

08

Особенности спектра парамагнитного резонанса в районе сближения переходов центров гадолиния в $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$

© В.А. Важенин, А.Н. Ивачев, М.Ю. Артёмов, А.П. Потапов, С.А. Суевалов

Институт естественных наук Уральского федерального университета,
Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2012 г.)

В кристаллах $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$, легированных гадолинием, в окрестности ориентации магнитного поля вдоль оптической оси обнаружен аномальный ЭПР-спектр переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ четырех димерных кластеров $Gd^{3+}-Si$. Предполагается, что причиной такого спектра являются быстрые переходы между спиновыми пакетами исходных резонансов, обусловленные кросс-релаксацией. Проведено компьютерное моделирование спектра; его результаты удовлетворительно описывают эксперимент.

Работа выполнена при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

1. В работе [1] при исследовании кристаллов твердых растворов $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ с примесью гадолиния было обнаружено расщепление тригонального спектра ЭПР одиночных ионов Gd^{3+} , наблюдаемого в $Pb_5Ge_3O_{11}$, на четыре спектра с сильно уширенными линиями. Было показано, что эти спектры обусловлены триклинными димерными центрами $Gd^{3+}-Si$; ион Gd^{3+} этих комплексов замещает Pb^{2+} , а ионы Si^{4+} локализованы в позициях ближайших германиевых сфер. Предложены модели локализации ионов кремния для всех наблюдаемых центров $Gd^{3+}-Si$. Очевидно, что присутствие ионов кремния в более далеких германиевых сферах также возмущает спектр Gd^{3+} ; именно наличием множества вариантов замещения $Si^{4+} \rightarrow Ge^{4+}$ в этих сферах обусловлено сильное уширение переходов димерных триклинных центров.

Авторы [1] не обращали внимания на то, что спектр ЭПР в районе резонансов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ центров $Gd^{3+}-Si$ вблизи $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ (\mathbf{B} — индукция магнитного поля) демонстрирует аномальную форму и поведение при уходе от $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$, а в значительной окрестности совпадения переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ наблюдается дополнительный сигнал [2–5]. Настоящая работа посвящена исследованию указанных особенностей в спектре ЭПР Gd^{3+} в монокристаллах твердых растворов $Pb_5(Ge_{0.85}Si_{0.15})_3O_{11}$.

2. Исследовались монокристаллы $Pb_5(Ge_{0.85}Si_{0.15})_3O_{11}$, выращенные методом Чохральского и содержащие 0.01 mol.% гадолиния в шихте [1]. Доля кремния в шихте при выращивании в пределах погрешности совпадала с результатами сравнения пиковых интенсивностей линий рентгеновской люминесценции свинца и германия в кристаллах с кремнием и без него. Структура кристалла $Pb_5Ge_3O_{11}$, испытывающего при 450 К сегнетоэлектрический структурный переход второго рода $P3 \leftrightarrow P6$, исследована авторами [6,7]. Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus (Bruker) в интервале температур

100–450 К. Погрешность поддержания и измерения температуры образца составляла ± 1 К.

3. Изменение формы первой производной спектра поглощения в области переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ центров $Gd^{3+}-Si$ при отклонении от $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ показано на рис. 1. Характер ориентационного изменения спектра не зависит от уровня микроволновой мощности, хотя при мощности, большей 1 мВт, заметны эффекты насыщения, аналогичные наблюдаемым на других переходах. Следует отметить, что в диапазоне полей, представленном на рис. 1, располагаются неразрешенные переходы $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ четырех триклинных центров (Gd_{Si1} , Gd_{Si2} , Gd_{Si3} , Gd_{Si4} в обозначениях [1]), каждый из которых представлен тремя сигналами структурно-эквивалентных, но различно ориентированных комплексов. Спектры димеров $Gd^{3+}-Si$ разрешаются при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ только в случае переходов $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ и $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, расщепление сигналов от трех структурно-эквивалентных центров наблюдается только для Gd_{Si4} .

Аргументом в пользу того, что наблюдаемый спектр (рис. 1) обусловлен переходами комплексов $Gd^{3+}-Si$, является и наличие в спектре (вторая производная поглощения, рис. 2) двух пар сателлитов, которые можно объяснить сверхтонким взаимодействием с ядрами нечетных изотопов ^{157}Gd и ^{155}Gd . Ориентационное поведение спектра при 105 и 450 К качественно не отличается от поведения, полученного при комнатной температуре и приведенного на рис. 1.

