Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 5, с. 312 – 316

Наблюдение электрического квадрупольного спинового резонанса примесных ионов Ho^{3+} в синтетическом форстерите

В. Ф. Тарасов, Р. Б. Зарипов, Н. К. Соловаров[1], А. А. Суханов, Е. В. Жариков[+]*

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

[+]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

[*]Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 февраля 2011 г.

При исследовании стационарных спектров ЭПР примесных ионов гольмия в синтетическом форстерите на спектрометре ELEXSYS E 580 по стандартной методике обнаружена аномальная зависимость формы сигналов ЭПР от мощности микроволнового поля в резонаторе. С повышением мощности наблюдался пороговый по мощности переход от линий обычного вида, представляющих собой производные контуров спектральных линий, к собственно контурам спектральных линий. Исследованные свойства аномальных линий качественно объясняются в предположении, что наблюдались резонансные электрические квадрупольные переходы между электронными спиновыми уровнями.

Структура и магнитные характеристики двух нижних электронных уровней примесного иона гольмия (Ho^{3+}) в форстерите (Mg_2SiO_4) были установлены в работе [1]. На рис.1 представлены зависимости энергии от магнитного поля для 8 сверхтонких компонент двух нижних электронных уровней иона Ho^{3+} при ориентации магнитного поля, совпадающей с осью b кристаллической решетки форстерита в установке $Pbnm$. Стрелками показаны разрешенные переходы между сверхтонкими подуровнями, соответствующие рабочей частоте спектрометров ЭПР X-диапазона.

На рис.2 представлены спектры ЭПР ионов Ho^{3+} в форстерите, записанные на спектрометре ELEXSYS E 580 при различной мощности микроволнового генератора. Видно, что форма спектров существенно зависит от мощности. При "малой" мощности $P = 0.2$ мкВт и 2 мкВт форма крайней правой линии на спектре соответствует нормальной для ЭПР производной контура линии поглощения. При "большой" мощности 200 мкВт и 2 мВт наблюдается аномальная форма линии, соответствующая контуру линии поглощения. При промежуточных значениях мощности линии представляют суперпозиции нормальных и аномальных сигналов.

При исследовании характеристик аномальных линий установлено:

1. В спектрах ЭПР того же образца, снятых на спектрометре EMX при тех же условиях, зависимости формы линий от микроволновой мощности не обнаружено.

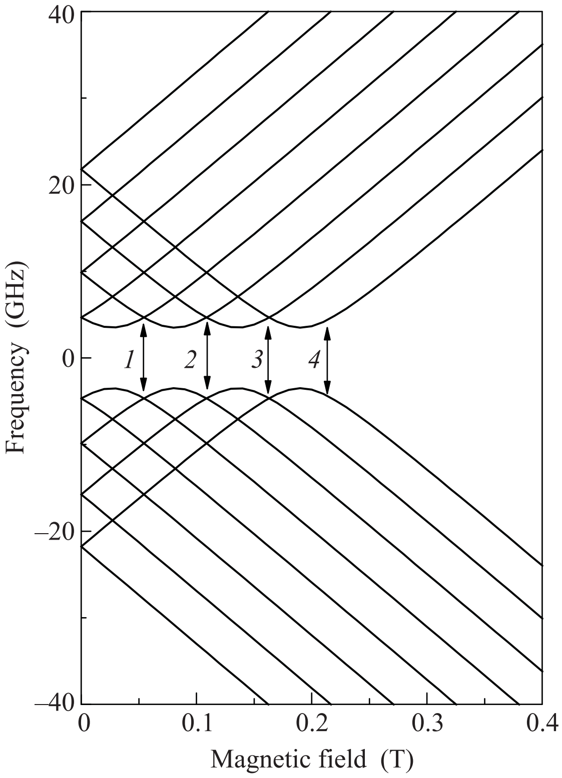

Рис.1. Теоретические зависимости энергии (в единицах частоты) от магнитного поля для сверхтонких компонент основного электронного квазидублета иона Ho^{3+} в форстерите

