

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЭЛЕКТРОННОЙ СПИНОВОЙ СИСТЕМЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ^{167}Er В ОРТОСИЛИКАТЕ ИТТРИЯ (Y_2SiO_5)

В. Ф. Тарасов ^{a*}, Н. К. Соловаров ^a, А. А. Суханов ^a, Ю. Д. Заварцев ^b

^a Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского
ФИЦ Казанский научный центр Российской академии наук
420029, Казань, Россия

^b Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 июня 2023 г.,
после переработки 20 октября 2023 г.
Принята к публикации 21 октября 2023 г.

При исследовании стационарных спектров ЭПР примесных ионов эрбия в ортосиликате иттрия Y_2SiO_5 на спектрометре ELEXSYS с диэлектрическим резонатором обнаружена аномальная зависимость формы резонансных линий от интенсивности микроволнового возбуждения. При относительно большой интенсивности и частичном насыщении резонансного перехода форма линии представляет суперпозицию обычной линии, соответствующей производной контура резонансного поглощения, и линии аномальной формы, соответствующей собственно контуру линии поглощения. Предполагается, что появление аномальной компоненты линии связано с одновременным возбуждением магнитных дипольных и электрических квадрупольных переходов в связанной системе магнитных дипольных и электрических квадрупольных осцилляторов электронной спиновой системы ионов эрбия.

DOI: 10.31857/S004445102402010X

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время примесные редкоземельные (РЗ) элементы в диэлектрических кристаллах рассматриваются в качестве перспективной материальной основы для создания твердотельных устройств квантовой памяти [1, 2]. Нечетные РЗ-изотопы с ненулевым ядерным спином позволяют реализовать обратимый перенос когерентности из оптического диапазона на электронно-ядерные спиновые состояния, обладающие большим временем жизни когерентности [3–6]. Для увеличения времени жизни когерентности таких состояний применяются специальные методики динамического развязывания (dynamical decoupling), при которых на спиновую систему воздействуют специальными импульсными последовательностями, возбуждающими резонанс-

ные переходы между электронно-ядерными спиновыми уровнями [7, 8]. Поэтому большой интерес представляет изучение особенностей спиновой динамики примесных РЗ-ионов при их взаимодействии с внешними и внутрикристаллическими магнитными и электрическими полями. Динамика спиновых систем со спином $S = 1/2$ во внешнем магнитном поле описывается феноменологическими уравнениями Блоха [9, 10]. Эти уравнения линейны по компонентам магнитного дипольного момента (или спина). Однако известно, что для адекватного описания спиновой динамики высокоспиновых систем ($S > 1/2$) необходимо рассматривать и более высокие спиновые мультипольные моменты [11–14]. Поэтому экспериментальное изучение особенностей динамики таких систем представляется очень важной задачей. При этом надо иметь в виду, что существует правило, гласящее, что для квантовых систем, находящихся в низших (основных) состояниях, мультиполи попеременно запрещены. Например, разрешенными являются электрический моно-

* E-mail: tarasov@kfti.knc.ru

поль (заряд), магнитный диполь и электрический квадруполь [15].

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) представляет уникальные возможности для определения структуры примесных парамагнитных центров в кристаллах и изучения особенностей спиновой динамики их электронно-ядерных уровней [16–26]. В частности, большое внимание привлекают ионы ^{167}Er в ортосиликате иттрия (Y_2SiO_5) [27–31].

В данной работе исследованы особенности формы линии стационарных спектров ЭПР примесного иона ^{167}Er в монокристалле Y_2SiO_5 (YSO), записанных в стандартной методике с модуляцией магнитного поля на спектрометре ЭПР ELEXSYS E680 с диэлектрическим резонатором. При этом обнаружена аномальная зависимость формы линии резонансных сигналов от уровня микроволновой мощности в резонаторе. Обсуждается возможная природа возникновения резонансных линий аномальной формы, связанная с резонансным возбуждением электрических квадрупольных переходов между электронно-ядерными уровнями ионов ^{167}Er .

