

## НЕОДНОРОДНОЕ УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ ЭПР ИОНА $Cr^{3+}$ В СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ ИЗУМУДА

А. А. АХУМЯН, Р. М. МАРТИРОСЯН, М. О. МАНВЕЛЯН, Н. Г. ПОГОСЯН

Приводятся результаты экспериментального измерения ширины дублетных и междублетных линий ЭПР иона  $Cr^{3+}$  в изумруде. В предположении, что уширение обусловлено наличием в кристаллах напряжений, приводящих к деформации решетки, и разориентацией оптической оси, из экспериментальных значений ширины линии определены компоненты тензора деформаций  $\Delta\epsilon_i$  и величина разориентации  $\Delta\theta$ .

В настоящее время число парамагнитных кристаллов, применяемых в квантовых парамагнитных усилителях (КПУ), невелико в силу многих требований, предъявляемых к ним. Если в КПУ дециметрового и сантиметрового диапазонов широкое применение нашли рубин и рутил с примесями ионов  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  [1], то в миллиметровом диапазоне пока единственным кристаллом является рутил. Однако большая диэлектрическая проницаемость рутила приводит к определенным трудностям при разработке мазеров. В работах [2, 3] была показана возможность использования природных кристаллов андалузита в КПУ миллиметрового диапазона, однако вопрос синтеза качественных кристаллов андалузита пока не решен.

Кристалл берилла с примесью хрома (изумруд) имеет большое начальное расщепление ( $2D = 53,6$  Гц) уровней энергии ионов  $Cr^{3+}$  и хорошие диэлектрические и релаксационные свойства, что делает его перспективным для применения в КПУ различных диапазонов, вплоть до коротких миллиметровых волн. Основные характеристики КПУ — коэффициент усиления и полоса пропускания — во многом определяются величиной ширины линии ЭПР и степенью ее неоднородного уширения. В настоящей работе приводятся результаты экспериментального и теоретического анализа неоднородного уширения линий ЭПР иона  $Cr^{3+}$  в берилле.

Кристаллы изумруда были выращены в Институте геологии и геофизики СО АН СССР методом «раствор в расплаве». Кристаллическая структура берилла ( $Al_2Be_3Si_6O_{18}$ ) относится к гексагональной сингонии, а симметрия октаэдрического магнитного комплекса является тригональной. При этом ось  $Z$  системы координат, в которой записывается спин-гамильтониан, совпадает с осью симметрии шестого порядка — осью  $C$ . Спектр ЭПР иона  $Cr^{3+}$  в берилле описывается следующим аксиальным спин-гамильтонианом [1]:

$$\hat{H} = D \left( S_z^2 - \frac{5}{4} \right) + \beta (H_g S), \quad (1)$$

где  $D = -26,8$  Гц,  $g_{\perp} = 1,973$ ,  $g_{\parallel} = 1,970$ .

Энергетические уровни иона  $Cr^{3+}$  в перпендикулярной ориентации ( $H \perp c$ ) приведены на рис. 1.

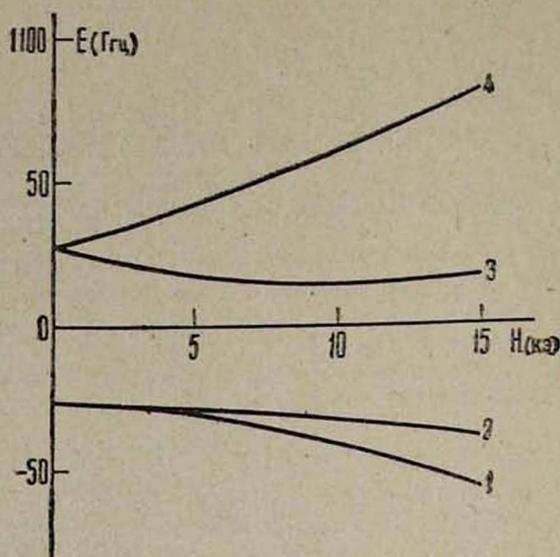


Рис. 1. Уровни энергии  $Cr^{3+}$  в изумруде при  $\theta = 90^\circ$ . Нумерация уровней 1, 2, 3, 4 соответствует чистым состояниям ( $\theta = 0^\circ$ ):  $-\frac{3}{2}, +\frac{3}{2}$ ,

