

01  
**Спектроскопия спиновых флуктуаций редкоземельных ионов  
в кристаллах**

© В.С. Запасский

Санкт-Петербургский государственный университет,  
198504 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: vzap@rambler.ru

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.  
В окончательной редакции 03.11.2022 г.  
Принята к публикации 17.11.2022 г.

Спектроскопия спиновых флуктуаций (ССФ) — это концептуально новая версия спектроскопии магнитного резонанса, экспериментально продемонстрированная в 1981 г. и получившая широкое развитие в последние два десятилетия. Объектами исследований ССФ служили атомные системы и полупроводники. Применить ССФ к кристаллам с редкоземельными примесями — классическим объектам спектроскопии ЭПР и предмету постоянного интереса П.П.Феофилова, удалось лишь в последние годы, благодаря особому сочетанию спектроскопических свойств редкоземельных ионов с особенностями формирования стохастических сигналов в ССФ. В настоящей статье мы рассматриваем специфику применения ССФ к кристаллам с редкоземельными ионами и кратко описываем результаты экспериментальных исследований, позволивших существенно расширить рамки возможностей этого метода.

**Ключевые слова:** спиновые шумы, магнитный резонанс, редкоземельные ионы, двулучепреломление, магнитооптика.

DOI: 10.21883/OS.2023.04.55545.64-22

## Введение

В 70-х годах прошлого века в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова по инициативе П.П. Феофилова были организованы работы по поляризационной магнитооптике кристаллов с редкоземельными (РЗ) ионами. В рамках этого направления исследований был поставлен важный вопрос о чувствительности поляриметрических измерений, определявших возможности детектирования и диагностики свойств парамагнитных примесей. Решение этой задачи оптической поляриметрии показало, что предельная чувствительность поляриметрических измерений ограничивается дробным шумом фототока приемника излучения и для реальных условий измерений (с использованием лазерного источника света) лежит в области  $\sim 10^{-8}$  rad [1]. Существенно, что эта чувствительность по масштабу величины составляла  $\sim 10^{-8}$  от насыщенного фарадеевского вращения (ФВ) примесного кристалла. Поскольку величина ФВ парамагнетика, как было известно, управляется его намагниченностью, то такая фантастическая поляриметрическая чувствительность свидетельствовала о высочайшей чувствительности поляриметрии к изменениям его намагниченности. Одновременно было понятно, что равновесная намагниченность парамагнитного образца является результатом суммирования магнитных моментов огромного (но конечного) числа постоянно движущихся частиц, и, следовательно, обязана флуктуировать. Причем спектральные и корреляционные свойства этих флуктуаций должны нести информацию о динамике спиновой системы. Вопрос упирался только на чувствительность измерений.

Для экспериментального наблюдения шумов ФВ были выбраны пары атомов натрия с линиями разрешенных оптических переходов, лежащими в удобной видимой области спектра. Пробный свет лазера на красителе был настроен на длину волны вблизи оптического резонанса, где эффективность преобразования намагниченности в ФВ максимальна. Наиболее интересным нам представлялось наблюдение шумов ФВ в поперечном относительно магнитного поля направлении, где спектр шумов должен обнаруживать резонансный пик на частоте спиновой прецессии (на частоте Лармора). Эта работа, выполненная в 1981 г. [2], продемонстрировала практическую возможность наблюдения магнитного резонанса в шумах ФВ и положила начало новому научному направлению — спектроскопии спиновых шумов или спектроскопии спиновых флуктуаций (ССФ).

Первый демонстрационный эксперимент [2], однако, был проведен на специально выбранном, исключительно благоприятном объекте и казалось, что обнаруженный шумовой резонанс представляет собой интересный эффект фундаментальной физики, но едва ли может служить основой экспериментального метода исследований. В дальнейшем были сделаны оценки, которые показали кажущуюся бесперспективность применения метода ССФ к твердотельным системам. Для оценок был введен параметр, названный сечением ФВ и численно равный углу вращения на единицу длины в пересчете на единичную спиновую плотность [3]. Оказалось, что тогда как значение этого параметра для атома щелочного металла составляет по порядку величины  $10^{-12}$  rad cm<sup>2</sup>, для полупроводникового кристалла *n*-GaAs этот параметр составляет  $10^{-15}$  rad cm<sup>2</sup>, а для диэлектрического