2. Форма линии аномального сигнала, записанного при "большой" микроволновой мощности, практически совпадает с интегралом формы линии нормального сигнала ЭПР, записанного для этого же перехода при "малой" микроволновой мощности. Однако

[1]e-mail: solovar@kfti.knc.ru

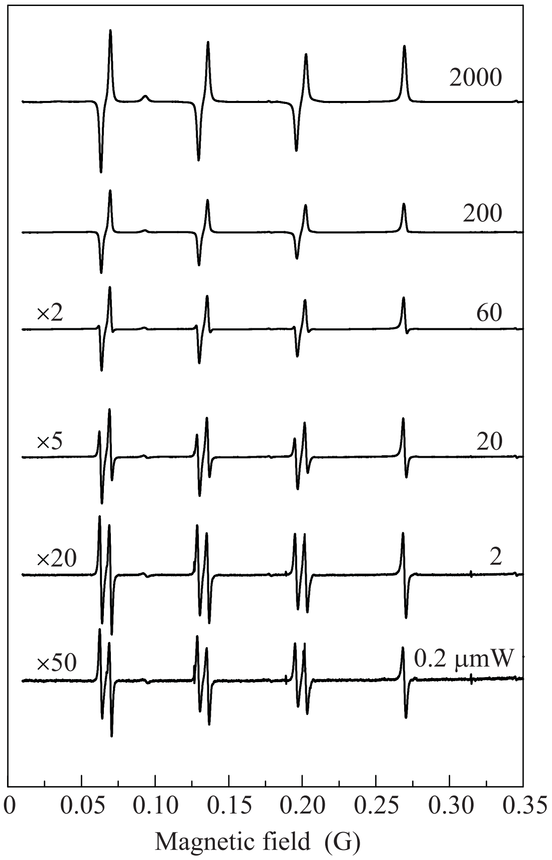

Рис.2. Экспериментальные спектры Ho^{3+} в форстерите, записанные на спектрометре ELEXSYS при различной мощности (P) генератора. Цифра в левой части показывает относительное увеличение масштаба спектра. Температура $T = 10$ К

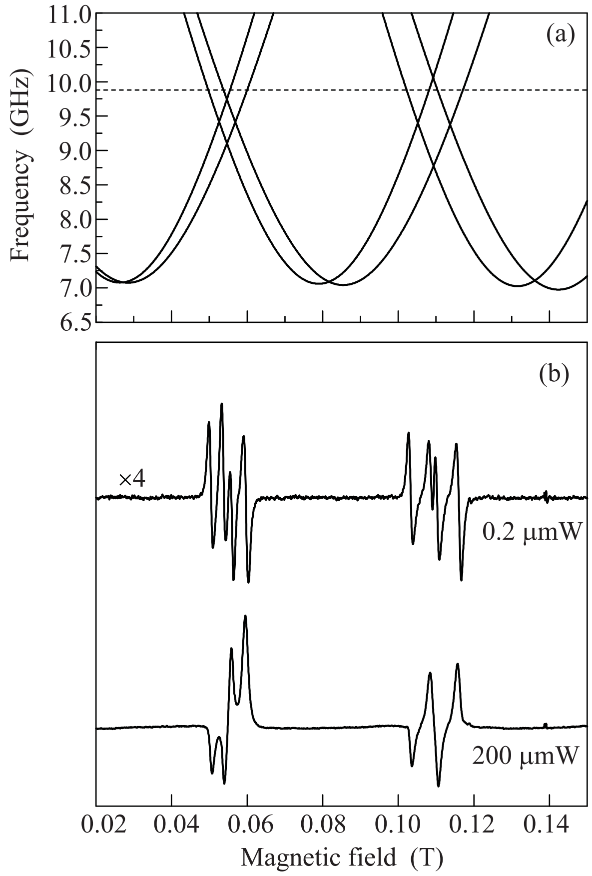

Рис.3. (a) Теоретическая зависимость частоты резонансных переходов от магнитного поля, пунктирная линия соответствует рабочей частоте спектрометра 9.82 ГГц; (b) экспериментальные спектры Ho^{3+} в форстерите, записанные на спектрометре ELEXSYS, $P = 0.2$ мкВт; $P = 200$ мкВт. $T = 10$ К

