

Электронный парамагнитный резонанс ионов Er^{3+} в поликристаллическом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

© Г.Р. Асатрян, Р.И. Захарченя, А.Б. Куценко*, Р.А. Бабунц, П.Г. Баранов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Fachbereich Physik, Universität Osnabrück,
49069 Osnabrück, Germany

E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 3 октября 2006 г.)

Обнаружены спектры ЭПР редкоземельных ионов Er^{3+} в поликристаллическом корунде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, синтезированном методом золь-гель-технологии. Показано, что спектры ЭПР принадлежат ионам Er^{3+} в основном состоянии, соответствующем нижнему штарковскому подуровню подтерма $^4I_{15/2}$, и описываются спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии с эффективным спином $S = 1/2$ и g -тензором: $g_{\parallel} = 12.176$, $g_{\perp} = 4.14$. Средняя величина g -тензора $\langle g \rangle = 6.82$ соответствует состоянию Γ_7 в кубическом поле. Предполагается, что в кристалле корунда Al_2O_3 эрбий замещает алюминий, при этом, несмотря на очевидное раздвижение решетки вокруг иона Er^{3+} , сохраняется локальная симметрия C_3 иона Al^{3+} .

Работа поддержана РФФИ (гранты № 04-02-17632 и 05-02-17817), программой РАН „Спин-зависимые эффекты в твердом теле и спинтроника“ и П-03 „Квантовая макрофизика“.

PACS: 76.30.Kg, 78.55.Qr

Материалы, активированные эрбием, представляют большой интерес при изготовлении тонких пленок, интегрированных в оптоэлектронные технологии, из-за излучения внутри $4f$ -оболочки ионов Er^{3+} на стандартной телекоммуникационной длине волны $1.54 \mu\text{m}$. Активированные эрбием диэлектрические тонкие пленки Al_2O_3 являются перспективными системами при создании плоских оптических усилителей или лазеров, которые могут быть интегрированы с другими устройствами на одном и том же чипе. Однако внедрение примесей больших ионов, таких как Er^{3+} , в решетку корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при применении традиционных высокотемпературных методов выращивания кристаллов в настоящее время является нерешенной проблемой, очевидно из-за большого различия размеров ионов Er^{3+} и Al^{3+} : ионный радиус Al^{3+} равен 0.51 \AA , в то время как радиус эрбия составляет 0.881 \AA . Расстояние $\text{Er}-\text{O}$ достигает 2.5 \AA в ряде соединений, в то время как расстояние $\text{Al}-\text{O}$ в Al_2O_3 равно 1.988 и 1.845 \AA . Ситуация еще менее благоприятна в случае междоузельного замещения. Этим фактом обусловлено отсутствие до последнего времени работ по получению и исследованию данного материала. Только недавно появилась работа, в которой были обнаружены оптическими методами ионы Er^{3+} в поликристаллическом корунде [1].

Метод ЭПР позволяет получить наиболее детальную информацию о структуре и зарядовом состоянии примесных ионов в кристаллической матрице. ЭПР широко используется для изучения лазерных кристаллов, тем не менее в настоящее время в монокристаллах корунда из редкоземельных элементов изучен только гадолиний [2].

В настоящей работе мы приводим результаты исследования спектров ЭПР редкоземельного иона Er^{3+} в поликристаллическом корунде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Насколько нам известно, методом ЭПР ионы Er^{3+} в Al_2O_3 обнаружены и исследованы впервые.