Другой особенностью спектра ЭПР $Pb_5(Ge_{0.85}Si_{0.15})_3O_{11}$ является дополнительный сигнал X (рис. 3), возникающий вблизи пересечения угловых зависимостей положений переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ (рис. 4), при этом вид спектра не зависит от уровня микроволновой мощности. Следует отметить, что каждый сигнал на рис. 3 представляет собой сумму переходов по крайней мере трех центров (Gd_{Si1} , Gd_{Si2} , Gd_{Si3}), что хорошо видно из рис. 4.

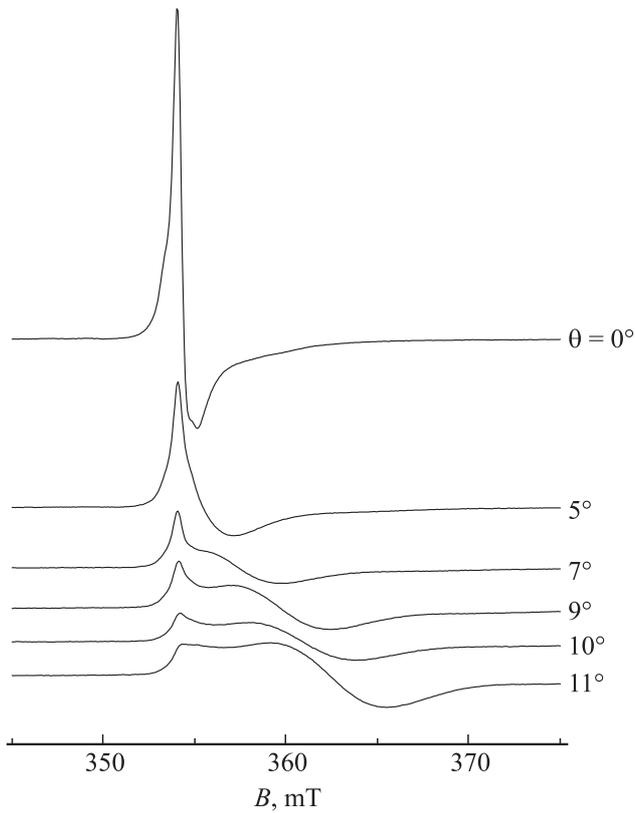


Рис. 1. Зависимость вида спектра (первая производная сигнала поглощения) в области переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ от полярного угла θ поляризующего магнитного поля в плоскости zy ($z \parallel C_3$) при 300 К.

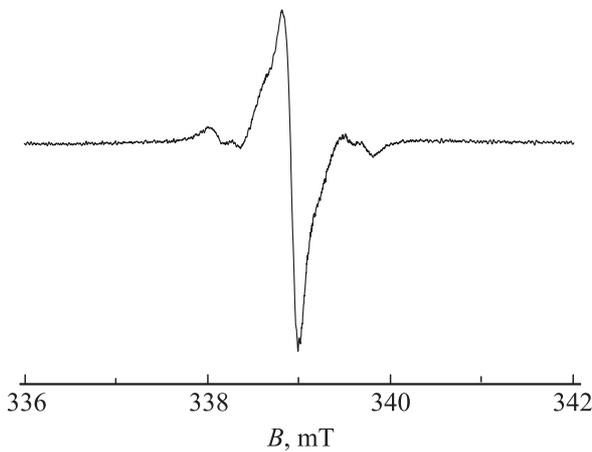


Рис. 2. Вторая производная спектра поглощения в районе переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ $Pb_5(Ge_{0.85}Si_{0.15})_3O_{11} : Gd^{3+}$ при $B \parallel C_3$ и 105 К.