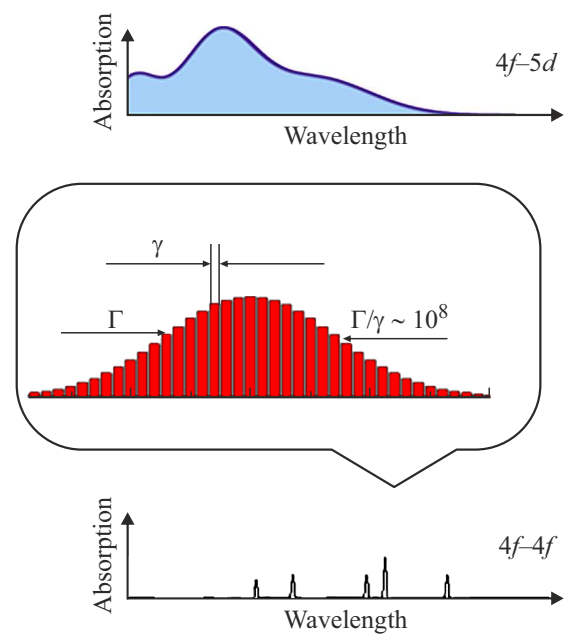
кристалла с РЗ примесным ионом — еще на 4 порядка величины меньше ( $\sim 10^{-19}$  rad cm<sup>2</sup>) [4]. Тем не менее в начале этого века ССФ была успешно применена для наблюдения сигнала спинового резонанса в шумах ФВ полупроводников [5–7]. Ключом к решению этой экспериментальной задачи явилась замена спектроанализатора сканирующего типа на спектроанализатор Фурье. В результате чувствительность метода была повышена более чем на два порядка величины, и в настоящее время основные достижения ССФ связаны с исследованиями полупроводниковых систем [8–10].

Применить ССФ к классическим объектам ЭПР-спектроскопии — примесным диэлектрикам — удалось только в последние годы. Ресурс усиления шумового сигнала в этом случае был обеспечен спецификой его формирования в условиях резонансного зондирования среды. Расширение круга объектов ССФ за счет кристаллов с РЗ ионами позволило поставить и решить ряд интересных задач, связанных с детектированием шумов в системах с неоднородным уширением, в оптически анизотропных средах и в кристаллах с анизотропными центрами. Результатам этих исследований, логически связанным с успешным применением спектроскопии спиновых шумов к РЗ ионам в кристаллах, посвящена настоящая работа.

## Спиновые шумы на $f-f$ -переходах РЗ ионов в кристаллах

В оптических спектрах РЗ ионов в кристаллах, как известно, существенным образом различаются переходы двух типов: разрешенные межконфигурационные ( $f-d$ )-переходы и слабые внутрiconфигурационные ( $f-f$ )-переходы, запрещенные по четности (рис. 1). Переходы первого типа характеризуются широкими однородно уширенными полосами поглощения (лежащими для ряда двухвалентных РЗ ионов в видимой области спектра) и зачастую мощной магнитооптической активностью. Переходы второго типа отличаются узкими относительно слабыми линиями поглощения и невысокой магнитооптической активностью. Поэтому первоначально казалось, что максимальные шумы ФВ будут наблюдаться там, где максимально само ФВ, т.е. в области  $f-d$ -переходов на двухвалентных РЗ ионах. Однако простые физические соображения и сделанные оценки показали, что ожидаемый шумовой сигнал по величине лежит существенно ниже порога доступной поляриметрической чувствительности. Суть дела состояла в том, что высокие значения ФВ примесного кристалла в области  $f-d$ -перехода достигались большим числом ионов, а не большими значениями их индивидуальных вкладов в эффект Фарадея.

Для решения этой экспериментальной задачи мы обратились к результатам исследований полупроводниковых систем с сильным неоднородным уширением — ансамблей квантовых точек [11], где был обнаружен парадоксальный факт: максимальный сигнал в оптическом



**Рис. 1.** Схематическое изображение двух типов оптических переходов РЗ ионов в кристаллах. Интерконфигурационные переходы ( $4f-5d$ ), расположенные обычно в коротковолновой части спектра, отличаются широкими сильными однородно уширенными полосами поглощения, тогда как более длинноволновые интраконфигурационные переходы ( $4f-4f$ ) характеризуются узкими слабыми линиями с невысокой магнитооптической активностью. Неоднородная ширина этих переходов ( $\Gamma$ ), однако, может на много порядков величины превышать однородную ( $\gamma$ ).