1. Методика эксперимента

В проведенных экспериментах были исследованы поликристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, активированные ионами эрбия с концентрацией 1 wt.%. Поликристаллы синтезировались по золь-гель (ЗГ) технологии с использованием алкокси-метода, в котором исходными веществами были алкоксиды алюминия — $\text{Al}(\text{OR})_3$, по методике, описанной в работе [1]. Эта технология позволяет вводить строго контролируемые количества солей редкоземельных элементов, которые равномерно распределяются по всему объему золя. Процессы роста сопровождаются хемосорбцией RE^{3+} -ионов на поверхности коллоидных частиц моногидроксида алюминия с образованием мостиковых связей $\text{Al}-\text{O}-\text{RE}$. При традиционных методах выращивания кристаллов для образования таких связей требуются намного большие температуры, определяемые температурами плавления соответствующих оксидов (около 2000°C). На заключительной стадии образцы Al_2O_3 получались термическим отжигом ксерогелей. При температуре 450°C моногидрид алюминия теряет воду и переходит в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — первую низкотемпературную модификацию оксида алюминия, стабильную до 900°C . При температуре отжига 750°C формировался монолитный твердый прозрачный высокопористый образец $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Er}^{3+}$, построенный из близких по размеру кристаллических частиц нанометрового размера

со структурно-разупорядоченной кубической решеткой γ -фазы Al_2O_3 . При нагревании выше 900°C $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит в корунд через серию полиморфных превращений $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$. Исследования проводились в основном на монофазных образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с малой концентрацией примеси эрбия. Это монолитные очень прочные поликристаллические образцы. Они построены из плотноупакованных достаточно крупных ($0.1\text{--}0.5\ \mu\text{m}$) кристаллитов корунда. Благодаря разориентированности оптически одноосных кристаллов корунда поликристаллический образец оказывается оптически неоднородным и сильно рассеивает свет.

Эксперименты проводились на серийном спектрометре ЭПР Jeol на частоте $9.3\ \text{GHz}$ (X -диапазон) с использованием проточного гелиевого криостата, изготовленного в лаборатории и позволяющего изменять температуру в области $4\text{--}300\ \text{K}$. Все спектры ЭПР, представленные на рисунках, зарегистрированы без накопления в результате одного сканирования.

2. Экспериментальные результаты

В работе [1] были проведены оптические исследования поликристаллического корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, активированного ионами Er^{3+} . Наблюдались характерные для иона Er^{3+} узколинейчатые оптические спектры поглощения и люминесценции, соответствующие переходам внутри $4f$ -оболочки. Ион Er^{3+} характеризуется электронной конфигурацией $4f^{11}$, для которой нижним подтермом является $^4I_{15/2}$. На рис. 1 представлены спектры поглощения и люминесценции для переходов между штарковскими подуровнями подтермов $^4I_{15/2}$ и $^4I_{13/2}$, которые представляют основной интерес с точки зрения применения, поскольку находятся в ИК-диапазоне в области $1.54\ \mu\text{m}$. Нижний спектр, зарегистрированный при $5\ \text{K}$, соответствует оптическому поглощению с нижнего штарковского подуровня подтерма $^4I_{15/2}$ (преимущественно заселенного при низкой температуре) на семь подуровней подтерма $^4I_{13/2}$. Наличие только семи узких линий позволяет утверждать, что имеется только один доминирующий излучающий центр Er^{3+} , отвечающий за оптические переходы. В отличие от спектра поглощения спектр люминесценции (вверху) зарегистрирован при высокой температуре ($300\ \text{K}$), поэтому линии люминесценции существенно шире линий поглощения. В принципе энергии переходов между нижними подуровнями подтермов $^4I_{15/2}$ и $^4I_{13/2}$ в спектрах поглощения и люминесценции, зарегистрированные при одной температуре, должны совпадать (низкоэнергетическая линия в спектре поглощения и высокоэнергетическая линия в спектре люминесценции). Однако ввиду различия в температурах регистрации поглощения и люминесценции имеется только качественное перекрытие низкоэнергетического края в спектре поглощения и высокоэнергетического края в спектре

