

ELEKTRONOWY REZONANS PARAMAGNETYCZNY W UKŁADACH LOKALNIE UPORZĄDKOWANYCH

Ryszard Jabłoński

W pracy prezentowano obliczenia kształtu linii ESR dla materiałów w postaci proszku polikrystalicznego dla symetrii osiowej i rombowej. Symulacje prezentowano dla dużych różnic pomiędzy składowymi tensora g . Pomiar i symulacje przeprowadzono na próbkach proszkowych $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$, $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$, Er^{3+} oraz $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$.

1. WSTĘP

W wielu przypadkach badane materiały występują w postaci polikrystalicznej które można traktować jako zbiór małych monokryształów ułożonych zupełnie przypadkowo. Widmo elektronowego rezonansu spinowego (ESR) w takich materiałach często występuje pod nazwą widma proszkowego, z którego uzyskuje się informację na temat charakteru anizotropii bądź typu symetrii w otoczeniu centrum paramagnetycznego. Analizę widm proszkowych prowadzono na materiałach, które występowały głównie w postaci polikrystalicznej [1-6].

Celem niniejszej pracy było pokazanie możliwości identyfikacji niektórych domieszek paramagnetycznych, w kryształach celowo sproszkowanych z niewielkich monokryształów nie nadających się do orientacji rentgenowskiej.

2. ANALIZA WIDM ESR

Widmo ESR monokryształu badanego materiału ma postać:

$$Y_m = f(H, H_r, \theta, \varphi) \quad (1)$$

gdzie: Y_m - absorpcja pola mikrofalowego

H - pole magnetyczne

θ, φ - Kąty określające położenie wektora H względem układu związanego z monokryształem.

W praktyce kształt linii Y_m opisywany jest krzywą Lorentz'a:

$${}^L Y_m = A_M \left[1 + \left(\frac{H - H_r}{1/2 \Delta H_{1/2}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2)$$

lub Gaussa :

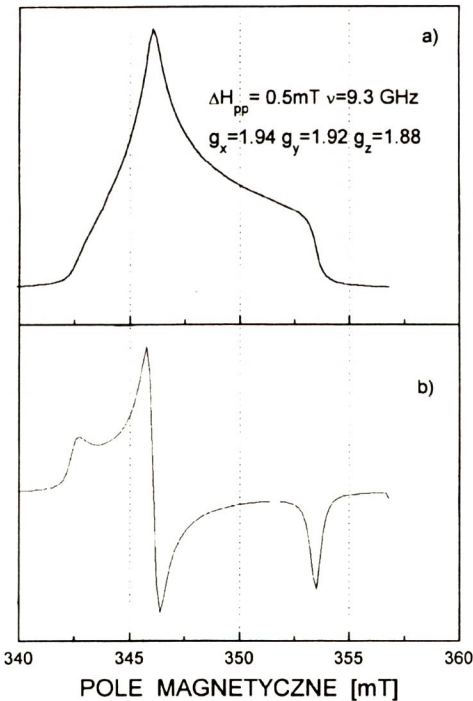
$${}^G Y_m = A_M \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{H - H_r}{1/2 \Delta H_{1/2}} \right)^2 \right] \quad (3)$$

gdzie: $H_r = \frac{\nu}{g\beta/h}$, $g = (g_x^2 l^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2)$, ν - częstość mikrofalowa,

β - magneton Bohra, h - stała Plancka, $\Delta H_{1/2}$ - szerokość połówkowa linii rezonansowej, ΔH_{pp} - szerokość nachyleniowa linii rezonansowej, $\Delta H_{1/2}/\Delta H_{pp} = (2 \ln 2)^{1/2} = 1.1776$ dla linii o kształcie Gaussa oraz $3^{1/2} = 1.7321$ dla kształtu Lorentz'a.

A_M - amplituda linii, l, m, n - kosinusy kierunkowe, g_x, g_y, g_z - składowe współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g w przypadku symetrii rombowej, natomiast dla symetrii osiowej składowe $g_x = g_y = g_1$, $g_z = g_2$.

