

# Магнитоэлектрический спиновый резонанс димерных ассоциатов $^{63}\text{Cu}^{2+}$ в монокристалле $\text{BaF}_2$

Р. Б. Зарипов<sup>1</sup>, В. Ф. Тарасов<sup>1</sup>, В. А. Уланов

Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
“Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”,  
420029 Казань, Россия

Поступила в редакцию 24 октября 2024 г.

После переработки 10 ноября 2024 г.

Принята к публикации 20 ноября 2024 г.

Для димерного ассоциата примесных ионов  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  в монокристалле  $\text{BaF}_2$  в стационарных спектрах электронного парамагнитного резонанса, записанных с использованием диэлектрического резонатора, наблюдались необычные резонансные линии. Фаза этих линий была ортогональна фазе модуляции магнитного поля. Мы связываем появление таких линий с особенностями спиновой динамики высокоспиновых электронных систем при резонансном взаимодействии с микроволновым электромагнитным полем. При достаточно интенсивном резонансном возбуждении магнитных дипольных переходов магнитный дипольный момент спиновой системы трансформируется в электрический квадрупольный момент, при этом в спиновой системе происходит взаимодействие магнитного дипольного и электрического квадрупольного осцилляторов. Одновременное возбуждение магнитных дипольных и электрических квадрупольных резонансных переходов в диэлектрическом резонаторе спектрометра приводит к появлению сдвинутых по фазе резонансных линий.

DOI: 10.31857/S0370274X25010082, EDN: KXTYEA

**Введение.** В последнее время ядерные и электронные спины привлекают большой интерес как естественные квантовые объекты, которые могут служить материальной базой для реализации алгоритмов квантовых вычислений и квантовой памяти. В частности, рассматриваются особенности реализации квантовых вычислений на основе высокоспиновых систем [1–4]. В этой связи большое значение имеет информация о физических процессах, происходящих в высокоспиновых системах при возбуждении в них резонансных переходов между различными спиновыми состояниями.

При описании динамики магнитного момента в ядерном или электронном спиновом резонансе широко используются уравнения Блоха [5]. В этих уравнениях квантово-механический спин  $S = 1/2$  представляются в виде вектора с тремя линейными переменными  $S_x$ ,  $S_y$  и  $S_z$ . В этом случае динамика спина, без учета процессов релаксации, представлена классической картиной вращения магнитного момента в пространстве таким образом, что конец вектора магнитного момента перемещается вдоль траектории на сферической поверхности (сфере Блоха). В теоретических работах [6–12] было показано, что для вы-

сокоспиновых систем с величиной спина  $S > 1/2$  эта простая модель не может полностью описать спиновую динамику, и необходимо вводить спиновые переменные с более высокими степенями компонент спинового момента. Для спина  $S = 1$  достаточно включить члены второго порядка, соответствующие квадрупольному моменту. Такое мультипольное представление высокоспиновых систем является обычным при описании свойств атомных ядер со спином  $I > 1/2$ . В этом случае спиновый гамилтониан, описывающий взаимодействие ядерного спина с внешними полями, включает энергию взаимодействия ядерного магнитного момента с внешним магнитным полем и энергию взаимодействия электрического квадрупольного момента с градиентом электрического кристаллического поля или включает квадратичные спиновые операторы сверхтонкого взаимодействия. Для электронных спинов мультипольные степени свободы также использовались при анализе свойств электронной оболочки примесных парамагнитных центров в кристаллах [13], но это скорее исключение, чем правило. В статье [12] было теоретически показано, что при резонансном возбуждении высокоспиновой системы с величиной спина  $S = 1$  магнитный дипольный момент не сохраня-