Подобный сигнал в спектре тригонального центра Gd^{3+} в $Pb_5Ge_3O_{11}$, легированном только гадолинием, был обнаружен и исследован в работах [2–5]. Его возникновение объяснялось селективным усреднением спиновых пакетов двух сигналов ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) Gd^{3+} в результате спин-решеточных переходов между со-

стояниями, участвующими в формировании этих резонансов. Основным механизмом неоднородного уширения сигналов, обеспечивающим симметричную структуру спиновых пакетов, считалась модуляция параметров спинового гамильтониана типа b_{21} и c_{21} , обусловленная статическими флуктуациями как продольной, так и поперечной компоненты локального электрического поля [8]. Эти параметры отсутствуют в используемом гамильтониане тригонального центра, но формируют спиновые пакеты уширенных линий. Важно заметить, что дополнительный сигнал можно было наблюдать лишь в небольшой окрестности ($\Delta\theta \approx \pm 1^\circ$, $\Delta\theta = \theta - \theta_0$) совпадения положений сигналов при θ_0 .

Из рис. 3 видно, что в $Pb_5(Ge_{0.85}Si_{0.15})_3O_{11} : Gd$ диапазон углов, в котором детектируется дополнитель-

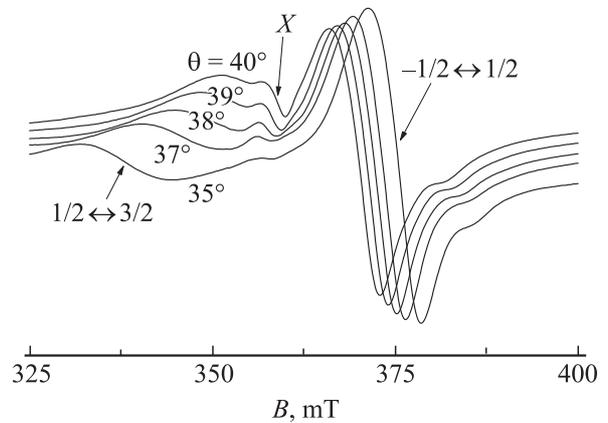


Рис. 3. Зависимость вида спектра ЭПР в районе пересечения переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ от полярного угла θ в плоскости zy при 300 К. Сигналы переходов $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ не видны из-за доминирующих по интенсивности сигналов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$.

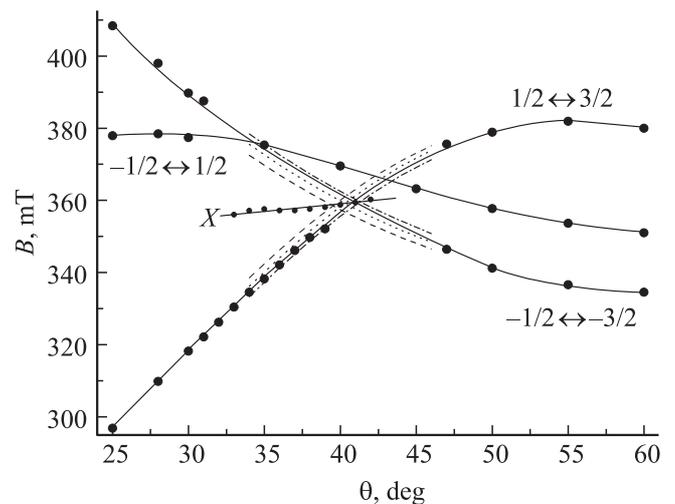


Рис. 4. Экспериментальное ориентационное поведение сигнала X и переходов центров $Gd-Si$. Штриховые, пунктирные и штрихпунктирные кривые — расчетное (параметры [1]) поведение переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ центров Gd_{Si1} , Gd_{Si2} , Gd_{Si3} соответственно.

ный сигнал X , много больше. Интенсивный переход $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 1/2$, полностью перекрывающийся в этой области сигнал $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ (рис. 4), делает невозможным наблюдение при $\theta > 41^\circ$ и сигнала X . С учетом этого факта оценка диапазона формирования дополнительного сигнала дает не меньше $\Delta\theta \approx \pm 8^\circ$. Из рис. 4 хорошо видно, что сигнал X появляется именно в окрестности совпадения положений переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$.

Большой угловой диапазон наблюдения дополнительного сигнала X в $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_3\text{O}_{11}$ не удивителен. Он обусловлен большой неоднородной шириной взаимодействующих сигналов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, а также существованием последовательности совпадений этих переходов трех центров $\text{Gd}_{\text{Si}1}$, $\text{Gd}_{\text{Si}2}$, $\text{Gd}_{\text{Si}3}$ (рис. 4).

