

Эффекты усреднения спиновых пакетов взаимодействующих резонансов в ЭПР Gd^{3+} в шеелитах

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

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики Уральского государственного университета, 620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 6 мая 2003 г.)

В кристаллах структуры шеелита вблизи совпадения резонансных положений некоторых ЭПР переходов тетрагонального центра Gd^{3+} обнаружены дополнительные сигналы. Показано, что эти сигналы являются результатом усреднения за счет релаксационных спин-решеточных переходов между резонирующими дублетами внутренней части „квасисимметричной“ системы спиновых пакетов исходных неоднородно уширенных сигналов. „Квасисимметричное“ расположение пакетов в основном обусловлено мозаичностью исследуемых кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития для независимых государств бывшего Советского Союза (грант № REC-005).

1. В [1–4] вблизи ориентации поляризующего магнитного поля, отвечающей совпадению резонансных положений двух ЭПР переходов, наблюдался дополнительный сигнал, располагающийся между основными сигналами. В [1–3] исходные сигналы ЭПР представляли собой различные переходы высокоспинового центра, в [4] они являлись сверхтонкими компонентами двух нецентральных конфигураций низкоспинового центра, связанных термоактивационными перескоками. Таким образом, во всех указанных случаях можно говорить о существовании между исходными резонансами переходов за счет спин-решеточной, спин-спиновой или ориентационной релаксации.

Нами было показано [5,6], что причиной возникновения дополнительного сигнала в $Pb_5Ge_3O_{11}:Gd^{3+}$ является усреднение (за счет релаксационных спин-решеточных переходов между резонирующими дублетами) внутренней части „квасисимметричных“ спиновых пакетов исходных сигналов. „Квасисимметричная“ структура спин-пакетов в паре исходных линий формируется из-за статического разброса параметров спинового гамильтониана b_{21} и b_{43} , увеличивающегося при приближении к сегнетоэлектрическому переходу. В результате компьютерной симуляции в предложенной модели трехкомпонентного ЭПР спектра получены температурные зависимости ($\sim T^2$) ширины спинового пакета и скорости релаксации между резонирующими дублетами, имеющие в районе сегнетоэлектрического перехода узкий максимум. В работе [7] нами сделана попытка в рамках этой модели объяснить появление вблизи случайного совпадения ЭПР резонансов дополнительных сигналов, обнаруженных авторами [2–4].

Предметом настоящей работы является исследование механизмов формирования дополнительных сигналов вблизи пересечений угловых зависимостей переходов тетрагональных (группа симметрии — S_4) центров Gd^{3+} в кристаллах структуры шеелита.

2. На ЭПР спектрометре трехсантиметрового диапазона исследовались монокристаллы $SrMoO_4$ с содер-

жанием оксида гадолиния 0.2 и 0.007 mol% в шихте, компенсированные натрием, а также кристаллы $CaWO_4$, $PbWO_4$, $CaMoO_4$, $PbMoO_4$ с примесными тетрагональными центрами Gd^{3+} .

В большинстве образцов между переходами $3 \leftrightarrow 4$ и $4 \leftrightarrow 5$ (рис. 1) при небольшой ($\Delta\theta = \theta - \theta_0 \approx 0.2^\circ$) разориентации от $\theta_0 \approx 50^\circ$ (θ_0 — полярный угол магнитного поля, при котором исходные резонансы совпадают) наблюдаются слабые двухквантовые переходы, о чем свидетельствует уменьшение их относительной интенсивности при ослаблении СВЧ мощности; в остальных образцах уменьшение СВЧ мощности приводит к увеличению разрешения исходных сигналов, что, по нашему мнению, происходит также в результате затухания неразрешимых двухквантовых переходов. В районе пересечения угловых зависимостей переходов $4 \leftrightarrow 5$ и $5 \leftrightarrow 6$ двухквантовые сигналы не наблюдаются.