2. СВОЙСТВА ОБРАЗЦА И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллическая структура YSO характеризуется моноклинной симметрией $I2/a$, имеет одну ось симметрии второго порядка b и перпендикулярную ей плоскость скользящего отражения. В этой установке параметры элементарной ячейки $a = 1.04$ нм, $b = 0.67$ нм, $c = 1.25$ нм [32]. Примесные ионы эрбия могут замещать иттрий в двух структурно неэквивалентных позициях с точечной группой симметрии C_1 , обозначаемых Y1 и Y2 [32], или Site1 и Site2 [33] соответственно. Каждая из этих позиций имеет по две магнитно-неэквивалентные позиции, которые становятся эквивалентными, если внешнее магнитное поле направлено параллельно или перпендикулярно оси b . Мы исследовали образцы YSO, моноизотопно легированные трехвалентными ионами ^{167}Er , которые были выращены в слабоокислительной атмосфере методом Чохральского на промышленной установке «Кристалл-3М» из расплава с относительной концентрацией эрбия 0.005 ат. %. Степень обогащения изотопом ^{167}Er составляла 96.3 ат. %. При этом использовался изотопически чистый ^{28}Si , не обладающий собственным ядерным моментом. Исследуемые образцы имели форму параллелепипедов с размерами $2.5 \times 2.5 \times 2.5$ мм³ и $3 \times 3 \times 10$ мм³ для измерений с диэлектрическим и металлическим резонаторами

соответственно. Грани параллелепипедов были перпендикулярны кристаллографическим осям D_1 , D_2 , b [34] с точностью $\pm 1^\circ$.

Измерения спектров ЭПР проводились в X -диапазоне в стационарном режиме с модуляцией магнитного поля на частоте 100 кГц. Использовались два спектрометра производства фирмы Брукер ELEXSYS E680 с цилиндрическим диэлектрическим резонатором ER4118MD5-W1 и EMXplus с цилиндрическим металлическим резонатором ER4122SHQ. Оба резонатора работали в TE₀₁₁-моды, когда магнитная компонента микроволнового поля B_1 сосредоточена вдоль центральной оси цилиндра, а силовые линии электрического поля проходят по круговым траекториям, перпендикулярным оси цилиндра. Металлический и диэлектрический резонаторы имеют принципиально различное распределение электрической и магнитной компонент микроволнового поля внутри резонатора. Размеры внутренней полости металлического резонатора сравнимы с длиной волны X -диапазона (3 см). Поэтому пучности магнитного и электрического полей внутри резонатора пространственно разделены [35]. Исследуемый образец имеет небольшие размеры и располагается на продольной оси резонатора. Поэтому на него действует только магнитная компонента микроволнового поля. Диэлектрический резонатор представляет собой сапфировый цилиндр с внутренним и внешним диаметрами 5 и 10 мм соответственно и высотой 13 мм, что значительно меньше длины волны. В таком резонаторе вихревое электрическое поле равно нулю на оси резонатора, но имеет значительную интенсивность вблизи стенок диэлектрического цилиндра [36]. Исследуемый образец занимает значительную часть внутренней полости резонатора, поэтому он находится под воздействием как магнитной, так и электрической компонент микроволнового поля.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Ион Er^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^{11}$ с основным мультиплетом $^4I_{15/2}$. Основное состояние является крамеровским дублетом. Энергия первого возбужденного дублета $W_{ex} = 39$ см⁻¹ [37]. Ядерный спин изотопа ^{167}Er $I = 7/2$. Поэтому спектры ЭПР этого изотопа содержат $(2I + 1) = 8$ «разрешенных» резонансных переходов, происходящих без изменения проекции ядерного спина на ось квантования ($\Delta m = 0$). Кроме этого, в спектрах регистрируются «запрещенные» переходы с $\Delta m = 1$

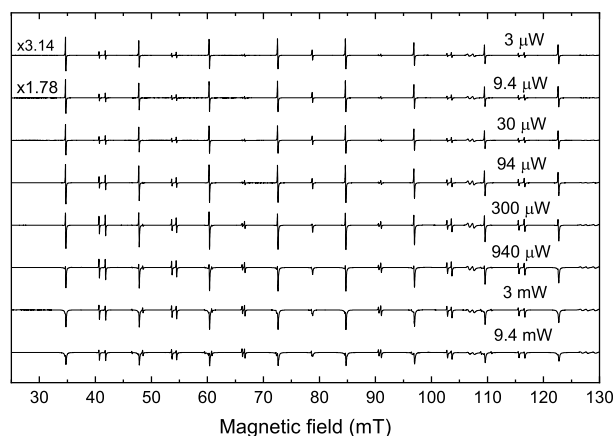


Рис. 1. Экспериментальные спектры $^{167}\text{Er}^{3+}$ в YSO, записанные на спектрометре ELEXSYS с диэлектрическим резонатором при различной мощности микроволнового генератора P , указанной в правой части спектров. Цифры в левой части показывают относительное увеличение масштаба спектра

