

# ELEKTRONOWY REZONANS PARAMAGNETYCZNY JONÓW O SPINIE 7/2 W POLU KRYSZTALICZNYM O SYMETRII TETRAGONALNEJ

Ryszard Jabłoński<sup>1)</sup>

W pracy podano rozwiązanie hamiltonianu spinowego dla symetrii tetragonalnej. Obliczenia porównano z danymi eksperymentalnymi na przykładzie  $YVO_4:Gd^{3+}$ .

## 1. WSTĘP

W wielu materiałach występują jony ziem rzadkich będące zamierzoną domieszką lub zanieczyszczeniem śladowym. Niektóre z nich np.: Er, Yb, Nd, Gd występują często w materiałach tlenkowych takich jak YAG, YAP,  $YVO_4$ .

W niniejszym artykule zajęto się identyfikacją śladowego widma ESR w  $YVO_4$  dla którego stosunek intensywności obserwowanych linii oraz ich ilość wskazywała na obecność jonu  $Gd^{3+}$ . Jak wiadomo każda identyfikacja polega na porównaniu eksperymentu z modelem teoretycznym. Będzie to w tym przypadku analiza położenia linii rezonansowych w zależności od położenia kryształu w stosunku do przyłożonego stałego pola magnetycznego.

## 2. MODEL TEORETYCZNY

Hamiltonian opisujący jon paramagnetyczny znajdujący się w polu o symetrii tetragonalnej ma następującą postać:

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^4 O_6^4$$

gdzie oś z przyjętego układu współrzędnych jest osią c kryształu, a oś x pokrywa się z osią a kryształu.

Współczynniki rozczepienia spektroskopowego  $g_{\parallel} = g_z$ ,  $g_{\perp} = g_x = g_y$  określone są eksperymentalnie.

<sup>1)</sup> Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Stałe  $B_m^n$  są parametrami doświadczalnymi i ze względu na uproszczenie zapisu w dalszym tekście będą używane następujące oznaczenia:

$$b_2^0 = 3B_2^0, \quad b_4^n = 60B_4^n, \quad b_6^n = 1260B_6^n, \quad n = 0, 4.$$

$S_x, S_y, S_z$  - oznaczają składowe operatora spinu,  $H_x, H_y, H_z$  - składowe pola magnetycznego odpowiednio dla kierunku osi x, y, z, zaś  $\beta$  - magneton Bohra.

Operatory spinowe  $O_m^n$  są dla różnych wartości spinów stabelaryzowane [1]. Dla spinu elektronowego  $S=7/2$  otrzymamy macierz podaną niżej, którą można przekształcić na dwie macierze  $4 \times 4$ .

	-7/2	-5/2	-3/2	-1/2	1/2	3/2	5/2	7/2
-7/2	$a_{11}$	0	0	0	$a_{15}$	0	0	0
-5/2	0	$a_{22}$	0	0	0	$a_{26}$	0	0
-3/2	0	0	$a_{33}$	0	0	0	$a_{26}$	0
-1/2	0	0	0	$a_{44}$	0	0	0	$a_{15}$
1/2	$a_{15}$	0	0	0	$a_{44}$	0	0	0
3/2	0	$a_{26}$	0	0	0	$a_{33}$	0	0
5/2	0	0	$a_{26}$	0	0	0	$a_{22}$	0
7/2	0	0	0	$a_{15}$	0	0	0	$a_{11}$

	$\pm 7/2$	$\pm 1/2$	$\pm 5/2$	$\pm 3/2$
$\pm 7/2$	$a_{11}$	$a_{15}$	0	0
$\pm 1/2$	$a_{15}$	$a_{22}$	0	0
$\pm 5/2$	0	0	$a_{33}$	$a_{26}$
$\pm 3/2$	0	0	$a_{26}$	$a_{44}$

