

05,08

Парамагнитные центры в легированном хромом ортосиликате скандия

© В.А. Важенин¹, А.П. Потапов¹, А.В. Фокин¹, М.Ю. Артёмов¹, В.А. Исаев²¹ Уральский федеральный университет (Институт естественных наук и математики), Екатеринбург, Россия² Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 10 марта 2022 г.

В окончательной редакции 10 марта 2022 г.

Принята к публикации 5 мая 2022 г.

В X-диапазоне исследован ЭПР-спектр монокристаллов ортосиликата скандия с примесью хрома. В кристаллографической и локальной системах координат определены параметры спиновых гамилтонианов двух центров Cr^{3+} , замещивших скандий в неэквивалентных триклинных позициях и демонстрирующих в главных осях ромбическую симметрию. Обнаружен и исследован спектр центра Gd^{3+} , локализованного в одной из позиций скандия, определены параметры тонкой структуры его основного состояния. В исследованных кристаллах также наблюдались ЭПР-сигналы не идентифицированных парамагнитных центров.

Ключевые слова: ортосиликат скандия, примесные ионы, парамагнитный резонанс.

DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52691.374

1. Введение

Ортосиликат скандия Sc_2SiO_5 является структурным аналогом силиката иттрия Y_2SiO_5 , который при легировании ионами хрома, рассматривается в качестве активной среды твердотельных лазеров, работающих в ближней инфракрасной области, а также в качестве пассивного лазерного затвора, а с примесью ионов Ce^{3+} проявляет эффективные сцинтилляционные свойства. Кристаллическая структура Sc_2SiO_5 исследована в работах [1,2], люминесцентные и лазерные свойства силиката скандия изучались авторами [3,4], а ядерный магнитный резонанс ^{45}Sc в [5].

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) примесных центров хрома в Sc_2SiO_5 исследован авторами [6,7]. В [6] установлено, что ионы Cr^{3+} (электронный спин $S = 3/2$) входят в кристалл, замещая ионы Sc^{3+} в двух физически неэквивалентных триклинных позициях, в работе кроме того были определены величины расщеплений основного состояния в нулевом магнитном поле. Наличие двух неэквивалентных центров Cr^{3+} крайне различной интенсивности в Y_2SiO_5 обнаружено в работе [8].

Авторами [7] в монокристалле Sc_2SiO_5 измерено ориентационное поведение спектров ЭПР двух примесных центров изотопа $^{53}\text{Cr}^{3+}$, определены параметры тензоров тонкой структуры основного состояния в главных осях (локальных системах координат), получены величины изотропного сверхтонкого взаимодействия, обнаружено, что для некоторых ориентаций вероятность запрещенных сверхтонких переходов становится сравнимой с вероятностью разрешенных переходов.

В работах [6,7] образцы $\text{Sc}_2\text{SiO}_5:\text{Cr}$ кроме интенсивных переходов Cr^{3+} , демонстрировали большое количество слабых, не идентифицированных ЭПР-сигналов (рис. 1).

Настоящая работа представляет детальное исследование зависимости ЭПР-спектра $\text{Sc}_2\text{SiO}_5:\text{Cr}$ от ориентации магнитного поля, определение параметров спинового гамилтониана (СГ) центров Cr^{3+} как в кристаллографической, так и в локальной системах координат, а также попытку идентифицировать другие наблюдаемые парамагнитные центры.

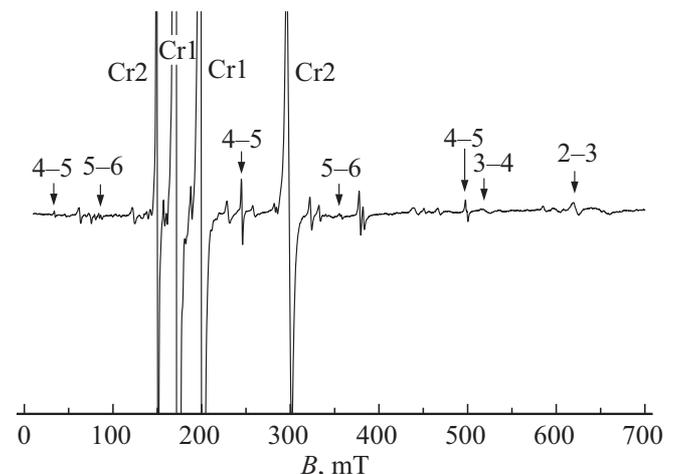


Рис. 1. Спектр ЭПР кристалла Sc_2SiO_5 с примесью хрома на частоте 9700 МГц при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$. Интенсивные сигналы принадлежат переходам двух центров Cr^{3+} . Стрелками помечены идентифицированные сигналы центра Gd^{3+} .