аномальный сигнал имеет разную фазу для переходов, имеющих разные знаки производной зависимости частоты перехода от магнитного поля. Это видно на рис.3, где представлены спектры переходов, обозначенных как *1* и *2* на рис.1. Спектры переходов *1* и *2* содержат по 4 линии. Это связано с тем, что ионы гольмия в форстерите образуют два магнитно неэквивалентных центра с магнитными осями, расположенными в плоскости ab и отклоненными от оси a на 65° [1]. При записи спектров, приведенных на рис.3, направление магнитного поля отклонялось от направления b кристаллической решетки. Поэтому сигналы от двух магнитно неэквивалентных центров наблюдались при разных значениях магнитного поля. На спектре (b), записанном при "малой" микроволновой мощности, все резонансные линии имеют обычную форму производной. На спектре (c), записанном при "большой" мощности, каждому сигналу производной соответствует сигнал, имеющий форму контура спектральной линии. Причем фаза этого сигнала зависит от знака производной зависимости резонансной частоты от магнитного поля. Для перехода *1* (левая группа линий) два левых сигнала соответствуют отрицательному знаку производной, а два правых – положительному знаку производной. Соответственно, на спектре (c) для перехода *1* два левых сигнала имеют отрицательную фазу (излучение), а два правых сигнала – положительную фазу (поглощение). Для перехода *2* (правая группа линий) сигналы, соответствующие отрицательному и положительному знакам производной зависимости резонансной частоты от магнитного поля, чередуются. В соответствии с этим на спектре (c) в правой группе линий чередуются сигналы с отрицательными (излучение) и положительными (поглощение) фазами.

3. Зависимость амплитуды аномальной составляющей спектра ЭПР от мощности микроволнового поля в резонаторе имеет пороговый характер. Эта

составляющая появляется при определенном уровне мощности и с ростом мощности быстро увеличивается. Это видно на рис.4, где для резонансного перехо-

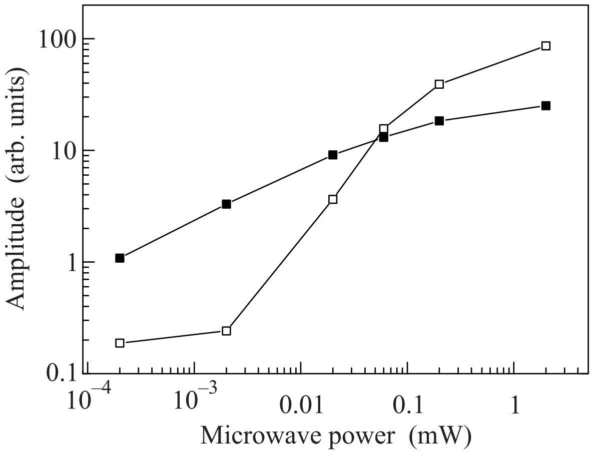

Рис.4. Зависимость амплитуд компонент нормального (черные квадраты) и аномального (светлые квадраты) сигналов от микроволновой мощности. Линии соединяют экспериментальные точки

да обозначенного как *4* на рис.1, светлыми и черными квадратами представлены зависимости амплитуд аномальной и нормальной составляющих, соответственно, от мощности. Амплитуды определялись разложением экспериментального спектра на две составляющие, представляющие контур линии поглощения и его производную. Две левые точки на зависимости аномальной составляющей соответствуют уровню шумов спектрометра. Порог мощности, при котором появляется аномальная составляющая, уменьшается с понижением температуры. Подробные исследования температурной зависимости пороговой мощности не проведены. Отметим только, что при понижении температуры до 5 К сигнал ЭПР имеет аномальную форму уже при микроволновой мощности 0.2 мкВт.