и $\Delta m = 2$. Ориентационные зависимости спектров хорошо описываются использованным в [26] эффективным спиновым гамильтонианом, учитывающим зеемановскую энергию электронных и ядерных спинов во внешнем магнитном поле и энергию сверхтонкого взаимодействия электронного спина с ядерным спином и с ядерным электрическим квадрупольным моментом. На рис. 1 представлены спектры ЭПР иона $^{167}\text{Er}^{3+}$ в кристаллографической позиции Site 1 монокристалла YSO, записанные на спектрометре ELEXSYS при ориентации внешнего магнитного поля B вдоль кристаллографической оси b . Магнитная компонента микроволнового поля была направлена вдоль оси D_1 .

На спектрах присутствуют 8 интенсивных одиночных линий, соответствующих «разрешенным» переходам. Между ними имеются более слабые линии, соответствующие «запрещенным» переходам с $\Delta m = 1$. Дублетная структура «запрещенных» переходов обязана вкладу электрических квадрупольных взаимодействий [26]. Видно, что форма линий на спектрах существенно зависит от мощности P . При $P < 100$ мкВт форма линии соответствует нормальной для стационарных спектров ЭПР производной контура линии поглощения. При $P = 300$ мкВт форма линии «разрешенных» переходов становится асимметричной, а при $P > 1$ мВт появляется заметный вклад линии аномальной формы, характерной для собственно контура линии резонансного поглощения. Для «запрещенных» переходов форма линии также изменяет свою форму при несколько большей мощности. Анализ формы линии показал, что экспериментально наблюдаемая форма линии может

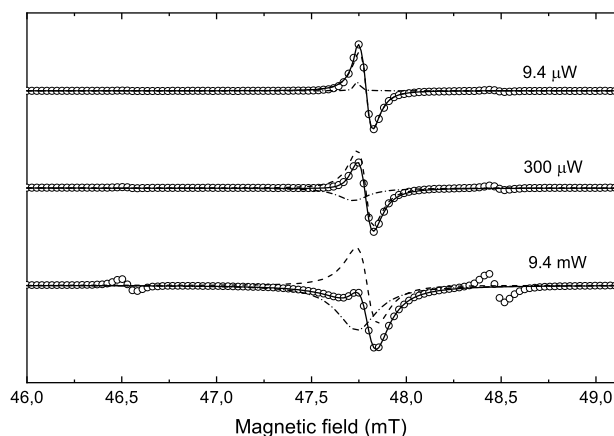


Рис. 2. Форма линии «разрешенного» резонансного перехода иона $^{167}\text{Er}^{3+}$ при измерении на спектрометре ELEXSYS с различной микроволновой мощностью, показанной в правой части спектров. Кружки — эксперимент, штриховая и штрихпунктирная линии — вклад нормальной и аномальной компонент соответственно. Сплошная линия — сумма двух компонент

быть аппроксимирована суммой двух линий: нормальной для стационарного ЭПР производной линии поглощения и аномальной линии, представляющей инвертированную линию поглощения. Примеры такого разложения резонансной линии на две компоненты, выполненного с использованием программного пакета EasySpin [38], для одного «разрешенного» перехода представлены на рис. 2. При этом спектры были нормированы по амплитуде обычной компоненты резонансных линий. Оказалось, что нормальная и аномальная компоненты линий имеют форму, близкую к лоренцевой. При большой микроволновой мощности амплитуда линии «разрешенного» резонансного перехода уменьшается вследствие насыщения, и на спектрах рядом с «разрешенными» переходами становятся видны «запрещенные» переходы с $\Delta m = 2$. Вероятность этих «запрещенных» переходов невелика, поэтому для них форма линии не зависит от микроволновой мощности.

При измерении спектров ЭПР этого образца при тех же условиях на спектрометре EMXplus с металлическим резонатором форма резонансных линий не зависела от микроволновой мощности. На рис. 3 приведены зависимости от микроволновой мощности амплитуд нормальной и аномальной компонент резонансных линий для одного «разрешенного» перехода в магнитном поле 47.8 мТл при измерении на спектрометре ELEXSYS и амплитуда нормального сигнала при измерении на спектрометре EMXplus.