2. Образцы и методика измерений

В работе исследовались монокристаллы силиката скандия с концентрацией хрома (с естественным содержанием изотопов) порядка 1 wt% в шихте. Кристаллы были выращены сотрудниками Кубанского государственного университета методом Чохральского из иридиевого тигля в азотной атмосфере со скоростью вытягивания 1.5 mm/h при температуре выше 1970°С [6].

Кристаллы Sc_2SiO_5 имеют моноклинную пространственную группу $C2/c$ (C_{2h}^6). В ячейке $I2/c$ постоянные решетки: $a = 0.997$ nm, $b = 0.643$ nm, $c = 1.206$ nm и угол между a и c осями 103.94° [1]. Все атомы в структуре имеют симметрию 1 ($C1$): кремний находится в искаженном кислородном тетраэдре, ионы Sc^{3+} занимают две неэквивалентные позиции с координационными числами 6 ($M1$) и 7 ($M2$). Каждая атомная позиция размножается элементами симметрии ячейки (инверсия и ось $C_2 \parallel b$) до четырех. В связи с этим, при локализации парамагнитного иона в любой из трех позиций ($M1$, $M2$, Si) в ЭПР будет наблюдаться два магнитно неэквивалентных спектра. Если магнитное поле находится в плоскости ac или при $B \parallel b$ (B — индукция магнитного поля) эти два спектра становятся эквивалентными.

Измерения ориентационного поведения спектров ЭПР при комнатной температуре проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus Bruker в полях до 1.5 Т. Образцы в резонаторе спектрометра крепились к держателю, закрепленному на штанге штатного автоматического гониометра и способному вращаться вокруг перпендикулярной штанге оси. Предварительное определение направлений кристаллографических осей в образцах проводилось на рентгеновском дифрактометре.

3. Центры Cr^{3+} в ортосиликате скандия

Результаты измерений ориентационного поведения резонансных положений сигналов двух центров Cr^{3+} (Cr 1 и Cr 2) в двух ортогональных плоскостях приведены на рис. 2, 3. Расщепление сигналов (двойные точки на рис. 2) обусловлено небольшим выходом магнитного поля из плоскости ac , величина которого по нашим оценкам не превышает одного градуса. В процедуре оптимизации параметров спинового гамильтониана использовались усредненные значения положений переходов. В азимутальной зависимости (рис. 2) кроме внутривдублетных переходов (1–2) и (3–4) в высоких полях наблюдались и междудублетные (2–3), что обеспечило высокую точность определения величин начального расщепления.

Полярная угловая зависимость (рис. 3) измерена в плоскости zx , $z \parallel b$, ось x ($\varphi = 0^\circ$ на рис. 2) согласно рентгеновским данным близка к c . Сравнение наших результатов с [7] показало, что угол между осью x и осью D_1 (D_1 и D_2 — оси оптической индикатрисы, угол

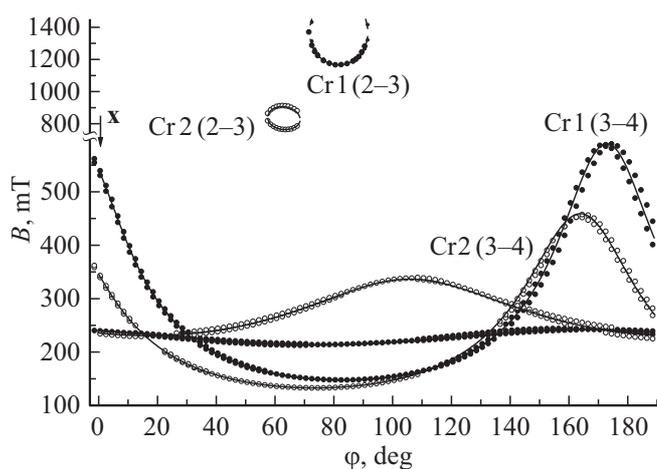


Рис. 2. Угловая зависимость положений переходов двух центров Cr^{3+} в плоскости ac на частоте 9630 МГц, точки (для Cr 1 — черные) — эксперимент, кривые — расчет с параметрами табл. 1. Двойные точки обусловлены расщеплением сигналов за счет выхода магнитного поля из плоскости ac . Высокополевые кольца образованы междудублетными переходами (2–3) центров хрома.