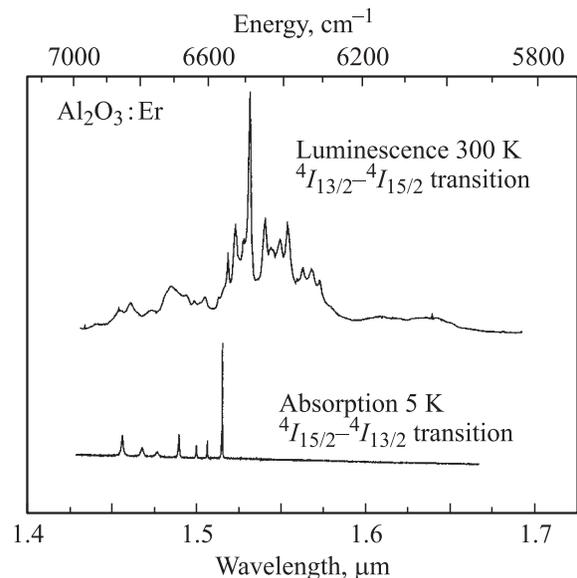


Рис. 1. Спектры оптического поглощения и люминесценции в поликристаллическом корунде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

люминесценции (рис. 1). Высокая температура регистрации люминесценции также приводит к наличию большего числа линий, что обусловлено переходами между всеми штарковскими подуровнями подтермов $^4I_{15/2}$ и $^4I_{13/2}$. В работе [1] установлена система энергетических штарковских подуровней для основного $^4I_{15/2}$ состояния, расстояние между двумя нижними штарковскими подуровнями составляет $51\ \text{cm}^{-1}$. Поскольку это расстояние достаточно велико, при низких температурах, при которых возможно исследование спектров ЭПР редкоземельных ионов (исключая ионы в S -состоянии), может наблюдаться спектр ЭПР только самого нижнего штарковского подуровня основного состояния $^4I_{15/2}$.

Представленные спектры люминесценции и поглощения свидетельствуют о том, что в исследуемых образцах действительно имеются ионы Er^{3+} , однако из этих спектров не может быть получена информация о позициях указанных ионов в поликристаллическом образце, а также о локальной симметрии этих центров.

На рис. 2 показан спектр ЭПР, зарегистрированный в образце поликристаллического корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ (1 at.% Er^{3+}) в X -диапазоне (частота $\sim 9.3\ \text{GHz}$) при $T = 5\ \text{K}$. В области магнитных полей $20\text{--}200\ \text{mT}$ наблюдается ряд сравнительно узких линий, накладывающихся на спадающий участок сильного фонового сигнала. Ниже показан тот же спектр без фонового сигнала. В спектре ЭПР можно выделить две пары линий, обозначенные на рис. 2 цифрами I и II, которые легко могут быть интерпретированы как сигналы ЭПР аксиальных центров с эффективным спином $S = 1/2$ и сильно анизотропными g -факторами, усредненные по всем ориентациям в поликристаллическом образце. Для описания спектров ЭПР использовался

спиновый гамильтониан вида

$$H = \mu_B [g_{\parallel} S_z B_z + g_{\perp} (S_x B_x + S_y B_y)], \quad (1)$$

где $S = 1/2$, g_{\parallel} и g_{\perp} -компоненты g -тензора вдоль аксиальной оси симметрии центра (ось z) и перпендикулярно ей, μ_B — магнетон Бора.

Внизу сплошными линиями показаны симулированные спектры ЭПР для двух аксиальных центров I и II, характеризующихся сильно анизотропными g -факторами, которые были получены путем усреднения по всем ориентациям кристалла в поликристаллическом образце. Для симуляции спектра I использовались следующие g -факторы: $g_{\parallel} = 12.176$ и $g_{\perp} = 4.14$, для симуляции менее интенсивного спектра II — $g_{\parallel} = 17.2$, $g_{\perp} = 3.92$.

Внизу на этом же рисунке для сравнения штриховой линией показаны стимулированные спектры ЭПР для эрбия в Y_2O_3 [3], для которого $g_{\parallel} = 12.176$, $g_{\perp} = 3.319$.

