

# Эффекты спиновой динамики в субмиллиметровой ЭПР-спектроскопии примесных ионов тулия в синтетическом форстерите

Н. К. Соловаров<sup>+</sup>, В. Ф. Тарасов<sup>+1)</sup>, Е. В. Жариков\*

<sup>+</sup>Казанский физико-технический институт им. Завойского КазНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

\*Институт общей физики им. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 мая 2016 г.

Методом стационарной ЭПР-спектроскопии в диапазоне частот 270–310 ГГц при температуре 4.2 К исследованы особенности спектров ЭПР примесных ионов  $Tm^{3+}$  в синтетическом форстерите ( $Mg_2SiO_4$ ) в малых магнитных полях. При проведении измерений на частотах, соответствующих начальному расщеплению в нулевом магнитном поле между основным и первым возбужденным синглетными электронными уровнями ионов  $Tm^{3+}$ , обнаружены узкие резонансные сигналы, появление которых не связано с модуляцией резонансных условий ЭПР при модуляции внешнего магнитного поля. Обсуждается природа появления узких линий.

DOI: 10.7868/S0370274X16140058

**Введение.** Оптические и магнитные свойства диэлектрических кристаллов в значительной степени определяются содержанием примесных элементов переходных групп, которые всегда присутствуют в кристалле в виде неконтролируемой примеси или вводятся специально, например, в качестве активных центров лазерной генерации. В последнее время большое внимание привлекают редкоземельные (РЗ) ионы в оксидных кристаллах, которые рассматриваются в качестве материальной основы для практической реализации устройств квантовой информатики [1–4]. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) широко применяется для получения информации о примесных парамагнитных ионах в кристаллах, включая локализацию иона в кристаллической решетке, структуру электронных уровней, параметры сверхтонкого взаимодействия электронных спинов с ядерными и др. Для реализации квантовой памяти на редкоземельных ионах важное значение имеет большое время сохранения когерентного состояния, которое может достигаться переносом оптической когерентности на электронно-ядерные уровни парамагнитных центров в кристаллах [5–7]. В этой связи важно знать время фазовой релаксации электронных и ядерных спинов примесных парамагнитных центров в кристаллах. Для измерения этих времен широко используются импульсные методы ядер-

ного магнитного резонанса и ЭПР. Для крамерсовых ионов с полуцелым полным электронным магнитным моментом ЭПР позволяет определить зависимость энергии электронно-ядерных уровней от магнитного поля, время затухания когерентности и вероятность резонансных переходов между различными уровнями. Для некрамерсовых ионов с целочисленным электронным магнитным моментом система электронных уровней часто расщепляется электрическим кристаллическим полем до синглетных состояний, расщепление между которыми превышает энергию микроволнового кванта обычных спектрометров ЭПР, что не позволяет изучать характеристики этих ионов на таких спектрометрах. Для изучения парамагнитных центров в кристаллах можно использовать перестраиваемые по частоте в широком диапазоне квазиоптические спектрометры ЭПР с генераторами когерентного микроволнового излучения на лампах обратной волны [8–11]. Такие спектрометры обладают широким диапазоном непрерывной перестройки частоты и позволяют проводить исследования в диапазоне частот от 50 до 1500 ГГц. При этом широкополосная ЭПР спектроскопия дает возможность регистрировать резонансные переходы в нулевом магнитном поле. Во многих случаях это расширяет и дополняет информацию о спиновых системах, получаемую при исследовании резонансных переходов в больших полях [12].

<sup>1)</sup>e-mail: tarasov@kfti.knc.ru

В ряде работ в качестве возможного активного центра для реализации квантовой памяти исследовался трехвалентный тулий [13–14] в оксидных кристаллах, который является некрамерсовым ионом с основным электронным мультиплетом  $^3H_6$ .