$$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}.$$

### 1. Результаты эксперимента

Измерения ширины линий проводились для всех переходов между уровнями иона  $Cr^{3+}$ . Ширина линии верхнего крамерсового дублета между уровнями 4 и 3 измерялась в образцах с концентрацией ионов  $Cr^{3+}$  от 0,005% до 2% по весу  $Cr_2O_3$  на спектрометре РЭ-1302 на частоте 9,2 Гц. Более детальные измерения ширины линий для всех переходов проводились на образцах с концентрацией 0,2, 0,56 и 2%, и в дальнейшем все результаты приводятся для этих кристаллов. Вероятность индуцированного перехода между уровнями 1 и 2 крайне мала, и измерения проводились только для углов  $\theta > 80^\circ$  на частоте 3 Гц, так как расщепление уровней при этих ориентациях мал (см. рис. 1). При этих измерениях была использована четвертьволновая полосковая резонаторная система, описанная в работе [4].

Измерения ширины линий междулинейных переходов проводились на частотах как меньших, так и больших величин начального расщепления (53,6 Гц), что позволило наблюдать линии всех междулинейных переходов. Эти измерения осуществлялись при помощи специального спектрометра прямого усиления с фазочувствительным детектированием, работающего на частотах 48,2 Гц и 58,25 Гц. Измерения ширины линии перехода 4—3 в нулевой ориентации ( $H \parallel c$ ) на частотах 3, 9,2, 22 и 37,5 Гц показали, что ширина линии в зависимости от частоты изменяется незначительно. Вращением кристалла в плоскости, перпендикулярной направлению опти-

ческой оси  $S$ , было установлено, что в пределах ошибок измерений ширина линии не зависит от азимутального угла  $\varphi$ . Погрешность измерений ширины линии перехода  $4 \rightarrow 3$  составляла менее 1%, а для остальных переходов — не