На рис. 3 показаны спектры ЭПР в поликристаллическом корунде $\alpha-Al_2O_3$, зарегистрированные в X -диапазоне при температурах 4, 7 и 15 К без фонового

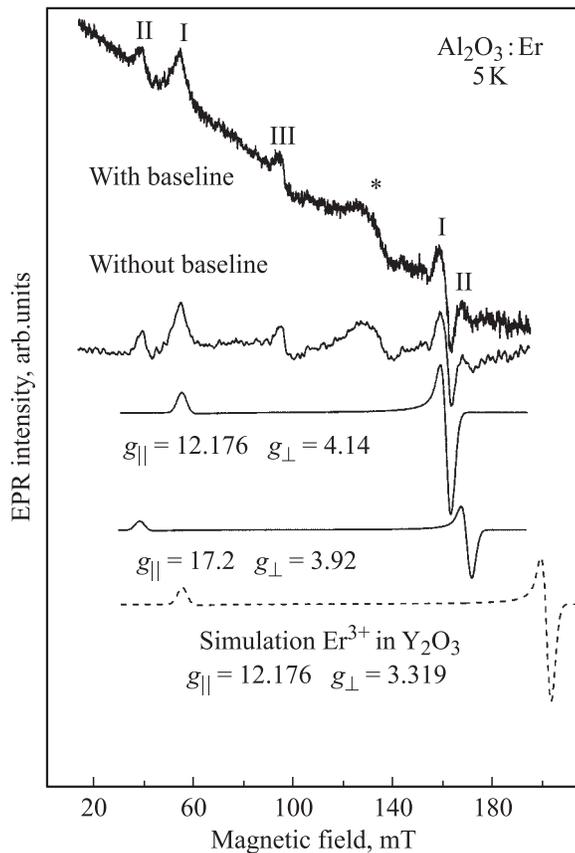


Рис. 2. Спектры ЭПР, зарегистрированные в X -диапазоне в образце поликристаллического корунда $\alpha-Al_2O_3$ при температуре 5 К с фоновым сигналом (верхний спектр) и без фонового сигнала. Внизу показаны симулированные для поликристаллического образца спектры ЭПР с параметрами, соответствующими парам линий, обозначенных I и II. Для сравнения показан симулированный спектр ЭПР для Er^{3+} в Y_2O_3 . Звездочкой отмечен сигнал, не относящийся к образцу.

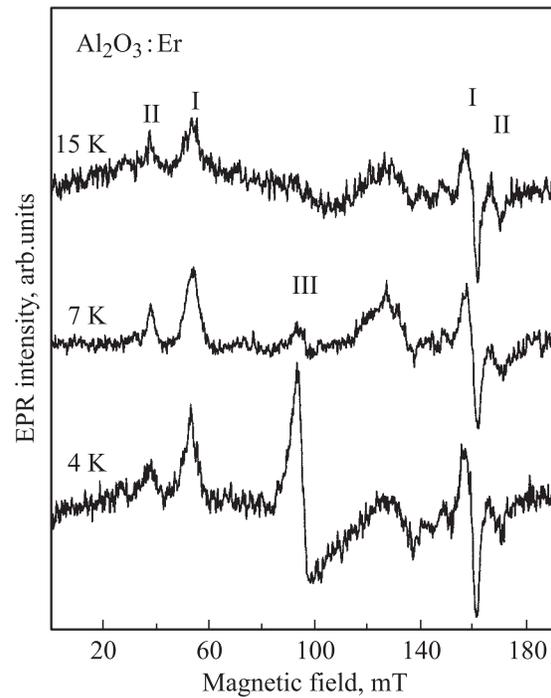


Рис. 3. Спектры ЭПР, зарегистрированные в X -диапазоне в образце поликристаллического корунда $\alpha-Al_2O_3$ при температурах 4, 7 и 15 К без фонового сигнала.

сигнала. Видно, что в образце поликристаллов корунда $\alpha-Al_2O_3$ наряду с сигналами I и II наблюдается также почти изотропный сигнал с $g \cong 6.85$ (линия III на рис. 2 и 3), который исчезает уже при температурах выше 10 К в отличие от сигналов с аксиальной симметрией I и II, которые наблюдаются вплоть до температуры 70 К.

