

Влияние взаимодействия резонансов на форму спектра ЭПР дипольных центров Gd^{3+} во флюоритах

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

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

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

Обсуждается возможность наблюдения селективного усреднения спиновых пакетов почти совпадающих ЭПР сигналов дипольных центров Gd^{3+} , связанных ориентационной релаксацией.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16427).

В ряде работ [1–5] в окрестности ориентации поляризуемого магнитного поля, отвечающего „случайному“ совпадению резонансных положений двух ЭПР переходов (высокоспинового центра или нецентральных конфигураций низкоспинового центра), наблюдался дополнительный сигнал, располагающихся между основными. В [2,6] было показано, что причиной возникновения дополнительного сигнала в спектре тригональных центров Gd^{3+} в сегнетоэлектрическом германате свинца и тетрагональных центров Gd^{3+} в кристаллах типа $CaWO_4$ является усреднение (за счет релаксационных спин-решеточных переходов между состояниями резонирующих дублетов) части спиновых пакетов исходных сигналов. Необходимым условием формирования трехкомпонентного спектра является „квазисимметричная“ структура спин-пакетов в паре исходных линий, которая в $Pb_5Ge_3O_{11}$: Gd^{3+} обусловлена статическим разбросом параметров спинового гамильтониана типа b_{43} и b_{21} , а в шеллитах — мозаичностью кристаллов. Анализ формы наблюдаемого трехкомпонентного спектра позволил определить скорость обмена „случайно“ совпадающих резонансов.

В кристаллах структуры флюорита существуют дипольные (тетрагональные и тригональные) центры Gd^{3+} , представляющие ассоциаты с зарядокompенсирующими междоузельными ионами фтора и демонстрирующие термостимулированные переходы (за счет перескоков ионов фтора) между различными ориентационными конфигурациями [7–10]. Такие особенности позволяют рассматривать эти материалы как перспективные для изучения влияния взаимодействия резонансов (переориентации центров) на форму спектра ЭПР вблизи совпадения резонансов различно ориентированных центров.

При магнитном поле $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_2$ два тетрагональных центра становятся эквивалентными, при этом в полярной зависимости $dB_{res}/d\theta$ переходов $3 \leftrightarrow 4$ в CaF_2 и $4 \leftrightarrow 5$ в SrF_2 вблизи этой ориентации имеется ярко выраженный максимум (рис. 1). Аналогичное поведение ширины линии ΔB_{pp} (рис. 1) свидетельствует о заметном вкладе в ширину линии мозаичности кристалла, приводящей к симметричной структуре спиновых пакетов сигналов этих двух центров при небольшом уходе от $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_2$.

Измерения спектра вблизи пересечения угловых зависимостей этих переходов проводились при температурах выше 370 К для фторида кальция (0.016 mol.% Gd) и 450 К для фторида стронция (0.14 mol.% Gd). В этих условиях, согласно данным [7,9], частота реориентаций тетрагональных дипольных центров больше 100 МГц и можно ожидать эффективного усреднения части спиновых пакетов. В CaF_2 измерения затрудняются соседством сигналов кубических центров, интенсивность которых с ростом температуры уменьшается заметно медленнее, чем тетрагональных. Применение дополнительной угловой магнитной модуляции позволило подавить сигналы кубических центров, однако анализ спектра тетрагональных центров, состоящего из вторых производных сигналов поглощения с противоположными фазами, оказался малопродуктивен. В SrF_2 ситуация лучше, однако обнаружить дополнительный сигнал вблизи совпадения резонансов тоже не удалось. Следует отметить, что интенсивность двух тетрагональных центров оказалась заметно различной: что скорее всего, обусловлено разной заселенностью этих конфигураций [11] вследствие отличия их энергий связи.

Внешнее электрическое поле \mathbf{E} в геометрии $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_4$ приводит к расщеплению перехода $5 \leftrightarrow 7$ параллельного тетрагонального центра Gd^{3+} в CaF_2 [12]. В случае неоднородного поля расщепленные компо-

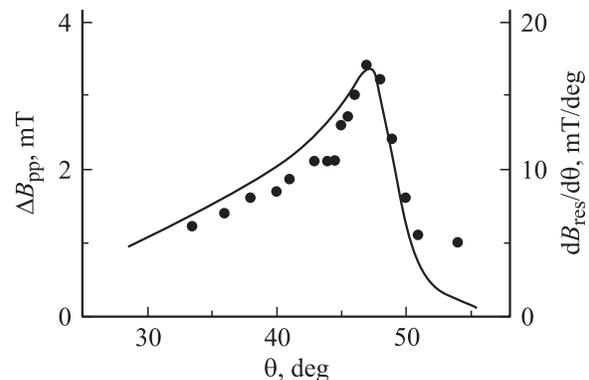


Рис. 1. Полярная угловая зависимость ширины линии (точки) и $dB_{res}/d\theta$ (кривая) перехода $3 \leftrightarrow 4$ тетрагонального центра Gd^{3+} в CaF_2 , $T = 300$ К.