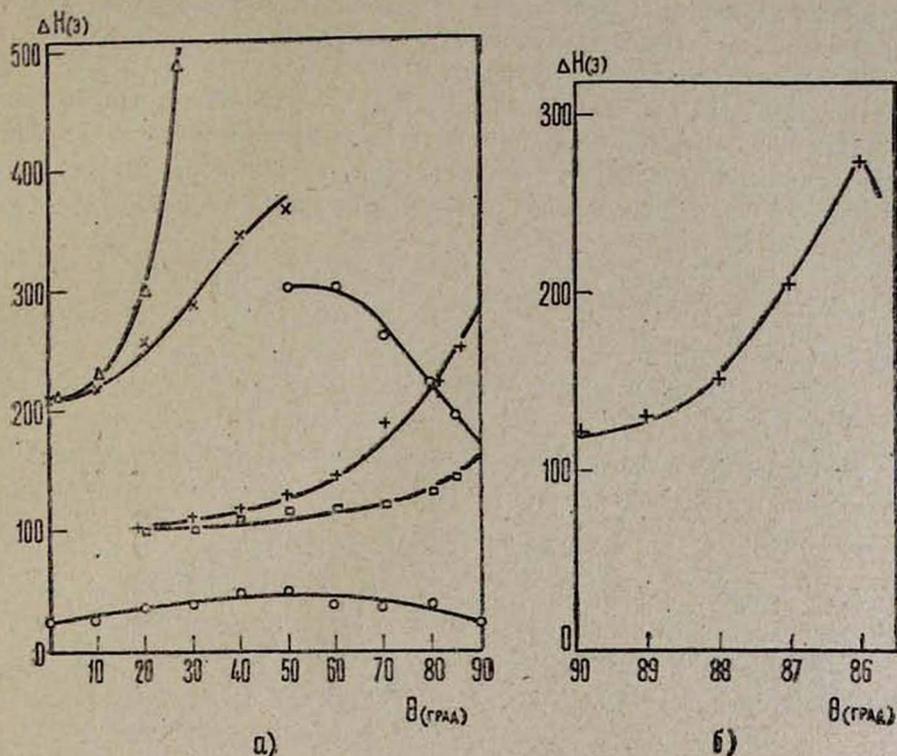


Рис. 2. а) Угловая зависимость ширины линий ЭПР на частотах  $\Delta$ ,  $+$  — 48,2 Гц;  $\times$ ,  $\circ$ ,  $\square$  — 58,25 Гц для переходов  $\circ$ ,  $\Delta$  —  $2 \leftrightarrow 4$ ;  $\times$  —  $1 \leftrightarrow 3$ ;  $+$  —  $2 \leftrightarrow 3$ ;  $\square$  —  $1 \leftrightarrow 4$ ; нижняя кривая — для перехода  $4 \leftrightarrow 3$  на частоте 9,2 Гц. б) Угловая зависимость ширины линии ЭПР перехода  $1 \rightarrow 2$  на частоте 3 Гц.

более 7%. На рис. 2а, б приведены результаты измерений угловой зависимости ширины линий для образца с концентрацией 0,2%.

## 2. Обсуждение результатов

Наблюдаемая ширина линии парамагнитного резонанса может быть обусловлена несколькими факторами. Обычно для ионов, сильно связанных с решеткой, наблюдаемая ширина линии является результатом неоднородного уширения, вызываемого наличием случайных деформаций или случайных электрических полей, связанных с дефектами решетки. Это объясняется тем, что сильно взаимодействующий с решеткой парамагнитный ион весьма чувствителен к малым искажениям в его окружении, которые могут создаваться дислокациями, вакансиями, заряженными примесями и другими дефектами, расположенными на некотором расстоянии от

иона. В результате резонансная частота каждого иона слегка смещается относительно ее значения для идеальной решетки и, таким образом, наблюдаемая форма резонансной линии определяется распределением локальных случайных деформаций. Источником неоднородного уширения может быть также неоднородность направления оси симметрии по объему кристалла (блочность или мозаичность образца).

В дальнейшем мы будем предполагать, что локальные напряжения, приводящие к деформации решетки, изотропны по объему кристалла, компоненты тензора деформации  $e$  статистически независимы, разброс оси симметрии и компоненты тензора деформации распределены по нормальному закону, т. е.

$$P(e_i) = [(2\pi)^{1/2} \Delta e_i]^{-1} \exp\left\{-\frac{1}{2} \left(\frac{e_i}{\Delta e_i}\right)^2\right\}, \quad (2)$$

$$P(\theta) = [(2\pi)^{1/2} \Delta \theta]^{-1} \exp\left\{-\frac{1}{2} \left(\frac{\theta - \theta_0}{\Delta \theta}\right)^2\right\}.$$

На основе принятых предположений ширину неоднородной линии можно записать в следующем виде:

$$\Delta H = 2 [(\Delta g)^2 + (\Delta H_0)^2 + (\Delta H_e)^2]^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\Delta H$  — ширина линии,  $\Delta g$  — полуширина однородной линии,  $\Delta H_0$  и  $\Delta H_e$  — полуширины линии, обусловленные соответственно разориентацией и деформациями. Уширение линии, обусловленное мозаичностью кристалла, как известно [5], определяется следующим образом:

$$\Delta H_0 = \frac{\partial H}{\partial \theta} \Delta \theta. \quad (4)$$

$\Delta H_e$  может быть определено добавлением к основному спиновому гамильтониану (1) возмущающей части

$$\hat{H}' = \sum_{i,j} D'_{ij} S_i S_j. \quad (5)$$

$D'_{ij}$  представляет собой возмущение тензора начального расщепления,  $S_i$  — спиновые операторы. Тензор  $D'_{ij}$  линейно связан с тензором деформаций  $e_{lm}$  [6] следующим образом:

$$D'_{ij} = \sum_{lm} G_{ijlm} e_{lm}, \quad i, j, l, m = (x, y, z), \quad (6)$$

где  $G_{ijlm}$  — тензор спин-решеточной связи.