В окрестности совпадения положений переходов $3 \leftrightarrow 4$ и $5 \leftrightarrow 6$ (рис. 1, $\theta_0 \approx 40^\circ$) центры Gd^{3+} в кристаллах $SrMoO_4$ обеих концентраций, а также в $CaWO_4$ и $CaMoO_4$ демонстрируют четкий трехкомпонентный спектр (рис. 2). При вариации азимутального угла существенного изменения относительной интенсивности дополнительного сигнала не замечено. В диапазоне 140–540 К интенсивность дополнительного сигнала при фиксированной $\Delta\theta$ слабо растет с температурой. Величины углов разориентации, приведенные на рис. 2, выбирались из соображений наилучшей регистрации дополнительного сигнала.

Кроме того, в $CaWO_4$ и сильнолегированном $SrMoO_4$ между переходами $3 \leftrightarrow 4$ и $6 \leftrightarrow 7$ вблизи пересечения их угловых зависимостей (рис. 1, $\theta_0 \approx 35^\circ$) тоже регистрируется дополнительный сигнал (рис. 3). Следует отметить, что в [1–4] не наблюдалось дополнительных сигналов при совпадении положений переходов в дублетах, разделенных более чем одним энергетическим интервалом. В связи с этим возникает вопрос: не маскирует ли наблюдаемый двухквантовый переход вблизи

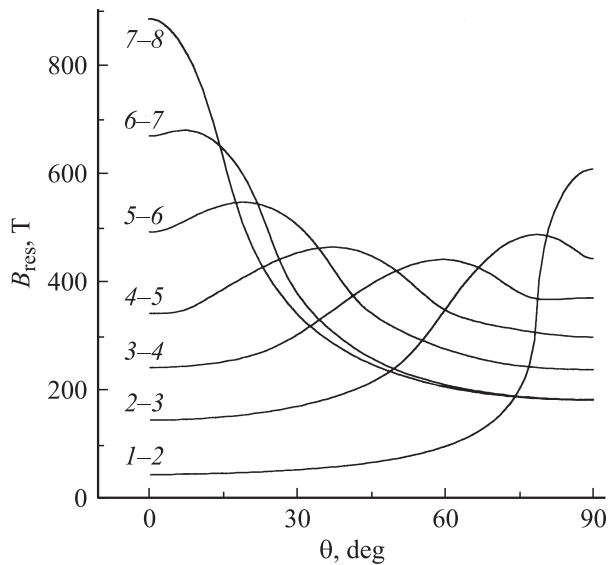


Рис. 1. Полярная угловая зависимость резонансных положений тетрагональных центров Gd^{3+} в $SrMoO_4$ [8] при $\varphi = 0$. Изменение азимутального угла φ слабо возмущает картину полярных зависимостей. Нумерация состояний, между которыми происходят переходы, снизу. Угловые зависимости B_{res} для других кристаллов структуры шеелита аналогичные [9].

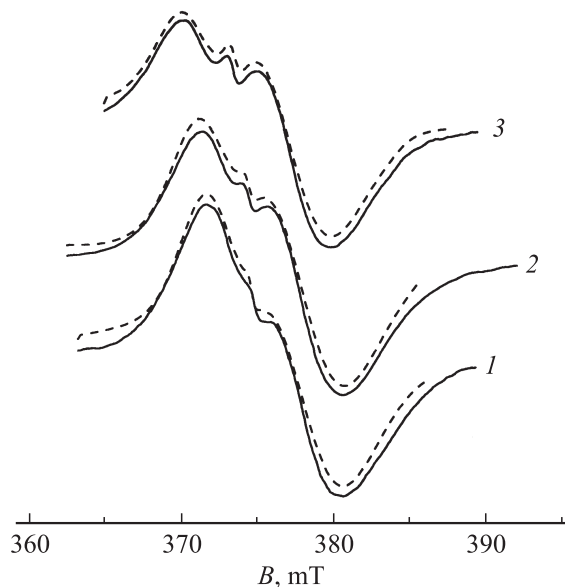


Рис. 2. ЭПР спектр в районе совпадения положений переходов $3 \leftrightarrow 4$ и $5 \leftrightarrow 6$ ($\theta_0 \approx 40^\circ$) в $SrMoO_4$ (0.2% Gd^{3+}). Сплошные кривые — эксперимент, штриховые — симуляция. 1 — $\Delta\theta \approx 0.25^\circ$, $T = 225$ К, 2 — $\Delta\theta \approx 0.33^\circ$, $T = 329$ К, 3 — $\Delta\theta \approx 0.68^\circ$, $T = 483$ К.