спектре мощности шума ФВ наблюдался на длине волны, где регулярный эффект Фарадея обращался в нуль. Проведенный теоретический анализ задачи показал, что при резонансном зондировании оптического перехода монохроматическим светом величина сигнала спинового шума существенным образом зависит от степени неоднородного уширения перехода и не может корректно оцениваться исходя из сечения ФВ. Более того, оказалось, что по мере роста отношения неоднородной ширины оптического перехода к однородной мощность шума ФВ (в предположении линейности оптической системы) должна испытывать практически неограниченный рост.

Такой эффект усиления спинового шума имеет простое качественное объяснение. В линейной оптике спектр поглощения оптического перехода, как известно, не зависит от спектральной ширины пробного света (пока она мала по сравнению с шириной линии). В спектроскопии шумов это, вообще говоря, не так. В случае неоднородно уширенного оптического перехода по мере сужения спектральной ширины пробного света величина поглощения действительно не меняется, но число флуктуирующих центров (оптических осцилляторов, спинов), вносящих вклад в это поглощение, уменьшается, и относительная флуктуация числа частиц соответственно растет. Это продолжается до тех пор, пока спектральная ширина пробного света не сравняется с однородной

шириной линии оптического перехода. В этот момент фактор усиления мощности шума будет примерно равен отношению неоднородной ширины оптического перехода к однородной.

С учетом этого эффекта „малоперспективные“ внутривибрационные переходы РЗ ионов представились нам значительно более интересными. Ширины „узких“ линий этих переходов лежат в диапазоне 1–10 GHz, тогда как их однородные ширины могут доходить до долей kHz [12,13], и упомянутый фактор усиления спинового шума может достигать 6–7 порядков величины, что значительно превосходит потенциальные потери сигнала, связанные с переходом от разрешенных  $f-f$  переходов к запрещенным переходам  $f-f$ .

Все эти соображения подтвердились в серии проведенных нами экспериментов [14]. В качестве источника излучения использовался кольцевой титан-сапфировый лазер с шириной линии, не превышающей 1 MHz. Объектами исследований служили кубические кристаллы типа флюорита, активированные трехвалентными ионами неодима и иттербия, оптические переходы которых попадали в область перестройки лазера. Длина волны лазерного источника настраивалась в резонанс с одним из  $f-f$  переходов, где эффект усиления спинового шума для неоднородно уширенного перехода должен быть максимальным. Низкая температура образца ( $\sim 5$  K) обеспечивала малую однородную ширину оптического перехода, необходимую для наблюдения спинового шума. Как и ожидалось, сигналы спинового шума на разных спектральных линиях примесных ионов существенно различались по величине, что мы связываем с различием однородных ширин линий соответствующих переходов. Подробное описание результатов измерений приведено в статье [14].

## Инварианты спектров спиновых шумов в кубических кристаллах с анизотропными центрами

Одна из методических особенностей ССФ, отличающих ее от стандартной спектроскопии ЭПР, состоит в панорамном характере регистрируемых спектров — при каждом фиксированном значении поля одновременно наблюдаются доступные резонансы всех центров, связанных с данным оптическим переходом. Кроме того, измерения спиновых шумов проводятся в диапазоне относительно низких частот и соответственно в относительно малых магнитных полях, которые могут создаваться компактными постоянными магнитами, располагаемыми вне низкотемпературного криостата. Эти методические особенности ССФ были использованы для изучения ориентационных зависимостей спектров спиновых шумов в кристаллах с анизотропными центрами [15]. В отличие от принятой в ЭПР техники вращения образца в магнитном поле мы применяли вращающееся магнитное поле, которое создавалось вращающимся постоянным магнитом, расположенным вне криостата. Пример такой

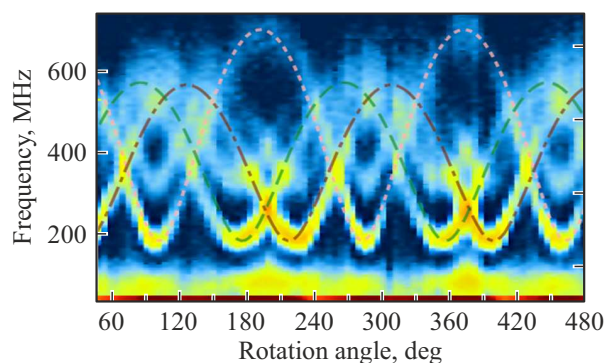


Рис. 2. Угловая зависимость спектра спинового шума кристалла  $\text{CaF}_2\text{-Nd}^{3+}$  (0.1 mol.%), полученная путем вращения магнитного поля, создаваемого постоянным магнитом.