$$a_{11} = 7b_2^0 + 7b_4^0 + b_6^0$$

$$a_{22} = b_2^0 - 13b_4^0 - 5b_6^0$$

$$a_{33} = -3b_2^0 - 3b_4^0 + 9b_6^0$$

$$a_{44} = -5b_2^0 + 9b_4^0 - 5b_6^0$$

$$a_{15} = 35^{-1/2}(7b_4^4 + 105b_6^4)$$

$$a_{26} = 3^{-1/2}(b_4^4 - 21b_6^4)$$

	-7/2	-5/2	-3/2	-1/2	+1/2	+3/2	+5/2	+7/2
-7/2	-7/2	$7^{1/2}/2(1-i)$	0	0	0	0	0	0
-5/2	$7^{1/2}/2(1+i)$	-5/2	$3^{1/2}(1-i)$	0	0	0	0	0
-3/2	0	$3^{1/2}(1+i)$	-3/2	$15^{1/2}/2(1-i)$	0	0	0	0
-1/2	0	0	$15^{1/2}/2(1+i)$	-1/2	$2(1-i)$	0	0	0
+1/2	0	0	0	$2(1+i)$	+1/2	$15^{1/2}/2(1-i)$	0	0
+3/2	0	0	0	0	$15^{1/2}/2(1+i)$	+3/2	$3^{1/2}(1-i)$	0
+5/2	0	0	0	0	0	$3^{1/2}(1+i)$	+5/2	$7^{1/2}/2(1-i)$
+7/2	0	0	0	0	0	0	$7^{1/2}/2(1+i)$	+7/2

Rozwiązanie sprowadza się do obliczenia wartości własnych macierzy operatorów  $S_x, S_y, S_z$  pomnożonej odpowiednio przez składowe pola magnetycznego  $H_x, H_y, H_z$  oraz uzupełnionej o wyrazy pochodzące z macierzy operatorów  $O_m^n$ .

Dokładne rozwiązania problemu możliwe są tylko dla kierunku pola magnetycznego równoległego do osi z. Wykorzystując macierz 4x4 można bezpośrednio wyznaczyć z niej wyrażenia na poziomy energetyczne, przyjmujące postać:

$$\begin{aligned}
 2e_{1,2} &= a_{11} + a_{44} + 3h \pm [(a_{11} - a_{44} + 4h)^2 + 4a_{15}^2]^{1/2} \\
 2e_{3,4} &= a_{22} + a_{33} + h \pm [(a_{22} - a_{33} + 4h)^2 + 4a_{26}^2]^{1/2} \\
 2e_{5,6} &= a_{22} + a_{33} - h \pm [(a_{22} - a_{33} - 4h)^2 + 4a_{26}^2]^{1/2} \\
 2e_{7,8} &= a_{11} + a_{44} - 3h \pm [(a_{11} - a_{44} - 4h)^2 + 4a_{15}^2]^{1/2}
 \end{aligned}$$

gdzie  $h = g_{\parallel} \beta H$ .

Dla przypadku ogólnego diagonalizację macierzy przeprowadzono numerycznie stosując metodę Jacobi'ego. Uwzględniono przy tym znaną zależność przekształcającą macierz zespoloną 8x8 na macierz rzeczywistą 16x16:

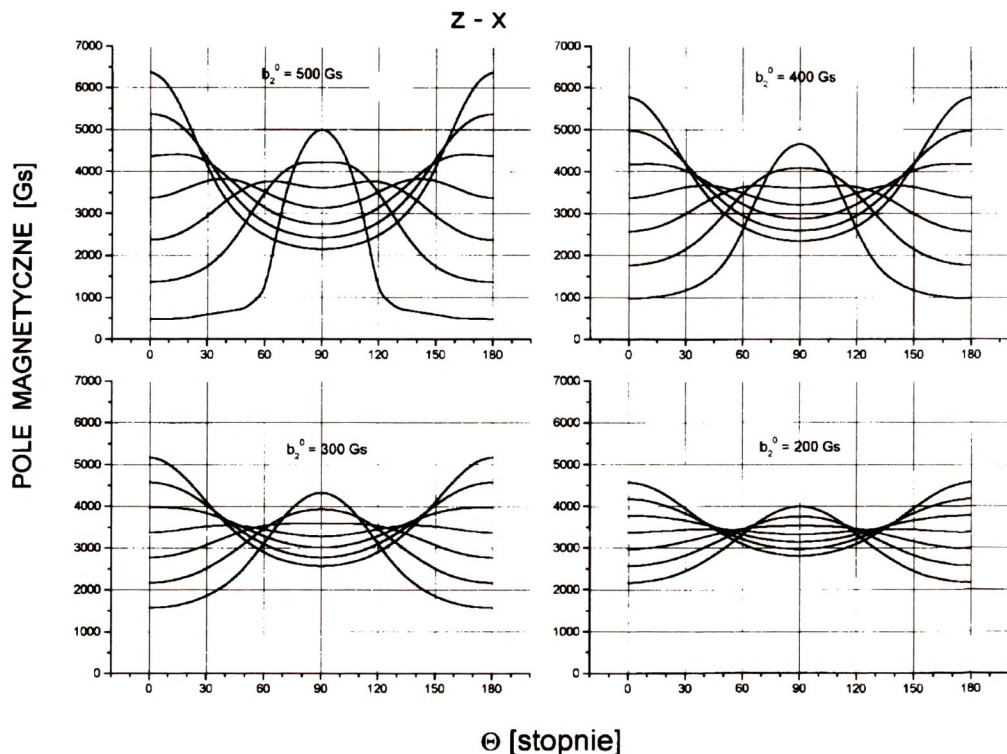
$$[A] = [B] + i[C] = \begin{vmatrix} B & -C \\ C & B \end{vmatrix}$$