совпадения сигналов $3 \leftrightarrow 4$ и $4 \leftrightarrow 5$ присутствие дополнительного сигнала иной природы, как, например, в случае триплета димерных обменных кластеров [2]. Сравнение формы спектра сильнолегированного $SrMoO_4:Gd^{3+}$, полученного при ослаблении СВЧ мощности 20 dB и $\Delta\theta = 0.35^\circ$, с суммой исходных сигналов, зарегистрированных при $\Delta\theta = 1.5^\circ$, а затем сдвинутых в положения

при $\Delta\theta = 0.35^\circ$, показало отсутствие в пределах погрешности какого-либо дополнительного сигнала.

3. Для понимания механизмов формирования дополнительных сигналов был предпринят анализ природы и характера уширения ЭПР спектра. Ширина линии сильнолегированного $SrMoO_4$ (переход $5 \leftrightarrow 6$ при $\mathbf{B} \perp \mathbf{S}_4$ с $\Delta B_{pp}(300\text{ К}) = 0.5$ мТ, ΔB_{pp} — расстояние между экстремумами первой производной линии поглощения) в диапазоне 140–540 К изменяется не более чем на 0.3 мТ, скорость спин-спиновой релаксации по оценкам не превышает 10^6 Hz. Следовательно, ширина спинового пакета при комнатной температуре не должна быть больше нескольких десятых мТ.

Для центров Gd^{3+} в большинстве исследованных нами кристаллов характерна сильная анизотропия ширины сигналов. При этом полярные угловые зависимости ширины линии ΔB_{pp} , приведенные на рис. 4 и 5, замечательно коррелируют с ориентационным поведением модуля $\partial B_{res}/\partial\theta$ (рис. 4), аналогичная корреляция наблюдается и на других переходах. Отсюда следует, что для этих образцов в районе максимумов $\Delta B_{pp}(\theta)$ мозаичность кристалла вносит в ширину линии ЭПР доминирующий вклад. Для сильнолегированного $SrMoO_4$ из размаха угловой зависимости ширины линии получен параметр мозаичности $\sqrt{\langle\Delta\theta^2\rangle} \approx 0.3^\circ$.

Легко заметить, что дополнительные сигналы наблюдаются именно в тех кристаллах, где вклад мозаичности в полную ширину линии наиболее велик. Этот факт согласуется с нашим утверждением, что симметричное расположение спиновых пакетов является необходимым условием появления трехкомпонентного спектра [5,6]. Действительно, поскольку пересечения угловых зависимостей положений переходов $3 \leftrightarrow 4$, $5 \leftrightarrow 6$ и $3 \leftrightarrow 4$, $6 \leftrightarrow 7$ происходят вблизи максимумов $|\partial B_{res}/\partial\theta|$