W widmie prozkowym w polu H będzie obserwowana średnia wartość absorpcji. W przypadku badania próbki polikrystalicznej założono równe prawdopodobieństwo wszystkich orientacji monokryształów i niezależność szerokości linii od orientacji. Przyjęto, że prawdopodobieństwo wystąpienia orientacji pola magnetycznego w przedziale kąta bryłowego $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$ jest do niego proporcjonalne, co ostatecznie prowadzi do wyrażenia opisującego kształt linii absorpcji widma prozkowego [7].



Rys. 1. Widmo prozkowe ESR, symetria rombowa, dla krzywej Lorentz'a, obliczone numerycznie bezpośrednio ze wzoru (4): a) krzywa absorpcji, b) pochodna krzywej absorpcji.

Fig. 1. Orthorhombic polycrystalline ESR spectrum for the Lorentzian lineshape for the numerical calculation according to formula (4) is calculated: a) the shape absorption and b) their derivatives.

$$Y_p(H) = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y_m(H, H_r, \theta, \varphi) \frac{\sin\theta}{4\pi} d\varphi d\theta \quad (4)$$

Dla symetrii osiowej kąt φ ma wartość stałą i równanie (4) przyjmuje postać:

$$Y_p(H) = \frac{1}{2} \int_{\theta=0}^{\pi} Y_m(H, H_r, \theta) \frac{\sin\theta}{4\pi} d\theta \quad (5)$$

Powyższe relacje opisują widma proszkowe, w których wzór (1) podaje kształt linii absorpcji dla monokryształu. Ponieważ w większości spektrometrów obserwuje się pochodną krzywej absorpcji, otrzymane wyniki z wzorów (4) lub (5) należy zróżniczkować względem pola magnetycznego H . Przykład krzywej $Y_p(H)$ obliczony z wzoru (4) dla $g_x=1.94$, $g_y=1.92$, $g_z=1.88$ $n=9.3$ GHz przedstawiono na Rys.1a, a jej pochodną odpowiadającą krzywej mierzonej na Rys.1b.

3. EKSPERYMENT

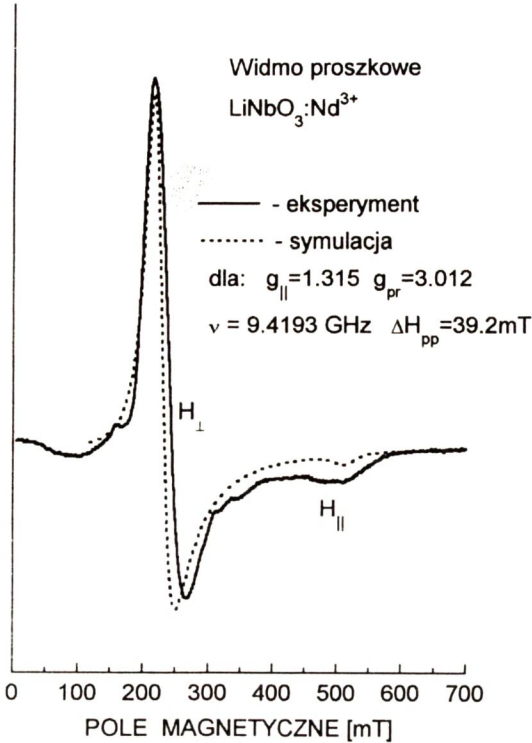
W pracy badano monokryształy o wymiarach płytek 3.5 x 4 x 2 mm, które umieszczano w rezonatorze mikrofalowym o typie drgań TE_{103} na pręcie kwarcowym. Położenia próbek ustalano przez ustawienie goniometru z dokładnością do 0.25°.

Natomiast próbki polikrystaliczne otrzymane przez zmielenie monokryształów w tyglu wykonanym z monokryształu Al_2O_3 wsypywano do rurki kwarcowej, którą po zatopieniu, umieszczano jak poprzednio pręt w rezonatorze pomiarowym. Wszystkie pomiary przeprowadzono w paśmie X (9.4 GHz) na spektrometrze f-my BRUKER ESP-300 wyposażonym w przepływowy kriostat helowy f-my Oxford Instruments typ ESR 900 umożliwiającym pomiar w zakresie od 4K do 300K.