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

ется по абсолютной величине. При этом дипольный момент спиновой системы преобразуется в квадрупольный момент. В статье [14] мы использовали этот вывод для объяснения причины появления резонансных линий аномальной формы в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) примесных ионов  $\text{Er}^{3+}$  в монокристалле  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ . Ранее подобные аномальные линии наблюдались также и для примесных парамагнитных центров  $\text{Ho}^{3+}$  [15, 16] и  $\text{Yb}^{3+}$  [17] в монокристаллах форстерита ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ). Эти линии наблюдались при записи спектров с использованием диэлектрического резонатора ER4118MD5W1 (Bruker) и имели форму собственно резонансного поглощения вместо обычной производной резонансного поглощения, характерной для стационарных спектров ЭПР, записанных в режиме модуляции внешнего магнитного поля. В то же время при использовании цилиндрического металлического резонатора ER4122SHQ (Bruker) аномальные линии не наблюдались. Принципиальная разница между этими резонаторами состоит в том, что в металлическом резонаторе магнитная  $B_1$  и электрическая  $E_1$  компоненты микроволнового поля пространственно разделены, и на образец, находящийся на оси резонатора, поле  $E_1$  не действует. В диэлектрическом резонаторе поле  $E_1$  присутствует во всем объеме внутренней полости [18]. В статье [16] специальными исследованиями было показано, что интенсивность резонансного взаимодействия микроволнового поля со спиновой системой не зависит от амплитуды  $E_1$ . Поэтому мы предполагаем, что аномальные линии появлялись в результате взаимодействия градиента электрического поля  $E_1$  с динамическим электрическим квадрупольным моментом, созданными при возбуждении магнитных дипольных переходов. Появления динамического квадрупольного момента следует ожидать только для высокоспиновых систем. Поэтому представляло интерес сравнительное исследование низкоспиновых и высокоспиновых парамагнитных центров одинаковой природы в одном и том же образце. Для этих экспериментов мы выбрали монокристалл  $\text{BaF}_2$ , легированный ионами  $^{63}\text{Cu}^{2+}$ . Характерной особенностью этого образца является самоорганизация димерных ассоциатов меди, благодаря чему даже при небольшой концентрации примесных ионов концентрация димерных ассоциатов ионов меди сравнима с концентрацией одиночных ионов.

**Образец и условия эксперимента.** Образцы с одиночными ионами и димерными ассоциатами ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{BaF}_2$  были получены в два этапа. Сначала были выращены высококачественные нелегированные монокристаллы  $\text{BaF}_2$ . За-

тем из выращенных кристаллов выкальвывались кусочки с двумя плоскопараллельными поверхностями. Далее выколотый кусочек помещался между торцами двух графитовых цилиндров, а между цилиндрами и плоскими поверхностями образца помещалась фольга из моно-изотопного  $^{63}\text{Cu}$ . Вся эта конструкция была размещена в индукционной катушке установки для выращивания монокристаллов “Донец-1”. Объем камеры выращивания был заполнен смесью чистого гелия и некоторого количества продуктов разложения фторопласта. Графитовые цилиндры нагревались индукционным методом и нагревали монокристалл  $\text{BaF}_2$  до высокой температуры, близкой к температуре плавления. При этом происходила достаточно интенсивная диффузия ионов меди из фольги в кристалл. Образцы для измерений размерами приблизительно  $1.5 \times 1.5 \times 5 \text{ мм}^3$  отбирали из заготовок, полученных таким методом.

Успех этого метода легирования объясняется высоким коэффициентом диффузии примесных ионов меди в  $\text{BaF}_2$  при высокой температуре. Эта диффузия происходит через катионные позиции  $\text{Ba}^{2+}$  в кристаллической решетке путем их временного замещения. Вследствие эффекта Яна–Теллера ион  $\text{Cu}^{2+}$  имеет тенденцию смещаться от центра куба в направлении оси симметрии четвертого порядка кристаллической структуры  $\text{BaF}_2$  [19, 20]. Это приводит к образованию примесных комплексов с большим электрическим дипольным моментом. В процессе диффузии два таких комплекса могут оказаться в непосредственной близости друг к другу. Благодаря взаимодействию двух электрических дипольных моментов вероятность образования связанных пар ионов  $\text{Cu}^{2+}$  оказывается выше, чем вероятность их термического распада.