**Экспериментальные результаты.** В данной работе сообщается об особенностях спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) примесных ионов тулия в синтетическом форстерите, обнаруженных в малых магнитных полях при величине зеемановского расщепления электронно-ядерных уровней ионов тулия много меньшей, чем неоднородная ширина резонансных переходов. Измерения проводились с помощью широкополосного высокочастотного спектрометра ЭПР [11] в диапазоне частот 270–310 ГГц. Для генерации когерентного линейно поляризованного микроволнового излучения в спектрометре используются лампы обратной волны, допускающие плавную перестройку частоты генерации. Спектрометр собран по безрезонаторной схеме с квазиоптическим трактом, подводящим микроволновое излучение к исследуемому образцу, установленному в зазоре электромагнита, и далее к полупроводниковому болометру на основе антимолибдита индия, охлажденного до 4.2 К. Эксперименты проводились при температуре образца 4.2 К в геометрии Фогта, соответствующей ортогональной ориентации волнового вектора микроволнового излучения относительно направления внешнего магнитного поля  $\mathbf{V}_0$ , создаваемого резистивным электромагнитом в диапазоне  $-0.3-0.9$  Тл с прохождением через нулевое значение. При записи спектров ЭПР вектор микроволнового магнитного поля  $\mathbf{V}_1$  всегда был направлен параллельно направлению внешнего магнитного поля  $\mathbf{V}_0$ . Монокристалл был выращен методом Чохральского из шихты с концентрацией 10 вес. % тулия расплаве.

Ранее, исследуя примесные центры трехвалентного тулия в монокристаллах синтетического форстерита ( $Mg_2SiO_4$ ), мы установили [15], что ионы тулия замещают преимущественно ионы магния в кристаллографической позиции M2, характеризующейся зеркальной симметрией локального кристаллического поля, и определили параметры эффективного спинового гамильтониана, описывающего магнитные свойства примесных ионов. Было установлено, что основное и первое возбужденное электронные состояния ионов  $Tm^{3+}$  в форстерите являются квазидублетом с начальным расщеплением в нулевом магнитном поле  $\Delta_0$ . Единственный стабильный изотоп тулия  $^{169}Tm$  имеет ядерный спин  $I = 1/2$ , и каждый электронный уровень расщепляется на два ядерных подуровня.

В этом случае для расчета зависимости электронно-ядерных уровней от магнитного поля можно использовать эффективный спиновый гамильтониан для электронного спина  $S = 1/2$  [16]

$$H_{\text{eff}} = \Delta'_0 S_x + g_z \mu_\beta B_z S_z + 2A_z S_z I_z. \quad (1)$$

Здесь первый член соответствует начальному расщеплению электронных уровней электрическим кристаллическим полем, второй – зеемановской энергии электронных уровней в постоянном магнитном поле  $B_z$ , третий – сверхтонкому взаимодействию между электронным и ядерным спинами с постоянной сверхтонкого взаимодействия  $A_z$ . Зависимость энергии четырех электронно-ядерных уровней  $W$  от магнитного поля в этом случае является нелинейной

$$W = \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta'_0)^2 + (g_z \mu_\beta B_z \pm A_z)^2}. \quad (2)$$

В малых магнитных полях, когда зеемановская энергия много меньше расщепления электронных уровней в кристаллическом поле

$$|g_z \mu_\beta B_z| \ll \Delta'_0,$$

энергии двух электронных уровней определяются выражением

$$W_{\pm} \approx \frac{1}{2} \left( \Delta_0 + \frac{(g_z \mu_\beta B_z)^2}{2\Delta_0} \right). \quad (3)$$

Здесь  $\Delta_0 = \sqrt{(\Delta'_0)^2 + A_z^2}$  – расщепление электронно-ядерных уровней в нулевом магнитном поле, второй член соответствует зеемановской энергии электронных уровней, а частоты  $\nu$  двух разрешенных переходов между электронно-ядерными уровнями без переворота ядерного спина в линейном по параметру сверхтонкого взаимодействия  $A_z$  приближении определяется выражением

$$\nu_{\pm} \approx \nu_e \pm \frac{A_z \mu_\beta g_z B_z}{\Delta_0}, \quad (4)$$