Ułożony program numeryczny wymagał tylko podania wyrazów górnej macierzy trójkątnej, jak pokazano poniżej.

x	x	0	0	x	0	0	0	0	x	0	0	0	0	0	0
	x	x	0	0	x	0	0	x	0	x	0	0	0	0	0
		x	x	0	0	x	0	0	x	0	x	0	0	0	0
			x	x	0	0	x	0	0	x	0	x	0	0	0
				x	x	0	0	0	0	0	x	0	x	0	0
					x	x	0	0	0	0	0	x	0	x	0
						x	x	0	0	0	0	0	x	0	0
							x	x	0	0	x	0	0	0	0
								x	x	0	0	x	0	0	0
									x	x	0	0	x	0	0
										x	x	0	0	0	0
											x	x	0	0	0
												x	x	0	0
													x	x	0
														x	x
															x

Przeprowadzono symulacje dla różnych wartości parametrów hamiltonianu.

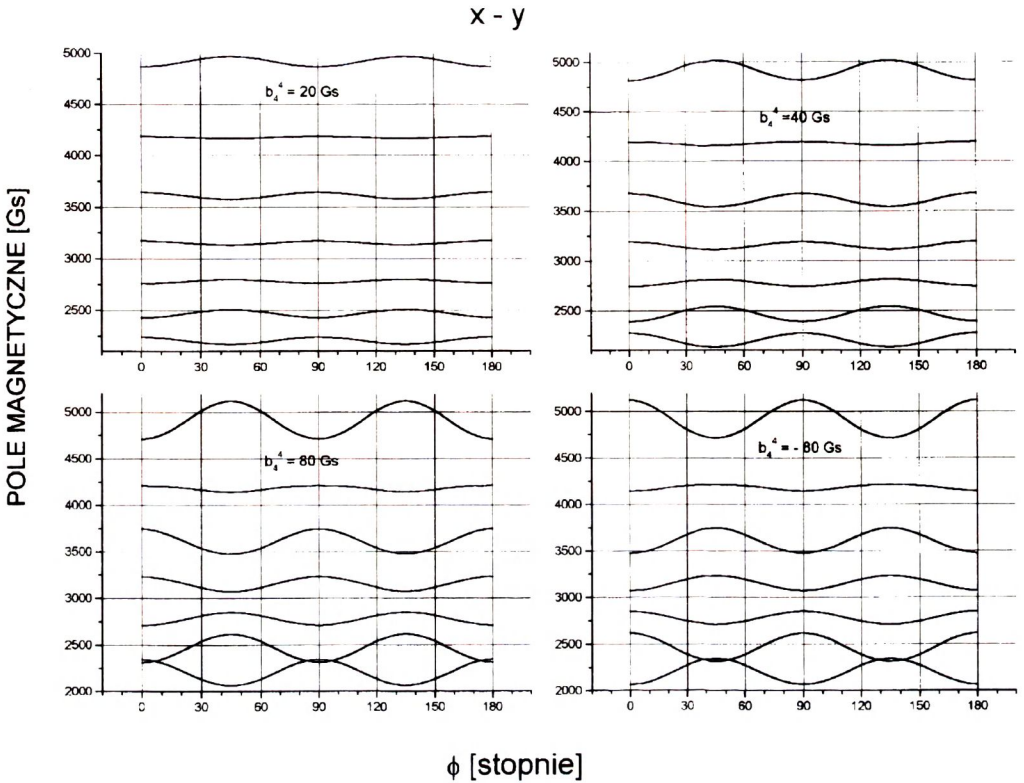
Rys.1 pokazuje zależności kątowe 7-linii struktury subtelnej widma ESR w przypadku, gdy pole magnetyczne obraca się w płaszczyźnie z-x kryształu. Obliczenia wykonano dla różnych parametrów  $b_2^0$  przy pozostałych parametrach równych zero.