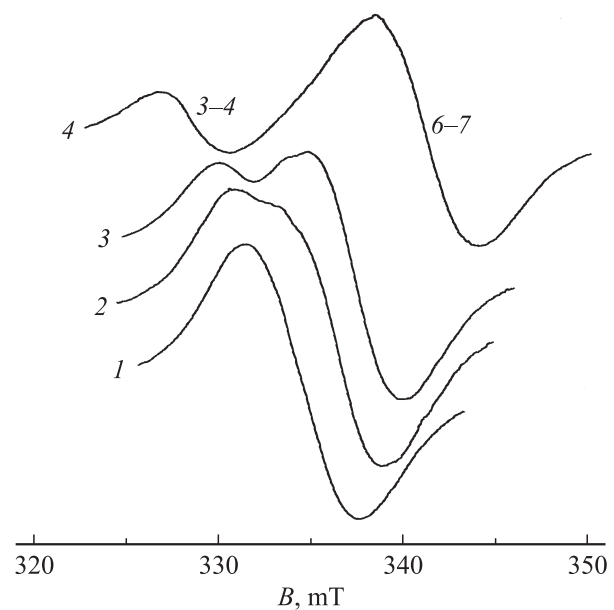


Рис. 3. ЭПР спектр в районе совпадения переходов $3 \leftrightarrow 4$ и $6 \leftrightarrow 7$ ($\theta_0 \approx 35^\circ$) в $SrMoO_4$ (0.2% Gd^{3+}). 1 — $\Delta\theta \approx 0.2^\circ$, 2 — $\Delta\theta \approx 0.3^\circ$, 3 — $\Delta\theta \approx 0.4^\circ$, 4 — $\Delta\theta \approx 0.8^\circ$.

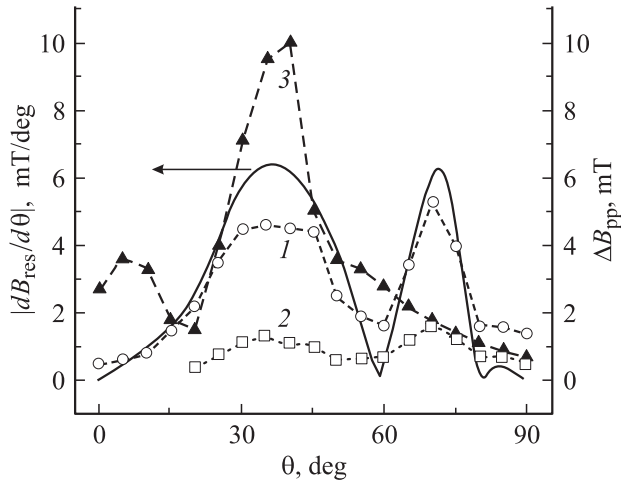


Рис. 4. Зависимость от полярного угла ширины ЭПР сигналов и модуля $\partial B_{\text{res}}/\partial\theta$ (сплошная кривая для перехода $3 \leftrightarrow 4$) в SrMoO_4 . 1 — $3 \leftrightarrow 4$ (0.2% Gd^{3+}), 2 — $3 \leftrightarrow 4$ (0.007% Gd^{3+}), 3 — $5 \leftrightarrow 6$ (0.2% Gd^{3+}).

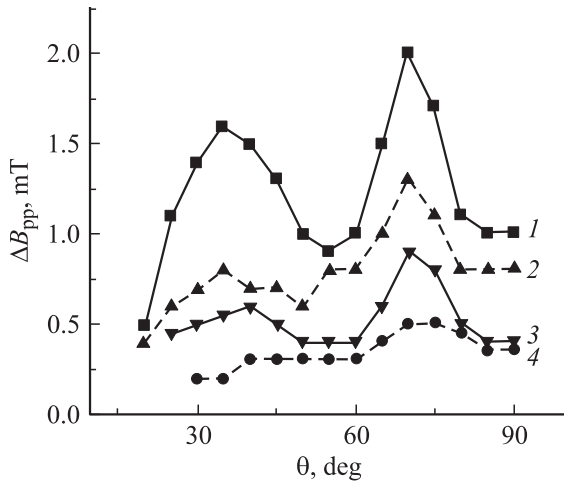


Рис. 5. Полярная угловая зависимость ширины перехода $3 \leftrightarrow 4$ центров Gd^{3+} . 1 — CaWO_4 , 2 — PbWO_4 , 3 — CaMoO_4 , 4 — PbMoO_4 .

(рис. 4) и при этом знаки указанных производных противоположны (рис. 1), для пары исходных сигналов за счет мозаичности будет складываться именно „квазисимметричная“ система пакетов.

Упомянутое в разд. 2 отсутствие двухквантового перехода около совпадения переходов $5 \leftrightarrow 6$ и $4 \leftrightarrow 5$ может быть обусловлено именно несимметричным расположением спиновых пакетов (согласно рис. 1, величины $\partial B_{\text{res}}/\partial\theta$ для $5 \leftrightarrow 6$ и $4 \leftrightarrow 5$ существенно отличаются), что приводит к уширению двухквантового перехода. Наблюдение этого перехода затрудняется и из-за большого различия интенсивностей исходных сигналов.