где  $\nu_e = W_+ - W_-$ . В области малых магнитных полей магнетизм примесного иона имеет поляризационный характер, и величина магнитного момента электронных состояний пропорциональна магнитному полю. Поэтому при использовании стандартной для ЭПР-спектроскопии модуляционной методики записи спектров сигналы ЭПР в малых магнитных полях спектры ЭПР наблюдаться не должны, т.к. их ширина увеличивается, а амплитуда уменьшается из-за уменьшения зависимости энергий электронных уровней от магнитного поля ( $d\nu/dB \rightarrow 0$  при  $B_0 \rightarrow 0$ ).

Несмотря на вышесказанное, для ионов  $Tm^{3+}$  в синтетическом форстерите нами экспериментально были обнаружены узкие резонансные сигналы вблизи нулевого значения магнитного поля. На рис. 1 приведены экспериментальные спектры ЭПР, запи-

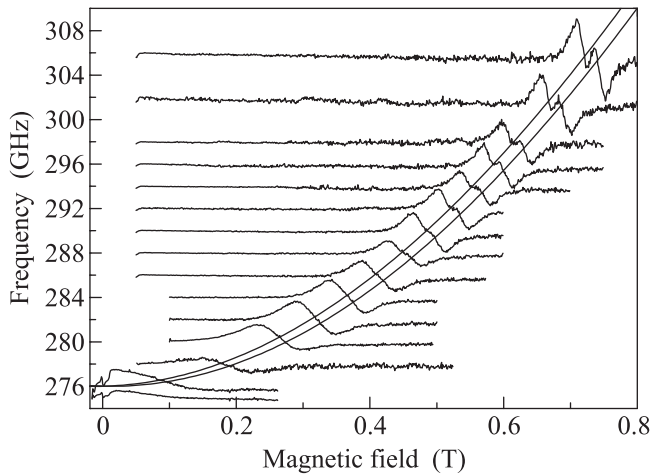


Рис. 1. Спектры ЭПР примесных ионов  $Tm^{3+}$  в форстерите, записанные на разных частотах. Положение нулевой линии спектров соответствует рабочей частоте спектрометра, показанной справа на оси ординат.  $\mathbf{B}_0 \parallel a$ ,  $T = 4$  К. Линии представляют теоретические зависимости (4) с параметрами  $g_z = 12.9$ ,  $A_z = 0.167$  ГГц

санные на разных частотах в обычном режиме с модуляцией магнитного поля для парамагнитного центра с  $\Delta_0 = 276$  ГГц. Видно, что на спектрах, записанных на сравнительно высоких частотах, проявляется сверхтонкая структура из двух линий. При приближении частоты записи спектра к величине, соответствующей расщеплению в кристаллическом поле (в частотных единицах), резонансное значение магнитного поля уменьшается, ширина линий на спектрах увеличивается, а их амплитуда падает. Однако, на двух нижних спектрах видны дополнительные узкие линии, появляющиеся вблизи нулевого значения магнитного поля. На рис. 2b представлен экспериментальный спектр, более детально показывающий форму узких линий. Видно, что в области малых магнитных полей наблюдаются две узкие линии, имеющие различную фазу. Точно в нулевом магнитном поле наблюдается линия, фаза которой совпадает с фазой основного сигнала ЭПР. Вторая линия, наблюдающаяся в магнитном поле около  $\pm 11$  мТл, имеет обратную фазу, соответствующую уменьшению величины резонансного поглощения микроволновой энергии.

Исследование характеристик сигналов в малых полях показало, что амплитуда этих линий пропорциональна квадрату микроволновой мощности. Это

хорошо видно на рис. 3, где приведены спектры, записанные на частоте 274.5 ГГц при трех значениях величины ослабления микроволновой мощности, показанных в правой части спектров. Цифры слева показывают относительное увеличение масштаба спектров. Отметим, что амплитуда обычных сигналов ЭПР в отсутствие насыщения прямо пропорциональна величине микроволновой мощности.