4. Увеличение частоты модуляции постоянного магнитного поля приводит к увеличению относительного вклада аномальной составляющей в суперпозиционные сигналы ЭПР. Изменение амплитуды модуляции не меняет соотношение вкладов составляющих.

Для выявления природы регистрируемых сигналов ЭПР необходимо ответить на два вопроса:

1. Почему такие сигналы не регистрируются на спектрометре EMX?

2. Чем обусловлена аномальная форма сигналов ЭПР?

При ответе на первый вопрос отметим разницу в конструкции резонаторов спектрометров EMX и ELEXSYS. В спектрометре EMX используется объемный металлический цилиндрический резонатор с TE_{011} модой микроволнового поля. Образец помещается в область с максимальным значением магнитной компоненты, где электрическая компонента поля практически отсутствует [2]. В спектрометре ELEXSYS используется цилиндрический диэлектрический резонатор ER4118MD5-W1 серии Flexline. Показано [3], что в осевом отверстии такого типа резонатора наряду с продольной компонентой магнитного поля присутствует тангенциальная компонента электрического поля. Мы полагаем, что необычная форма резонансных линий в спектрах ЭПР иона Ho^{3+} в форстерите обязана возбуждению резонансных переходов электрической, а не магнитной компонентой микроволнового поля.

Этот вывод подтверждается сравнением спектров, записанных при различном положении образца внутри резонатора. На рис.5 представлена зависи-

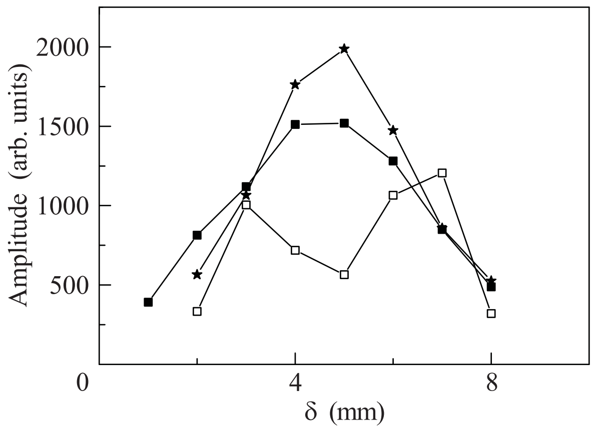

Рис.5. Зависимость амплитуд различных компонент спектра ЭПР иона Ho^{3+} в форстерите от смещения δ образца вдоль оси диэлектрического резонатора от центра. Черные и светлые квадраты – нормальная и аномальная составляющие сигнала ЭПР. Звездочки – нормальный сигнал ЭПР от неконтролируемой примеси. Линии соединяют экспериментальные точки

мость амплитуд нормальной и аномальной составляющих линии перехода *4* и амплитуды сигнала ЭПР неконтролируемой парамагнитной примеси от смещения образца вдоль оси цилиндрического резонатора. Сигнал парамагнитной примеси обусловлен магнитным дипольным переходом, вероятность которого пропорциональна амплитуде напряженности магнитной компоненты поля в образце. Поэтому можно считать, что его амплитуда пропорциональна напряженности микроволнового магнитного поля и использовать этот сигнал в качестве эталонного сигнала ЭПР.

Из корреляции амплитуд нормальной составляющей сигнала ЭПР иона Ho^{3+} и эталонного сигнала ЭПР можно сделать вывод, что нормальная составляющая имеет магнитную дипольную природу.

Амплитуда аномальной составляющей сигнала ЭПР Ho^{3+} имеет локальный минимум в центре резонатора и максимальна в зонах резонатора, где имеются перегибы в зависимости напряженности магнитной компоненты микроволнового поля от смещения образца от центра резонатора. Эти зоны соответствуют максимальному аксиальному градиенту напряженности магнитного поля, и в них максимальна электрическая компонента поля. Следовательно, аномальная компонента сигнала ЭПР Ho^{3+} возбуждается электрической компонентой микроволнового поля.

