

08,04

Пары ионов гадолиния в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$: ЭПР-исследование

© В.А. Вазенин, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов

Институт естественных наук Уральского федерального университета,
Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 3 октября 2014 г.)

Установлено, что наблюдаемая в большом диапазоне температур симметричная группа слабых спутников сигнала $1/2 \leftrightarrow -1/2$ тригонального центра Gd^{3+} в германате свинца обусловлена переходами парных комплексов ионов гадолиния, связанных магнитным диполь-дипольным взаимодействием.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ, измерения проведены на оборудовании Центра коллективного пользования „Современные нанотехнологии“ Уральского федерального университета.

1. Введение

Германат свинца ($\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$) — сегнетоэлектрический кристалл, демонстрирующий структурный переход второго рода $P3(C_3^1) \leftrightarrow P\bar{6}(C_{3h}^1)$ [1,2] при температуре 450 К [3] и реверсируемую оптическую активность в низкотемпературной фазе, а также перспективные пироэлектрические [4] и фоторефрактивные свойства [5], оказался замечательным объектом, в спектре магнитного резонанса которого были обнаружены и исследованы многочисленные новые эффекты. Далее упомянуты некоторые из них.

В германате свинца методом парамагнитного резонанса были детектированы димерные центры ионов Gd^{3+} [6] и Fe^{3+} [7], замещающих ионы Pb^{2+} , компенсаторы избыточного заряда (ионы галогенов или кислорода) которых локализованы в междоузельных каналах, параллельных тригональной оси [1,2]. При изменении направления спонтанной поляризации ориентация указанных дипольных комплексов становится энергетически невыгодной. Приход к равновесию, осуществляющийся путем перемещения ионов-компенсаторов по каналам, исследован методом ЭПР авторами [8], в частности измерено температурное поведение времен релаксации различных типов димеров.

Анализ спектров двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) тригональных центров Gd^{3+} в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ позволил авторам [9] показать наличие и определить величину параметров антисимметричного сверхтонкого взаимодействия Дзялошинского–Мория с ядрами $^{207}\text{Pb}^{2+}$. В работе [10] на этих же центрах Gd^{3+} впервые наблюдался динамический (нутаационный) ДЭЯР ядер ^{157}Gd и ^{155}Gd , позволяющий исследовать как энергетический спектр, так и динамику электронно-ядерной системы.

Немецкие ученые [11], используя ЭПР и магнитный циркулярный дихроизм, обнаружили и исследовали в германате свинца перезарядку под действием света матричных ионов $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}^{3+}$, обуславливающую фоторефракцию. В работе [12] в результате анализа

суперсверхтонкой структуры спектра Pb^{3+} установлена локализация ионов свинца, участвующих в указанной перезарядке.

Авторами [13,14] экспериментальные температурные зависимости ширины линии и доменного расщепления сигналов ЭПР центров Gd^{3+} в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ использованы для оценки величины критического интервала, обусловленного термодинамическими флуктуациями.

В работе [15] между двумя переходами тригональных центров Gd^{3+} вблизи совпадения их положений был обнаружен дополнительный ЭПР-сигнал. Было показано, что наблюдаемый сигнал обусловлен селективным усреднением спиновых пакетов неоднородно уширенных линий в результате быстрых спин-решеточных переходов [16].

Недавно мы обратили внимание на то, что в окрестности перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ центра Gd^{3+} в германате свинца, обусловленного одиночным парамагнитным ионом, при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ детектируется симметричная относительно указанного перехода группа слабых спутников (рис. 1). Исследованию природы этих спутников посвящена настоящая работа.

2. Методика эксперимента

Исследовались образцы монокристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, выращенные методом Чохральского в платиновом тигле из шихты, полученной в процессе твердофазного синтеза [17], и легированные оксидом гадолиния с концентрацией 0.0075–0.1 мол.%. Следует заметить, что во всех образцах присутствовала небольшая примесь железа, марганца и хлора, обусловленная загрязнением используемых оксидов. Измерения спектров выполнялись на спектрометре парамагнитного резонанса трехсантиметрового диапазона EMX Plus (Bruker) в интервале температур 100–500 К. Ориентация образца в резонаторе спектрометра осуществлялась штатным одноосным автоматическим гониометром, дополненным тefлоновым бочонком, расположенным на штанге го-

ниометра и обеспечивающим вращение образца вокруг горизонтальной оси.