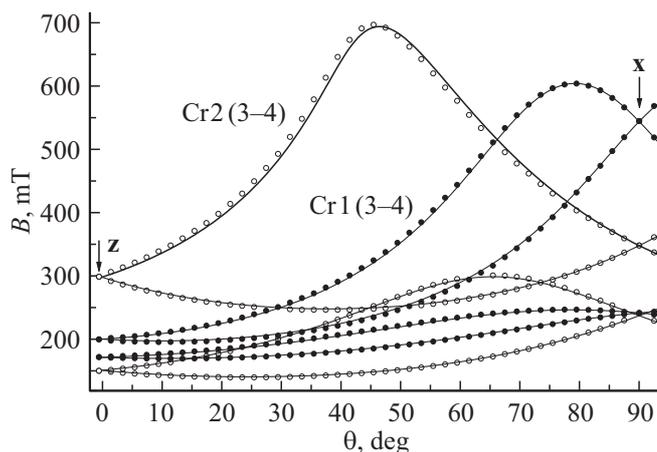


Рис. 3. Ориентационное поведение положений переходов двух центров Cr^{3+} в плоскости zx , точки (для Cr 1 — черные) — эксперимент, кривые — расчет с параметрами табл. 1. Ось x примерно параллельна c .

между D_1 и c равен 66.2° [9]) составляет -60.2° и, следовательно, x отстоит от c на 6° .

В указанной системе координат для описания спектра центров хрома триклинной симметрии со спином $S = 3/2$ использовались два первых слагаемых гамильтониана (1). Оптимизация (fitting) параметров СГ центров Cr^{3+} проводилась путем минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных и измеренных частот переходов в резонансных полях рис. 2, 3. Результаты fitting процедуры с изотропным g -фактором в системе координат xyz приведены в табл. 1. СГ двух магнитно неэквивалентных центров Cr^{3+} (Cr 1 и Cr 2) отличаются лишь знаками b_{21} и c_{21} .

Таблица 1. Параметры СГ двух центров Cr³⁺ в Sc₂SiO₅ при комнатной температуре. (Расщепление в нулевом поле — Δ, b_{nm}, c_{nm} и среднеквадратичное отклонение — F (GHz); углы Эйлера — α, β, γ (deg); N — число положений переходов, использованных в процедуре оптимизации. Двойные знаки параметров b₂₁ и c₂₁ соответствуют двум магнитно-неэквивалентным центрам)

Центры	Cr 1			Cr 2		
	z b	В главных осях [эта работа]	В главных осях [7]	z b	В главных осях [эта работа]	В главных осях [7]
g	1.970	1.970	1.9592	1.970	1.970	1.9534
b ₂₀	-4.75	32.08	32.80	-10.94	19.74	19.7
b ₂₁	±15.46	-8.1 · 10 ⁻³	—	±28.39	-5.1 · 10 ⁻³	—
b ₂₂	-19.50	16.89	17.58	-17.40	14.41	14.43
c ₂₁	±106.75	2.3 · 10 ⁻³	—	±42.72	-0.6 · 10 ⁻³	—
c ₂₂	4.26	-3.1 · 10 ⁻³	—	7.64	0.7 · 10 ⁻³	—
F(N)	58(203)	—	—	81(182)	—	—
Δ	67.16		68.7	42.84		42.8
α±	262.8	82.8	—	253.6	73.6	—
β	126.2		—	111.8		—
γ	272.1		—	287.2		—

В табл. 1 также приведены параметры СГ Sc₂SiO₅:Cr³⁺ в локальной системе координат (в главных осях), полученной вращением системы координат для максимизации параметра b₂₀. Там же приводятся углы Эйлера системы главных осей относительно xyz. При этом тензор тонкой структуры второго ранга становится диагональным, остальные компоненты тензора практически исчезают. Как видно в главных осях полученные параметры СГ хорошо согласуются с результатами [7].