При $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ переходы $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ всех центров $\text{Gd}_{\text{Si}1}$, $\text{Gd}_{\text{Si}2}$, $\text{Gd}_{\text{Si}3}$, $\text{Gd}_{\text{Si}4}$ собираются в узком диапазоне полей, а сигналы от эквивалентных, но различно ориентированных центров вырождаются. В связи с этим возникает предположение, что аномальный вид спектра в данной области обусловлен взаимодействием имеющихся резонансов (переносом намагниченности между наблюдаемыми переходами [9–11]). Следует заметить, что попытка моделирования спектра путем суммирования невзаимодействующих компонент при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ окончилась неудачей. Поскольку обсуждаемые резонансы принадлежат различным центрам, в роли искомого взаимодействия может выступать кросс-релаксационная передача возбуждения, а не спин-решеточная релаксация, как в случае сближения переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ [2,4–5]. Кстати, авторами [3] делалась попытка объяснить появление дополнительного сигнала между переходами $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ центров Gd^{3+} в германате свинца именно кросс-релаксацией через поле мягких фононов.

4. В связи с этим нами предпринята попытка описания наблюдаемого спектра в предположении существования между 12 переходами $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ центров $\text{Gd}-\text{Si}$ кросс-релаксации с гауссовой формой линии. Расчет производился при помощи программного обеспечения, созданного в среде LabView 8.6. В процедуре компьютерного моделирования спектра использовалось выражение [9,10], полученное для описания спектра спиновой системы, имеющей несколько близких резонансов с бесконечно узкими линиями и совершающей переходы между состояниями, соответствующими этим резонансам,

$$I(B) = \text{Re} \{ \mathbf{W} \cdot \hat{A}(B)^{-1} \cdot \mathbf{1} \}, \quad (1)$$

где I — интенсивность поглощения, B — индукция магнитного поля, \mathbf{W} — вектор с компонентами, равными вероятностям невзаимодействующих резонансов, $\mathbf{1}$ — единичный вектор. Матрица $\hat{A}(B)$ для случая двух резонансов имеет вид

$$\hat{A}(B) = \begin{vmatrix} ig\beta(B_i - B) - 1/2\tau & 1/2\tau \\ 1/2\tau & ig\beta(B_j - B) - 1/2\tau \end{vmatrix}, \quad (2)$$

где B_i и B_j — положения невзаимодействующих резонансов, g — g -фактор, β — магнетон Бора, $1/2\tau$ —

вероятность перехода между резонансами i и j за единицу времени.

Использовались два варианта расчетов. В первом моделирование спектра ЭПР заключалось в построении для (1) матрицы $\hat{A}(B)$ двенадцатого порядка, при этом в отличие от (1) форма 12 сигналов четырех центров предполагалась лоренцевой с шириной ΔB_{pp}^L . Учесть неоднородное уширение путем введения спиновых пакетов в этом случае оказалось невозможно из-за необходимости формирования матрицы большого порядка и, как следствие, очень длительного времени работы программы.

Во втором варианте, в отличие от (1), (2), предполагалось, что исходные линии состоят из спиновых пакетов лоренцевой формы с интенсивностями, имеющими гауссово распределение

$$Y(B) = \sum_{n=-m}^m \frac{I_0 \exp(-(n/\sigma_1)^2)}{1 + \left[(B - B_0 - n) / \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta B_{pp}^L \right]^2}, \quad (3)$$

где B_0 — резонансное положение исходной линии, ΔB_{pp}^L — ширина линии между пиками первой производной, $2m + 1$ — количество спиновых пакетов, σ_1 — параметр, характеризующий неоднородное уширение. Учитывалось только парное взаимодействие каждого пакета с каждым, общее число спиновых пакетов $12(2m + 1) = 156$. Дальнейшее увеличение числа пакетов ограничивалось конечной скоростью работы программы. В этом случае выражение для формы ЭПР-спектра, модифицированного кросс-релаксацией, принимает вид

$$I(B) = \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^k \sum_{n_1=-m}^m \sum_{n_2=-m}^m \text{Re}(\mathbf{W} \cdot \hat{A}(B)^{-1} \cdot \mathbf{1}) \times \exp(-(n_1/\sigma_1)^2) \exp(-(n_2/\sigma_1)^2), \quad (4)$$

где $k + 1$ — количество исходных сигналов, i, j — номера исходных сигналов, n_1, n_2 — номера спин-пакетов в соответствующих сигналах.