**Обсуждение.** Вблизи нулевого значения магнитного поля модуляция магнитного поля не вызывает заметного сдвига частоты основного резонансного поглощения примесных ионов тулия в форстерите. На рис. 2a приведена зависимость энергии двух сверхтонких компонент резонансного перехода между электронными уровнями тулия в форстерите в малых магнитных полях, рассчитанные для величины  $\Delta_0 = 275$  ГГц. Отметим, что зависимость величины сверхтонкого расщепления от магнитного поля, определяемая выражением (4), мало изменяется при изменении величины  $\Delta_0$  в пределах неоднородной ширины линии резонансных переходов. В интересующей нас области магнитных полей изменение резонансной частоты не превышает 0.1 ГГц, в то время как узкие сигналы наблюдаются в частотном диапазоне около 6 ГГц, соответствующем неоднородной ширине резонансных переходов, обусловленной неоднородности локального кристаллического поля. Поэтому мы полагаем, что резкое изменение величины поглощения микроволнового излучения связано с проявлением особенностей спиновой динамики в этой области магнитных полей.

На рис. 2b видно, что в нулевом магнитном поле наблюдается пересечение двух сверхтонких подуровней, а в поле около 11 мТл сверхтонкие подуровни имеют экстремумы, показанные стрелками. В этом магнитном поле магнитный момент данного электронно-ядерного состояния обращается в нуль, и спины оказываются нечувствительными к случайным флуктуациям локального магнитного поля, создаваемого другими парамагнитными центрами и магнитными ядрами кристаллической решетки. Известно, что в магнитно разбавленных твердых телах такие флуктуации магнитного поля играют большую роль в спиновой динамике, значительно ускоряя фазовую релаксацию [17–19]. Поэтому в точке экстремума, где отсутствует линейный эффект Зеемана, эффективное время фазовой релаксации для редкоземельных ионов увеличивается, в некоторых случаях на 2–3 порядка [20, 21]. При записи спектров ЭПР в стационарном режиме это приводит к частичному насыщению резонансного перехода, что сопровождается уменьшением резонансного поглощения.

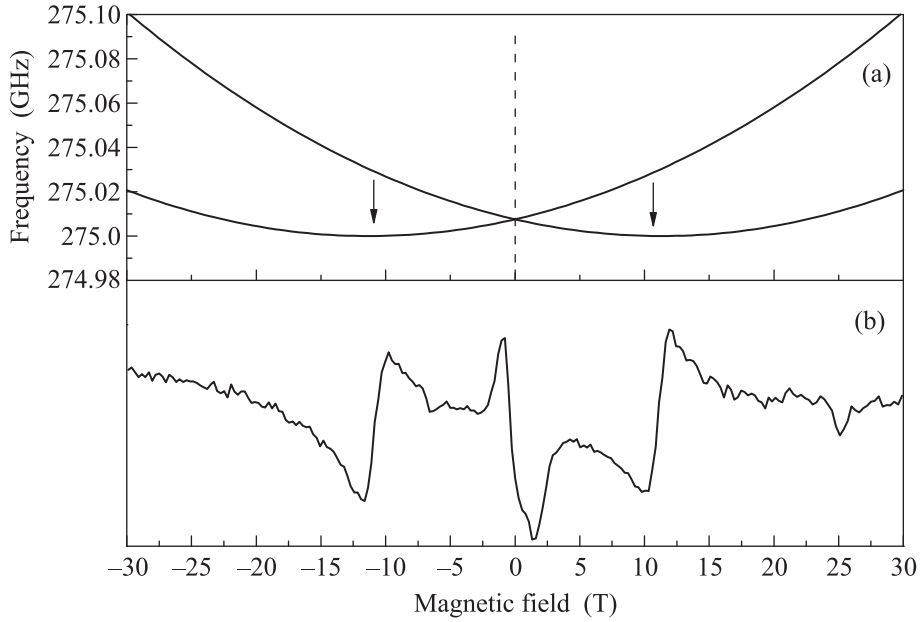


Рис. 2. (а) – Зависимость резонансной частоты от магнитного поля для двух сверхтонких компонент спектра ЭПР иона  $Tm^{3+}$  в форстерите. (b) – Спектр ЭПР на частоте 275 ГГц вблизи нулевого магнитного поля