В статье [20] было показано, что сверхтонкая структура (СТС) и суперсверхтонкая структура (ССТС) спектров ЭПР одиночных ионов меди и димерных центров существенно различаются. Ядерный спин изотопа  $^{63}\text{Cu}$   $I^{\text{Cu}} = 3/2$ . Поэтому СТС одиночного иона содержит  $(2I + 1) = 4$  линии, соответствующие разрешенным переходам между электронно-ядерными уровнями с равными  $I_z$ . СТС димерного ассоциата образуется в результате взаимодействия двух электронных спинов с двумя ядрами меди, и СТС должна состоять из 16 разрешенных переходов. ССТС на спектрах обусловлена взаимодействием электронного спина  $\text{Cu}^{2+}$  со спинами ядер фтора ( $I^{\text{F}} = 1/2$ ). Одиночный ион меди, смещенный в результате эффекта Яна–Теллера к одной из граней кубической решетки, эффективно взаимодействует с 4 ядрами фтора, а электронные

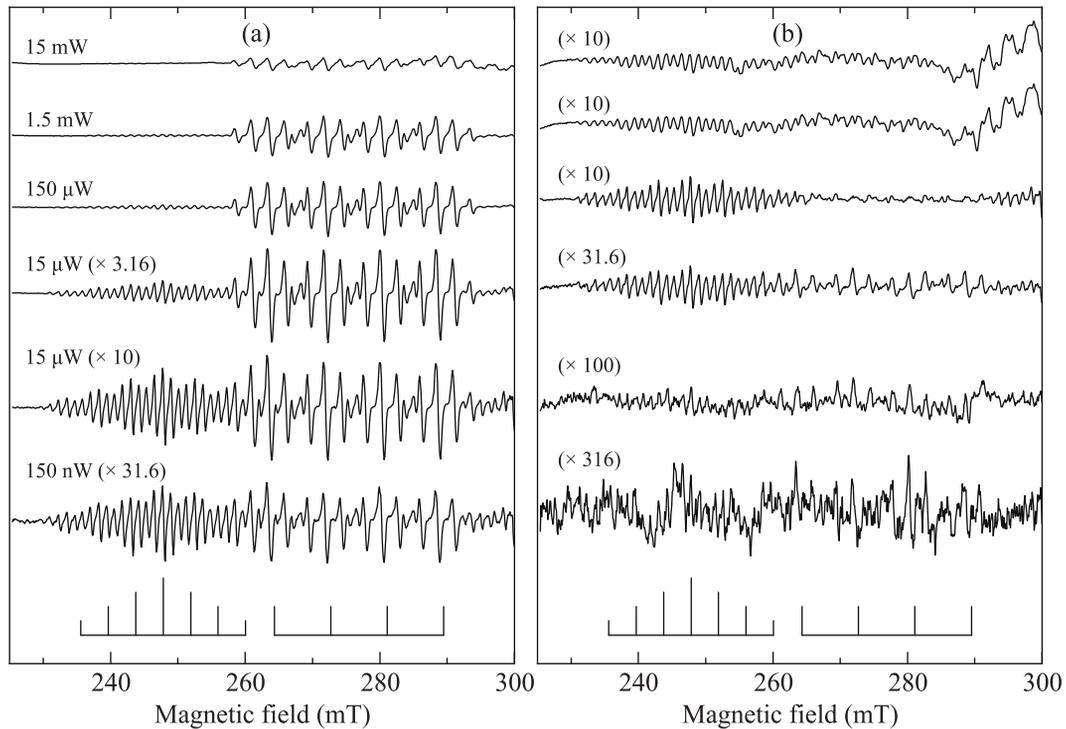


Рис. 1. Спектры ЭПР ионов  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{BaF}_2$ , записанные на частоте спектрометра 9.732 ГГц при различной мощности микроволнового излучения, показанной над спектрами в левой части рис. 1а. Спектры ЭПР синфазные и ортогональные по фазе модуляции магнитного поля представлены на рис. 1а и б соответственно. Коэффициент масштабирования спектров указан в круглых скобках.  $B_0 \parallel [100]$ .  $T = 20 \text{ K}$

спины димерного ассоциата взаимодействуют с 8 ядрами. Значительная разница СТС и ССТС спектров ЭПР одиночного иона и димерного ассоциата позволяет однозначно определить тип парамагнитного центра.

