

Эффекты взаимодействия ЭПР переходов центров меди и гадолиния в монокристаллах германата свинца

© В.А. Важенин, В.Б. Гусева, А.П. Потапов, М.Ю. Артемов

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 15 сентября 2005 г.)

Исследованы температурное и ориентационное поведение спектра ЭПР в окрестности случайного совпадения положений сигналов (однородно уширенных или с антисимметричным распределением спиновых пакетов) примесных центров Cu^{2+} и Gd^{3+} в сегнетоэлектрическом $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Компьютерная симуляция ЭПР спектра взаимодействующих (обменивающихся) компонент позволила оценить параметры уширения и взаимодействия спектральных компонент.

Работа выполнена в рамках проекта (№ 34113) ведомственной научной программы „Развитие научного потенциала высшей школы“.

PACS: 76.20.+q, 76.30.Fc, 76.30.Kg

1. Сегодня электронный парамагнитный резонанс по-прежнему остается одним из весьма эффективных методов исследования примесных центров и их взаимодействий с кристаллической матрицей, реализующихся в областях наноразмерного диапазона. Необходимым условием получения максимально полной информации о парамагнитном дефекте является адекватная интерпретация всех особенностей наблюдаемого спектра. Дополнительную возможность для этого дает исследование эффектов (появление новых сигналов, изменение ширины и формы исходных компонент), актуальных вблизи случайного совпадения спектральных линий и обусловленных их взаимодействием за счет релаксационных процессов, инициирующих переходы между резонансами [1–9].

В работах [1,5–9] подробно исследованы условия формирования трехкомпонентного спектра, содержащего дополнительный сигнал, вблизи случайного совпадения двух ЭПР переходов. Для реализации этого эффекта требуются достаточно быстрое движение спиновой системы между состояниями, соответствующими этим переходам (обмен), а также наличие у пересекающихся сигналов ЭПР неоднородного уширения с симметричной структурой спиновых пакетов. Анализ формы трехкомпонентного спектра позволяет оценить параметры движения спиновой системы и механизмов уширения исходных сигналов.

Поскольку в паре пересекающихся ЭПР сигналов часто доминирует антисимметричное расположение пакетов, целью работы являлось определение параметров эффективного релаксационного механизма, связывающего спектральные компоненты в условиях, когда его действие не приводит к появлению дополнительного сигнала.

2. В работах [6–9] для симуляции спектра взаимодействующих резонансов использована модель „разрушения тонкой структуры благодаря движению“. А. Абрагама [10], модифицированная для случая неоднородно

уширенных линий. Согласно [11] и анализу спектра с помощью его компьютерной симуляции в рамках модели [10], взаимодействие спектральных компонент в ЭПР монокристаллов в случае однородно уширенных линий или при наличии механизмов уширения с антисимметричным характером распределения спиновых пакетов сильнее всего сказывается на расстоянии между сигналами вблизи их совпадения. Однако в этой области переходы перекрываются, вследствие чего определение резонансных положений затруднено. В связи с этим нами измерялось ориентационное поведение эффективной ширины линии $\Delta B_{pp}^{\text{eff}}$ (B — индукция магнитного поля), которая определялась как расстояние по полю между экстремумами первой производной спектра поглощения неразрешенного дублета.

3. По-видимому, впервые [1] дополнительный сигнал в спектре ЭПР наблюдался на тригональном центре Gd^{3+} в германате свинца в районе совпадения переходов $3 \leftrightarrow 4$ и $5 \leftrightarrow 6$ (рис. 1, $\theta_0 \approx 41^\circ$, $\mathbf{Z} \parallel \mathbf{C}_3$), обмен между которыми происходит за счет спин-решеточных переходов. Согласно работе [12], неоднородное уширение линий этого центра в произвольной ориентации магнитного поля вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода (450 K , $P3 \leftrightarrow P\bar{6}$) в основном обусловлено статической модуляцией параметров спинового гамильтониана b_{43} , b_{21} и c_{21} [13], вызванной флуктуациями локальной электрической поляризации ($b_{43} \sim p_z$, $b_{21} \sim p_z p_x$, $c_{21} \sim p_z p_y$). Для центров в противоположных доменах b_{43} имеет разные знаки, что приводит к доменному расщеплению спектра, однако в плоскости \mathbf{ZY} вклад в положение сигналов параметра b_{43} обращается в нуль.