Результаты измерений на двух спектрометрах нормированы по максимуму теоретических зависимостей. Видно, что при небольшой мощности P

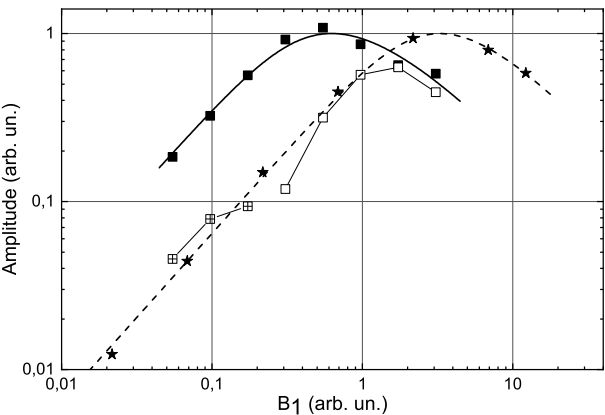


Рис. 3. Зависимость амплитуды резонансных линий от амплитуды микроволнового поля. Заполненные квадраты соответствуют нормальной компоненте «разрешенного» перехода, измеренного на спектрометре ELEXSYS. Пустые квадраты соответствуют аномальной компоненте этого перехода. Перечеркнутые пустые квадраты соответствуют аномальной линии положительного знака. Звездочки соответствуют интенсивности резонансного перехода, измеренного на спектрометре EMXplus. Толстые линии — расчет с учетом частичного насыщения резонансного перехода. Тонкие линии соединяют экспериментальные точки между собой

наблюдается линейная зависимость амплитуды линий обычной формы от мощности в логарифмическом масштабе. Это типично для резонансного поглощения в отсутствие насыщения. При увеличении P резонансный переход насыщается, разность населенностей между двумя зеемановскими уровнями уменьшается, и зависимость амплитуды линии от величины P становится нелинейной. Такие зависимости характерны для насыщения неоднородно уширенного резонансного перехода с учетом процессов спектральной диффузии [39]. Для расчета этих зависимостей мы модифицировали выражение (2.12) в [39] для того, чтобы выделить зависимость амплитуды сигнала от величины микроволнового поля, выраженной в относительных единицах $B_1 = \sqrt{P}$:

$$A = K_1 \frac{K_2 B_1}{\sqrt{1 + (K_2 B_1)^2 + \beta (K_2 B_1)^2}} \quad (1)$$

Величина K_1 определяется параметрами спиновой системы. Зависимость амплитуды резонансной линии от величины B_1 при постоянной температуре определяется только параметром

$$K_2 = \alpha \frac{(g \mu_B S_x) / \hbar}{\omega_1 + \omega_D}, \quad (2)$$

где α определяет соотношение между микроволновой мощностью и величиной B_1 , g — фактор спек-

Таблица

Спектрометр	K_1	K_2	β
ELEXSYS	1.6124	2.0559	0.3712
EMXplus	2.2929	0.3005	0.7348

троскопического расщепления, μ_B — магнетон Бора, S_x — матричный элемент резонансного перехода между двумя уровнями спиновой системы с произвольным спином [40, 41], ω_1 — скорость спин-решеточной релаксации, ω_D — скорость спектральной диффузии. Величина β отражает роль спектральной диффузии в процессах спиновой динамики. В отсутствие спектральной диффузии $\beta = 0$. Оптимальные значения коэффициентов для наилучшего описания экспериментальных данных приведены в таблице. Толстые линии на рис.3 представляют теоретический расчет зависимости амплитуды нормальных компонент линии от микроволновой мощности при данных коэффициентах.

В рамках данной статьи мы не обсуждаем величину и физическую природу параметров в (1) и (2). Отметим только, что влияние процессов спектральной диффузии на процессы насыщения резонансных переходов значительно сильнее при измерениях на спектрометре EMXplus. Маленькая величина параметра K_2 при измерениях на спектрометре EMXplus является следствием значительно меньшей величины магнитной компоненты микроволнового поля в металлическом резонаторе при той же микроволновой мощности по сравнению с диэлектрическим резонатором.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.2 видно, что форма резонансных линий представляет сумму двух компонент. Это обычная для стационарного ЭПР линия, представляющая производную от резонансного поглощения по магнитному полю, и аномальная компонента, представляющая собственно линию резонансного поглощения. При малой микроволновой мощности в разложении формы экспериментальной линии присутствует небольшая аномальная компонента положительного знака. Мы полагаем, что появление этой компоненты вызвано небольшой асимметрией формы линии резонансного перехода. Амплитуда этой линии примерно пропорциональна амплитуде обычной компоненты резонансной линии. Появление интенсивных резонансных линий аномальной формы при большой микроволновой мощности мы связываем с возбуждением в спиновой системе электриче-

ских квадрупольных переходов. Эти переходы возбуждаются осциллирующим градиентом электрической компоненты микроволнового поля, всегда присутствующим в диэлектрическом резонаторе спектрометра ЭПР [36].