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** Измерения спектров ЭПР проводились в X-диапазоне частот на спектрометре ELEXSYS E580 (Bruker) с диэлектрическим резонатором ER4118MD5W1. Для измерения фазы сигналов использовался режим квадратурного детектирования по модуляции, при котором сигнал записывался по двум каналам. В первом канале (синфазном) измерялась амплитуда сигнала, совпадающего по фазе с фазой модуляции магнитного поля, во втором канале (ортогональном) регистрировался сигнал, сдвинутый по фазе на 90 градусов.

На рисунке 1 представлены спектры ЭПР ионов  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  в монокристалле  $\text{BaF}_2$  в зависимости от мощности микроволнового излучения  $P$ .

Видно, что интенсивности спектров одиночного иона и димерного ассоциата по разному зависят от мощности микроволнового излучения  $P$ . На рисунке 2 представлены зависимости интенсивности различных составляющих спектров от величины  $P$ .

Данные для одиночного иона и димерного ассоциата нормализованы по амплитуде синфазного сигнала, регистрируемого при минимальной мощности.

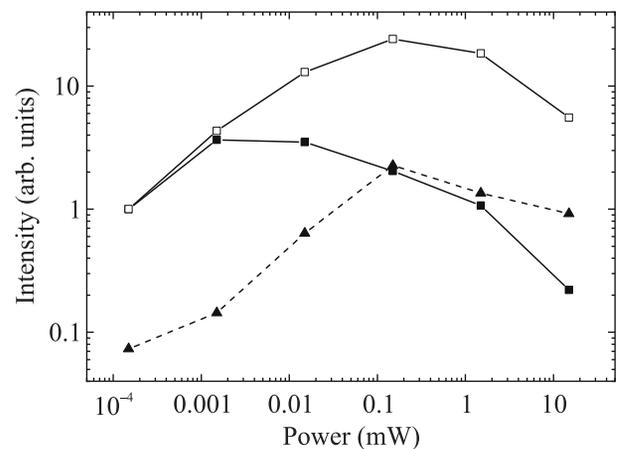


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий в спектрах ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{BaF}_2$  от мощности микроволнового излучения. Пустые и заполненные квадраты соответствуют синфазным спектрам одиночного иона и димерного ассоциата соответственно. Заполненные треугольники соответствуют ортогональным спектрам димерного ассоциата, линии соединяют экспериментальные данные между собой

Для одиночного иона амплитуда синфазных линий ЭПР в диапазоне микроволновой мощности  $150 \text{ нВт} < P < 15 \text{ мкВт}$  приблизительно пропорциональна  $\sqrt{P}$ . Это область линейного отклика, где  $M_z$ -составляющая спиновой намагниченности мало отличается от равновесного значения  $M_0$  в отсутствие резонансного микроволнового возбуждения. При увеличении  $P$  зависимость интенсивности сигнала от  $\sqrt{P}$  отклоняется от линейной. Это связано с эффектом насыщения резонансного перехода, когда значение  $M_z$  становится меньше  $M_0$ . Для димерного ассоциата ситуация существенно отличается. Синфазный сигнал пропорционален  $\sqrt{P}$  только до  $P = 1.5 \text{ мкВт}$ . Затем с увеличением мощности интенсивность синфазных сигналов резко уменьшается. В то же время заметные сигналы димерного ассоциата появляются на ортогональных спектрах. Интенсивность этих сигналов при  $P > 15 \text{ мкВт}$  превышает интенсивность синфазных сигналов. Амплитуда ортогонального сигнала одиночного иона при любой мощности по меньшей мере на порядок меньше амплитуды синфазного сигнала и нами не анализировалась. Мы считаем, что появление резонансных линий димерного ассоциата с ортогональной фазой связано с возбуждением в спиновой системе электрических квадрупольных переходов, которые возможны только для высокоспиновых систем.