На рис. 1 приведены полярные угловые зависимости положений переходов тригонального центра Cd^{3+} в данной плоскости и их изменение при добавлении параметра c_{21} , который, естественно, отсутствует в усредненном спиновом гамильтониане. Из множества пересечений угловых зависимостей положений переходов на рис. 1

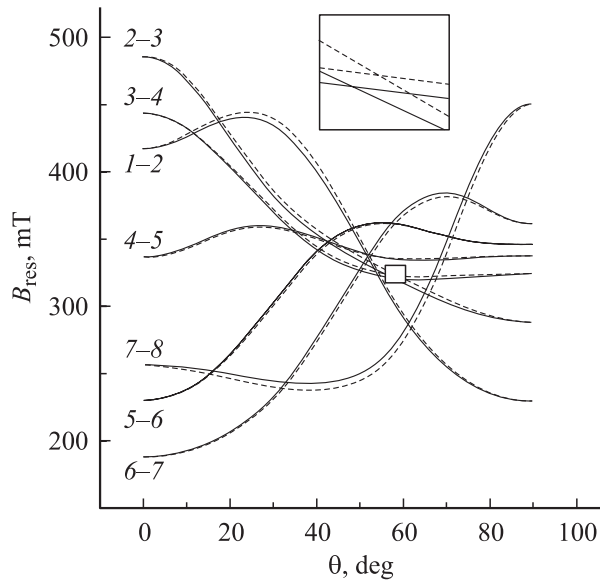


Рис. 1. Полярные угловые зависимости положений переходов тригонального центра Gd^{3+} в $Pb_5Ge_3O_{11}$ для $T = 453$ К в плоскости ZY ($b_{20} = 770$ МГц, $b_{40} = -118$ МГц). Сплошные линии — $c_{21} = 0$, штриховые — $c_{21} = 100$ МГц. Нумерация уровней соответствует увеличению их энергии.

было выбрано совпадение переходов $2 \leftrightarrow 3$ и $3 \leftrightarrow 4$ с антисимметричным расположением спиновых пакетов (для обоих переходов сдвиг по полю за счет c_{21} происходит в одном направлении). При выборе учитывались близость интенсивностей исходных линий, а также отсутствие других сигналов в окрестности указанного совпадения.

Используемые образцы германата свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$ представляли собой прозрачные пластинки, вырезанные перпендикулярно направлению C_3 , с содержанием Gd_2O_3 0.05 mol.%. Измерения проводились на ЭПР спектрометре трехсантиметрового диапазона при трех температурах: комнатной, вблизи сегнетоэлектрического перехода и в параэлектрической фазе. При малых углах отклонения ($\Delta\theta = \theta - \theta_0$) магнитного поля от направления, соответствующего совпадению переходов $2 \leftrightarrow 3$ и $3 \leftrightarrow 4$ ($\theta_0 \approx 60^\circ$), измерялась ширина неразрешенного дублета ΔB_{pp}^{eff} . Положение и форма хорошо разрешенных сигналов при больших углах разориентации использовались для симуляции вида спектра невзаимодействующих компонент при малом $\Delta\theta$ с целью определения расчетной ΔB_{pp}^{eff} . Предполагалось, что зависимость $B_{res}(\theta)$ для невзаимодействующих сигналов в актуальном диапазоне линейная. Результаты, приведенные на рис. 2, качественно согласуются с эмпирической закономерностью [14], состоящей в том, что изменение эффективной ширины линии невзаимодействующих резонансов $\Delta(\Delta B_{pp}^{eff}) \sim \delta B^2 / \Delta B_{pp}$, где δB — расстояние между сигналами, ΔB_{pp} — ширина исходных резонансов.

При комнатной температуре ориентационное поведение экспериментальной и расчетной (в отсутствии обмена) величин ΔB_{pp}^{eff} практически не отличаются (рис. 2), тогда как вблизи температуры структурного

перехода (445 К) экспериментальная ΔB_{pp}^{eff} при уходе от совпадения резонансов растет заметно медленнее, чем ожидается для невзаимодействующих переходов. Согласно [6], в сегнетопереходе (450 К) неоднородное уширение сигналов максимально, в результате чего форма исходных сигналов описывается сверткой гауссиана с лоренцианом, а скорость обмена переходов $3 \leftrightarrow 4$ и $5 \leftrightarrow 6$ примерно в 5 раз больше, чем при комнатной температуре. Аналогичный обмен, на наш взгляд, и приводит к сближению исследуемых исходных резонансов, проявляющемуся в уменьшении ΔB_{pp}^{eff} .