Это явление впервые было обнаружено нами при изучении спектров ЭПР примесных парамагнитных центров Ho^{3+} в синтетическом форстерите [42, 43]. Позже резонансные линии были обнаружены в спектрах ЭПР примесных ионов Yb^{3+} в Mg_2SiO_4 [44] при измерениях на спектрометре ЭПР с диэлектрическим резонатором. Мы полагаем, что наблюдаемые изменения формы резонансных линий являются спектроскопическим проявлением взаимодействия между магнитной дипольной и электрической квадрупольной подсистемами высокоспиновой системы. Доказательства того, что наблюдаемые изменения формы линии спектров ЭПР действительно обязаны резонансному возбуждению электрических квадрупольных переходов, приведены в работе [43]. Данная статья посвящена, главным образом, новой трактовке природы физических взаимодействий, приводящих к наблюдаемому эффекту.

В работах [42, 43] было установлено следующее.

1. Электрические квадрупольные переходы возбуждаются градиентом электрической компоненты микроволнового поля в диэлектрическом резонаторе.

2. Имеется сильная зависимость амплитуды аномальной составляющей спектра линии ЭПР от мощности микроволнового излучения в резонаторе, которая имеет пороговый характер.

3. Порог мощности, при котором появляется аномальная составляющая, уменьшается с уменьшением температуры.

4. Фаза аномальной компоненты сдвинута по отношению к фазе нормальной компоненты, совпадающей с фазой модуляции магнитного поля.

5. Аномальный сигнал имеет разную фазу для резонансных переходов с разным знаком производной зависимости резонансной частоты от магнитного поля.

Для того чтобы объяснить появление в спектрах ЭПР линий аномальной формы, мы должны рассмотреть алгоритм работы приемного тракта спектрометра ЭПР в режиме с модуляцией магнитного поля. Он заключается в том, что в каждый полупериод модуляции сигнал, поступающий с микроволнового детектора спектрометра, интегрируется, и выходной сигнал представляет разность интегралов

двух полупериодов. Если амплитуда модуляции магнитного поля много меньше, чем ширина линии резонансного перехода, форма линии на спектрах ЭПР представляет производную линии резонансного поглощения по магнитному полю.

Формально, для получения аномальной формы сигнала ЭПР необходимо в алгоритме работы приемного тракта спектрометра ЭПР заменить разность интегралов сигнала поглощения для двух полупериодов модуляции, их суммой. Эквивалентная операция состоит в инверсии знака интеграла в одном из двух полупериодов модуляции магнитного поля. Для резонансных переходов в ЭПР-спектроскопии это может быть при синхронных с модуляцией магнитного поля осцилляциях резонансного поглощения и резонансного излучения электромагнитного поля. В физических системах такая ситуация реализуется для осциллятора, совершающего колебания на собственной частоте ω_0 и находящегося под действием модулируемой по частоте внешней периодической силы $\omega = \omega_0 \sin(\omega_m \cdot t)$, где ω_m — частота модуляции. В полупериод модуляции, когда $\omega > \omega_0$, фаза внешней силы будет опережать фазу осциллятора, и энергия внешней силы будет поглощаться осциллятором. В другой полупериод фаза внешней силы будет отставать от фазы осциллятора, и энергия осциллятора будет излучаться [15]. Таким образом, синхронно с частотой модуляции магнитного поля будет происходить осцилляция знака S_y компоненты спинов во вращающейся системе координат. В работах [42, 43] мы полагали, что эти два связанных осциллятора являются магнитным дипольным и существующим электрическим квадрупольным моментами электронной оболочки примесного иона, которые одновременно возбуждаются магнитной и электрической компонентами микроволнового поля в резонаторе спектрометра ЭПР.