записи, полученной при исследовании кристалла  $\text{CaF}_2$  с тетрагональными центрами  $\text{Nd}^{3+}$ , приведен на рис. 2.

Нетрудно заметить, что в высокотемпературном приближении, хорошо соответствующем условиям описанных экспериментов, частота каждого резонанса спектра шумов численно отражает вклад соответствующей группы центров в общую намагниченность кристалла. Учитывая магнитную изотропность кубического кристалла, этот факт накладывает определенные условия на совокупность частот (или совокупность эффективных  $g$ -факторов) резонансов всех магнитно-неэквивалентных центров в кубическом кристалле. В работе [15] было показано, что при вращении магнитного поля фиксированной величины инвариантной является сумма квадратов частот резонансов (или сумма квадратов соответствующих эффективных  $g$ -факторов). В стандартной спектроскопии ЭПР, где измерения проводятся при фиксированной частоте ВЧ генератора, этот инвариант представляется суммой обратных квадратов резонансных полей.

Полученные простые инвариантные соотношения могут быть полезны при анализе спектров магнитного резонанса многоцентровых систем кубических кристаллов, а также одноосных кристаллов в плоскости их магнитной изотропности.

## ССФ и нелинейный эффект Фарадея в кристаллах с РЗ ионами

Приведенные выше результаты показывают, что успешное применение ССФ к кристаллам с РЗ ионами стало возможным исключительно благодаря спектральной узости линий индивидуальных  $f-f$  переходов на фоне больших значений их неоднородных ширин. Наши исследования кристаллов, активированных  $\text{Nd}^{3+}$ , показали, что спиновые шумы наблюдаются не на всех доступных  $f-f$  переходах. Этот результат представляется вполне естественным, если учесть возможное различие дипольных моментов переходов, а также тот факт, что скорость распада различных возбужденных состояний

(а следовательно и однородная ширина линии) может в различной степени управляться безызлучательными процессами релаксации и существенно различаться для переходов между разными компонентами расщеплений мультиплетов кристаллическим полем.

В работе [16] было показано, что для установления возможности применения метода ССФ к тому или иному переходу совсем не обязательно проводить на нем прямые шумовые измерения. По мере роста плотности мощности пробного пучка в спектре поглощения неоднородно уширенного перехода выжигается провал, ширина которого (на начальных стадиях насыщения) примерно соответствует однородной ширине линии. В этих условиях диамагнитный вклад определяется зеемановским расщеплением уровней не в масштабе ширины линии оптического перехода, а в масштабе ширины выжигаемого провала. Возникающий при этом дополнительный вклад в резонансный эффект Фарадея, во-первых, обнаруживает зависимость от интенсивности света (*нелинейный эффект Фарадея*) [17], а, во-вторых, может на несколько порядков величины превосходить *линейное ФВ*, наблюдаемое в условиях невозмущающего зондирования среды. При этом соответствующий фактор усиления ФВ (как и упомянутый выше фактор усиления спинового шума) примерно равен отношению неоднородной ширины линии к однородной.

Описанный эффект „гигантского усиления ФВ“, экспериментально продемонстрированный на кристаллах с РЗ ионами [16], не только предлагает метод диагностики неоднородно уширенных оптических переходов, но и устанавливает связь между эффектами нелинейной оптики и спектроскопией спиновых шумов, не предполагающей оптической нелинейности среды.

## Применение ССФ к двулучепреломляющим средам

Первоначально предполагалось, что ССФ или спектроскопия шумов ФВ как методика поляризационная применима только к оптически изотропным парамагнетикам, где поляризация пробного света не искажается существенным образом собственным двулучепреломлением среды. Сильное линейное двулучепреломление, как известно, делает практически неизмеримым регулярное ФВ среды. По этой причине трудно было предполагать, что возможность измерения шумов этой неизмеримой величины при этом сохранится. Однако, как было показано в недавней работе [18], это так.