При увеличении температуры до 493 К неоднородное уширение сигналов падает (приблизительно в 2 раза) [6], форма исходных линий хорошо аппроксимируется лоренцианом, т.е. реализуется ситуация однородно уширенных резонансов, при этом скорость обмена остается на прежнем уровне [6]. И в этом случае экспериментальная ширина неразрешенного дублета при малых $\Delta\theta$ оказывается меньше, чем расчетная ΔB_{pp}^{eff} для невзаимодействующих сигналов. Как следует из рис. 2, степень сужения неразрешенного дублета в результате обмена при температурах 455 и 493 К одного порядка. Таким образом, характер и величина обсуждаемых эффектов взаимодействия для однородно уширенных линий и сигналов с антисимметричной структурой спиновых пакетов весьма близки.

Необходимо отметить, что обнаружение указанных эффектов на переходах $2 \leftrightarrow 3$ и $3 \leftrightarrow 4$ центров Gd^{3+} в германате свинца, имеющих общий энергетический

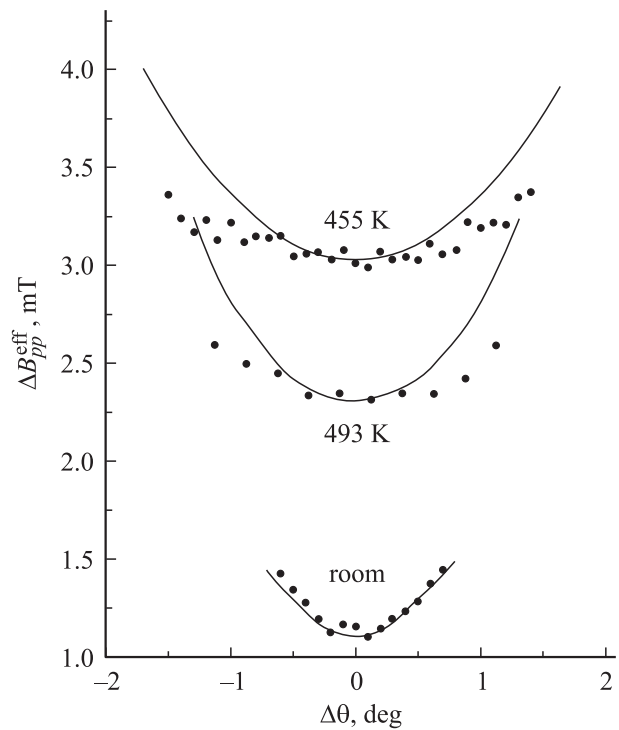


Рис. 2. Ориентационное поведение эффективной ширины линии в районе совпадения переходов $2 \leftrightarrow 3$ и $3 \leftrightarrow 4$ тригонального центра Gd^{3+} в $Pb_5Ge_3O_{11}$. Точки — эксперимент, кривые — расчет без учета взаимодействия резонансов.

уровень, показало ограниченность утверждения работы [6] о невозможности наблюдения в этом случае влияния взаимодействия линий на вид спектра. Хотя при взаимодействии компонент с общим уровнем не работает используемая в [6] модель слабо взаимодействующих резонирующих дублетов, общая модель А. Абрагама применима для любых взаимодействующих спектральных компонент при условии эффективного обмена независимо от того, какие и сколько реальных релаксационных процессов между энергетическими уровнями имеют место.

4. Вторым объектом исследования были ионы Cu^{2+} , нецентральные замещающие ионы Pb^{2+} (в сегнетофазе симметрия позиции C_3) в германате свинца [15,16]. Три триклинные конфигурации центра меди связаны друг с другом термоактивированными переходами [15]. Спектр ЭПР двух изотопов Cu^{2+} авторами [15,16] приближенно описан спиновым гамильтонианом орторомбической симметрии ($S = 1/2, I = 3/2, y \parallel C_3$), величина ядерного квадрупольного взаимодействия определена в [15].