Przeprowadzono pomiary ESR dla typowych materiałów laserowych, takich jak: $LiYF_4$ (YLF), $Y_5Al_3O_{12}$ (YAG) domieszkowanych neodymem, $YAlO_3$ (YAP) domieszkowanych neodymem lub erbem, ponadto analizowano $LiNbO_3$ także domieszkowane neodymem.

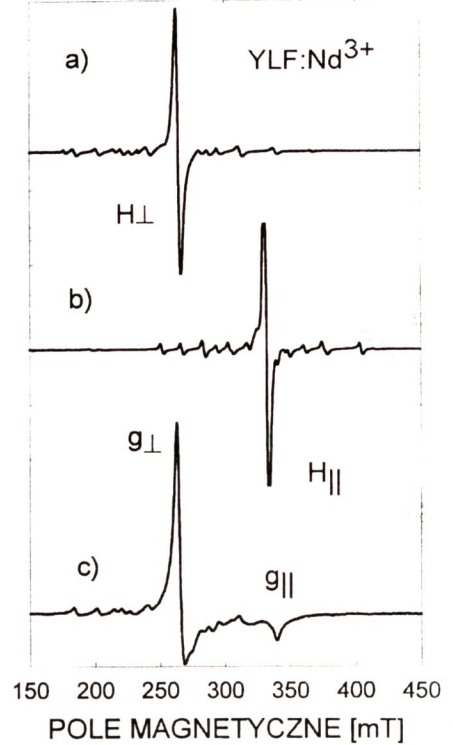
4. DYSKUSJA WYNIKÓW POMIAROWYCH

Na Rys.2 pokazano linię eksperymentalną ($T=18$ K) oraz jej symulację (linia przerywana) dla $LiNbO_3:Nd^{3+}$, którą otrzymano dla każdej kolejnej wartości pola magnetycznego z badanego zakresu, który podzielono na $NPTS=200$ odcinków, zamieniając całą (5) na sumę ($N=400$ pkt) i przyjmując kształt linii ESR jako lo-



Rys. 2. Porównanie między eksperymentem (linia ciągła), a linią symulowaną (linia przerywana dla kształtu Lorentz'owskiego) dla widma proszkowego ESR w $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ symetria rombowa.

Fig. 2. Comparison between experimental (solid line) and simulated (dotted line for the Lorentzian lineshape) of orthorhombic polycrystalline ESR spectra of $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$.

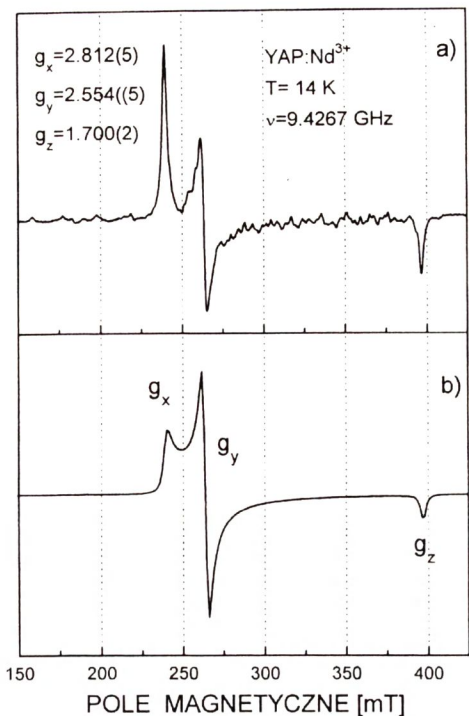


Rys. 3. Widma ESR $\text{YLF}:\text{Nd}^{3+}$ a), b) dla monokryształu, a)- H_{\perp} , b)- H_{\parallel} , c)-widmo proszkowe $T = 15 \text{ K}$.