Слабо зависящий от ориентации магнитного поля вклад в неоднородную ширину линии, не описываемый мозаичностью, скорее всего, обусловлен магнитным дипольным взаимодействием и разбросом параметров тон-

кой структуры из-за случайных электрических и деформационных полей. Изменение или появление параметров спинового гамильтониана второго ранга, определенных в [10], в электрическом поле E_i [11] и при наличии деформации e_{ij} [12] будет

$$\begin{aligned}\Delta b_{20} &= 9/2[G_{33}e_{zz} + 2G_{36}(e_{xx} + e_{yy})], \\ \Delta b_{22} &= 6(G_{11} + G_{12})(e_{xx} - e_{yy}) + 3R_{31}E_z, \\ \Delta c_{22} &= 12(G_{12} - G_{11})e_{xy} + 3R_{36}E_z, \\ \Delta b_{21} &= 24G_{54}e_{xz} + 6(R_{15}E_x + R_{14}E_y), \\ \Delta c_{21} &= 24G_{54}e_{yz} + 6(R_{14}E_x - R_{15}E_y),\end{aligned}\quad (1)$$

где G_{ij} — компонента тензора четвертого ранга спин-деформационного взаимодействия в обозначениях Фойгта, R_{ij} — компонента тензора третьего ранга линейного электрополевого эффекта.

О существовании статической модуляции параметров b_{22} , c_{22} свидетельствует сильная (для перехода $3 \leftrightarrow 4$ размах ≈ 1 мТ) азимутальная угловая зависимость ширины линии при $\mathbf{B} \perp \mathbf{S}_4$, обусловленная флуктуациями именно этих параметров. Для этого перехода сдвиг сигнала ЭПР в зависимости от азимутального угла φ можно представить

$$\Delta B(\varphi) = Q \cdot (b_{22} \cos 2\varphi + c_{22} \sin 2\varphi), \quad (2)$$

где Q — амплитудное значение $\partial B_{\text{res}}/\partial b_{22}$ и $\partial B_{\text{res}}/\partial c_{22}$. Для сдвига сигнала исключительно электрического происхождения ($\mathbf{z} \parallel \mathbf{S}_4$)

$$\begin{aligned}\Delta B(\varphi) &= Q \cdot \left[\frac{\partial b_{22}}{\partial E_z} \cos 2\varphi + \frac{\partial c_{22}}{\partial E_z} \sin 2\varphi \right] \cdot E_z \\ &= 3Q \cdot (R_{31} \cos 2\varphi + R_{36} \sin 2\varphi) \cdot E_z \\ &= 3Q \cdot \sqrt{R_{31}^2 + R_{36}^2} \cdot \sin 2(\varphi + \varphi_0) \cdot E_z,\end{aligned}$$

где $\text{tg } 2\varphi_0 = (R_{31}/R_{36})$. Возводя в квадрат и усредняя это выражение, для вклада в ширину линии получим

$$\Delta B_{pp}(\varphi) \sim Q \cdot \sqrt{R_{31}^2 + R_{36}^2} |\sin 2(\varphi + \varphi_0)| \sqrt{\langle E_z^2 \rangle}, \quad (3)$$

тогда как зависимость резонансных положений переходов $\sim \cos 4\varphi$. И действительно, экстремумы наблюдаемой зависимости ширины линии сдвинуты относительно экстремумов $B_{\text{res}}(\varphi)$ [11,13].

Величина Q для перехода $3 \leftrightarrow 4$ при $\mathbf{B} \perp \mathbf{S}_4$ составляет 0.056 мТ/МГц (размах $\Delta B_{pp}(\varphi) \approx 1$ мТ), а при $\theta = 40^\circ$, где происходит пересечение угловых зависимостей положений $3 \leftrightarrow 4$ и $5 \leftrightarrow 6$, всего 0.006 мТ/МГц. Следовательно, вклад в ширину линии $3 \leftrightarrow 4$ при $\theta = 40^\circ$ за счет этого механизма будет порядка 0.1 мТ, для перехода $5 \leftrightarrow 6$ из-за большей величины Q эта доля оказывается примерно в 4 раза больше. Надо отметить, что указанные производные для обсуждаемых переходов имеют одинаковый знак и это ведет к формированию

несимметричной структуры спиновых пакетов для пары исходных сигналов. Дипольное взаимодействие дает антисимметричное расположение пакетов, а флуктуации параметров b_{20} , b_{21} , c_{21} из (1), согласно проведенным нами численным расчетам, приводят в паре исходных сигналов к „квазисимметричной“ структуре пакетов.