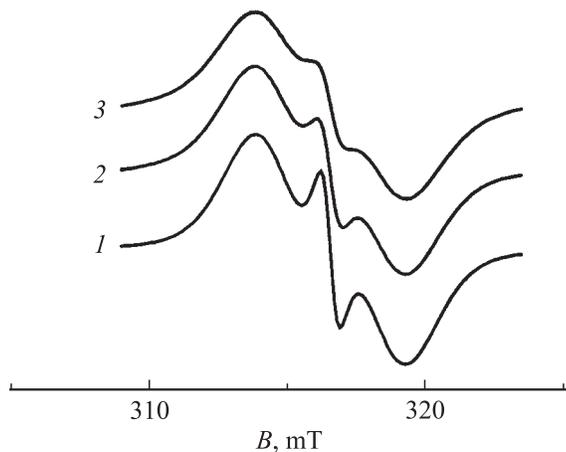


Рис. 2. Вид синтезированного спектра для двух- (1), трех- (2) и четырехъямного (3) потенциала.

ненты будут уширены с симметричным расположением изополевых спиновых пакетов. Измерения проводились на монокристалле CaF_2 (0.016 mol.% Gd) толщиной 0.54 mm с электродами, частично покрывающими образец (максимальное продольное поле 185 kV/cm, сопутствующие поперечные поля даже такой напряженности заметного псевдоштарковского эффекта не вызывают) при 380 K. Дополнительный сигнал между расщепленными в электрическом поле компонентами указанного перехода не наблюдался. В окрестности $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_4$ на переходах тригональных центров Gd^{3+} в BaF_2 никаких особенностей в спектре также не замечено.

Для понимания причин отсутствия дополнительного сигнала рассмотрено влияние на ожидаемый эффект многоямности потенциала дипольного центра (у тетрагонального центра шестиямный потенциал). На рис. 2 приведено сравнение результатов симуляции посредством выражений [2] ЭПР спектра почти совпадающих переходов парамагнитного центра в двух ямах двух-, трех- и четырехъямного потенциала. Исходные линии состоят из пакетов лоренцевой формы шириной 1.15 mT, распределение интенсивностей пакетов — гауссово шириной 2.73 mT и симметричной структурой, время жизни относительного перехода в соседние ямы во всех случаях $2 \cdot 10^{-8}$ s, переходы центров в третьей и четвертой яме отстоят от синтезируемых на 12 mT, и поэтому на рисунке не видны.

На рис. 2 хорошо видно, что увеличение количества ям замедляет скорость обмена между регистрируемыми минимумами (по оценкам, при переходе к трехъямному потенциалу эффективное время жизни вырастает в 1.5 раза), делая дополнительный сигнал все менее наблюдаемым. Кроме того, релаксационные процессы, а также реориентация дипольного центра [13] будут вызывать переходы парамагнитного иона в спиновые состояния, не участвующие в формировании регистрируемых резонансов, что еще больше замедлит обмен между наблюдаемыми сигналами.

Естественно, что увеличением температуры можно достичь ускорения реориентации дипольных центров, однако это приведет и к пропорциональному увеличению ширины спин-пакета. Поскольку ширина дополнительного сигнала порядка, но больше ширины пакета, наблюдение его и в этом случае маловероятно.

Список литературы

- [1] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. Письма в ЖЭТФ **51**, 8, 406 (1990).
- [2] В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов. ФТТ **44**, 6, 1096 (2002).
- [3] V.K. Voronkova, L.V. Mosina, Yu.V. Yablokob, I. Kovacic, H. Langfelderova, J. Kozisek. Molecular. Phys. **75**, 6, 1275 (1992).
- [4] A.A. Galeev, N.M. Khasanova, A.V. Bykov, G.R. Bulka, V.M. Vinokurov, N.M. Nizamutdinov. Appl. Magn. Reson. **11**, 61 (1996).
- [5] G.V. Mamin, V.N. Efimov. Modern Phys. Lett. B **12**, 22, 929 (1998).
- [6] В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов. ФТТ **45**, 12, 2168 (2003).
- [7] E.L. Kitts, Jr., M. Ikeya, J.H. Crawford, Jr. Phys. Rev. B **8**, 12, 5840 (1973).
- [8] A.D. Franklin, S. Marzullo. J. Phys. C: Solid State Phys. **3**, 9, L171 (1970).
- [9] В.А. Важенин, Ю.А. Шерстков, Н.В. Легких, К.М. Золотарева. ФТТ **18**, 9, 2614 (1976).
- [10] В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов. ФТТ **42**, 6, 1017 (2000).
- [11] G.R. Bulka, V.M. Vinokurov, N.M. Nizamutdinov, N.M. Nasanova. Phys. Chem. Minerals **6**, 283 (1980).
- [12] Ю.А. Шерстков, В.А. Важенин, К.М. Золотарева. ФТТ **17**, 2757 (1975).
- [13] В.С. Вихнин. ФТТ **20**, 5, 1340 (1978).