Несмотря на простоту задачи, ее строгое решение оказывается достаточно сложным. Качественно объяснить этот эффект можно, например, следующим образом. Поляризованный свет, распространяясь в двулучепреломляющей среде, проходит через последовательность полуволновых фазовых пластинок. При этом угол поворота плоскости поляризации, приобретенный на выделенном участке среды, пройдя через полуволновую пластинку, меняет знак, в результате чего регулярное

ФВ подавляется. Сигнал шума ФВ не подавляется, поскольку не имеет определенного знака, и шумовые вклады отдельных участков среды всегда статистическим образом складываются.

Картина эволюции поляризованного состояния света в анизотропной среде, как и картина подавления в ней гирации, наглядно описываются как прецессия вектора квазиспина в сфере Пуанкаре, где линейная и циркулярная анизотропия среды представляются действующими на квазиспин взаимно ортогональными компонентами магнитного поля [4,19]. В этой модели гиротропия среды при наличии доминирующего линейного двулучепреломления приводит лишь к незначительному изменению эффективного магнитного поля, практически не влияющему на поляризационную эволюцию света. Из этой наглядной картины можно понять, что пространственно некоррелированный шумовой сигнал гирации в отличие от гирации регулярной способен накапливаться по мере распространения в среде.

Действительно, проделанные расчеты и измерения, проведенные на анизотропных кристаллах с РЗ ионами, показали, что двулучепреломление кристалла практически не сказывается на величине измеряемого шумового сигнала [18]. Более того, оказалось, что сигнал также практически не зависит от азимута плоскости поляризации пробного света по отношению к осям анизотропии кристалла. Такая „изотропность“ анизотропных кристаллов представляет большой интерес с точки зрения практики ССФ — применение этого поляризационного метода к анизотропному кристаллу не требует ориентации кристалла в световом луче.

## Особенности ССФ анизотропных парамагнитных центров

При исследованиях ориентационных зависимостей спектров спиновых шумов кристаллов с анизотропными центрами, когда геометрия измерений постоянно менялась в процессе вращения магнитного поля, последовательно сменяя геометрию Фарадея на геометрию Фохта и обратно, мы обратили внимание на то, что интенсивности резонансных пиков остаются при этом практически неизменными и в геометрии Фарадея не заноуляются. Объяснение этого явления казалось нам достаточно очевидным. Магнитное поле, направленное вдоль светового луча, по отношению к осям анизотропного центра оказывается ориентированным произвольным образом. В силу своей магнитной анизотропии центр „видит“ различные компоненты поля по-разному. В результате действующее на него эффективное магнитное поле оказывается отклоненным от внешнего, фарадеевская геометрия опыта нарушается, и наблюдение прецессионного резонанса в номинально фарадеевской геометрии становится возможным.

Такое рассуждение качественно приводит к правильному выводу, но, строго говоря, является неверным. Как

показали результаты выполненного более строгого теоретического рассмотрения этой задачи, суть некорректности этого рассуждения состоит в несправедливости общепринятого утверждения (часто именуемого теоремой Ван-Флека) о том, что величина парамагнитного вклада в ФВ прямо отражает намагничённость парамагнетика. Одним из приближений теоремы Ван-Флека, которое несомненно нарушалось в наших резонансных исследованиях РЗ ионов, являлась большая отстройка частоты пробного света от оптического резонанса.

Наши экспериментальные измерения спектров спиновых шумов в кристаллах с анизотропными центрами подтвердили, что в общем случае в таких системах различие между геометрией Фохта и геометрией Фарадея стирается. В результате шумы „продольной“ намагничённости, центрированные на нулевой частоте, и магнито-резонансные шумы „поперечной“ намагничённости, могут наблюдаться в таких системах в произвольной геометрии опыта. Заметим, что сам факт наблюдения резонансов спиновых шумов в фарадеевской геометрии может свидетельствовать о присутствии анизотропных парамагнитных центров и таким образом рассматриваться как способ выявления скрытой анизотропии изотропных сред [20].

