. На рис. 5, *b* изображена температурная зависимость  $\Delta B(T)$ . При нагреве вплоть до  $\sim 240$  К расщепление  $\Delta B$  практически линейно растет вследствие термического расширения кристаллической решетки. Начиная примерно с 250 К, расстояние  $\Delta B$  быстро уменьшается. Экспериментальная зависимость величины расщепления была описана при помощи выражения

$$\Delta B = \sqrt{\Delta B_0^2 - C \exp\left(-\frac{2W}{k_B T}\right)}. \quad (5)$$

Температурный дрейф расстояния между сверхтонкими кватетами в отсутствие переходов был аппроксимирован прямой линией  $\Delta B_0[\text{мТ}] = 31.05 + 8.9 \cdot 10^{-4} T$

Значения энергии активации, полученные из температурного поведения ЭПР спектров и диэлектрических измерений

Измеряемые характеристики	Энергия активации $W$ (eV)
Уширение линий НТ спектра	$0.23 \pm 0.01$
Смещение положения линий НТ спектра	$0.26 \pm 0.02$
Сужение ВТ линии	$0.16 \pm 0.1$
Зависимость $\text{tg } \delta(T, \omega)$	$0.24 \pm 0.02$

(пунктир на рис. 5, *b*). Расчетная кривая, полученная путем подгонки (5) к экспериментальным данным в интервале 260–320 К, изображена сплошной линией на рис. 5, *b*. Коэффициент пропорциональности в (5) составляет  $C = 7 \cdot 10^9 \text{ mT}^2$ , значение энергии активации  $W$  приведено в таблице.

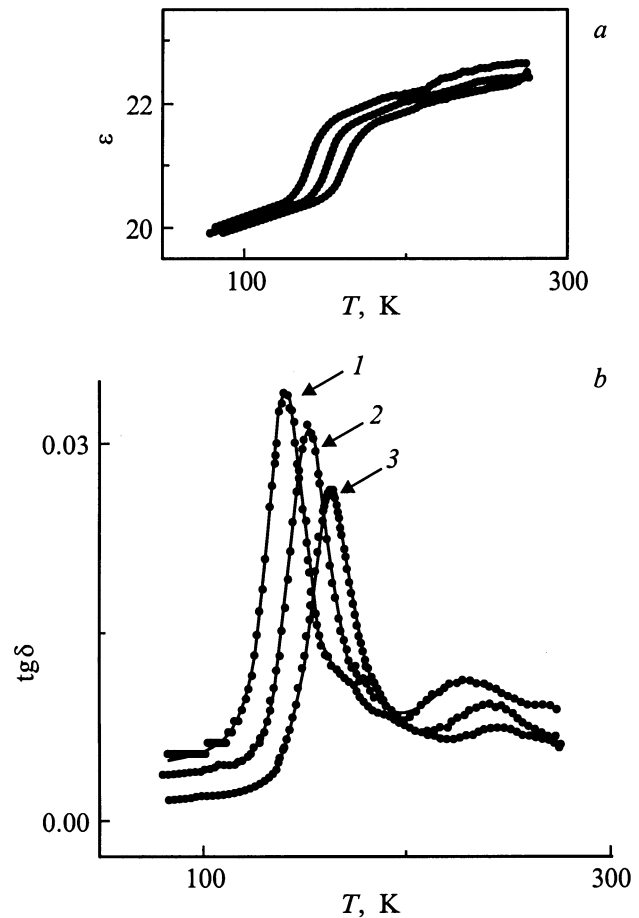
При дальнейшем нагреве и выполнении условия  $\tau \sim 1/(2\pi\Delta\nu)$  происходит слияние низкосимметричных спектров в единый ВТ сигнал (рис. 2, 4) [9,10]. Ширина ВТ линии уменьшается (рис. 4, *a*) обратно пропорционально скорости переходов  $(\delta B_0^{TA} - \delta B_0^{TA}) \sim \tau$ . В интервале 350–400 К ВТ линия обладает несимметричной формой (рис. 2, *b*) и результаты измерения ее ширины имеют качественный характер. Хотя оценка активационной энергии по характеру сужения ВТ линии достаточно груба, в пределах ошибки она согласуется со значениями, полученными из температурного поведения ширины и положения линий триклинных НТ спектров.