При этом не было дано убедительного объяснения пороговому характеру появления резонансных линий аномальной формы и зависимости величины этого порога от температуры. Это может быть сделано на основе результатов работы [41], где на примере электронного спина $S = 1$ было показано, что селективное возбуждение одного резонансного перехода в трехуровневой спиновой системе приводит к обратимому преобразованию компонент магнитного дипольного момента в компоненты электрического квадрупольного момента. Это приводит к изменению абсолютной величины дипольного момента спиновой системы и связанному с ним преобразованию дипольной поляризации спиновой системы в квадрупольное выстраивание.

При этом градиент электрической компоненты микроволнового поля взаимодействует с образовавшимся динамическим квадрупольным моментом. В этом случае магнитный дипольный и электрический квадрупольный моменты связаны отношением ведущий–ведомый. Когда при модуляции магнитного поля происходит его увеличение, фаза прецессии поперечных компонент магнитного дипольного момента опережает фазу прецессии поперечных компонент электрического квадрупольного момента, а при уменьшении магнитного поля фаза поперечных компонент магнитного дипольного момента отстает от фазы электрического квадрупольного момента. В результате появляется осциллирующий знакопеременный сдвиг фаз между поперечными компонентами магнитного дипольного и электрического квадрупольного моментов. Знак этого сдвига меняется дважды за период модуляции, и обмен энергией между этими двумя осцилляторами осциллирует с частотой модуляции магнитного поля. В результате сигнал на выходе приемного тракта спектрометра ЭПР принимает форму линии резонансного поглощения, а не его производной.

Скорость преобразования дипольного момента в квадрупольный определяется частотой «нutation» S_z -компоненты дипольного момента во вращающейся системе координат при резонансном возбуждении. Эта скорость пропорциональна амплитуде магнитной компоненты микроволнового поля B_1 . Величина создаваемого квадрупольного момента зависит от соотношения двух конкурирующих процессов: нutation спинов при резонансном возбуждении и релаксационных процессов, стремящихся вернуть спиновую систему в равновесное состояние. О степени преобразования дипольного момента в квадрупольный можно судить по отклонению величины S_z -компоненты дипольного момента от равновесного значения при заданной температуре в отсутствие резонансного возбуждения. Здесь есть полная аналогия с хорошо известным явлением насыщения резонансного перехода, где также существует пороговое значение микроволновой мощности, при котором интенсивность резонансной линии перестает линейно зависеть от микроволновой мощности вследствие уменьшения величины S_z . Пороговое значение интенсивности микроволнового излучения в обоих случаях определяется равенством скорости изменения S_z -компоненты дипольного момента при резонансном возбуждении и скорости релаксации спиновой системы к невозмущенному состоянию. В соответствии с (2) пороговое значение B_1 зависит от скорости спин-решеточной релаксации, которая для

ионов Er^{3+} в YSO быстро растет с повышением температуры [45]. Поэтому величина порогового значения микроволновой мощности, при котором появляется аномальная форма линии, как было отмечено в [42, 43], также растет с повышением температуры. На рис. 3 видно, что аномальная линия в спектрах ЭПР и эффект насыщения появляются при примерно одинаковой микроволновой мощности.

Отметим, что электрические квадрупольные переходы, вызванные резонансным взаимодействием осциллирующего градиента электрического поля с квадрупольным моментом электронных и ядерных спинов, ранее уже наблюдались. В работе [46] электрические квадрупольные переходы возбуждались бегущей электромагнитной волной в магнитно-упорядоченной спиновой системе $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$. Электрические квадрупольные переходы с изменением проекции ядерного спина на ось квантования $\Delta I_z = \pm 2$, запрещенные правилами отбора для дипольных переходов, наблюдались в осциллирующем электрическом поле конденсатора для ядерных спинов ^{75}As , ^{69}Ga и ^{71}Ga в монокристалле GaAs [47]. При совместном возбуждении магнитных дипольных и электрических квадрупольных переходов на ядрах ^{75}As , ^{69}Ga и ^{71}Ga наблюдалось влияние электрических квадрупольных переходов на интенсивность резонансных линий магнитных дипольных переходов [48]. В работе [49] для создания осциллирующего градиента электрического поля на ядерных спинах ^{23}Na в NaCl возбуждались интенсивные акустические колебания. В работах [50, 51] на ядерных спинах ^{127}I в CsI были зарегистрированы сигналы ядерного спинового эха, возбуждаемые комбинацией резонансных электромагнитных и акустических импульсов. Причем электромагнитные импульсы возбуждали магнитные дипольные, а акустические — электрические квадрупольные переходы.