В обоих вариантах моделирования спектра вероятность кросс-релаксационного процесса задавалась в виде

$$\frac{1}{2\tau} = \frac{1}{2\tau} \exp\left(-\left(\frac{B_{n_2} - B_{n_1}}{\sigma_2}\right)^2\right), \quad (5)$$

где σ_2 — параметр ширины формы линии кросс-релаксации, B_{n_1}, B_{n_2} — положения невзаимодействующих спин-пакетов.

Нахождение исходных положений необходимых сигналов для расчета, заключающееся в расчете ориентационного поведения переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ с использованием параметров спинового гамильтониана [1], привело к результатам, представленным на левой стороне рис. 5. Девять сигналов центров $\text{Gd}_{\text{Si}1}$, $\text{Gd}_{\text{Si}2}$, $\text{Gd}_{\text{Si}3}$ оказались практически вырожденными. Это связано с тем, что в работе [1] из-за большой ширины линий не удалось

наблюдать расщепления переходов указанных центров при уходе от $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ и, следовательно, оценить величины параметров типа b_{21} и c_{21} . Однако очевидно, что эти параметры отличны от нуля, хотя имеют значения, меньшие характерных для центра $\text{Gd}_{\text{Si}4}$. Следует отметить, что величина сдвига в высокие поля перехода $\text{Gd}_{\text{Si}4}$ относительно сигналов $\text{Gd}_{\text{Si}1}$, $\text{Gd}_{\text{Si}2}$, $\text{Gd}_{\text{Si}3}$ при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ и скорость его расщепления при уходе от этой ориентации определяются именно значениями b_{21} и c_{21} . В связи с этим в расчетах использовалось гипотетическое ориентационное поведение, учитывающее указанные соображения и приведенное на правой половине рис. 5. Поскольку для высокополевых сигналов на рис. 5 величина $dB/d\theta$ в среднем заметно больше, чем для низкополевых, влияние мозаичности кристалла на ширину переходов будет существенно различным. Для учета этого эффекта, а также для компенсации недостаточного количества спин-пакетов при моделировании ширина спиновых пакетов высокополевых сигналов считалась в разы большей, чем низкополевых. Безусловно, данный подход не может считаться вполне корректным, однако в данной ситуации он оказался единственно возможным.

Первый вариант моделирования формы наблюдаемого спектра при $\theta = 1^\circ$ дал результат, приведенный на рис. 6, при параметрах $\Delta B_{pp}^L = 0.45 \text{ mT}$,

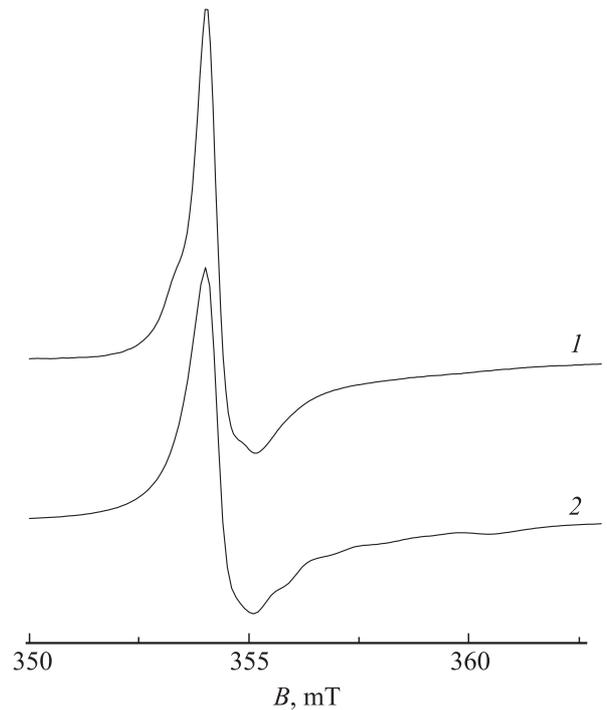


Рис. 6. Форма ЭПР-спектра в районе переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ (300 К, $\theta = 1^\circ$). 1 — эксперимент, 2 — результат первого варианта расчета.