Как для одиночного иона, так и для димерного ассоциата, с увеличением мощности микроволнового излучения происходит насыщение резонансных переходов. Однако порог мощности, при котором начинается насыщение, для димерного ассоциата примерно на два порядка ниже, чем для одиночного иона. Природа этого различия могла бы быть связана с обсуждаемыми в данной работе особенностями возбуждения электрических квадрупольных переходов. Контрольные измерения процесса насыщения резонансных переходов этого же образца при использовании металлического цилиндрического резонатора, где электрические квадрупольные переходы не возбуждаются, показали, что и в этом случае насыщение резонансных переходов димерного ассоциата также происходит при мощности, примерно на два порядка меньшей, чем мощность, необходимая для насыщения переходов одиночного иона. Вторая причина может быть связана с различием вероятности резонансных переходов и релаксационных характеристик димерного ассоциата и одиночного иона. Уровень насыщения резонансных переходов в ЭПР-спектроскопии определяется параметром  $q = \omega_1^2 T_1 T_2$  [21]. Здесь  $\omega_1 = \frac{1}{\hbar} g \mu_B S_x B_1$  – частота спиновой нутации под действием магнитной составляющей резо-

нансного микроволнового поля  $B_1$ ,  $g$  – фактор спектроскопического расщепления,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $S_x$  – матричный элемент резонансного перехода между двумя энергетическими уровнями спиновой системы со спином  $S$ ,  $T_1$  и  $T_2$  – времена продольной и поперечной спин-решеточной и спин-спиновой релаксации соответственно. Для резонансного перехода с изменением магнитного квантового числа  $\Delta m_s = \pm 1$  величина матричного элемента определяется выражением [22]

$$S_x(m_s, m_s + 1) = \sqrt{S(S+1) - m_s(m_s + 1)}.$$

Здесь  $S$  – полный эффективный электронный спин парамагнитного центра, ( $S = 1/2$  для одиночного иона и  $S = 1$  для димерного ассоциата),  $m_s$  – проекция электронного спина на ось квантования. Для переходов между спиновыми уровнями  $m_s = \pm 1$  и  $m_s = 0$  димера меди, имеющего полный спин  $S = 1$ , величина  $S_x$  в  $\sqrt{2}$  раз больше, чем эта величина для перехода между уровнями  $m_s = +1/2$  и  $m_s = -1/2$  одиночного иона со спином  $S = 1/2$ . Времена релаксации парамагнитных центров  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{BaF}_2$  были измерены в статье [20]. Оцифровкой данных, приведенных на рис. 13 статьи [20], было установлено что при температуре 20 К время  $T_1 \sim 35 \text{ мкс}$  и  $\sim 70 \text{ мкс}$  для одиночного иона и димерного ассоциата, соответственно. Время фазовой релаксации одиночного иона и димерного ассоциата, определенное по спаду сигнала двухимпульсного эха,  $T_m \sim 1 \text{ мкс}$  и  $\sim 3 \text{ мкс}$  соответственно. Можно полагать, что и время  $T_2$  для одиночного иона короче, чем для димерного ассоциата. Это различие может объяснить тот факт, что одно и то же значение  $q$  для димерного ассоциата и для одиночного иона достигается при разных значениях микроволновой мощности.

Запись спектров в режиме квадратурного детектирования позволяет определить сдвиг фазы сигнала ЭПР димерного ассоциата относительно фазы модуляции магнитного поля. Зависимость этого фазового сдвига от микроволновой мощности показана на рис. 3.