5. ВЫВОДЫ

При стандартной методике исследования стационарных спектров ЭПР примесных ионов $^{167}\text{Er}^{3+}$ в монокристалле Y_2SiO_5 на спектрометре ЭПР ELEXYS E680 с диэлектрическим резонатором обнаружена аномальная зависимость формы резонансных линий от микроволновой мощности. При небольшой микроволновой мощности резонансные линии на спектрах имеют обычную форму производной линии резонансного поглощения. При увеличении микроволновой мощности и частичном насыщении резонансного перехода форма линий изменяется и представляет собой суперпозицию

обычной производной линии резонансного поглощения и аномальной линии, имеющей форму собственно резонансного поглощения. Появление линии аномальной формы при интенсивном резонансном воздействии на высокоспиновую систему объясняется преобразованием магнитного дипольного момента электронной спиновой системы в электрический квадрупольный момент и образованием системы связанных магнитного дипольного и электрического квадрупольного осцилляторов. Мы полагаем, что в диэлектрическом резонаторе спектрометра ЭПР микроволновое электромагнитное поле одновременно возбуждает два типа резонансных переходов. Магнитная компонента возбуждает магнитные дипольные переходы, а градиент электрической компоненты возбуждает электрические квадрупольные переходы в динамической квадрупольной подсистеме, создаваемой интенсивным резонансным возбуждением. Аномальная компонента резонансной линии является следствием возникающего при этом осциллирующего с частотой модуляции магнитного поля знакопеременного сдвига фазы между когерентностями дипольной и квадрупольной подсистем. Возможность возбуждения электрических квадрупольных переходов в высокоспиновых системах необходимо принимать во внимание при исследовании и интерпретации спектров ЭПР таких систем на спектрометрах с диэлектрическим резонатором.

Благодарности. Авторы выражают признательность В. А. Шустову за рентгенографические исследования образца.

Финансирование. Работа выполнена в рамках гос. задания ФИЦ КазНЦ РАН с использованием научного оборудования Коллективного спектро-аналитического центра физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Thiel, T. Böttger, and R. L. Cone, *J. Lumin.* **131**, 353 (2011).
2. J. J. L. Morton and P. Bertet, *J. Magn. Reson.* **287**, 128 (2018).
3. M. Businger, A. Tiranov, K. T. Kaczmarek et al., *Phys. Rev. Lett.* **124**, 053606 (2020).
4. A. Ortu, A. Tiranov, S. Welinski et al., *Nature Materials* **17**, 671 (2018).
5. A. Ortu, A. Tiranov, S. Welinski, J. J. Longdell, E. Fraval, M. J. Sellars et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 063601 (2005).
6. E. Fraval, M. J. Sellars, and J. J. Longdell, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 077601 (2004).
7. G. A. Álvarez, A. Ajoy, X. Peng, and D. Suter, *Phys. Rev. A* **82**, 042306 (2010).
8. M. A. A. Ahmed, G. A. Álvarez, and D. Sute, *Phys. Rev. A* **87**, 042309 (2013).
9. F. Bloch, *Phys. Rev.* **70**, 460 (1946).
10. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1972), т. 1 [A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition ions*, Clarendon Press, Oxford (1970).
11. U. Fano, *Phys. Rev.* **133**, B828 (1964).
12. R. C. Hilborn, L. R. Hunter, K. Johnson et al., *Phys. Rev. A* **50**, 2467 (1994).
13. R. Wieser, *Phys. Rev. B* **84**, 054411 (2011).
14. H.-J. Stöckmann and D. Dubbers, *New J. Phys.* **16**, 053050 (2014).
15. J. D. Macomber, *The Dynamics of Spectroscopic Transitions*, Wiley, New York, London, Sydney, Toronto (1976), ch. 3.
16. G. Wolfowicz, H. Maier-Flaig, R. Marino et al., *Phys. Rev. Lett.* **114**, 170503 (2015).
17. S. Welinski, A. Ferrier, M. Afzelius et al., *Phys. Rev. B* **94**, 155116 (2016).
18. H.-J. Lim, S. Welinski, A. Ferrier et al., *Phys. Rev.* **97**, 064409 (2018).
19. G. Dold, C. W. Zollitsch, J. O'Sullivan et al., *Phys. Rev. Applied* **11**, 054082 (2019).
20. M. N. Popova, S. A. Klimin, S. A. Moiseev et al., *Phys. Rev. B* **99**, 235151 (2019).
21. A. A. Sukhanov, V. F. Tarasov, R. M. Eremina et al., *Appl. Magn. Reson.* **48**, 589 (2017).
22. А. А. Суханов, В. Ф. Тарасов, Ю. Д. Заварцев и др., *Письма в ЖЭТФ* **108**, 211 (2018).
23. R. M. Eremina, V. F. Tarasov, K. B. Konov et al., *Appl. Magn. Reson.* **49**, 53 (2018).
24. R. F. Likerov, V. F. Tarasov, A. A. Sukhanov et al., *Optical Materials* **85**, 414 (2018).
25. R. F. Likerov, V. F. Tarasov, A. A. Sukhanov et al., *Magn. Reson. Solids* **22**, 20201(2020).
26. O. Guillot-Noël, Ph. Goldner, and Y. Le Du, *Phys. Rev. B* **74**, 214409 (2006).