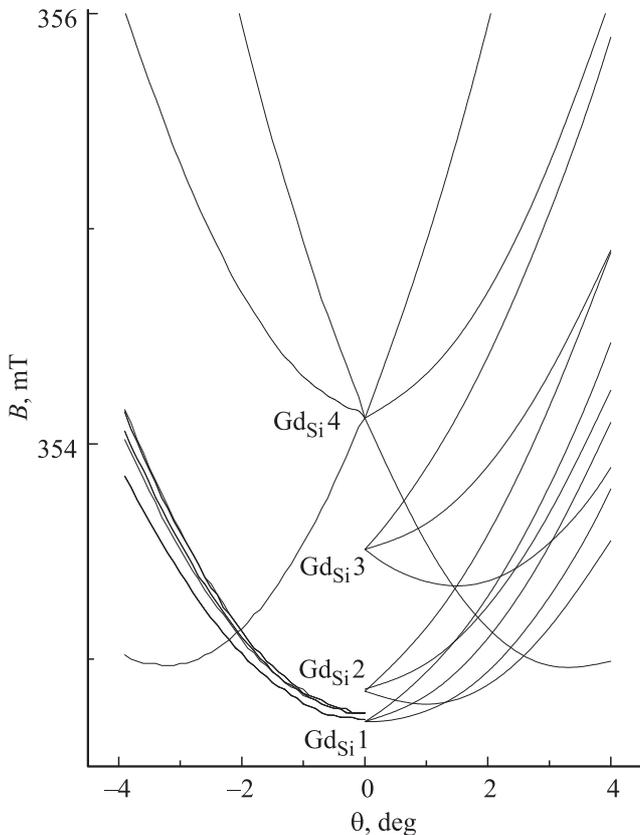


Рис. 5. Расчетное и гипотетическое ориентационное поведение положений переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ центров $\text{Gd}_{\text{Si}1}$, $\text{Gd}_{\text{Si}2}$, $\text{Gd}_{\text{Si}3}$, $\text{Gd}_{\text{Si}4}$.

$1/2\tau_0 = 0.3 \text{ MHz}$, $\sigma_2 = 1 \text{ mT}$. На наш взгляд, качество описания экспериментального спектра вполне удовлетворительное. Пренебрежение в процедуре расчета эффектами неоднородного уширения должно приводить к превращению полученных параметров в эффективные, учитывающие отсутствие в расчетах указанного механизма уширения. Например, следует ожидать завышения величины однородного уширения. Естественно, попытка построить из 12 линий спектр, наблюдаемый при $\theta = 10^\circ$ (рис. 1), окончилась неудачей.

Результаты учета только парного кросс-релаксационного взаимодействия спиновых пакетов как внутри линии, так и между пакетами различных ЭПР-переходов (выражение (4)) приведены на рис. 7. Расчетные спектры получены при следующих параметрах: число пакетов в линии $2m + 1 = 13$, $\Delta B_{pp}^L = 0.4 \text{ mT}$, $\sigma_1 = 1.2 \text{ mT}$, $1/2\tau_0 = 60 \text{ MHz}$, $\sigma_2 = 7 \text{ mT}$. Как видно, промоделированная без учета кросс-релаксации форма спектра очень далека от экспериментальной (рис. 7), тогда как с учетом кросс-релаксации описание эксперимента удовлетворительное, хотя и несколько худшее, чем в первом варианте расчета. На наш взгляд, величины параметров, полученные при моделировании спектра, вполне разумные.

На рис. 8 представлен результат моделирования спектра в этом приближении для ориентации $\theta = 10^\circ$ (см. рис. 1). Параметры $1/2\tau_0$ и σ_2 считались не зависящими от ориентации магнитного поля, а величины ΔB_{pp}^L и σ_1 для приемлемого описания экспериментального