Чтобы объяснить этот сдвиг, мы использовали результаты статьи [12], где было показано, что возбуждение магнитных дипольных переходов в высокоспиновых системах может привести к преобразованию магнитного дипольного момента спиновой системы в квадрупольный момент. Скорость этого преобразования определяется частотой нутации  $S_z$ -составляющей дипольного магнитного момента во вращающейся системе координат при резонансном возбуждении. Эта частота пропорциональна величине магнитной составляющей микроволнового по-

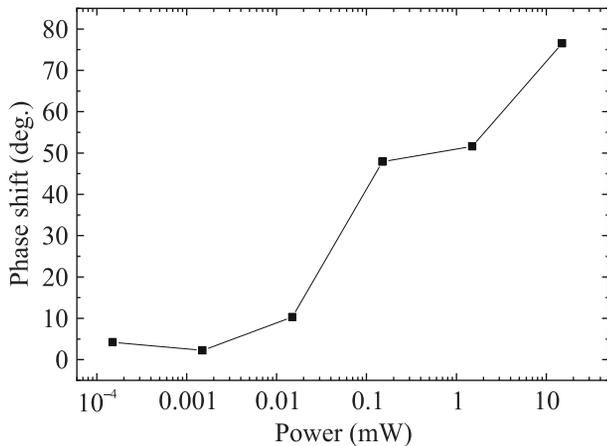


Рис. 3. Зависимость фазового сдвига между сигналом ЭПР димерного ассоциата и фазой модуляции магнитного поля от мощности микроволнового излучения. Значки соответствуют экспериментальным данным, линии соединяют значки между собой

ля  $B_1$ . Величина создаваемого при этом квадрупольного момента зависит от соотношения двух конкурирующих процессов: нутации спинов при резонансном возбуждении и релаксационных процессов, возвращающих спиновую систему в равновесное состояние. Степень преобразования дипольного момента в квадрупольный можно оценить по отклонению  $S_z$ -составляющей дипольного момента от его равновесного значения при отсутствии резонансного возбуждения. Порог формирования динамического квадрупольного момента и появление аномальной составляющей резонансной линии соответствуют равенству скорости нутации и скорости релаксации спиновой системы. При превышении этого порога в спиновой системе создается динамический электрический квадрупольный момент. Этот же порог соответствует началу насыщения резонансного перехода.

Электрические квадрупольные переходы, возбуждающиеся взаимодействием градиента электрического поля  $E_1$  с динамическим квадрупольным моментом, существенно влияют на спиновую динамику. В этом случае дипольный и квадрупольный осцилляторы связаны отношением ведущий–ведомый. Модуляция магнитного поля приводит к изменению резонансной частоты дипольного осциллятора, что, в свою очередь, приводит к изменению резонансной частоты квадрупольного осциллятора. Когда магнитное поле увеличивается во время модуляции, фаза дипольного осциллятора опережает фазу квадрупольного осциллятора. А при уменьшении магнитного поля фаза дипольного осциллятора отстает от фазы квадрупольного осциллятора. В результате возникает осциллирующий знакопере-

менный сдвиг фазы между взаимодействующими магнитным дипольным и электрическим квадрупольными моментами. Знак этого сдвига дважды меняется в течение периода модуляции. Это приводит к осциллирующему обмену энергии между этими двумя осцилляторами. Скорость этого обмена пропорциональна скорости модуляции магнитного поля, т.е. она смещена на  $90^\circ$  относительно фазы модуляции. В результате этих процессов в спектрах ЭПР появляется сигнал, фаза которого ортогональна фазе модуляции магнитного поля.

**Закключение.** Методом стационарной ЭПР-спектроскопии на спектрометре ELEXSYS E580 (Bruker) с диэлектрическим резонатором ER4118MD5W1 (Bruker) исследованы одиночные ионы и димерные ассоциаты  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  в монокристалле  $\text{BaF}_2$ . При относительно высокой микроволновой мощности, достаточной для частичного насыщения резонансных переходов, в спектре димерных ассоциатов обнаружены аномальные резонансные линии с фазой, ортогональной фазе модуляции магнитного поля. В спектре одиночных ионов таких линий не наблюдалось. Разница спектров объясняется особенностями спиновой динамики высокоспиновых систем ( $S > 1/2$ ), где при интенсивном резонансном возбуждении магнитных дипольных переходов происходит преобразование магнитного дипольного момента в электрический квадрупольный момент. Градиент микроволнового электрического поля, всегда существующий в диэлектрическом резонаторе, возбуждает электрические квадрупольные переходы между состояниями созданного динамического квадрупольного момента. Появление резонансных линий с ортогональной фазой объясняется тем, что при модуляции магнитного поля в высокоспиновых системах появляется знакопеременный сдвиг фазы между когерентностями связанных дипольного и квадрупольного осцилляторов.