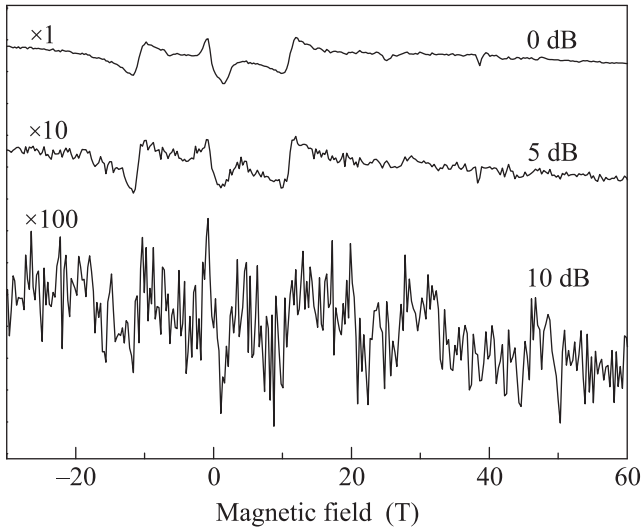


Рис. 3. Спектры ЭПР примесного центра  $Tm^{3+}$  в форстерите, записанные при различной величине ослабления микроволновой мощности, показанной в правой части спектров. В левой части спектров приведено относительное увеличение масштаба по оси ординат. Частота записи спектров 274.5 ГГц

Ранее появление на спектрах ЭПР узких линий в магнитном поле, при котором производная зависимости резонансной частоты от магнитного поля обращается в нуль, наблюдалось для примесных двухвалентных ионов железа [22] и хрома [23] в монокристаллах синтетического форстерита. Теория эффекта дана в [23].

Резкое увеличение поглощения микроволнового излучения в нулевом магнитном поле мы объясняем квантовой интерференцией электронно-ядерных состояний в точке пересечения уровней, которая является частным случаем квантовых биений с нулевой частотой, не усредняющихся при интегральном по времени наблюдении [24]. Это явление хорошо известно в оптической спектроскопии [25], частным случаем которого является эффект Ханле [26]. В ЭПР это явление можно описать в терминах конструктивной интерференции прецессирующих  $y$ -компонент магнитных дипольных моментов, когерентно возбуждаемых резонансными переходами между двумя парами электронно-ядерных подуровней иона тулия. Следуя [24], можно записать выражение для зависимости от времени вероятности переходов  $P$  между электронно-ядерными подуровнями двух суперпозиционных электронных состояний  $W_{\pm}$

$$P(t) = F(t)[A + B \cos(\Omega t + \varphi)], \tag{5}$$

где  $F(t)$  определяет затухание когерентностей, возбуждаемых резонансным микроволновым полем, а осциллирующий с частотой  $\Omega = 2\pi(\nu_+ - \nu_-)$  член появляется вследствие суперпозиции состояний. В оптической спектроскопии функцию затухания записывают обычно в виде

$$F(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \tag{6}$$

где  $\tau$  – время фазовой релаксации. Тогда интегрирование по времени от 0 до  $\infty$  выражения (4) приводит к лоренцевой форме сигнала в нулевом поле [24]

$$I \sim \frac{1}{1 + (\Omega\tau)^2}. \quad (7)$$

В нашем случае форма сигнала в нулевом поле скорее гауссова, чем лоренцева. Это хорошо видно на рис. 4, где тонкой линией представлен экспери-