3. Результаты и обсуждение

При комнатной температуре и микроволновой мощности, большей 0.5 mW, переход одиночного иона гадолиния заметно насыщается, тогда как указанные выше сигналы-сателлиты продолжают расти без искажений

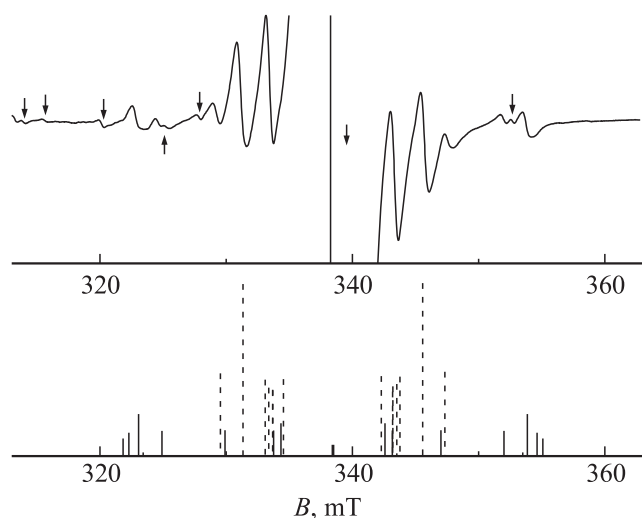


Рис. 1. Спектр ЭПР в окрестности перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ тригонального центра Gd^{3+} в германате свинца при $B \parallel C_3$ (B — индукция магнитного поля) и 295 K на частоте 9445 MHz. Верхние стрелки указывают переходы неэквивалентного сверхтонкого секстета Mn^{2+} , нижняя — сигналы Cu^{2+} . В нижней части приведены расчетные положения и вероятности переходов пар ионов гадолиния: сплошные отрезки линии для параллельной пары, штриховые — для перпендикулярной, расчетные параметры приведены в табл. 2

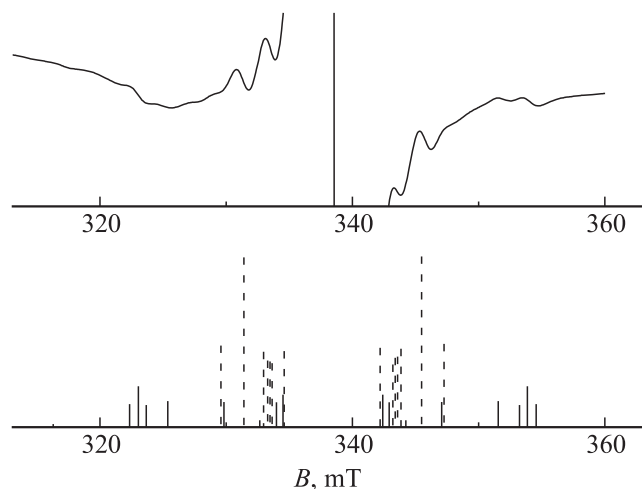


Рис. 2. Спектр ЭПР вблизи перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ центра Gd^{3+} при $B \parallel C_3$ и 473 K на частоте 9445 MHz. Обозначения те же, что на рис. 1.