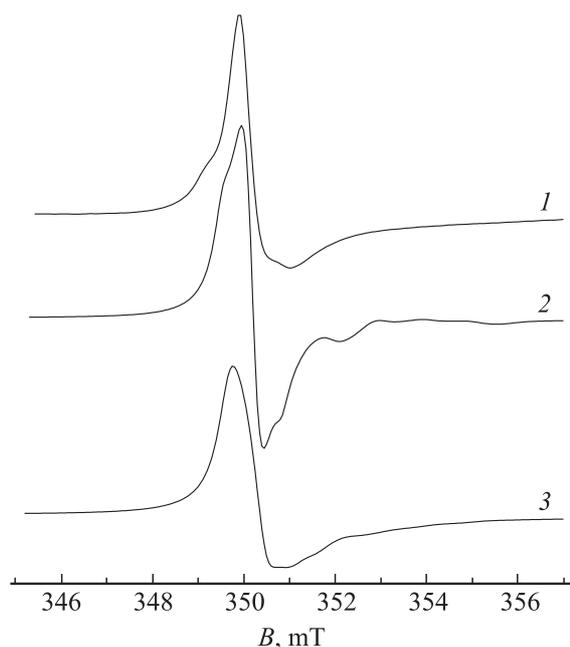


Рис. 7. ЭПР-спектр в районе переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ при 300 К и $\theta = 1^\circ$. 1 — эксперимент, 2 — расчет без учета кросс-релаксации, 3 — расчет с учетом кросс-релаксации согласно выражению (4).

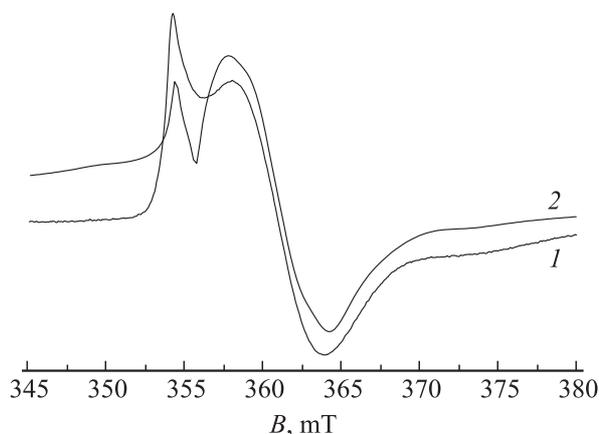


Рис. 8. Форма спектра ЭПР в районе переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ (300 К, $\theta = 10^\circ$). 1 — эксперимент, 2 — моделирование с использованием выражения (4).

спектра пришлось увеличивать в десятки раз. Скорее всего, это обусловлено недостаточным количеством в расчетах спиновых пакетов, формирующих индивидуальную линию ЭПР. Наряду с этим качество моделирования спектра существенно зависит от вида исходного спектра (положений и интенсивностей невзаимодействующих компонент). К сожалению, эту информацию экспериментально получить пока не удастся.

5. Наблюдалось anomalous поведение спектра парамагнитного резонанса в районе сближения переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ в окрестности $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ четы-

рех триклинных димерных комплексов гадолиния в $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$, а также дополнительный сигнал между переходами $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ вблизи совпадения их положений ($\theta \approx 40^\circ$). Проведено моделирование спектра в окрестности $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ в предположении существования быстрых переходов между резонансами, обусловленных кросс-релаксацией. Полученные результаты, на наш взгляд, являются весомым аргументом в пользу наблюдения в $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ кросс-релаксационных эффектов. Дополнительный сигнал ЭПР вблизи $\theta \approx 40^\circ$ можно объяснить усреднением центральной части спиновых пакетов двух переходов ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) центров Gd^{3+} в результате спин-решеточных переходов.

Список литературы

- [1] В.А. Важенин, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов, В.Б. Гусева, А.В. Фокин. ФТТ **53**, 2190 (2011).
- [2] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. Письма в ЖЭТФ **51**, 406 (1990).
- [3] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. ФТТ **34**, 172 (1992).
- [4] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.Д. Горлов. ФТТ **35**, 2450 (1993).
- [5] В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артёмов. ФТТ **44**, 1096 (2002).
- [6] Y.J. Iwata. J. Phys. Soc. Jpn. **43**, 961 (1977).
- [7] M.I. Kay, R.E. Newnham, R.W. Wolfe. Ferroelectrics **9**, 1 (1975).
- [8] В.А. Важенин, Е.Л. Румянцев, М.Ю. Артёмов, К.М. Стариченко. ФТТ **40**, 321 (1998).
- [9] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М. (1963). С. 415.
- [10] Э.П. Зеер, В.Е. Зобов, О.В. Фалалеев. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. Наука, Новосибирск (1991). С. 28.
- [11] Р.Т. Галеев. ФТТ **53**, 24 (2011).