Fig. 3. The ESR spectrum of $\text{YLF}:\text{Nd}^{3+}$ a), b) for single crystal, a)- H_{\perp} , b)- H_{\parallel} , c) a polycrystalline spectrum $T = 15 \text{ K}$.

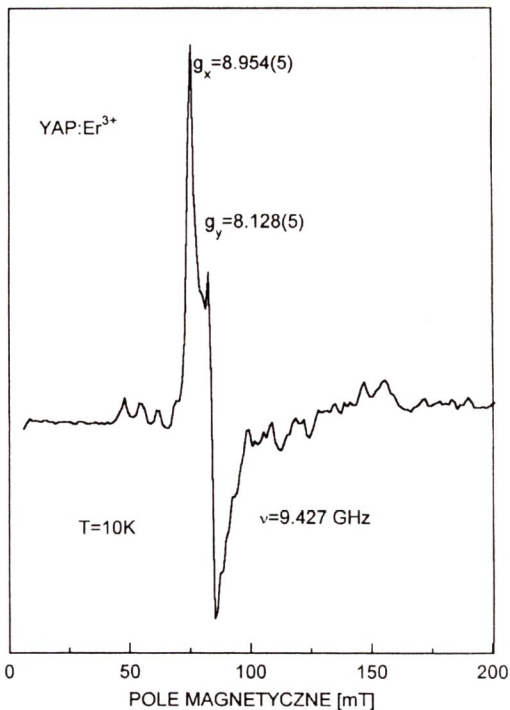
rentz'owski. Po zróżniczkowaniu mamy typowe widmo dla próbek proszkowych otrzymane na spektrometrach ESR z modulacją pola magnetycznego. Za miejsca ekstremalne tych widm odpowiedzialne są wartości g_{\parallel} oraz g_{\perp} . Widać to wyraźnie na Rys.3 dla $\text{YLF}:\text{Nd}^{3+}$ gdzie Rys.3ab pokazuje widma dla monokryształu, natomiast Rys.3c reprezentuje widmo sproszkowanego materiału.

Bardziej złożone widmo wystąpi dla symetrii rombowej, gdzie za trzy pojawiające się linie odpowiedzialne są składowe g_x , g_y , g_z . Przykładem takiego widma będzie $\text{YAP}:\text{Nd}^{3+}$. Rys. 4a pokazuje widmo eksperymentalne, natomiast Rys. 4b jego symulację, którą wyliczono dla każdej wybranej wartości pola magnetycznego z badanego zakresu podzielonego na $\text{NPTS}=200$ pkt, zamieniając całą (4) na dwie sumy:



Rys. 4. Widmo ESR dla polikryształu YAP: Nd³⁺ a) eksperymentalne, b) symulowane.

Fig. 4. Derivative presentation of the ESR spectrum of polycrystalline YAP:Nd³⁺ a) experimental and b) simulation.



Rys. 5. Widmo ESR dla polikryształu YAP:Er³⁺.

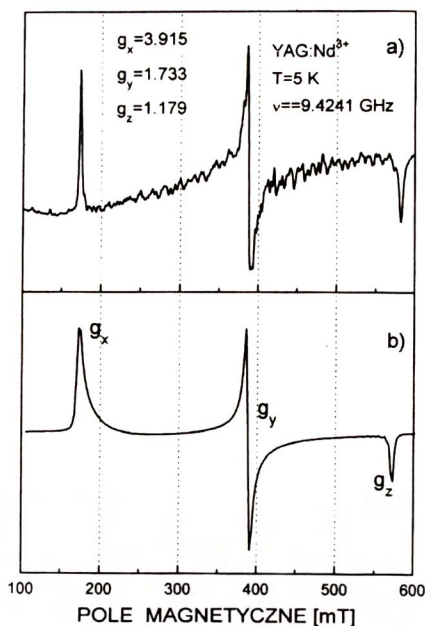
Fig. 5. Derivative presentation of the ESR spectrum of polycrystalline YAP:Er³⁺.