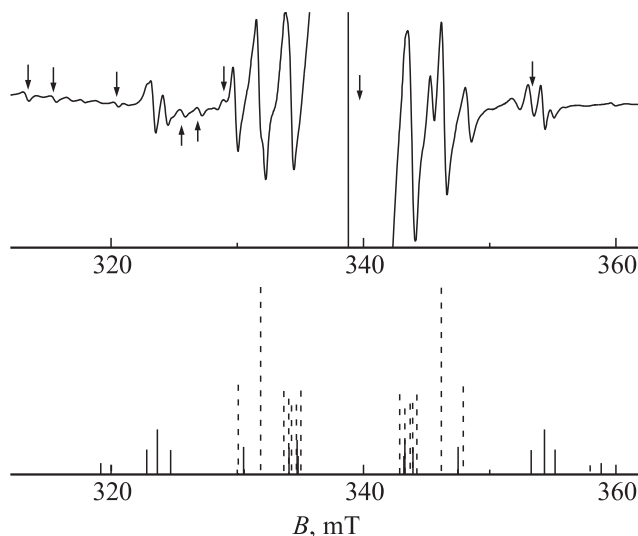


Рис. 3. Спектр ЭПР вблизи перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ центра Gd^{3+} при $B \parallel C_3$ и 120 K. Обозначения те же, что на рис. 1.

формы и соотношения интенсивностей до мощности, большей 20 mW. Отношение пиковых интенсивностей первых производных большого сателлита с положением 331 mT и сигнала одиночного иона имеет величину порядка 10^{-3} и линейно растет с увеличением в образце концентрации гадолиния. Положение и соотношение интенсивностей сателлитов при изменении температуры, как видно из рис. 1–3, меняются слабо. Особенно это справедливо для внутреннего более интенсивного квартета.

Подобное поведение можно ожидать для парамагнитных комплексов, образованных взаимодействующими ионами гадолиния (скорее всего, двумя). В работе [18] показано, что ион Gd^{3+} в германате свинца замещает лишь одну тригональную позицию Pb^{2+} из шести неэквивалентных, имеющихся в ячейке сегнетоэлектрической фазы. В связи с этим невозможно образование пар ионов гадолиния с расстоянием, меньшим постоянной решетки. Поэтому ближайшими могут быть параллельная (\parallel) и перпендикулярная (\perp) пары с расстояниями между ионами, равными параметрам ячейки c и a , соответственно.

Постоянные решетки, измеренные авторами [1,2] при комнатной температуре и 473 K, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Постоянные решетки (расстояния между ионами гадолиния для ближайших — параллельной (\parallel) и перпендикулярной (\perp) — пар) при трех температурах (в nm)

Тип пары	T, K		
	473	295	120
c, \parallel	1.0696	1.0685	1.067
a, \perp	1.0260	1.0251	1.024

Таблица 2. Константы спинового гамильтониана одиночного иона и параметры взаимодействия в паре (в МГц)

Параметр	T, К			
	473	295	120	
			[20]	Оптимизация
b_{20}	744	816	888	890(5)
b_{40}	-117	-119	-122	-121(2)
b_{43}	0	± 200	± 276	-
α_{\parallel}	42.09	42.22	42.35	42.4(9)
J_{\parallel}	0	0	0	0.3(9)
α_{\perp}	47.69	47.81	47.94	
J_{\perp}	0	0	0	

Примечание. Два знака у параметра b_{43} соответствуют центрам Gd^{3+} в противоположных сегнетоэлектрических доменах.

Для оценки параметра магнитного дипольного взаимодействия при 120 К была осуществлена следующая процедура. Результаты дилатометрических измерений [3] масштабировались с использованием величин параметров элементарной ячейки при двух температурах [1,2], и предполагалось, что зависимость постоянных решетки в диапазоне 100–400 К остается линейной. Таким образом, нам удалось оценить размеры ячейки при 120 К, а следовательно, и предполагаемые расстояния между парамагнитными ионами.

На рис. 1–3 кроме экспериментальных спектров приведены расчетные положения и вероятности переходов спектра двух указанных пар ионов Gd^{3+} с учетом тонкой структуры одиночного иона и гамильтониана магнитного диполь-дипольного взаимодействия, включающего шесть слагаемых [19], с параметром $\alpha = \frac{g^2\beta^2}{R^3}$ (R — расстояние между ионами), а также изотропного обменного взаимодействия JS_1S_2 . Спинный гамильтониан одиночного иона использовался в виде [19]

$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{BS}) + \frac{1}{3} b_{20}O_{20} + \frac{1}{60} b_{40}O_{40} + \frac{1}{60} b_{43}O_{43},$$

где g — g -фактор, β — магнетон Бора, \mathbf{S} — спиновый оператор, b_{nm} — параметры тонкой структуры, O_{nm} — операторы Стивенса. Параметры b_{nm} , приведенные в табл. 2, для 120 и 295 К получены в [20].