Для переходов $3 \leftrightarrow 4$ и $5 \leftrightarrow 6$ может существовать „квазисимметричный“ механизм уширения, связанный с разбросом значений азимутального угла, который должен приводить к зависимости относительной интенсивности в трехкомпонентном спектре от φ . Отсутствие заметной зависимости (разд. 2), по-видимому, обусловлено „компенсацией“ этого вклада (т.е. уширением дополнительного сигнала) флуктуациями параметров b_{22} , c_{22} , для которых характерна несимметричная структура пакетов. Согласно [14], мозаичность кристалла обуславливает гауссову форму линии ЭПР, разброс электрических полей точечных зарядов описывается распределением Хольцмарка, а поля точечных электрических диполей и упругих напряжений приводят к лоренциану.

4. Обработка исходных ЭПР сигналов сильнолегированного $\text{SrMoO}_4:\text{Gd}^{3+}$, зарегистрированных при разориентации $\Delta\theta = \theta - \theta_0 \approx 1^\circ$, в предположении, что их форма есть свертка лоренциана с гауссианом, дала следующие результаты: для перехода $3 \leftrightarrow 4$ ширина гауссова вклада $\Delta B_{pp} \approx 3 \text{ мТ}$, а лоренцевого 1.2 мТ ; для перехода $5 \leftrightarrow 6$ — 4 и 3 мТ соответственно, что качественно согласуется с данными рис. 4 при $\theta = 40^\circ$ и обсуждаемыми выше величинами $\partial B_{\text{res}}/\partial b_{22}$. В диапазоне полей (рис. 2) полученные параметры не зависят от температуры.

Компьютерная симуляция трехкомпонентного спектра в районе слияния переходов $3 \leftrightarrow 4$ и $5 \leftrightarrow 6$ проводилась с использованием модифицированных выражений Абрагама [6,7,15]. Предполагалось, что имеет место неоднородное уширение с симметричным расположением спиновых пакетов как с гауссовым законом распределения ($\Delta B_{pp}^{\text{GS}}$), так и лоренцевым ($\Delta B_{pp}^{\text{LS}}$), а также лоренцево уширение с антисимметричной структурой пакетов ($\Delta B_{pp}^{\text{LAS}}$). Для формы сигнала поглощения использовалось следующее выражение:

$$I(B) = \sum_k \frac{1}{1 + \frac{4}{3} (ke/\Delta B_{pp}^{\text{LAS}})^2} \left\{ \sum_m \frac{1}{1 + \frac{4}{3} (mc/\Delta B_{pp}^{\text{LS}})^2} \times \left[\sum_n \text{Re} (\mathbf{W} \cdot \mathbf{A}(B)^{-1} \cdot \mathbf{1}) \cdot \exp(-2(nd/\Delta B_{pp}^{\text{GS}})^2) \right] \right\},$$

$$\mathbf{A}(B) = \hat{\mathbf{c}}(B) + \hat{\mathbf{I}}, \quad \hat{\mathbf{I}} = \begin{vmatrix} -V & V \\ V & -V \end{vmatrix},$$

$$\Omega(B) = \begin{vmatrix} i\alpha \cdot (a + ke + nd + mc - B) - V_0 & 0 \\ 0 & i\alpha' \cdot (b + ke' - nd' - mc' - B) - V_0 \end{vmatrix}, \quad (4)$$

где \mathbf{W} — вектор с компонентами, равными вероятностям индуцированных РЧ полем исходных переходов;

$\mathbf{1}$ — единичный вектор; π — матрица вероятностей релаксационных переходов между резонансами; $\Omega(B)$ — матрица, включающая параметры исходных пакетов (положения и скорость внутридублетной релаксации V_0); a и b — резонансные положения исходных сигналов; e , c , d , e' , c' , d' — расстояния между соседними спин-пакетами; $\alpha = g_{\text{eff}}\beta$, g_{eff} — эффективный g -фактор; β — магнетон Бора; V — вероятность релаксационного перехода между резонансами. Выражение (4) позволяет учесть как отличие в величине интегральных интенсивностей исходных сигналов, так и разницу эффективных g -факторов и параметров неоднородного уширения. Вид первых производных синтезированных спектров приведен на рис. 2 штриховыми линиями.