27. O. Guillot-Noël, H. Vezin, Ph. Goldner et al., *Phys. Rev. B* **76**, 180408 (2007).
28. S. Welinski, C.W. Thiel, J. Dajczgewand et al., *Optical Materials* **63**, 69 (2017).
29. S. Welinski, Ph. J. T. Woodburn, N. Lauk et al., *Phys. Rev. Lett.* **122**, 247401 (2019).
30. Y.-H. Chen, X. Frnandez-Gonzalvo, S. P. Horvath et al., *Phys. Rev. B* **97**, 024419 (2018).
31. J.-Y. Huang, P. Y. Li, Z.-Q. Zhou et al., *Phys. Rev. B* **105**, 245134 (2022).
32. Максимов, Ю. А. Харитонов, В. В. Илюхин и др., *ДАН* **183**, 1072 (1968).
33. S. Campos, A. Denoyer, S. Jandl et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 4579 (2004).
34. Y. Sun, T. Böttger, C. W. Thiel et al., *Phys. Rev. B* **77**, 085124 (2008).
35. E. Reijerse, A. Savitsky, in *EPR Spectroscopy: Fundamentals and Methods*, ed. by D. Goldfarb and S. Stoll, Wiley and Sons, Chichester, West Sussex, UK (2018), p. 235.
36. J. L. Harthoorn and J. Smidt, *Appl. Sci. Res.* **20**, 148 (1969).
37. N. L. Jobbitt, J.-P. R. Wells, M. F. Reid et al., *Phys. Rev. B* **104**, 155121 (2021).
38. S. Stoll and A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **178**, 42 (2006).
39. E. L. Wolf, *Phys. Rev.* **142**, 555 (1966).
40. A. V. Astashkin and A. Schweiger, *Chem. Phys. Letters* **174**, 595 (1990).
41. К. М. Салихов, *ЖЭТФ* **162**, 630 (2022).
42. В. Ф. Тарасов, Р. Б. Зарипов, Н. К. Соловаров и др., *Письма в ЖЭТФ* **93**, 312 (2011).
43. V. F. Tarasov, R. B. Zaripov, N. K. Solovarov et al., *Appl. Magn. Reson.* **45**, 239 (2014).
44. В. Ф. Тарасов, А. А. Суханов, В. Б. Дудникова и др., *Письма в ЖЭТФ* **106**, 78 (2017).
45. I. N. Kurkin and K. P. Chernov, *Physica B+C* **101**, 233 (1980).
46. M. Akaki, D. Yoshizawa, A. Okutani et al., *Phys. Rev. B* **96**, 214406 (2017).
47. И. И. Садыков, Е. П. Хаймович. *Письма в ЖЭТФ* **34**, 441 (1981).
48. N. E. Brun, R. J. Mahler, H. Mahon, and W. L. Pierce, *Phys. Rev.* **129**, 1965 (1963).
49. W. G. Proctor, W. A. Robinson, *Phys. Rev.* **104**, 1344 (1956).
50. В. А. Голенищев-Кутузов, Н. К. Соловаров, В. Ф. Тарасов, *Письма в ЖЭТФ* **22**, 266 (1975).
51. В. А. Голенищев-Кутузов, А. И. Сиразиев, Н. К. Соловаров, В. Ф. Тарасов, *ЖЭТФ* **71**, 1074 (1976).