Экспериментальные угловые зависимости положений переходов сверхтонкой структуры (СТС) ^{63}Cu (естественная распространенность 69%) приведены на рис. 3 (z и x — оси используемой локальной системы координат). Спектр в окрестности $\mathbf{B} \parallel x$ представляет сложную и сильно перекрытую комбинацию разрешенных и запрещенных

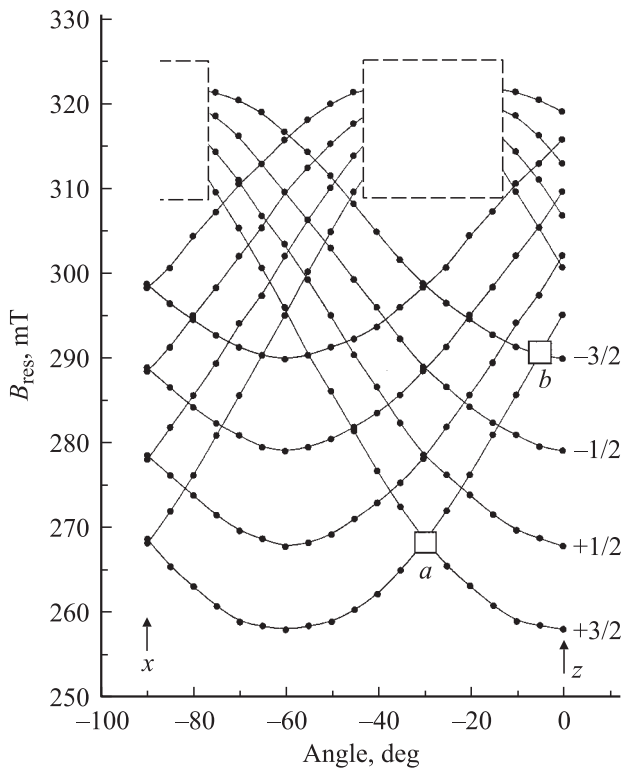


Рис. 3. Экспериментальные угловые зависимости положений переходов трех триклинных центров Cu^{2+} в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ в плоскости, перпендикулярной C_3 . Ориентационное поведение резонансов в областях, выделенных штрихом, показано на рис. 4. Квадратами отмечены районы, в которых проводились измерения взаимодействующих резонансов.

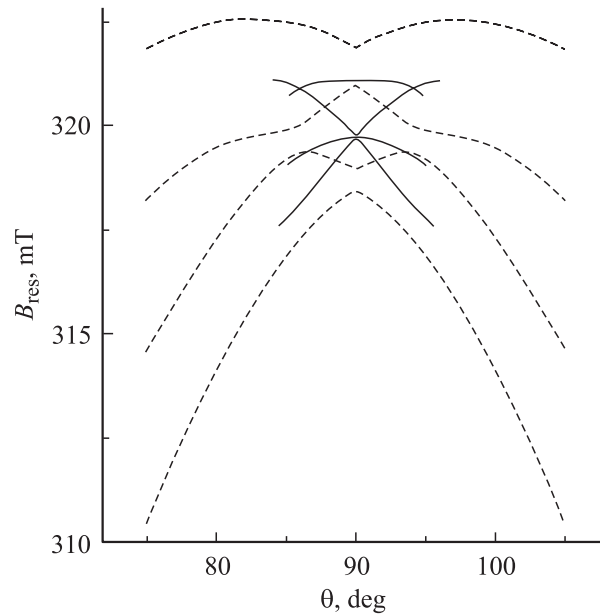


Рис. 4. Фрагмент расчетной угловой зависимости положений переходов триклинного центра $^{63}\text{Cu}^{2+}$ в плоскости zx . Сплошные кривые — зависимости для переходов с $|\Delta m_l| = 2$, доминирующих по интенсивности вблизи x ; интенсивность „разрешенных“ ($\Delta m_l = 0$) переходов в окрестности x ($\pm 5^\circ$) в 4–5 раз меньше, чем с $|\Delta m_l| = 2$; переходы с $|\Delta m_l| = 1$, не показанные на рисунке для упрощения, имеют заметную интенсивность при углах, отстоящих от x на $\approx 6^\circ$.

ценных (с переворотом ядерного спина) переходов двух изотопов. Расчетная угловая зависимость положений части переходов $^{63}\text{Cu}^{2+}$ с параметрами [15] вблизи $\mathbf{B} \parallel x$ приведена на рис. 4. Следует отметить, что в отличие от рис. 1 работы [16] полученная зависимость симметрична относительно оси x . Этого и следовало ожидать, исходя из вида спинового гамильтониана, используемого в работах [15] и [16]. Дополнительным соображением в пользу симметричного поведения угловой зависимости в плоскости zx является тот факт, что по крайней мере в некоторых группах орторомбической симметрии, для которых справедлив используемый спиновый гамильтониан (C_{2v}, D_2 и D_{2h}), явно присутствует плоскость отражения xu [17].