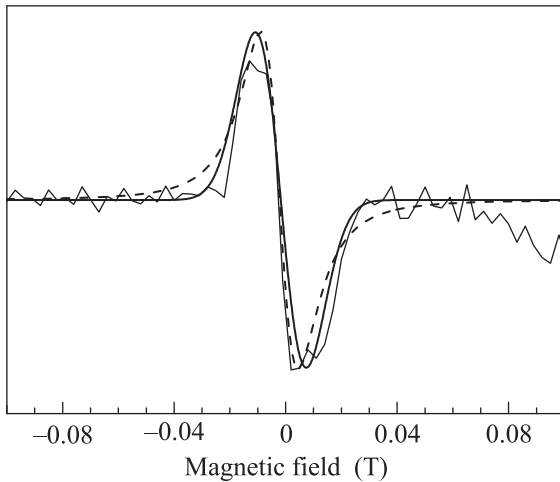


Рис. 4. Экспериментальный спектр сигнала Ханле (тонкая линия) и его симуляции линиями лоренцевой и гауссовой формы (штриховая и сплошная жирные линии, соответственно)

ментальный спектр сигнала Ханле ионов  $Tm^{3+}$  в синтетическом форстерите, скорректированный для устранения наклона нулевой линии. Штриховой и сплошной жирными линиями представлены симуляции экспериментального спектра линиями лоренцевой и гауссовой формы, соответственно.

Гауссову форму сигнала Ханле в нашем случае можно объяснить, полагая, что основным механизмом, определяющим время фазовой релаксации, является спектральная диффузия. Известно, что в магнитно-разбавленных твердых телах реализуется лоренц-марковский процесс спектральной диффузии, при котором флуктуации локального поля, вызванные переворотом соседних спинов, вызывают случайные изменения резонансных частот внутри лоренцевого контура с полушириной  $\omega_{1/2}$ . Тогда для случая медленной спектральной диффузии ( $t < \tau_c$ ) необратимое затухание когерентности определяется выражением [19]

$$F(t) \sim \exp\left(-\frac{\omega_{1/2}^2 t^2}{2\tau_c}\right), \quad (8)$$

где  $\tau_c^{-1}$  – частота изменений локального магнитного поля. Интегрирование по времени выражения (5) с  $F(t)$  в виде (8) дает гауссову форму сигнала Ханле

$$I \sim \exp\left(-\frac{\Omega^2 \tau_c}{4\omega_{1/2}}\right). \quad (9)$$

Строго говоря, ввести определенное время фазовой релаксации для зависимости (8) нельзя. Однако, можно сделать некоторые численные оценки, введя эффективное время фазовой памяти  $T_m = 1/\Omega_{1/2}$ , где  $\Omega_{1/2}$  – полуширина распределения (9). Численные оценки показывают, что в нашем случае иона тулия в форстерите в нулевом магнитном поле величина  $T_m \sim 5 \cdot 10^{-8}$  с.

**Выводы.** На спектрах ЭПР примесных ионов трехвалентного тулия в синтетическом форстерите, записанных по стандартной методике с модуляцией магнитного поля, в малых магнитных полях обнаружены узкие линии, появление которых вызвано особенностями спиновой динамики электронно-ядерных состояний ионов тулия. При нулевом значении магнитного поля обнаружено увеличение резонансного поглощения микроволнового магнитного поля. Природа этого увеличения аналогична известному в оптической спектроскопии эффекту Ханле. В магнитном поле  $\pm 11$  мТл наблюдаются линии, соответствующие уменьшению резонансного поглощения. Появление этих линий объясняется сильным насыщением резонансного перехода вследствие резкого увеличения эффективного времени фазовой релаксации в магнитном поле, при котором отсутствует линейный эффект Зеемана. Наличие этого эффекта и форма сигнала Ханле в нулевом поле свидетельствует о том, что основным механизмом, определяющим время декогеренции электронно-ядерных спиновых уровней иона тулия в форстерите, является спектральная диффузия, при которой флуктуации локального магнитного поля, возникающие вследствие случайного переворота соседних спинов вызывают сдвиг резонансной частоты иона и сбой фазы когерентности. Оценка времени затухания когерентности дала значение  $5 \cdot 10^{-8}$  с при температуре 4.2 К.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта # 12-02-97018 “p\_a”.