**Rys.1.** Obliczone zależności kątowe linii rezonansowych jonu  $Gd^{3+}$  dla symetrii tetragonalnej, pole magnetyczne obraca się w płaszczyźnie z-x. Kolejne rysunki odpowiadają parametrowi  $b_2^0 = 500, 400, 300, 200$  Gs przy pozostałych równych zero.

**Fig 1.** Calculated angular dependences of  $Gd^{3+}$  ion resonance lines for magnetic field  $H$  rotating in the z-x plane,  $b_2^0 = 500, 400, 300, 200$  Gs. Remaining parameters are equal to zero.

Na Rys.1 widać oprócz zmian amplitud, także zmiany kształtu obliczonych zależności. Podobne zmiany będą zachodziły przy zmianie parametrów  $b_4^0$  oraz  $b_6^0$ . Wpływ parametrów  $b_4^4$  i  $b_6^4$  na obliczane zależności kątowe linii rezonansowych będzie najwyraźniejszy w płaszczyźnie x-y. Pokazano to na Rys.2. Obliczenia przeprowadzono przy ustalonych wartościach parametrów  $b_2^0, b_4^0, b_6^0$  i zmieniającym się  $b_4^4$ . Dla uproszczenia przyjęto przy  $b_6^4 = 0$ .

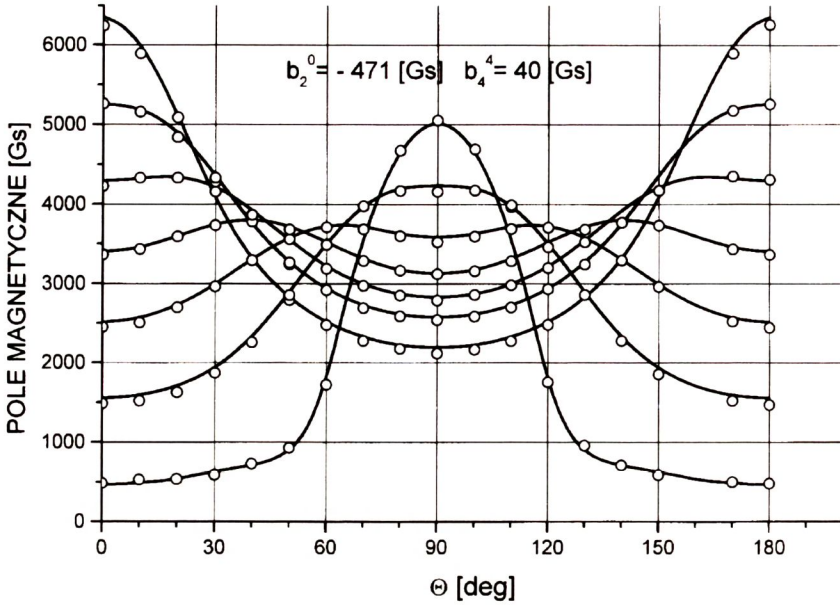


**Rys.2.** Obliczone zależności kątowe linii rezonansowych jonu  $Gd^{3+}$  dla symetrii tetragonalnej, pole magnetyczne obraca się w płaszczyźnie x-y. Kolejne rysunki odpowiadają parametrowi  $b_4^4 = 20, 40, 80, -80$  Gs przy  $b_6^4 = 0$  oraz  $b_2^0 = 471$  Gs i pozostałych parametrach równych zero.