Переменное электрическое поле может вызывать резонансные переходы двух типов: электрический дипольный, обусловленный взаимодействием электрического дипольного момента рассматриваемой системы с электрическим полем, и электрический квадрупольный, обусловленный взаимодействием электрического квадрупольного момента системы с градиентом электрического поля. Структура электрического микроволнового поля в цилиндрическом диэлектрическом резонаторе имеет вихревой характер [3]. Электрические силовые линии имеют форму замкнутых окружностей, плоскости которых перпендикулярны оси цилиндра. Напряженность электрического поля максимальна вблизи внутренних стенок диэлектрического цилиндра и равна нулю на его оси, в то время как градиент напряженности электрического поля мало меняется с расстоянием от оси цилиндра. Измерения показали, что для иглообразного образца, расположенного в центре цилиндра по его оси, амплитуда аномальной составляющей в спектре сравнима с аналогичной амплитудой для образца, расположенного вблизи внутренней стенки цилиндра. Это означает, что вероятность резонансного перехода, соответствующего аномальному сигналу, не пропорциональна напряженности электрического микроволнового поля. Можно заключить, что аномальные составляющие сигналов ЭПР обусловлены резонансными переходами, имеющими электрическую квадрупольную природу, когда переход вызывается взаимодействием градиента микроволнового электрического поля с электрическим квадрупольным моментом иона Ho^{3+} – электрическому квадрупольному спиновому резонансу (ЭКСР).

Представление об электрическом квадрупольном механизме резонансных переходов, имеющих аномальную форму, позволяет на качественном уровне объяснить пороговый характер возникновения ЭКСР и зависимость пороговой мощности от температуры. Ион Ho^{3+} находится в сильном электрическом кристаллическом поле, которое возмущается тепловыми колебаниями ионов кристаллической решетки (акустическими фононами). Верхняя частота спектра акустических фононов значительно превышает рабочую частоту спектрометров X-диапазона. Поэтому тепловые колебания решетки усредняют взаимодействие системы квадрупольных моментов ионов Ho^{3+} с градиентом микроволнового электрического поля. Такое резонансное взаимодействие становится эффективным только при превышении определенного уровня мощности микроволнового поля. Очевидно, что этот уровень будет зависеть от температуры в той степени, в которой зависит от температуры амплитуда локальных колебаний кристаллической решетки.

До настоящего времени нет ясного ответа на второй вопрос о причине аномальной формы сигнала ЭКСР.

Рассматривая физическую причину аномальной формы сигнала ЭКСР, необходимо анализировать процедуру получения сигнала спектрометра ЭПР синхронным детектированием при модуляции магнитного поля [2]. При модуляции происходит сдвиг контура спектральной линии относительно рабочей частоты спектрометра. Алгоритм синхронного детектирования состоит в интегрировании мгновенных значений резонансного поглощения на полупериодах модуляции и вычислении разности этих интегралов. При малой амплитуде модуляции такой сигнал пропорционален производной контура спектральной линии и амплитуде модуляции [2]. Для получения наблюдаемой формы сигнала ЭКСР необходимо инвертировать знак интеграла в одном из полупериодов. В физических системах такая ситуация реализуется для осциллятора, совершающего колебания на собственной частоте и находящегося под действием модулируемой по частоте внешней периодической силы. В полупериод модуляции, когда фаза внешней силы опережает фазу осциллятора, энергия внешней силы поглощается осциллятором. В другой полупериод фаза внешней силы отстает от фазы осциллятора, и энергия осциллятора излучается [4].

Для объяснения аномальной формы сигнала ЭКСР необходимо предположить, что электрическая квадрупольная система обладает большей инерционностью, чем магнитная система. Тогда при модуляции магнитного поля магнитная спиновая система ионов Ho^{3+} изменяется в фазе с модуляцией магнитного поля, а квадрупольная система отстает по фазе. При этом появляется фазовый сдвиг между собственными колебаниями в квадрупольной системе и микроволновым полем в резонаторе. Знак этого фазового сдвига будет меняться два раза за период модуляции. Предположение об инерционности квадрупольной системы может объяснить наблюдаемую форму линии ЭКСР. Более того, становится понятным, почему фаза аномального сигнала зависит от знака производной зависимости частоты перехода от магнитного поля. Для разного знака производной смещение магнитного поля в одну сторону будет приводить к разному знаку сдвига фаз между колебаниями квадрупольного осциллятора и микроволновыми колебаниями в резонаторе.