Уровни энергии находились путем численной диагонализации соответствующей комплексной матрицы 64 порядка. Поиск резонансных положений переходов сильно затруднялся существованием множества пересечений уровней энергии. Тестирование схемы расчетов проводилось также путем сравнения ее результатов с данными [21] для пар ионов гадолиния в $CsCdBr_3$.

Из рис. 1–3 хорошо видно, что как экспериментальные, так и расчетные (параметры взаимодействия ионов приведены в табл. 2) спектры спутников в окрестности перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ центра Gd^{3+} при трех температурах заметно различаются. При этом расчет и эксперимент неплохо согласуются. Следует также

отметить, что наиболее близкие к центру спутники, согласно расчету представляющие результат суммирования нескольких переходов, при уходе от $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z} \parallel \mathbf{C}_3$ очень быстро расщепляются. Кроме того, при 120 К наблюдаются интенсивные сигналы (332 и 345 мТ), не предсказываемые расчетом, природа которых пока неизвестна. При оценке вероятностей переходов учитывалось, что в этой ориентации существуют три магнитно-эквивалентные перпендикулярные пары. Аналогичное

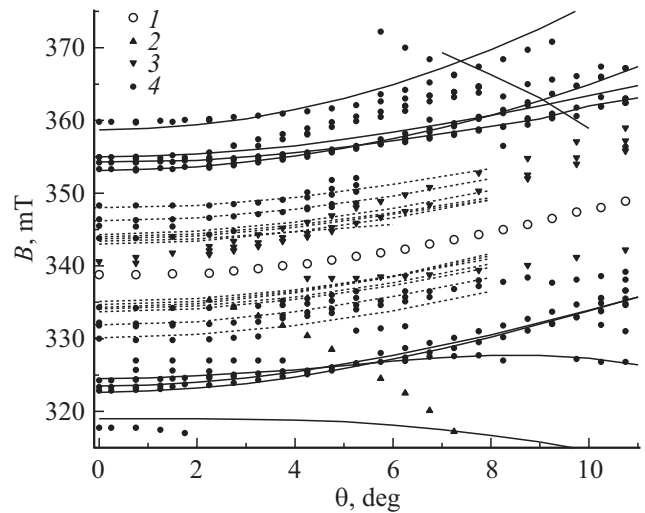


Рис. 4. Ориентационное поведение спектра в плоскости zy при 120 К. 1 — положения сигнала одиночного иона Gd^{3+} , 2 — сигнала Fe^{3+} , 3 — переходов комплексов $Gd^{3+}-Cl^-$, 4 — переходов димеров гадолиния и неидентифицированных центров. Сплошные кривые — расчет с оптимизированными параметрами для параллельной пары, штриховые — для перпендикулярной пары с исходными параметрами.

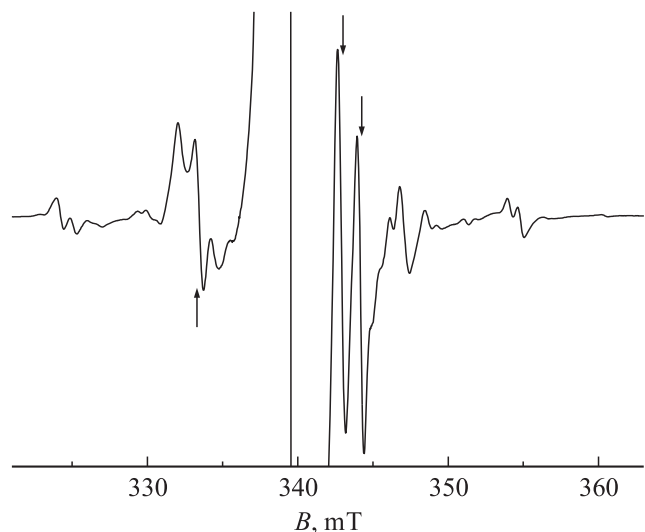


Рис. 5. Спектр ЭПР в окрестности перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ тригонального центра Gd^{3+} при $\theta \sim 3^\circ$ и 120 К. Верхние стрелки указывают переходы комплексов $Gd^{3+}-Cl^-$, нижняя — сигнал Fe^{3+} .