Полученные параметры b₂₀ (табл. 1) радикально отличаются по величине от b₂₀(Cr 1) = 22.9 GHz и b₂₀(Cr 2) = 14.1 GHz, приведенных в выражениях (14), (15) работы [6] (остальные параметры тонкой структуры могут отличаться из-за разного выбора осей xy). Причиной этого несовпадения оказалось ошибочное утверждение [6], что данные параметры получены в системе координат z || b, тогда как это было сделано в некоторой СК для магнитного поля, вращающегося в плоскости ac. После перехода в главные оси (в результате максимизации b₂₀) значения параметров b₂₀, b₂₂ [6] отклоняются от данных табл. 1 не более чем на 0.5 GHz. Кроме того, замечено, что на рис. 9 в [6] магнитное поле вращалось не точно в плоскости, о чем свидетельствует несовпадение положений сигналов в ориентациях, отличающихся на 180°, что объясняет низкое качество описания эксперимента.

В работе [8] сообщалось, что отношение пиковых интенсивностей сигналов Cr 1 и Cr 2 в силикате скандия примерно равно 4. Сравнение интегральных интенсивностей переходов с учетом вероятностей позволило нам

прийти к выводу, что отношение концентраций Cr 1/Cr 2 около 10.

4. Центры Gd³⁺ в ортосиликате скандия

На рис. 4, 5 представлены угловые зависимости положений всех измеримых ЭПР сигналов (кроме переходов центров Cr 1 и Cr 2) в двух плоскостях (xy и xz), в которых были исследованы центры Cr³⁺ (разд. 3). Измерения поведения спектра (особенно в полях 150–350 mT) осложнено наличием интенсивных переходов центров Cr³⁺ (см. рис. 1), а также сильной зависимостью интенсивности сигналов от ориентации магнитного поля. На этих же рисунках приведены (в виде кривых) результаты численной диагонализации матрицы спинового гамильтониана для центра с S = 7/2 [10]:

$$\begin{aligned}
 H_{sp} = & (\mathbf{BgS}) + \frac{1}{3} \sum_m (b_{2m}O_{2m} + c_{2m}\Omega_{2m}) \\
 & + \frac{1}{60} \sum_m (b_{4m}O_{4m} + c_{4m}\Omega_{4m}) \\
 & + \frac{1}{1260} \sum_m (b_{6m}O_{6m} + c_{6m}\Omega_{6m}), \quad (1)
 \end{aligned}$$

где g — g-фактор, β — магнетон Бора, O_{nm}, Ω_{nm} — спиновые операторы Стивенса, b_{nm}, c_{nm} — параметры тонкой структуры [10].