Окончательно для возмущающего спинового гамильтониана получаем

$$\hat{H}' = \sum_{i,j,l,m} G_{ijlm} e_{lm} S_i S_j. \quad (7)$$

В первом порядке теории возмущений наличие деформаций приводит к сдвигу резонансного значения магнитного поля перехода между уровнями  $a$  и  $b$  на величину

$$h = \frac{\partial H}{\partial \nu} (\langle a | \hat{H}' | a \rangle - \langle b | \hat{H}' | b \rangle). \quad (8)$$

Сдвиг резонансного магнитного поля для заданных значений элементов тензора деформаций  $e_1, e_2, \dots, e_6$  можно легко определить из (8), используя (7) и вид [7] тензора  $G_{ijkl}$  для изумруда:

$$h = \frac{\partial H}{\partial \nu} \left\{ \left[ \frac{1}{2} (G_{11} - G_{12}) (e_1 - e_2) + G_{14} e_4 \right] \langle S_x^2 - S_y^2 \rangle + \right. \quad (9)$$

$$\left. + (G_{44} e_5 + G_{41} e_6) \langle S_x S_z + S_z S_x \rangle + \frac{3}{2} [G_{33} e_3 - (G_{11} + G_{12}) (e_1 + e_2)] \langle S_z^2 \rangle \right\},$$

где  $\langle S_x^2 - S_y^2 \rangle$  — сокращенная запись выражения

$$\langle a | S_x^2 - S_y^2 | a \rangle - \langle b | S_x^2 - S_y^2 | b \rangle;$$

$a$  и  $b$  — уровни энергии иона  $\text{Cr}^{3+}$ , между которыми наблюдается линия, тензоры  $G$  и  $e$  записаны в обозначениях Фойгта. Очевидно, что  $h$  будет иметь такое же распределение, что и элементы тензора деформаций. Поскольку второй момент распределения  $h$  является квадратом полуширины линии, обусловленной деформациями, для  $\Delta H_e$  получаем

$$(\Delta H_e)^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int h^2 P(e_1) \dots P(e_6) de_1 \dots de_6. \quad (10)$$

Учитывая симметрию кристалла и сделанные выше предположения о действующих напряжениях, для элементов тензора деформаций можно получить следующие соотношения:

$$\sqrt{2} \Delta e_1 = \sqrt{2} \Delta e_2 = \Delta e_6, \quad \Delta e_4 = \Delta e_5. \quad (11)$$

Интегрируя (10) и используя (11), находим

$$\begin{aligned} (\Delta H_e)^2 = & \left( \frac{\partial H}{\partial \nu} \right)^2 \left\{ \left[ \frac{1}{2} (G_{11} - G_{12})^2 \langle S_x^2 - S_y^2 \rangle^2 + \frac{9}{2} (G_{11} + G_{12})^2 \langle S_z^2 \rangle^2 + \right. \right. \\ & + 2 G_{41}^2 \langle S_x S_z + S_z S_x \rangle^2 \left. \right] \Delta e_1^2 + \frac{9}{4} G_{33}^2 \langle S_z^2 \rangle^2 \Delta e_3^2 + \\ & \left. + [G_{14}^2 \langle S_x^2 - S_y^2 \rangle^2 + G_{44}^2 \langle S_x S_z + S_z S_x \rangle^2] \Delta e_5^2 \right\}. \quad (12) \end{aligned}$$

Известно, что мозаичность кристалла и наличие в нем деформаций не уширяют линию  $3 \leftrightarrow 4$  при параллельной ориентации. Следовательно,  $\Delta g$  в уравнении (3) можно определить из измерений ширины линии этого перехода при  $\Theta = 0^\circ$ .