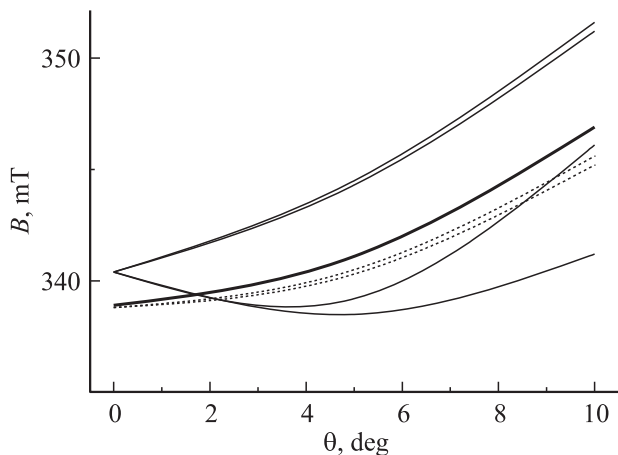


Рис. 6. Расчетная полярная зависимость положений переходов $1/2 \leftrightarrow -1/2$ при комнатной температуре и $\varphi = 90^\circ$ одиночного иона Gd^{3+} (жирная кривая) и триклинных центров $Gd^{3+}-Cl^-$ (Па — сплошная кривая, Пб — штриховая кривая).

сравнение расчета и эксперимента в районе других переходов одиночного иона гадолиния невозможно в связи с тем, что на их крыльях располагаются более интенсивные сигналы локально компенсированных триклинных центров Gd^{3+} [6].

Также была исследована полярная угловая зависимость спектра при 120 К в плоскости zy (рис. 4), в которой доменное расщепление переходов одиночного иона Gd^{3+} обращается в нуль. В ориентациях магнитного поля, отличных от $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$, спектр усложняется (рис. 5) в результате выхода из-под центральной линии интенсивных сигналов тригонального центра Fe^{3+} [7] и триклинных комплексов $Gd^{3+}-Cl^-$ [6], что, естественно, затрудняет измерение положений переходов парных комплексов.

Природа триклинных спектров стала понятна после обнаружения качественного согласия наблюдаемого ориентационного поведения этих сигналов с расчетными зависимостями переходов комплексов $Gd^{3+}-Cl^-$, приведенными на рис. 6. Расчеты угловых зависимостей проведены с параметрами спинового гамильтониана, полученными авторами [6] при комнатной температуре. Часть переходов двух триклинных центров $Gd^{3+}-Cl^-$ (Па и Пб) на рис. 4 остается под интенсивным сигналом одиночного иона.

На рис. 4 с целью упрощения приведены расчетные угловые зависимости положений переходов лишь одной из трех перпендикулярных пар, которые только при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ магнитно-эквивалентны. Положения слабых сигналов центров Mn^{2+} на рис. 4 не показаны. Также не приводятся экспериментальные положения сигналов, происхождение которых от пар ионов гадолиния при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ маловероятно. Исключением является группа экспериментальных точек в полях 363–372 мТл при углах 6–8°, образующих зависимость, близкую к расчетной (приведена на рисунке) для перехода параллельной

пары, имеющего заметную вероятность только в этом диапазоне углов.

Среднеквадратичное отклонение при описании ориентационного поведения положений переходов (86 экспериментальных точек) параллельной пары (рис. 4) с исходными параметрами (табл. 2) составляло 14 МГц. Оптимизация параметров взаимодействия и тонкой структуры в паре ионов Gd^{3+} позволила уменьшить среднеквадратичное отклонение до 6 МГц, полученные параметры приведены в табл. 2. Оптимизация параметров спинового гамильтониана перпендикулярной пары не проводилась в связи с невозможностью сопоставления расчетных и экспериментальных положений переходов.

