

## РЕЛАКСАЦИОННОЕ УСРЕДНЕНИЕ СПЕКТРА ЭПР, УШИРЕННОГО РАЗБРОСОМ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

*В.А. Важенин, К.М. Стариченко*

В районе совпадения резонансных положений двух ЭПР переходов высокоспинового центра наряду с ними впервые наблюдался сигнал, обусловленный релаксационным усреднением части линий, уширенных в результате разброса величины спонтанной поляризации.

В сегнетоэлектрическом германате свинца (ГС)  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  ( $T_c \approx 450$  К,  $P\bar{6} \leftrightarrow P3$ ) вблизи совпадения резонансных положений  $H_{\text{рез}}$  переходов  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$  и  $1/2 \leftrightarrow 3/2$  тригонального центра  $\text{Gd}^{3+}$  (полярный угол  $\theta \approx 42^\circ$ ) между этими сигналами появляется узкий дополнительный сигнал (рис. 1, кривая 2), увеличивающийся при приближении (за счет изменения ориентации) к точке совпадения  $H_{\text{рез}}$ . Вид спектра ЭПР не зависит от уровня микроволновой мощности. Вблизи совпадения положений других сигналов подобного эффекта не наблюдается, но между переходами  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  и  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$  видны двухквантовые переходы с более сильной зависимостью интенсивности от СВЧ мощности, наблюдение которых упрощается с понижением температуры.

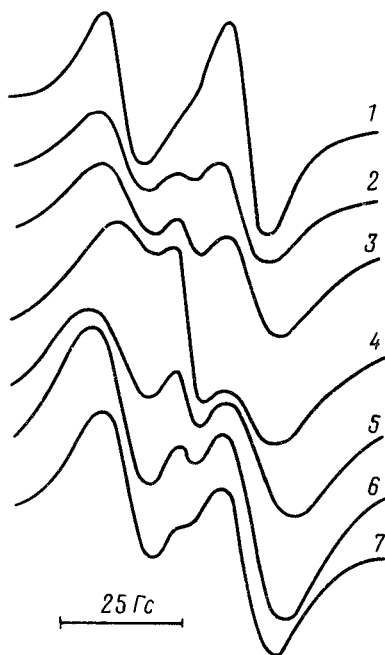


Рис. 1. Вид ЭПР переходов (первая производная сигнала поглощения)  $\text{Gd}^{3+}$  в ГС  $1/2 \leftrightarrow 3/2$ ,  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$  при  $\theta = \theta_0$ ,  $-0,5$  ( $\theta_0$  – полярный угол, при котором положения переходов совпадают) в зависимости от температуры: 1 – 404; 2 – 436; 3 – 442; 4 – 446; 5 – 468; 6 – 475; 7 – 520 К

В полидоменном образце при совпадении положений переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ , принадлежащих противоположным доменам (рис. 2), дополнительного сигнала не наблюдается. Величина эффекта вблизи пересечений  $a$ ,  $b$  на рис. 2 различна, что отражает зависимость от азимутального угла  $\varphi$ , имеющую периодичность  $120^\circ$ . Увеличение концентрации парамагнитной примеси (исследовались кристаллы с легированием 0,0075, 0,02, 0,1%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) приводит к слабому росту диапазона углов  $\Delta\theta$ , в котором новый сигнал наблюдается. На рис. 1 приведена температурная зависимость вида спектра ЭПР переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  при фиксированной разориентации от совпадения  $H_{\text{рез}}$ , демонстрирующая anomalous поведение интенсивности дополнительного сигнала в окрестности сегнетоэлектрического перехода.

По нашему мнению возникновение нового сигнала можно объяснить наличием кроссрелаксационного процесса, связывающего исходные переходы, неоднородно уширенные разбросом величины спонтанной поляризации. Поскольку спонтанная поляризация является параметром макроскопическим, то взаимодействующие (обменивающиеся возбуждением) ионы как правило оказываются в одинаковых локальных полях, то есть принадлежат одному спиновому пакету, что не реализуется в случае магнитного дипольного уширения. Положение спиновых пакетов, соответствующих экстремальным локальным полям, приведено на рис. 2. Если вероятность кроссрелаксации  $W$  отлична от нуля, то вблизи совпадения  $H_{рез}$  всегда найдутся пары спиновых пакетов двух переходов, для которых  $W$  больше расстояния в спектре  $\delta H$  (выраженного в единицах частоты), и эти пакеты будут формировать обменносуженную линию в центре. При уменьшении расстояния между исходными сигналами за счет изменения  $\theta$  все более интенсивные спиновые пакеты оказываются в условиях сужения, что приводит к росту интенсивности центрального сигнала. Спиновые пакеты, для которых выполняется обратное неравенство  $W < \delta H$  будут лишь несколько уширены и сдвинуты к центру.