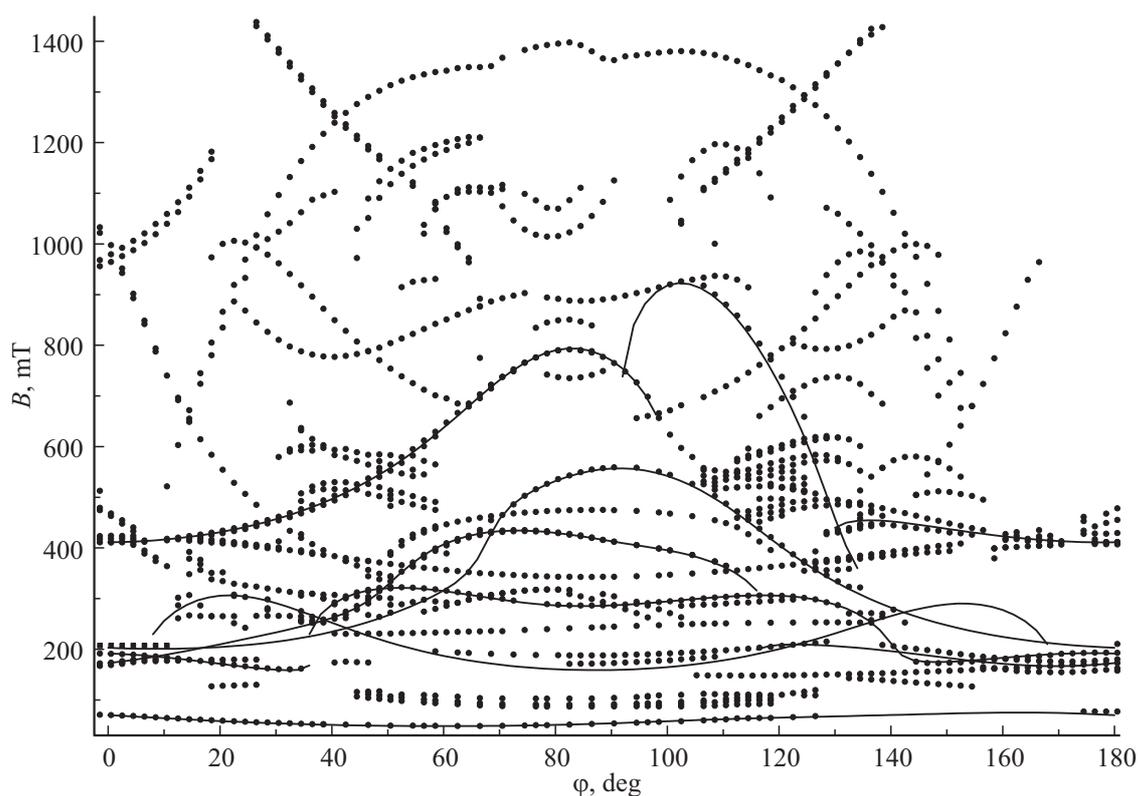


Рис. 4. Угловая зависимость положений наблюдаемых ЭПР сигналов в плоскости ac на частоте 9630 МГц. Кривые — результаты расчета поведения переходов идентифицированного центра Gd^{3+} с параметрами табл. 2. Положения сигналов центров Cr^{3+} не приводятся.