Следует отметить, что учет электростатического вклада (близодействие очень мало) избыточного заряда соседнего иона Gd^{3+} в величину параметра начального расщепления b_{20} в рамках суперпозиционного приближения [22] приводит к значению $\sim +70$ МГц, т.е. существенно больше полученного нами увеличения b_{20} при переходе от одиночного иона к паре (табл. 2), хотя и того же знака. Следовательно, можно сделать вывод, что предполагаемая в [22] радиальная зависимость электростатического взаимодействия (R^{-3}) очень приблизительно аппроксимирует вклады в начальное расщепление далеких (~ 1 нм) заряженных дефектов.

4. Заключение

В ЭПР-спектре германата свинца обнаружена симметричная относительно перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ тригонального центра Gd^{3+} группа слабых сателлитов, интенсивность которых растет пропорционально квадрату концентрации гадолиния. Показано, что обнаруженные сателлиты представляют переходы двух парных комплексов ионов гадолиния (параллельного и перпендикулярного) с расстоянием между ионами ~ 1 нм. Экспериментальный спектр этих пар хорошо описывается при учете лишь магнитного диполь-дипольного взаимодействия.

Список литературы

- [1] Y. Iwata, N. Koyano, I. Shibuya. *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 1269 (1973).
- [2] Y. Iwata, H. Koizumi, N. Koyano, I. Shibuya, N. Niizeki. *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 314 (1973).
- [3] H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi, K. Sugii, N. Niizeki. *J. Appl. Phys.* **43**, 4907 (1972).
- [4] Ю.В. Шалдин, А.А. Буш, С. Матясяк, М.Х. Рабоданов. *Кристаллография* **50**, 900 (2005).
- [5] S. Mendricks, X. Yue, R. Pankrath, H. Hesse, D. Kip. *Appl. Phys. B* **68**, 887 (1999).
- [6] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев, Л.И. Левин, Ф.М. Мусалимов. *ФТТ* **29**, 409 (1987).
- [7] В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов. *ФТТ* **55**, 2196 (2013).

- [8] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев. ФТТ **30**, 1443 (1988).
- [9] А.И. Рокеах, А.С. Москвин, Н.В. Легких, Ю.А. Шерстков. ЖЭТФ **93**, 1789 (1987).
- [10] А.Д. Горлов, А.П. Потапов, Ю.А. Шерстков. ФТТ **27**, 2861 (1985).
- [11] H.J. Reyher, M. Pape, N. Hausfeld. J. Phys.: Cond. Matter **13**, 3767 (2001).
- [12] В.А. Важенин, А.Н. Ивачев, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов. ФТТ **53**, 1312 (2011).
- [13] M.P. Trubitsyn, M.D. Volnianskii, A.S. Ermakov, V.G. Linnik. Cond. Matter Phys. **2**, 677 (1999).
- [14] M.P. Trubitsyn, S. Waplak, Yu.D. Krokhnal. Phase Trans. **80**, 155 (2007).
- [15] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. Письма в ЖЭТФ **51**, 406 (1990).
- [16] В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артёмов. ФТТ **44**, 1096 (2002).
- [17] А.В. Гурьев, Ф.М. Мусалимов. В сб.: Физика металлов и их соединений / Под ред. Е.Б. Бланковой. УрГУ, Свердловск (1981). С. 29.
- [18] Ю.А. Шерстков, В.И. Черепанов, В.А. Важенин, К.М. Золотарева, Е.Л. Румянцев. Изв. АН СССР. Сер. физ. **39**, 710 (1975).
- [19] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). С. 164.
- [20] А.Д. Горлов. ФТТ **55**, 883 (2013).
- [21] L.M. Henling, G.L. McPherson. Phys. Rev. B **16**, 4756 (1977).
- [22] L.I. Levin. Phys. Status Solidi B **134**, 275 (1986).