($\varphi - N=300$ pkt), oraz ($\theta - N=300$ pkt) i przyjmując kształt linii ESR jako lorentz'owski, a następnie różniczkując otrzymany wynik względem pola magnetycznego.

Inna sytuacja wystąpi dla domieszki Er³⁺ w tym samym materiale, co pokazano na Rys.5. Na wykresie widać wyraźnie linie pochodzące od g_x , g_y natomiast brak jest linii pochodzącej od g_z . Jest to przykład nie spełnienia założeń o równym prawdopodobieństwie przejść dla różnych kierunków.

Następnym przykładem symetrii rombowej jest Y₅Al₃O₁₂ (YAG), również domieszkowany neodymem i mający w porównaniu z YAP: Nd³⁺ większe różnice między g_x a g_y . Rys.6a przedstawia widmo otrzymane eksperymentalnie, natomiast Rys.6b jego symulację. W tym przypadku zadawalające wyniki otrzymano sumując ($\varphi - N=700$ pkt) oraz ($\theta - N=700$ pkt) przy NPTS=200 pkt.

We wszystkich uzyskanych eksperymentalnie widmach oprócz głównych linii pochodzących od struktury subtelnej, widać szereg małych linii, które pochodzą od



Rys. 6. Widmo ESR dla polikryształu YAG:Nd³⁺
a) eksperymentalne, b) symulowane.

Fig. 6. Derivative presentation of the ESR spectrum of polycrystalline YAG:Nd³⁺
a) experimental and b) simulation.

struktury nadsubtelnej widma. Widać je wyraźnie dla YLF zarówno w próbce monokrystalicznej jak i polikrystalicznej, pochodzą one od izotopu 143 i 145 neodymu. Natomiast dla YAP : Er³⁺ linie te pochodzą od izotopu 167 erbu. Jednak przytoczone wzory symulacyjne nie obejmują struktury nadsubtelnej. Otrzymanie parametrów hamiltonianu z widm proszkowych może być proste jeśli pola magnetyczne odpowiadające ekstremom można określić bezpośrednio. Trudności występują jeżeli chcemy określić stałe g widma proszkowego, przez dopasowanie, które realizujemy porównując widmo eksperymentalne z symulowanym zmieniając tak jego parametry, aby różnice między tymi widmami były nie większe niż zadana wartość. Prowadzi to zależnie od wybrania punktu startowego do co najmniej kilkunastu iteracji. Czas potrzebny na jedną iterację przy obliczeniu całki podwójnej (4) przy założeniu tej samej liczby kroków dla kątów θ oraz ϕ równą N oraz dla zakresu pól magnetycznych który podzielimy na $NPTS$ odcinków, wyniesie $t = N^2 \cdot NPTS \cdot k$, gdzie k współczynnik, proporcjonalny do szybkości liczenia. Dla ułożonego przez autora algorytmu wynosi on $k = 8.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ dla komputera PC Pentium z zegarem 120 MHz oraz 10^{-4} dla 386.DX. Dla najmniej korzystnego przypadku $N=700$ $NPTS=200$ czas obliczeń wyniesie $t=13.72$ min dla Pentium oraz około 2.7 godzin dla 386DX. O wiele korzystniejszą sytuację mamy podczas analizy widm dla symetrii osiowej, gdzie ze względu na niezależność od kąta θ obliczamy tylko całkę (5), czas obliczeń wyniesie wtedy $t=N \cdot NPTS=700 \cdot 200 \cdot 10^{-4} = 14$ s dla PC 386DX oraz 1.2 s dla PC Pentium.

5. WNIOSKI

W powyższych przykładach pokazano, że dla przypadków domieszek paramagnetycznych w badanych kryształach o wypadkowym efektywnym spinie elektronowym $S=1/2$ założenie o równym prawdopodobieństwie wszystkich orientacji monokryształów przyjęte przy wyprowadzaniu wzorów (4) i (5) jest słuszne w granicach dopuszczalnych błędów. Natomiast niespełnienie założenia o niezależności szerokości linii od orientacji powoduje niewielkie odstępstwo między symulacją a eksperymentem, co widać na Rys. 2. Wynika ono ze zmiany szerokości linii, której zmiana wynosi odpowiednio $\Delta H_{pp} = 39.2 \text{ mT}$ dla H_{\perp} oraz 42.5 mT dla H_{\parallel} .