1. H. de Riedmatten, M. Afzelius, M. U. Staudt, C. Simon, and N. Gisin, *Nature* **456**, 773 (2008).
2. C. W. Thiel, T. Böttger, and R. L. Cone, *J. Lumin.* **131**, 353 (2011).

3. M. Bonarota, J.-L. Le Gouët, and T. Chanelière, *New J. Phys.* **13**, 013013 (2011).
4. C. W. Thiel, R. M. Macfarlane, Y. Sun, T. Böttger, N. Sinclair, W. Tittel, and R. L. Cone, *Laser Phys.* **24**, 106002 (2014).
5. E. Fraval, M. J. Sellars, and J. J. Longdell, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 077601 (2004).
6. M. Lovrić, P. Glasenapp, D. Suter, B. Tumino, A. Ferrier, P. Goldner, M. Sabooni, L. Rippe, and S. Kröll, *Phys. Rev. B* **84**, 104417 (2011).
7. P. Jobez, C. Laplane, N. Timoney, N. Gisin, A. Ferrier, P. Goldner, and M. Afzelius, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 230502 (2015).
8. Е. А. Виноградов, Н. А. Ирисова, Т. С. Мандельштам, Т. А. Шмаонов, *ПТЭ* **5**, 192 (1967).
9. J. Magarino, J. Tuchendler, J. P. D'Haenens, and A. Linz, *Phys. Rev. B* **13**, 2805 (1976).
10. M. Motokawa, H. Ohta, and N. Maki, *Int. J. Infrared and Millimeter waves* **12**, 149 (1991).
11. V. F. Tarasov and G. S. Shakurov, *Appl. Magn. Reson.* **2**, 571 (1991).
12. R. Bramley, *Int. Rev. Phys. Chem.* **5**, 211 (1986).
13. H. Lin, T. Wang, G. A. Wilson, and T. W. Mossberg, *Opt. Lett.* **20**, 91 (1995).
14. C. W. Thiel, N. Sinclair, W. Tittel, and R. L. Cone, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 160501 (2014).
15. A. A. Konovalov, D. A. Lis, K. A. Subbotin, V. F. Tarasov, and E. V. Zharikov, *Appl. Magn. Reson.* **30**, 673 (2006).
16. J. S. Griffith, *Phys. Rev.* **132**, 316 (1963).
17. W. B. Mims, K. Nassau, and J. D. McGee, *Phys. Rev.* **123**, 2059 (1961).
18. J. R. Klauder and P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **125**, 912 (1962).
19. К. М. Салихов, А. Г. Семенов, Ю. Д. Цветков, *Электронное спиновое эхо и его применение*, Наука, Новосибирск (1976).
20. E. Fraval, M. J. Sellars, and J. J. Longdell, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 077601 (2004).
21. M. Lovrić, P. Glasenapp, and D. Suter, *Phys. Rev. B* **84**, 104417 (2011).
22. В. Ф. Тарасов, *Письма в ЖЭТФ* **68**, 370 (1998).
23. К. М. Салихов and V. F. Tarasov, *Magn. Res. Chem.* **43**, S221 (2005).
24. Е. Б. Александров, Н. И. Калитеевский, М. И. Чайка, *УФН* **129**, 155 (1979).
25. В. Г. Показаньев, Г. В. Скроцкий, *УФН* **102**, 623 (1972).
26. Л. Н. Новиков, Г. В. Скроцкий, Г. И. Соломахо, *УФН* **113**, 597 (1974).