Из графиков, приведенных на рис. 3а, б, следует, что мозаичность кристалла наиболее сильно уширяет линию перехода  $1 \leftrightarrow 2$  при ориентации, близкой к перпендикулярной, причем это уширение имеет сильную угловую зависимость. Величину разориентации  $\Delta \Theta$  можно определить, используя

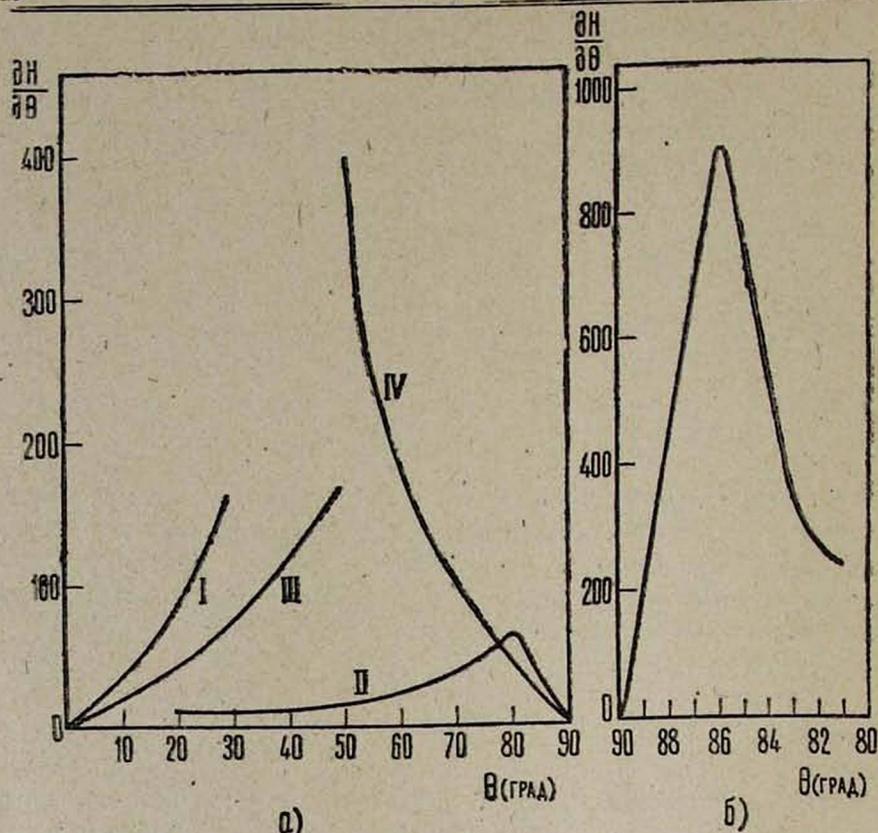


Рис. 3. а) Угловые зависимости  $\frac{dN}{d\theta}$  для переходов I, IV —  $2 \leftrightarrow 4$ ; III —  $1 \leftrightarrow 3$ ; II —  $2 \leftrightarrow 3$  на частотах I, II — 48,2 Гц; III, IV — 58,25 Гц. б) Угловая зависимость  $\frac{dN}{d\theta}$  перехода  $1 \leftrightarrow 2$  на частоте 3 Гц.

уравнение (4), вычисленные значения  $\frac{dN}{d\theta}$ , приведенные на рис. 3б, и экспериментальные значения для ширины линии перехода  $1 \leftrightarrow 2$ , приведенные на рис. 2б. Используя определенные выше значения  $\Delta g$  и  $\Delta\theta$ , нетрудно определить параметры  $\Delta e_1$ ,  $\Delta e_2$  и  $\Delta e_3$ , составляя систему уравнений (3) для различных междублетных переходов и ориентаций, где в левые части подставляются соответствующие экспериментальные значения для ширины линий, приведенные на рис. 2а. Выбор оптимальных значений параметров  $\Delta e_1$ ,  $\Delta e_2$  и  $\Delta e_3$  производился методом наименьших квадратов. Все найденные параметры для кристаллов с различной концентрацией ионов приведены в таблице. На рис. 2а, б сплошными линиями изображены расчи-