Widma proszkowe w omawianych przypadkach są bardzo pożyteczne przy weryfikacji stałych hamiltonianu, otrzymanych z pomiarów próbek monokrystalicznych.

Jak wiadomo [8] osie centrów paramagnetycznych w wielu kryształach (np YAP) są odchyłone o kilkanaście stopni od osi a, b, c, natomiast kryształy orientowane są właśnie w kierunku tych osi. Powoduje to trudności w znalezieniu właściwych wartości ekstremów i związane z tym błędy w określeniu parametrów hamiltonianu. Dodatkowy błąd spowodowany jest umocowaniem próbki we wnęce mikrofalowej. Weryfikacja tych stałych otrzymanych z analizy zależności kątowych $H_{rez} = f(\theta, \varphi)$ dla monokryształu, może być łatwo przeprowadzona przez porównanie z wynikami otrzymanymi z widm proszkowych, jeżeli pola magnetyczne odpowiadające pikom dają się łatwo określić. Natomiast jeżeli piki są rozmyte występuje konieczność porównania widma proszkowego z eksperymentu i symulowanego co prowadzi do procesu dopasowującego składającego się z wielu iteracji, a jak pokazano wyżej w dyskusji czas obliczeń może być bardzo długi. Praktycznie uniemożliwia to dopasowywanie widma dla symetrii rombowej, pozwala jednak przeprowadzić proces iteracyjny widma proszkowego dla symetrii osiowej. Występują czasami takie sytuacje że posiadamy materiał tylko w postaci polikrystalicznej lub w postaci bardzo małych kryształów wtedy analiza widma proszkowego jest jedynym wyjściem z sytuacji.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Kneubuhl F.K.: Lines shapes of electron paramagnetic resonance signals produced by powders, glasses, and viscous liquids. *J.Chem.Phys.* 33, 1960, 4, 1074
- [2] Altšuler T.S.: O formie linii EPR redkoziemielných jonov v nieuporiadočených sistemach. *Ž.Eksp.Teoret.Fiz.* 55, 1968, 5(11), 1821
- [3] Dobriakov S.N., Lazarev G.G., Lebiediev J.S., Sierdobov M.W.: Analiz spektrov EPR chaotičeski orientirovanyh častic pri bolšoj anizotropii magnitnyh parametrov. *Ž. Struk.Chim.* 19, 1978, 3, 442
- [4] Maltempo M.M.: Rational function aproximations to generalized spectroscopic line shapes and aplications to electron paramagnetic resonance. *J.Mag.Res.* 68, 1986, 102

- [5.] Callens F, Verbeeck R, Martens L., Mathys P., Boesman E.: Electron spin resonance absorption of centers with an orthorhombic g-tensor in polycrystalline substances. Phys.Stat.Sol. (a) 94, 1986, 267
- [6] Klava J.G. : EPR spektroskopija nieuporiadočennyh tvierdyh tiel. Riga: Zinatne 1988
- [7] Tykarski L. : Rezonans magnetyczny w fizyce ciała stałego. Warszawa, PW: 1990, 90
- [8] Jabłoński R., Frukacz Z.: Electron spin resonance study of Nd³⁺ and Er³⁺ ions in YAlO₃. Acta Phys.Pol. A90, 2, 1996, 339

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE IN LOCAL ORDERED SYSTEMS

Summary

A method for calculating the lineshape of the ESR spectrum of polycrystalline materials with axial and orthorhombic g-tensor is presented. The simulations are calculated for large differences of the g tensor. The measurements and simulations were performed for crystalline powder of LiYF₄:Nd³⁺, Y₅Al₃O₁₂:Nd³⁺, YAlO₃:Nd³⁺, Er³⁺ and LiNbO₃:Nd³⁺ samples.