Природа предполагаемой инерционности может быть связана с ванфлековским характером парамагнетизма спиновой системы ионов Ho^{3+} в форстерите. Известно, что в нулевом магнитном поле основное состояние ванфлековского парамагнетика немагнитное, то есть его магнитный момент равен нулю. Внешнее магнитное поле смешивает состояние основного уровня с состоянием возбужденного уровня, и основное состояние приобретает наведенный магнитный момент, зависящий от внешнего магнитного поля. Можно предположить, что при изменении внешнего магнитного поля процесс изменения собственного состояния основного уровня происходит не мгновенно, а с каким-то характерным временем. Именно конечность этого времени приводит к появлению аномальной формы сигналов ЭПР в рассматриваемом случае.

Выводы. В спектрах ЭПР электронно-ядерной спиновой системы примесных ионов Ho^{3+} в синтетическом форстерите, измеренных на спектрометре ЭПР ELEXSYS, зарегистрированы сигналы ЭПР аномальной формы. Приведены экспериментальные факты, позволяющие полагать, что нами наблюдались электрические квадрупольные переходы, вызванные резонансным взаимодействием градиента микроволнового электрического поля с электрическим квадрупольным моментом электронной оболочки иона, – электрический квадрупольный спиновый резонанс (ЭКСР).

Обнаруженное явление не является электронным аналогом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). В ЯКР наблюдаются резонансные переходы между ядерными спиновыми уровнями, величина расщепления которых определяется взаимодействием квадрупольного момента ядра со статическим градиентом электрического кристаллического поля. Однако резонансные переходы между этими уровнями имеют магнитную дипольную природу и вызываются магнитной компонентой радиочастотного поля. Более близкой аналогией может служить ядерный акустический резонанс, где резонансное поглощение энергии акустических волн обусловлено электрическими квадрупольными переходами между ядерными спиновыми уровнями [5], и электронный акустический резонанс [6].

Именно электрический квадрупольный механизм резонансного взаимодействия электронно-ядерной спиновой системы с микроволновым полем отличает ЭКСР от наблюдавшегося ранее электрического дипольного спинового резонанса (ЭДСР). ЭДСР тоже наблюдается по экспериментальной схеме ЭПР с помещением образца в область резонатора с ненулевой интенсивностью электрической компоненты микроволнового поля, но там наблюдаются электрические дипольные резонансные переходы [7].

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 09-07-97006 и гранта Президента России # НШ-6267.2010.2.

1. A. A. Konovalov, D. A. Lis, B. Z. Malkin et al., Appl. Magn. Res. **28**, 267 (2005).
2. Ч. Пул, *Техника ЭПР спектроскопии*, М.: Мир, 1970 [Ch. P. Pul, Jr., *Electron Spin Resonance*, Second Edition, J. Wiley, NY, 1983].
3. J. L. Harthoorn and J. Smidt, Appl. Sci. Res. **20**, 148 (1969).
4. Дж. Макомбер, *Динамика спектроскопических переходов*, М.: Мир, 1979 [J. D. Macomber, *The Dynamics of Spectroscopic Transitions*, John Wiley and Sons, NY – London – Sydney – Toronto, 1976].
5. А. Р. Кессель, *Ядерный акустический резонанс*, М.: Наука, 1969.
6. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, М.: Наука, 1972 [S. A. Altshuler, B. M. Kozyrev, *Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements*, Wiley, New York, 1974].
7. M. Wattenbach, C. Kisielowski-Kemmerich, H. Alexander et al., phys. Stat. Sol. (b) **158**, K49 (1990).