Это дает возможность разделить высокоспиновые и низкоспиновые центры сравнением спектров ЭПР, записанных в разных каналах при квадратурном детектировании спектров относительно фазы модуляции магнитного поля. Данный подход можно считать новым методом анализа спинового состояния парамагнитных систем.

Измерения спектров ЭПР проводились с использованием научного оборудования Коллективного спектро-аналитического центра физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов Федерального исследовательского центра “Казанский научный центр Российской академии наук”.

**Финансирование работы.** Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант # 23-22-00402. Работа Тарасова В. Ф. проводилась в рамках выполнения гос. задания Федерального исследовательского центра “Казанский научный центр Российской академии наук”.

**Конфликт интересов.** Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. А. Р. Кессель, В. Л. Ермаков, Письма в ЖЭТФ **70**, 59 (1999).
2. В. Е. Зобов, В. П. Шауро, А. С. Ермилов, Письма в ЖЭТФ **87**, 385 (2008).
3. В. Е. Зобов, Д. И. Пехтерев, Письма в ЖЭТФ **89**, 303 (2009).
4. Y. Wang, Z. Hu, B. C. Sanders, and S. Kais, *Front. Phys.* **8**, 589504 (2020); doi: 10.3389/fphy.2020.589504.
5. F. Bloch, *Phys. Rev.* **70**, 460 (1946).
6. U. Fano, *Phys. Rev.* **133**, B828 (1964).
7. К. Блум, *Теория матрицы плотности и ее приложения*, Мир, М. (1983), гл. 4.
8. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квановая теория углового момента*, Наука, Л. (1975), гл. 2.
9. R. C. Hilborn, L. R. Hunter, K. Johnson, S. K. Peck, A. Spencer, and J. Watson, *Phys. Rev. A* **50**, 2467 (1994).
10. R. Wieser, *Phys. Rev. B* **84**, 054411 (2011).
11. H.-J. Stöckmann and D. Dubbers, *New J. Phys.* **16**, 053050 (2014).
12. К. М. Салихов, ЖЭТФ **162**, 630 (2022).
13. H. Kusunose, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 064710 (2008).
14. В. Ф. Тарасов, Н. К. Соловаров, А. А. Суханов, Ю. Д. Заварцев, ЖЭТФ **165**, 250 (2024).
15. В. Ф. Тарасов, Р. Б. Зарипов, Н. К. Соловаров, А. А. Суханов, Е. В. Жариков, Письма в ЖЭТФ **93**, 312 (2011).
16. V. F. Tarasov, R. B. Zaripov, N. K. Solovarov, A. A. Sukhanov, and E. V. Zharikov, *Appl. Magn. Reson.* **45**, 239 (2014).
17. В. Ф. Тарасов, А. А. Суханов, В. Б. Дудникова, Е. В. Жариков, Д. А. Лис, К. А. Субботин, Письма в ЖЭТФ **106**, 78 (2017).
18. J. L. Harthoorn and J. Smidt, *Appl. Sci. Res.* **20**, 148 (1969).
19. М. М. Зарипов, В. А. Уланов, ФТТ **31**, 254 (1989).
20. S. K. Hoffmann, J. Goslar, S. Lijewski, and V. A. Ulanov, *J. Chem. Phys.* **127**, 124705 (2007).
21. К. М. Салихов, И. Т. Хайруждинов, ЖЭТФ **155**, 806 (2019).
22. A. Schweiger and G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, N.Y. (2001), p. 429.