Структура низкополевой компоненты ($m_l = +3/2$) сверхтонкого квартета при $\mathbf{B} \parallel z$, находящейся в минимуме и являющейся зеркальной копией высокополевой ($m_l = -3/2$), приведена на рис. 5; внутренние компоненты квартета имеют похожую структуру, но с меньшей протяженностью. Интенсивные сигналы на рис. 5 обусловлены переходами в центрах с ^{63}Cu и ^{65}Cu (распространенность 31%). Анализ слабых сигналов показал, что их можно объяснить взаимодействием иона меди с тремя ядрами ^{207}Pb ($I = 1/2$, распространенность 23%), два из которых этой ориентации практически эквивалентны ($A_{\text{eff}} \approx 50 \text{ MHz}$), параметр взаимодействия с третьим ядром $\approx 30 \text{ MHz}$.

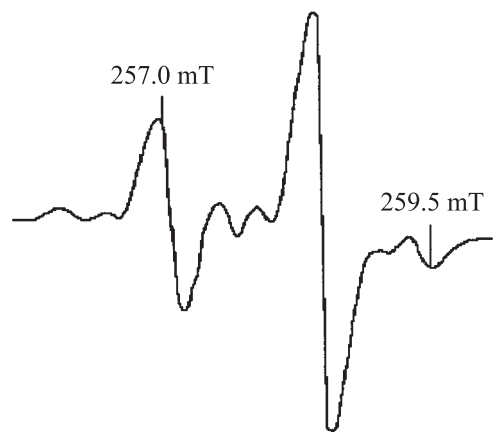


Рис. 5. Структура низкополевой компоненты СТС триклинного центра Cu^{2+} в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$, $T = 180$ К.

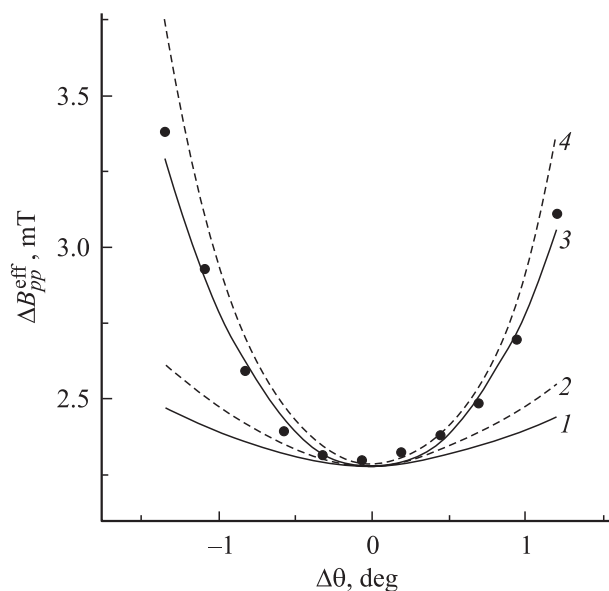


Рис. 6. Ориентационное поведение эффективной ширины линии в районе совпадения переходов Cu^{2+} типа a , $T = 290$ К. Точки — эксперимент, кривые — расчет. 1 — $\tau_{\text{ex}} = 0.2 \cdot 10^{-8}$, 2 — $0.5 \cdot 10^{-8}$, 3 — $1.5 \cdot 10^{-8}$ с; 4 — без обмена.

Рассматривая сигналы от изотопов и суперсверхтонкую структуру как спиновые пакеты с дискретным законом распределения, приходим к выводу, что в районе пересечения зависимостей типа a (рис. 3) реализуется антисимметричная структура пакетов, а типа b — квазисимметричная. При комнатной температуре (в результате быстрых переходов между минимумами трехъямного потенциала) сигналы, приведенные на рис. 5, сильно уширяются, и четыре сверхтонкие компоненты превращаются в гладкие и практически симметричные линии.

Экспериментальное и расчетное поведение эффективной ширины $\Delta B_{pp}^{\text{eff}}$ в области совпадения резонансов типа a при $T = 290$ К приведено на рис. 6. В расчетах $\Delta B_{pp}^{\text{eff}}(\Delta\theta)$ форма исходных сигналов (получена при большом $\Delta\theta$) аппроксимировалась сверткой лоренциа-

на с гауссианом, при этом предполагалось, что однородное уширение определяется временем жизни центра $\tau = \tau_0 \cdot \exp(U/kT) \approx 0.47 \cdot 10^{-8}$ с, где $U = 0.29$ eV, $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-14}$ с — активационные параметры нецентрального иона Cu^{2+} [15]. Спектр неразрешенного дублета при малых $\Delta\theta$ симулировался посредством модифицирования формул А. Абрагама [6] с учетом антисимметричного характера распределения спиновых пакетов исходных линий, параметр τ_{ex} на рис. 6 характеризует скорость обмена. Экспериментальные точки неплохо укладываются на кривую с $\tau_{\text{ex}} \approx 2 \cdot 10^{-8}$ с.