Таблица  
Вычисленные значения компонент тензора деформаций  $\Delta e_i$  и разориентации  $\Delta\theta$

$\text{Cr}_2\text{O}_3, \%$	$\Delta g, \text{э}$	$\Delta\theta, \text{град}$	$\Delta e_1 \cdot 10^4$	$\Delta e_2 \cdot 10^4$	$\Delta e_3 \cdot 10^4$
0,2	8,5	0,11	2,267	1,5	2,694
0,56	13	0,074	2,223	1,794	2,41
2	35	0,087	2,177	1,91	2,623

танные по формуле (3) с использованием соответствующих данных из таблицы ширины линий. Как видно из графиков, расчетные кривые хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Такие же деформации уширяют линию ЭПР иона  $Cr^{3+}$  в рубине на 80 э, что втрое меньше неоднородного уширения в изумруде. Существенное различие ширины линии иона  $Cr^{3+}$  в берилле и корунде объясняется тем, что константы спин-решеточной связи для ионов хрома в изумруде значительно больше тех же величин для рубина, т. е. ионы хрома в изумруде более чувствительны к деформациям решетки, нежели в рубине. Следовательно, к качеству изумруда как активного материала для КПУ должны быть предъявлены более высокие требования.

Институт радиопизики  
и электроники АН АрмССР

Поступила 25.III.1978.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Штейншлейгер, Г. С. Мисежников, П. С. Лифанов. Квантовые усилители СВЧ, Изд. Советское радио, М., 1977.
2. И. И. Еру, С. А. Песковацкий, А. Н. Чернец. Радиотехника и электроника, 13, 1049 (1968).
3. А. А. Ахумян, Р. М. Мартиросян, В. П. Шахпарян. Тезисы докладов II Всесоюзного семинара по радиоприемным устройствам СВЧ, Ереван, 1974, стр. 33.
4. Р. М. Мартиросян, А. М. Прохоров. Радиотехника и электроника, 9, 2094 (1964).
5. R. F. Wenzel, Y. W. Kim. Phys. Rev., 140A, 1592 (1965).
6. M. D. Sturge. J. Chem. Phys., 43, 1826 (1965).
7. В. Г. Бадалян, М. О. Манвелян, Р. М. Мартиросян. ФТТ, 20, 3599 (1978).

### ԱՐԸՆՍՍԱԿԱՆ ԶՄՐՈՒԽՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ $Cr^{3+}$ ԻՈՆԻ ԷՊՐ ԳՄԵՐԻ ԱՆՆԱՄԱՍԵՆԻ ԼԱՅՆԱՑՈՒՄԸ

Ա. Ա. ՀԱԽՈՒՄՅԱՆ, Ռ. Մ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Մ. Ն. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Ն. Գ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ

Տրված են զմրուխտում  $Cr^{3+}$  իոնների բոլոր էներգետիկ մակարդակների միջև էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսային էՊՐ կլանման գծերի լայնությունների լայնման էրապերիմենտալ արդյունքները: Օգտվելով խճայնության և լարվածությունների մոդելից, որոշված են լարվածությունը բնութագրող պարամետրերը  $Cr^{3+}$  իոնների աեղաբաշխման և առանցքի ապառզղվածության համար:

### INHOMOGENEOUS BROADENING OF EPR LINES OF $Cr^{3+}$ IONS IN AN ARTIFICIAL EMERALD

A. A. AKHUMYAN, R. M. MARTIROSYAN, M. O. MANVELYAN,  
N. G. POGOSYAN

The experimental data on the absorption linewidth of electron-paramagnetic resonance (EPR) of all the transitions between the energy levels of the  $Cr^{3+}$  ion in emerald are given. Using the strain and mosaic model, the parameters characterizing the strain at the  $Cr^{3+}$  sites and the axial misorientation have been determined.