## Заключение

Развитие спектроскопии спиновых флуктуаций последних лет существенно расширило круг объектов исследований этой методики как за счет редкоземельных парамагнетиков, так и за счет ранее недоступных ей сред с высоким линейным двулучепреломлением. Последнее обстоятельство открывает новые возможности применения ССФ к актуальным материалам современной фотоники, таким как галогенидные перовскиты, с их уникальными магнитооптическими свойствами [21]. Жесткая селективность шумовой методики ЭПР по оптическому каналу делает ее уникальным инструментом исследования многоцентровых парамагнетиков с произвольным характером оптической анизотропии. Особенности ССФ, связанные с отсутствием радиочастотного канала возбуждения и не подразумевающие магнитной поляризации среды, в совокупности с ее известными уникальными возможностями [7,22] придают этой методике простоту и дополнительную привлекательность. К настоящему времени методика ССФ включила в круг своих объектов практически все актуальные магнито-разбавленные парамагнетики, и есть все основания рассчитывать на дальнейшее развитие этого научного направления.

## Финансирование работы

Автор благодарен Российскому научному фонду (грант № 21-72-10021) за поддержку экспериментальных исследований, описанных в разд. 5 и 6 статьи. Подготовка образцов для исследований осуществлялась

при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант No 94030557). Работа автора по Мегагранту 075-15-2022-1112 Министерства науки и высшего образования РФ позволила существенно расширить отмеченные в статье перспективы применения ССФ к полупроводниковым системам с сильным спин-орбитальным взаимодействием.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Е.Б. Александров, В.С. Запасский. *Опт. и спектр.*, **41**, 855 (1976).
- [2] Е.Б. Александров, В.С. Запасский. *ЖЭТФ*, **81**, 132 (1981).
- [3] R. Giri, S. Cronenberger, M. Vladimirova, D. Scalbert, K.V. Kavokin, M.M. Glazov, M. Nawrocki. *Phys. Rev. B* **85**, 195313 (2012).
- [4] В.С. Запасский, Г.Г. Козлов. *УФН*, **187**, 675 (2017).
- [5] M. Oestreich, M. Römer, R.G. Haug, D. Hagele. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 216603 (2005).
- [6] M. Römer, J.H. Hubner, M. Oestreich. *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 103903 (2007).
- [7] V.S. Zapasskii. *Adv. in Opt. and Photon.*, **5**, 131 (2013).
- [8] G.M. Müller, M. Oestreich, M. Römer, J. Hubner. *Physica E*, **43**, 569 (2010).
- [9] N.A. Sinityn, Yu.V. Pershin. *Rep. Prog. Phys.*, **79**, 106501 (2016).
- [10] Д.С. Смирнов, В.Н. Магцевич, М.М. Глазов. *УФН*, **191**, 973 (2021).
- [11] V.S. Zapasskii, A. Greilich, S.A. Crooker, Yan Li, G.G. Kozlov, D.R. Yakovlev, D. Reuter, A.D. Wieck, M. Bayer. *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 176601 (2013).
- [12] A.S. Marfunin. *Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals* (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1979).
- [13] R.M. Macfarlane. *J. Lumin.*, **100**, 1 (2002).
- [14] A.N. Kamenskii, A. Greilich, I.I. Ryzhov, G.G. Kozlov, M. Bayer, V.S. Zapasskii. *Phys. Rev. Res.*, **2**, 023317 (2020).
- [15] A.N. Kamenskii, V.O. Kozlov, N.S. Kuznetsov, I.I. Ryzhov, G.G. Kozlov, M. Bayer, A. Greilich, V.S. Zapasskii. *Phys. Rev. B*, **105**, 014416 (2022).
- [16] A.N. Kamenskii, E.I. Baibekov, B.Z. Malkin, G.G. Kozlov, M. Bayer, A. Greilich, V.S. Zapasskii. *Phys. Rev. B*, **104**, 174430 (2021).
- [17] D. Budker, D.J. Orlando, V. Yashchuk. *Am. J. Phys.*, **67**, 584 (1999).
- [18] V.O. Kozlov, N.S. Kuznetsov, D.S. Smirnov, I.I. Ryzhov, G.G. Kozlov, V.S. Zapasskii. *Phys. Rev. Lett.*, **129**, 077401 (2022).
- [19] Р.М. Аззам, Н.М. Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет* (Мир, М., 1981).
- [20] П.П. Феофилов, А.А. Каплянский. *УФН*, **76**, 201 (1962).
- [21] R.P. Sabatini, Ch. Liao, S. Bernardi, W. Mao, M.S. Rahme, A. Widmer-Cooper, U. Bach, Sh. Huang, A.W.Y. Ho-Baillie, G. Lakhwani. *Adv.Sci.*, **7**, 1902950 (2020).
- [22] M.M. Glazov, V.S. Zapasskii. *Opt. Express*, **23**, 11713 (2015).