## 2. Диэлектрические особенности, индуцированные примесными ионами $Cu^{2+}$

Если низкосимметричные положения связаны с возникновением дипольных моментов, следует ожидать, что диэлектрические свойства  $Pb_5Ge_3O_{11}:Cu^{2+}$  будут характеризоваться наличием дополнительных особенностей температурной и частотной зависимостей  $\varepsilon(T, \omega)$  [11]. Результаты измерений, проведенных при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  в интервале 80–300 К, представлены на рис. 6. Полученные зависимости характеризуются ступенчатым возрастанием проницаемости  $\varepsilon(T)$  и пиком тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta(T)$ , смещающимся в область высоких температур при увеличении частоты измерительного поля. Указанные особенности анизотропны — они наблюдаются для направлений измерительного поля  $\mathbf{E}$  в плоскости (**ab**) и не проявляются вдоль полярной оси при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ . Для определения характеристик наблюдаемой релаксационной динамики экспериментальные зависимости были описаны при помощи дисперсионной формулы Дебая

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (6)$$

где статическая проницаемость зависит от температуры в соответствии с законом Кюри  $\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + C/T$ , а время релаксации определяется законом Аррениуса. Независимые в рамках модели Дебая энергия активации  $W$  и собственная частота  $\tau_0^{-1}$  определялись по зависимостям  $\text{tg } \delta(T)$ , измеренным при различных частотах. Сопоставление экспериментальных зависимостей с расчетными кривыми (рис. 6) свидетельствует о дебаевском характере особенностей  $\varepsilon^*(T)$ . Для обсуждаемого релаксационного процесса величина активационной энергии приведена в таблице, собственная частота составляет  $\tau_0^{-1} = 2 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ , постоянная Кюри  $C = 170 \text{ K}$ .



**Рис. 6.** Зависимости  $\varepsilon(T)$  (*a*) и  $\text{tg } \delta(T)$  (*b*) для направления измерительного поля  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  и частот  $f = 1$  (1), 4 (2) и 15 kHz (3). Кружки — эксперимент, сплошные линии — расчет.

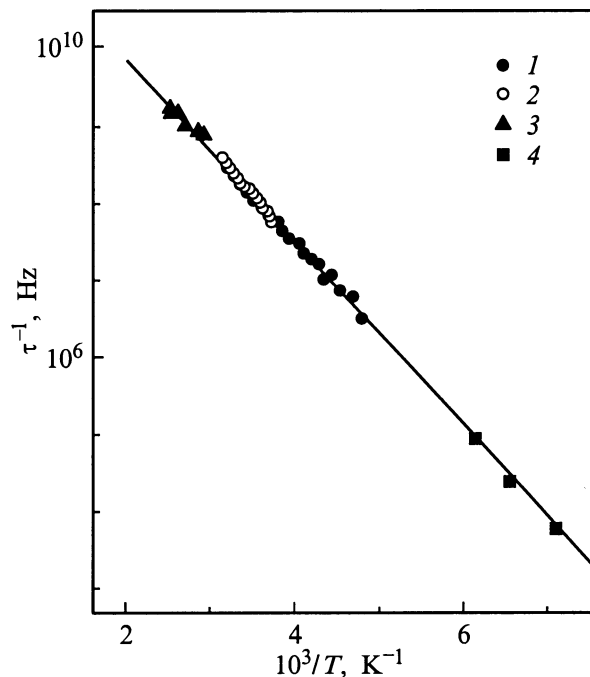
Следует отметить, что для описания экспериментальных кривых необходим учет еще двух релаксационных особенностей. Они видны на приведенных зависимостях (рис. 6) как искажение высокотемпературного крыла интенсивного пика  $\text{tg } \delta(T)$  и слабый максимум в области  $\sim 240 \text{ K}$ . Исследования при различных направлениях измерительного поля показали, что дополнительные максимумы  $\text{tg } \delta(T)$  соответствуют остаточным вкладам релаксационных процессов, которые наблюдаются преимущественно вдоль полярной оси  $\mathbf{c}$  и характеризуются активационными энергиями 0.4 и 0.8 eV. Изучение беспримесных и допированных кристаллов свидетельствует, что указанные особенности предположительно могут быть отнесены на счет ассоциированных дипольных комплексов на основе  $\text{OH}^-$  групп [12,13].