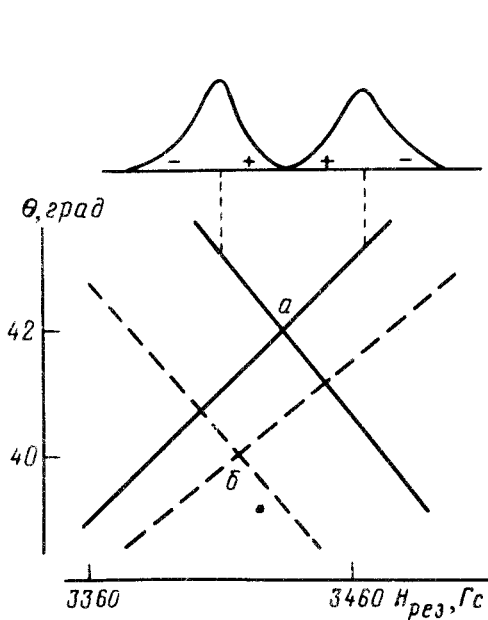


Рис.2

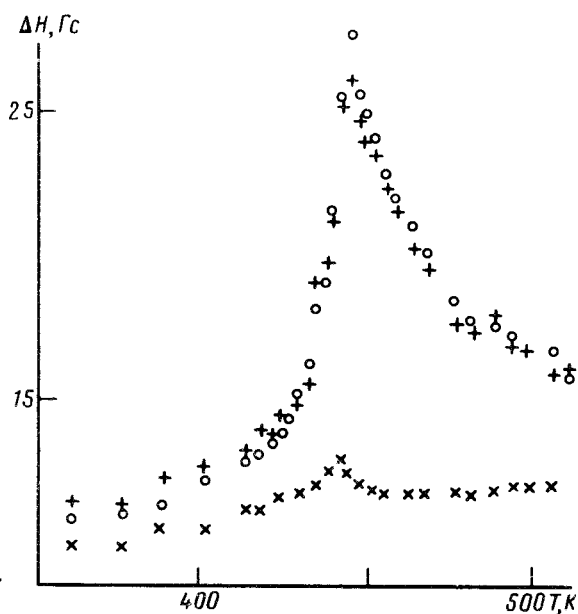


Рис.3

Рис. 2. Фрагмент полярной угловой зависимости положений переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  ( $\varphi \approx 0^0$ ) ионов в различных доменах (сплошная и штриховая линии). Вверху знаками  $\pm$  показано расположение спиновых пакетов в линии ЭПР, соответствующих максимальному и минимальному значениям спонтанной поляризации

Рис. 3. Температурная зависимость ширины линии переходов  $Gd^{3+}$  в ГС:  $\times$  -  $(-1/2 \leftrightarrow 1/2)$ ,  $\bullet$  -  $(-1/2 \leftrightarrow -3/2)$ ,  $+$  -  $(-1/2 \leftrightarrow 3/2)$  при  $\theta \approx 39^0$ ,  $\varphi \approx 0^0$

Одной из причин аномального увеличения интенсивности дополнительного сигнала в районе сегнетоэлектрического перехода (рис. 1) является сильное неоднородное уширение переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  в окрестности  $T_c$  (рис. 3), обусловленное спин-спиновым взаимодействием примесных ионов  $Gd^{3+}$  через поле мягких оптических фононов вида <sup>2</sup>

$$\sum_{j>i} R_{ij} O_{43}^i O_{43}^j,$$

где  $O_{43}$  – спиновые операторы Стивенса,  $R_{ij}$  – функции температуры и угла между осью связи и  $C_3$ , которое возникает благодаря наличию в спиновом гамильтониане изолированного иона члена  $b_{43}O_{43}$ , линейно связанного с поляризацией<sup>3</sup>. Понятно, что увеличение неоднородного уширения при фиксированном расстоянии между центрами сигналов будет приводить к тому, что режимом быстрой релаксации будут охватываться все более интенсивные спиновые пакеты. В терминах работы<sup>4</sup> это будет означать увеличение вероятности кроссрелаксации за счет возрастания форм-фактора. Отсутствие дополнительного сигнала в районе совпадения  $H_{рез}$  переходов  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  и  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  как при комнатной температуре, так и при  $T_c$  обусловлено малой величиной неоднородного уширения перехода  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ , что связано с малостью  $dH_{рез}/dP_c$  и слабым влиянием на него взаимодействия через мягкие фононы (рис. 3). Наблюдения вблизи совпадения других переходов осложняются перекрыванием сигналов и большим различием интенсивностей.

Другой причиной аномального поведения наблюдаемого эффекта в районе  $T_c$  (рис. 1) может быть особенность в температурной зависимости вероятности кроссрелаксации, связанная с увеличением параметров взаимодействия, вызывающего кроссрелаксационные переходы. Обсуждению механизмов передачи возбуждения будет посвящено следующее сообщение.

#### Литература

1. *Важенин В.А. и др.* ФТТ, 1975, 17, 2485.
2. *Румянцев Е.Л. и др.* Тез. докл. VII Всесоюзного симпозиума по спектроскопии активированных кристаллов. Ленинград, 1982, с. 109.
3. *Никифоров А.Е. и др.* Реальная структура и свойства твердых тел. Свердловск, 1983, с. 93.
4. *Bloembergen N, et al.* Phys. Rev., 1959, 114, 445.

Уральский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
14 марта 1990 г.