**Fig.2.** Calculated angular dependences of  $Gd^{3+}$  ion resonance lines for magnetic field  $H$  rotating in the x-y plane,  $b_4^4 = 20, 40, 80, -80$  Gs and  $b_2^0 = 471$  Gs. Remaining parameters are equal to zero.

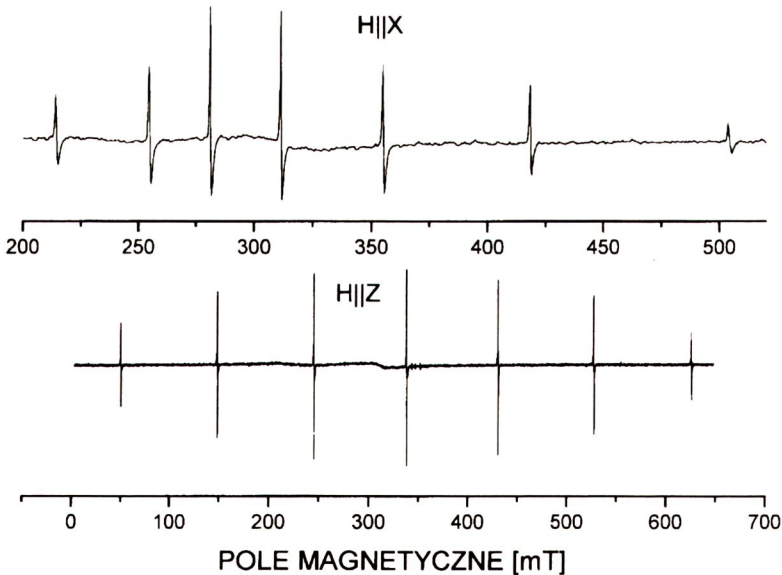
### 3. WYNIKI EKSPERYMENTALNE

Ostateczną weryfikacją założeń oraz poprawności działania programu jest porównanie punktów eksperymentalnych z krzywymi teoretycznymi. Zależności te dla  $YVO_4:Gd^{3+}$  pokazano na Rys.3. Natomiast widmo ESR dla kierunku  $H||z$  oraz  $H||x$  pokazano na Rys.4. Stałe  $b_m^n$  obliczono dla temperatury pokojowej, dla dwu orientacji, gdy stałe pole magnetyczne leży wzdłuż osi c kryształu oraz dla położenia  $H||a$ . Wyniki pomiarów tych stałych w zestawieniu z danymi literaturowymi ilustruje Tab. 1.



**Rys.3.** Zależności kątowe linii rezonansowych  $\text{YVO}_4:\text{Gd}^{3+}$  temperatura 300 K, pole magnetyczne obraca się w płaszczyźnie z-x, kółka - punkty eksperymentalne, linia ciągła odpowiada  $b_2^0 = 471$  Gs i  $b_4^4 = -40$  Gs.

**Fig.3.** Angular dependences of  $\text{YVO}_4:\text{Gd}^{3+}$  resonance lines at temperature 300 K for magnetic field  $H$  rotating in the z-x plane. Circle- experimental point, solid lines were calculated for  $b_2^0 = 471$  Gs and  $b_4^4 = -40$  Gs.



**Rys.4.** Widma ESR  $\text{YVO}_4:\text{Gd}^{3+}$  w temperaturze 300 K. Pole magnetyczne  $H||x$  oraz  $H||z$ , pasmo 9.4 GHz.

**Fig.4.** ESR spectra of  $\text{YVO}_4:\text{Gd}^{3+}$  taken at temperature 300 K for magnetic field  $H||x$  or  $H||z$ , respectively, and band 9.4 GHz.

**Tabela 1.** Porównanie parametru  $g$  i parametru  $b_m^n$  wyznaczonych dla  $Gd^{3+}$  z danymi literaturowymi.

**Table 1.** Comparison of  $g$  parameter and  $b_m^n$  parameters determined in this work for  $Gd^{3+}$  with the reference data.