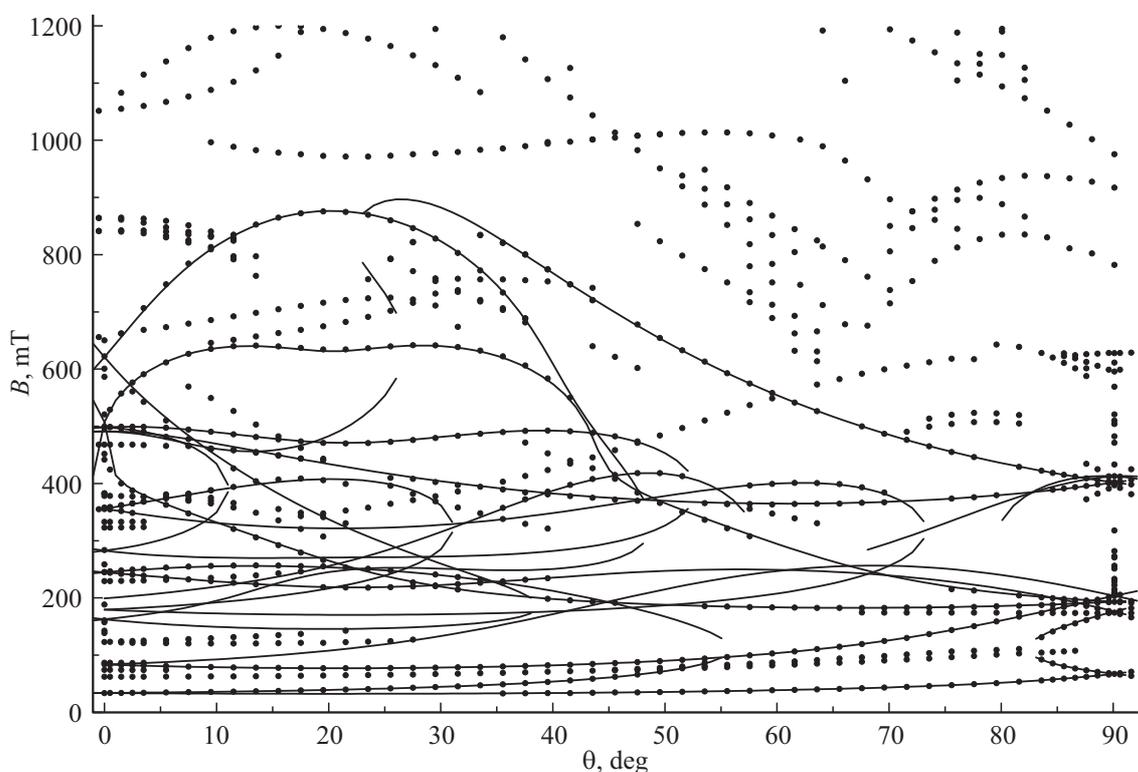


Рис. 5. Ориентационное поведение положений измеримых ЭПР сигналов в плоскости zx . Ось x примерно параллельна c . Кривые — результаты расчета поведения переходов идентифицированного центра Gd^{3+} с параметрами табл. 2. Положения сигналов центров Cr^{3+} не приводятся.

Таблица 2. Параметры СГ центра Gd^{3+} в Sc_2SiO_5 при комнатной температуре в системе координат $z \parallel \mathbf{b}$ и в главных осях тензора второго ранга. (b_{nm}, c_{nm} , среднеквадратичное отклонение — F (МГц); N — число положений переходов, использованных в процедуре оптимизации. Двойные знаки параметров b_{nm} и c_{nm} с нечетными проекциями соответствуют двум магнитно неэквивалентным центрам)

Параметры	$z \parallel \mathbf{b}$	В главных осях
b_{20}	2860(7)	3480
b_{21}	$\pm 5430(15)$	—
b_{22}	2880(15)	2470
c_{21}	$\pm 3200(20)$	—
c_{22}	166(15)	—
b_{40}	6(4)	0
b_{41}	$\pm 60(15)$	36
b_{42}	45(15)	15
b_{43}	$\pm 10(35)$	113
b_{44}	13(15)	40
c_{41}	$\pm 36(18)$	40
c_{42}	-10(15)	-26
c_{43}	$\mp 100(40)$	-370
c_{44}	85(30)	64
F(N)	60(438)	—

Таблица 3. Расщепления в нулевом магнитном поле центров Gd^{3+} в Sc_2SiO_5 при комнатной температуре (GHz)

Уровни энергии	Gd^{3+}
$\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$	14.38
$\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$	12.62
$\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$	20.11

Расчет проведен с параметрами табл. 2, полученными минимизацией среднеквадратичного отклонения расчетных и измеренных частот переходов без слагаемого шестого ранга в (1). Fitting проводился с использованием более 400 положений сигналов, измеренных в двух плоскостях и отнесенных нами к переходам двух магнитно-неэквивалентных центров Gd^{3+} с $S = 7/2$ и $g = 1.990$. Номера уровней энергии, между которыми происходят переходы, приведены на рис. 1, а расщепления в нулевом магнитном поле в табл. 3.

Погрешность приведенных параметров определялась как их изменение, приводящее к достижению для наиболее чувствительных переходов условия

$f_n/2 > \max(|f_{n0}|, |\delta|)$, где f_n и f_{n0} — текущее и оптимальное индивидуальные отклонения [11]. Используемая в этой процедуре погрешность определения резонансных условий $\delta = 15$ МГц не включает ошибок в измерении ориентации магнитного поля, вследствие чего приведенные погрешности занижены.

Система координат XYZ, в которой величина аксиального параметра b_{20} центров Gd^{3+} принимает максимальное значение, задается следующей матрицей направляющих косинусов:

$$\begin{matrix}
 & X & Y & Z \\
 x & 0.9407 & -0.0323 & -0.3377, \\
 y & -0.0797 & -0.9886 & -0.1275, \\
 z & -0.3298 & 0.1468 & -0.9326,
 \end{matrix}$$

при этом тензор второго ранга тонкой структуры становится диагональным с $b_2/b_{22} > 1$ (табл. 2), то есть ромбическим. Остальные параметры СГ второго ранга в главных осях не превышают единиц МГц.