Следует заметить, что τ_{ex} определяется не любыми переходами между нецентральными конфигурациями, а только теми, которые связывают наблюдаемые сигналы (см. [9]), в результате чего эффективная скорость обмена по сравнению с $1/\tau$ уменьшится вдвое. Кроме того, редукция τ_{ex} (в 4 раза) будет происходить из-за равной вероятности обнаружения парамагнитного иона после активации ($U = 0.29$ eV) в любом из четырех ядерных состояний. Таким образом, следует ожидать восьмикратного уменьшения скорости обмена. Учитывая большую ошибку в определении экспериментальной величины τ_{ex} (рис. 6), полученные результаты неплохо согласуются с предлагаемой моделью.

В связи с возможностью при движении нецентрального иона изменения спинового состояния был исследован спектр около совпадения сигналов (тип b на рис. 3) с отличающимися проекциями ядерного спина. Несмотря на то что в этом совпадении реализуется квазисимметричная структура пакетов, дополнительный сигнал не наблюдается. Скорее всего, это происходит из-за большой ширины спинового пакета $\sim 1/\tau$ по сравнению со скоростью обмена $\sim 1/\tau_{\text{ex}}$; согласно работе [6], необходимым условием наблюдения дополнительного сигнала является $\tau_{\text{ex}} \approx \tau$.

5. Таким образом, в окрестности случайного совпадения положений сигналов тригональных центров Gd^{3+} и триклинных центров Cu^{2+} в монокристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ исследовано релаксационное взаимодействие спектральных ЭПР компонент в случае однородно уширенных линий и при наличии механизмов уширения с антисимметричным характером распределения спиновых пакетов. Обнаружено, что наблюдаемые в этом случае эффекты (уменьшение расстояния между компонентами) менее заметны и информативнее, чем при квазисимметричной структуре спиновых пакетов, приводящей к формированию дополнительного сигнала. Однако, поскольку условия реализации этих эффектов менее строгие, их можно использовать для оценки параметров релаксационного взаимодействия резонансов в более широком классе объектов.

Список литературы

- [1] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. Письма в ЖЭТФ **51**, 8, 406 (1990).
- [2] V.K. Voronkova, L.V. Mosina, Yu.V. Yablokov, I. Kovacic, H. Langfelderova, J. Kozisek. Molecular Phys. **75**, 6, 1275 (1992).

- [3] A.A. Galeev, N.M. Khasanova, A.V. Bykov, G.R. Bulka, V.M. Vinokurov, N.M. Nizamutdinov. *Appl. Magn. Reson.* **11**, 61 (1996).
- [4] G.V. Mamin, V.N. Efimov. *Modern Phys. Lett. B* **12**, 22, 929 (1998).
- [5] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.Д. Горлов. *ФТТ* **35**, 9, 2450 (1993).
- [6] В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов. *ФТТ* **44**, 6, 1096 (2002).
- [7] В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов. *ФТТ* **45**, 1, 46 (2003).
- [8] В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов. *ФТТ* **45**, 12, 2168 (2003).
- [9] В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов, А.П. Потапов. *ФТТ* **47**, 8, 1401 (2005).
- [10] А. Абрагам. *Ядерный магнетизм*. ИЛ, М. (1963), 551 с.
- [11] Дж. Вертц, Дж. Болтон. *Теория и практические приложения метода ЭПР*. Мир, М. (1975). 548 с.
- [12] В.А. Важенин, Е.Л. Румянцев, М.Ю. Артемов, К.М. Стариченко. *ФТТ* **40**, 2, 321 (1998).
- [13] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс*. Наука, М. (1972). 672 с.
- [14] E.V. Roysse, N. Bloembergen. *Phys. Rev.* **131**, 5, 1912 (1963).
- [15] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.И. Кроткий, А.П. Потапов, К.М. Стариченко. *ФТТ* **31**, 5, 187 (1989).
- [16] М.П. Трубицын, С. Ваплак, А.С. Ермаков. *ФТТ* **42**, 7, 1303 (2000).
- [17] М.Л. Мельман, М.И. Самойлович. *Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов*. Атомиздат, М. (1977). 272 с.