В результате симуляции спектра в исследованном диапазоне температур (рис. 2) для скорости междублетной релаксации получено увеличение от $2 \cdot 10^6$ 1/s до $8 \cdot 10^6$ 1/s, а внутридублетной — от 10^7 1/s до $6 \cdot 10^7$ 1/s. Похожее температурное поведение V_0 и V говорит в пользу их общей природы — спин-решеточного взаимодействия. Параметр лоренциана с антисимметричной структурой спиновых пакетов одинаков для исходных переходов $\Delta B_{pp}^{\text{LAS}} = 0.4 \text{ мТ}$. Величины $\Delta B_{pp}^{\text{GS}}$ и $\Delta B_{pp}^{\text{LS}}$ для перехода $3 \leftrightarrow 4$ практически совпадают со значениями, полученными выше из анализа формы исходной линии, тогда как для перехода $5 \leftrightarrow 6$ $\Delta B_{pp}^{\text{GS}}$ на 30% превышает ширину исходного гауссиана, а $\Delta B_{pp}^{\text{LS}}$ вдвое меньше параметра исходного лоренциана. Одной из причин такого отличия может быть присутствие в актуальном диапазоне магнитных полей паразитного сигнала, искажающего в первую очередь форму более широкого перехода $5 \leftrightarrow 6$.

5. Таким образом, наблюдаемые в кристаллах структуры шеелита дополнительные ЭПР сигналы центров Gd^{3+} качественно, а в определенной мере и количественно, можно объяснить усреднением внутренних спиновых пакетов в „квазисимметричной“ структуре пакетов двух переходов тонкой структуры. Формирование такой структуры спин-пакетов за счет мозаичности кристалла еще более сближает наблюдаемые особенности в спектре ЭПР с кросс-сингулярными эффектами, давно обнаруженными в ЯМР поликристаллов [16]. Возможность образования „квазисимметричной“ структуры пакетов из-за мозаичности исследуемых монокристаллов следует учесть при анализе природы дополнительных сигналов ЭПР, обнаруженных авторами [2–4].

Необходимо отметить, что в [9] было установлено, что причиной мозаичности является не геометрическое несовершенство кристаллов $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$, а блуждание главной оси парамагнитного центра, обусловленное влиянием зарядокомпенсирующих дефектов. В исследованных нами кристаллах, скорее, реализуется обратная ситуация, поскольку в ЭПР спектре большинства образцов отчетливо проявляется их блочная структура.

Авторы благодарны А.Д. Горлову за плодотворное обсуждение результатов и А.П. Потапову за помощь в измерениях.

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. Physics **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] М.Л. Мейльман. ФТТ **13**, 11, 3165 (1971).
- [9] И.Н. Куркин. В сб.: Парамагнитный резонанс. Казань, КГУ (1969). Вып. 5. С. 31.
- [10] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [11] В.А. Важенин, А.П. Потапов. ФТТ **31**, 10, 304 (1989).
- [12] Н.Г. Колоскова. В сб.: Парамагнитный резонанс. Казань, КГУ (1964). С. 115.
- [13] G.E. Barberis, R. Calvo. Sol. Stat. Commun. **12**, 10, 963 (1973).
- [14] И.Н. Гейфман. В сб.: Радиоспектроскопия твердого тела. Наукова думка, Киев (1992). С. 417.
- [15] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М. (1963). 551 с.
- [16] Э.П. Зеер, В.Е. Зобов, О.В. Фалалеев. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. Наука, Новосибирск (1991). 184 с.