Тензор тонкой структуры ЭПР-спектра четвертого ранга в системе координат XYZ (см. табл. 2) демонстрирует заметное доминирование компонент b_{43} и c_{43} . Поворот оси Z на угол около 12° делает компоненты b_{40} и b_{43} равными 0 и 450 МГц, соответственно, при среднеквадратичном значении остальных параметров 23 МГц. В связи с большой (относительной) погрешностью параметров СГ b_{4m} (см. табл. 2), определенная таким образом ориентация главной оси тригональной псевдосимметрии тензора четвертого ранга [12] довольно приближительна. К сожалению, сравнение направлений главных осей тензоров второго и четвертого рангов наблюдаемых центров Gd^{3+} со структурой ближайшего окружения позиций скандия M1 и M2 не позволяет определить локализацию данных ионов гадолиния, что обусловлено очень низкой симметрией кислородных полиэдров.

На рис. 1 и 4,5 видно, что ЭПР-спектр $Sc_2SiO_5:Cr$ не исчерпывается переходами центров Cr^{3+} и Gd^{3+} , наблюдается еще большое количество сигналов, в том числе и в высоких магнитных полях. Очень вероятно, что среди наблюдаемых сигналов есть переходы центра Gd^{3+} , локализованного в иной позиции скандия, угловые зависимости положений которого в основном располагаются под интенсивными сигналами центров Cr^{3+} . Высокополевые сигналы на рис. 4,5 скорее всего принадлежат переходам центров Fe^{3+} со спином $S = 5/2$, обычно хорошо наблюдаемых при комнатной температуре и имеющих большие, чем центры Gd^{3+} , начальные расщепления.

Для проверки этих предположений необходимо проведение аккуратных измерений на кристаллах силиката скандия, содержащих примесь только гадолиния и только железа. Такие измерения также позволят решить вопрос с главными осями тензоров тонкой структуры центров Gd^{3+} .

5. Заключение

Возможность обнаруживать в кристаллах силиката иттрия или скандия при комнатной температуре очень малое количество гадолиния позволяет оценивать (ввиду сходства их химических свойств) общую концентрацию неконтролируемых примесных ионов редкоземельного ряда. Этот факт очень важен в изучении и развитии материалов квантовой памяти, поскольку быстрый рост с температурой скорости спин-решеточной релаксации даже малого количества редкоземельных ионов может влиять на релаксацию активных центров.

Благодарности

Авторы благодарны В.А. Шустову за ориентацию кристаллов на рентгеновском дифрактометре.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема № FEUZ-2020-0054.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Maria D. Alba, Pablo Chain, Triana Gonzalez-Carrascosa. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 487 (2009).
- [2] U.C. Rodewald, L. Zheng, B. Heying, X. Xu, L. Su, J. Xu, R. Pöttgen. *Z. Naturforschung B* **67**, 113 (2012).
- [3] V.Y. Ivanov, V.L. Petrov, V.A. Pustovarov, B.V. Shulgin, V.V. Vorobjov, E.G. Zinevich, E.I. Zinin. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **470**, 358 (2001).
- [4] L. Zheng, J. Xu, G. Zhao, L. Su, F. Wu, X. Liang. *Appl. Phys. B* **91**, 443 (2008).
- [5] M.D. Alba, P. Chain, P. Florian, D. Massiot. *J. Phys. Chem. C* **114**, 12125 (2010).
- [6] В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.С. Шакуров, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов, В.А. Исаев. *ФТТ* **60**, 2003 (2018).
- [7] V.F. Tarasov, R.M. Eremina, K.B. Konov, R.F. Likеров, A.V. Shestakov, Yu.D. Zavartsev, S.A. Kutovoi. *Appl. Magn. Res.* **52**, 5 (2021).
- [8] V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, K.A. Subbotin, D.A. Lis, M.Yu. Artyomov, V.V. Sanina, E.V. Chernova, A.V. Fokin. *Opt. Mater.* **117**, 111107 (2021).
- [9] Y. Sun, T. Böttger, C.W. Thiel, R.L. Cone. *Phys. Rev. B* **77**, 085124 (2008).
- [10] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. Наука, М. (1972). С. 121.
- [11] В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Д. Горлов, В.А. Чернышев, С.А. Казанский, А.И. Рыскин. *ФТТ* **48**, 644 (2006).
- [12] Н.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова, Г.Р. Булка, В.М. Винокуров, И.С. Рез, В.М. Гармаш, Н.И. Павлова. *Кристаллография* **32**, 695 (1987).

Редактор Т.Н. Василевская