Анизотропия спектров ЭПР и диэлектрических свойств, а также сравнение активационных энергий (таблица) подтверждают, что релаксационные особенности  $\varepsilon$  и  $\text{tg } \delta$  в плоскости (**ab**) (рис. 6) определяются вкладом локальной динамики центров  $Cu^{2+}$ . Наличие диэлектрического отклика показывает, что низкосимметричные искажения комплексов меди сопряжены с возникновением локальных дипольных моментов.

### 3. Обсуждение результатов и основные выводы

Температурное усреднение триклинных НТ спектров ЭПР свидетельствует о динамических переходах активных центров между тремя положениями. Очевидно, что перескоки активных центров между структурно эквивалентными низкосимметричными ( $C_1$ ) узлами решетки маловероятны. Следовательно, информацию о симметрии положения замещаемых ионов несет тригональный ВТ спектр. В катионной подсистеме элементарной ячейки сегнетофазы  $Pb_5Ge_3O_{11}$  в узлах тригональной симметрии расположены шесть структурно неэквивалентных ионов свинца —  $Pb2A$ ,  $Pb2B$ ,  $Pb3A$ ,  $Pb3B$ ,  $Pb4$  и  $Pb5$ . В соответствии с обозначениями работы [6] индексы А и В определяют позиции, которые связаны псевдоплоскостью зеркального отражения и становятся эквивалентными в параэлектрической фазе. Поэтому замещение медью ионов  $Pb2$  либо  $Pb3$  должно быть равновероятным для позиций А и В. Тогда должны наблюдаться два структурно-неэквивалентных спектра (соответствующих А и В), что не соответствует экспериментальным данным. Следовательно, можно говорить о замещении центрами  $Cu^{2+}$  ионов свинца в позициях  $Pb4$  или  $Pb5$ , которые расположены внутри трехгранных призм, образованных ионами кислорода [6]. Сопоставление направлений магнитных осей триклинных спектров и свинец-кислородных связей позволяет предположить замещение центрами меди ионов в позициях  $Pb5$ .

Анизотропия НТ спектров свидетельствует о наличии триклинных искажений координационного комплекса активных центров. Для  $Pb^{2+}$  в тригональных узлах ближайшее окружение определяется ионами  $O^{2-}$ , входящими в состав весьма жестких германиево-кислородных тетраэдров [6], которые формируют структурный каркас целого ряда соединений германиевых оксидов. Поэтому возможность деформации кислородного окружения центров  $Cu^{2+}$  представляется маловероятной. Учитывая изовалентность замещения  $Pb^{2+}$  ионами  $Cu^{2+}$ , возможное присутствие подвижного дефекта в окружении всех активных центров не связано с зарядовым состоянием последнего и также сомнительно. Можно предположить, что ионы меди равновероятно занимают три нецентральных положения, смещенных из тригонального узла в плоскости, перпендикулярной оси  $c$ . Это предположение согласуется с обнаруженным в плоскости ( $ab$ ) диэлектрическим откликом локальных диполей, индуцируемых примесными центрами. В пользу нецентральности ионов  $Cu^{2+}$  в позициях  $Pb^{2+}$  говорит и значительная разница ионных радиусов замещаемого и замещающего ионов —  $r_{Pb^{2+}} = 1.32$ ,  $r_{Cu^{2+}} = 0.70$  Å. Причина нецентрального вхождения в структуру, по-видимому, связана с симметрией кристаллического поля, квазивырождением орбитальных состояний  $Cu^{2+}$  и является следствием псевдоэффекта Яна–Теллера.



**Рис. 7.** Зависимость скорости  $\tau^{-1}$  прыжков  $Cu^{2+}$  между нецентральными положениями от  $1/T$ , полученная на основании температурного поведения: 1 — однородного уширения сверхтонких линий НТ спектра; 2 — расстояния между центрами сверхтонких НТ квартетов; 3 — сужения ВТ линии; 4 — тангенса диэлектрических потерь. Сплошная линия получена при помощи параметров, указанных в тексте.