Parametry	Niniejsza praca	Dane literaturowe [2]
$g$	$1.98804 \pm 0.005$	$1.9916 \pm 0.0002$
$b_2^0$	$-439.5 \pm 1.6$	$-441.6 \pm 0.2$
$b_4^0$	$-1.21 \pm 0.02$	$-1.5 \pm 0.1$
$b_6^0$	$0.464 \pm 0.008$	$0.8 \pm 0.6$
$b_4^4$	$37.1 \pm 2$	$8.3 \pm 0.1$
$b_6^4$	$0.0$	$0.0 \pm 0.2$

Uwaga: Parametry  $b_m^n$  podano w  $10^4 \text{cm}^{-1}$

Względną koncentrację domieszki obliczono przyjmując założenie [3], iż jest ona proporcjonalna do powierzchni pod liniami widma. Dla pojedynczej linii o kształcie krzywej Gaussa możemy przyjąć, że jest to wartość  $Y_m \Delta H_{pp}^2$ , gdzie  $Y_m$  oznacza amplitudę linii,  $\Delta H_{pp}$  - szerokość linii, mierzoną pomiędzy jej maksimumami. Jak wynika z Rys.4 wyrażona w jednostkach względnych intensywność poszczególnych linii w widmie gadolinu wynosi: 7:12:15:16:15:12:7. Stąd pole powierzchni pod wszystkimi siedmioma liniami można wyrazić jako  $S = Y_m 84 \Delta H_{pp}^2$ .

Przy szerokości każdej linii wynoszącej 4Gs, całkowita powierzchnia pod liniami równa jest  $1344 Y_{mGd}$ .

Kalibrację przeprowadzamy dla przypadku maksymalnej intensywności linii neodymu przy temperaturze  $T = 20 \text{ K}$  za pomocą mikrofalowej  $P=2 \text{ mW}$ . W celu uproszczenia obliczeń porównanie przeprowadza się w stosunku do centralnej linii neodymu, której szerokość wynosi 48 Gs, stąd pole powierzchni ograniczonej tą linią wynosi  $Y_{mNd} 2500$ . Tak więc otrzymujemy następujący stosunek pól pod liniami gadolinu i neodymu  $S_{Gd}/S_{Nd} = 0,537 Y_{mGd}/Y_{mNd}$ . Dla podanych warunków pomiarowych stosunek koncentracji tych pierwiastków wynosi  $0,537/1200 = 0,00045$ . Znając koncentrację neodymu równą 1 at%, otrzymamy zawartość gadolinu rzędu 0,0005 at%.

#### 4. WNIOSKI

Przeprowadzone obliczenia oraz dane eksperymentalne wskazują na poprawność przyjętych założeń. Na podstawie wykonanych symulacji oraz wyników eksperymentalnych można stwierdzić, że prezentowana metoda jest w pełni przydatna do określenia zawartości zanieczyszczeń, którym w prezentowanym przykładzie był  $Gd^{3+}$ . Wykorzystując kryształ  $YVO_4$  o znanej zawartości neodymu, oszacowano ilość jonów  $Gd^{3+}$  równą 0,0005 at%.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Abragam B., Bleaney B.: Electron paramagnetic resonance of transition ions. Clarendon: Press - Oxford 1970
- [2] Rosenthal J.: Electron paramagnetic resonance of  $Gd^{3+}$  in  $YVO_4$ . Phys.Rev.164, 2, 363-365
- [3] Poole Ch.P.: Electron spin resonance. New York 1967

## ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF IONS WITH SPIN $S = 7/2$ IN TETRAGONAL CRYSTAL FIELD

### Summary

In this paper a solution of spin-Hamiltonian for tetragonal symmetry is reported. The data obtained by calculations are compared with experimental results for  $YVO_4:Gd^{3+}$ .

### *Od Redakcji*

*Niniejsza praca jest ostatnią publikacją dr inż. Ryszarda Jabłońskiego zmarłego w dniu 27 lipca 1999 r. Nagle straciliśmy nie tylko wybitnego eksperymentatora w dziedzinie Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego, ale również wspaniałego kolegę. Na zawsze pozostanie w naszej pamięci jego zapał do pracy badawczej i chęć pomocy innym.*