Результаты ЭПР и диэлектрических измерений позволяют получить температурную зависимость скорости перескоков между нецентральными положениями. На рис. 7 скорость  $\tau^{-1}$  представлена в полулогарифмических координатах как функция от обратной температуры. При обработке данных ЭПР использовался параметр  $\tau_0^{-1}$ , определенный из диэлектрических измерений. С учетом разброса полученных параметров условие равенства скорости перескоков и частотного расщепления между сверхтонкими квартетами НТ спектров  $\tau^{-1} \sim \Delta\nu \approx 979$  МГц оказывается выполненным в температурной области 330–360 К. Следовательно, порядок собственной частоты  $\tau_0^{-1} \sim 10^{12}$  Hz, определенный на основе диэлектрических данных, согласуется с радиоспектроскопическими результатами и позволяет объяснить температурное поведение и качественную трансформацию спектров ЭПР.

В исследованном интервале температур экспериментальные данные указывают на экспоненциальную зависимость скорости перескоков от температуры (рис. 7). Как правило, подобное поведение предполагает, что перескоки имеют надбарьерный характер. Вместе с тем экспоненциальное температурное поведение возможно и при туннелировании между потенциальными ямами с возбужденных колебательных состояний [3]. В по-

следнем случае показатель экспоненты указывает на расщепление между основным и возбужденным колебательным уровнями, а предэкспоненциальный множитель определяется частотой туннелирования. Значения активационной энергии  $W/k_B \approx 3000$  К и собственной частоты  $\tau_0^{-1} \sim 10^{12}$  Hz указывают, что перескоки ионов  $Cu^{2+}$  между нецентральными положениями можно рассматривать как классический надбарьерный процесс. Это заключение подтверждается результатами расчета температуры Дебая по тепловым и упругим свойствам германата свинца  $\Theta_D = 210 - 220$  К, что соответствует решеточным частотам  $\sim 4 \cdot 10^{12}$  Hz [14].

Подытоживая сказанное, можно заключить, что изучение ЭПР и диэлектрических свойств кристаллов  $Pb_5Ge_3O_{11}:Cu^{2+}$  свидетельствует о нецентральности примесных ионов меди. Температурная зависимость вероятности перескоков между нецентральными положениями приводит к трансформации ЭПР спектров и появлению характерных особенностей диэлектрических свойств. Результаты измерений локальных спектральных и макроскопических диэлектрических характеристик с высокой точностью согласуются друг с другом, что подтверждает надежность полученных параметров локальной динамики центров меди.

В заключение авторы выражают признательность А.Ю. Кудзину за полезные замечания при обсуждении результатов работы и В.Г. Линнику, предоставившему монокристаллы германата свинца.

## Список литературы

- [1] A.P. Levanyuk, A.S. Sigov. Defects and structural phase transitions. Gornod & Breach Science Publishers, N.Y.–London–Paris (1988). 250 p.
- [2] М.Ф. Дейген, М.Д. Глинчук. УФН **114**, 2, 185 (1974).
- [3] Л.С. Сочава. В сб.: Спектроскопия кристаллов. Наука, Л. (1978). С. 166.
- [4] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.И. Кроткий. В сб.: Исследование примесных центров в кристаллах с фазовыми переходами методами радиоспектроскопии. Препринт ИПМ № 10. Киев (1989). С. 5.
- [5] S. Nanamatsu, H. Sugiyama, K. Doi, Y. Kondo. J. Phys. Soc. Jap. **31**, 2, 616 (1971).
- [6] M.I. Kay, R.E. Newnham, R.W. Wolfe. Ferroelectrics **9**, 1 (1975).
- [7] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. Мир, М. (1972). 651 с.
- [8] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). 272 с.
- [9] Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Иностран. лит., М. (1962). 592 с.
- [10] Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР. Мир, М. (1975). 552 с.
- [11] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков. Вища школа, Киев. (1980). 398 с.

- [12] A.Yu. Kudzin, M.D. Volnianskii, V.M. Duda, M.P. Trubitsyn, A.S. Ermakov. Condensed Matter Physics (2000), in press.
- [13] А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. Монокристаллы с сегнетоэлектрическими и родственными свойствами в системе  $Pb-O-GeO_2$  и возможные области их применения. НИИТЭХИМ, М. (1981). 71 с.
- [14] А.М. Антоненко. Нелинейные упругие свойства монокристаллов некоторых сложных окислов. Автореф. канд. дисс. Изд-во Днепропетровского ун-та, Днепропетровск (1980). 128 с.