3. Обсуждение результатов

Основу кристаллической структуры корунда Al_2O_3 составляет двухслойная плотная упаковка из атомов кислорода, $2/3$ октаэдрических пустот которой заполнены катионами Al^{3+} таким образом, что в любом ряду октаэдрического слоя, перпендикулярного единственной оси третьего порядка, два заполненных октаэдра чередуются с одним пустым. Ионы Al^{3+} находятся между равноудаленными кислородными плоскостями. Они координированы сильно искаженным октаэдром (локальная симметрия C_3). Все ионы Al^{3+} структурно-эквивалентны, при этом имеется два магнитно-неэквивалентных положения. Однако магнитная неэквивалентность проявляется в ЭПР только для примесных ионов, замещающих Al^{3+} , имеющих электронный спин $S \geq 2$. Поскольку для нижнего крамерсова дублета ионов Er^{3+} эффективный спин $S = 1/2$, магнитная неэквивалентность не проявляется в спектрах ЭПР ионов Er^{3+} в корунде Al_2O_3 .

Ион Er^{3+} в свободном состоянии имеет электронную конфигурацию $4f^{11}$, для которой нижним подгруппом

является ${}^4I_{15/2}$. Шестнадцатикратно вырожденный подтерм ${}^4I_{15/2}$ расщепляется в кубическом кристаллическом поле на три штарковских квартера Γ_8 и два разных дублета Γ_6 и Γ_7 [4]. Основным состоянием в кубическом поле может быть один из дублетов (Γ_6 или Γ_7), относительное положение которых зависит от соотношения членов кристаллического поля четвертого и шестого порядков. В случае кубической симметрии дублеты Γ_6 и Γ_7 могут быть описаны спиновым гамильтонианом с эффективным спином $S = 1/2$ и изотропными g -факторами. Для Γ_6 и Γ_7 , принадлежащих состоянию $J = 15/2$ (ион Er^{3+}), волновые функции и, следовательно, g -факторы определяются однозначно. Теоретические значения g -факторов для „изолированных“ крамерсовых дублетов Γ_6 и Γ_7 ионов Er^{3+} в случае кубической симметрии равны 6 (Γ_6) и 6.8 (Γ_7) [4]. Отклонение от чистой LS -связи несколько изменяет эти величины. Кроме того, такие g -факторы могут наблюдаться, если резонанс имеет место в чистом основном состоянии; примесь волновых функций возбужденных состояний изменяет величину изотропного g -фактора. Картина ЭПР ионов Er^{3+} в кубическом кристаллическом поле в состояниях Γ_6 и Γ_7 весьма схожа с той, которую можно наблюдать при более низкой симметрии, поскольку Γ_6 и Γ_7 соответствуют крамерсовым дублетам.

При симметрии кристаллического поля ниже кубической g -факторы становятся анизотропными, и в случае аксиальной симметрии, которая имеет место в корунде Al_2O_3 , спектры ЭПР ионов Er^{3+} характеризуются g -тензором с параметрами g_{\parallel} и g_{\perp} . Однако известно, что, несмотря на значительные изменения g_{\parallel} и g_{\perp} , средние величины, определяемые как $\langle g \rangle = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$, достаточно стабильны и для случаев, когда аксиальное поле мало по сравнению с кубическим, средние g -факторы близки к значениям изотропных g -факторов в кубическом кристаллическом поле. Таким образом, величина $\langle g \rangle$ позволяет сделать вывод об основном состоянии иона Er^{3+} в корунде Al_2O_3 и положении в кристаллической решетке.

Следует отметить, что основной характеристикой для проведения химической идентификации эрбия является наблюдение сверхтонкой структуры в спектре ЭПР иона Er^{3+} для изотопа ${}^{167}\text{Er}$ (22.9%, $I = 7/2$). Однако в поликристаллическом материале из-за усреднения по всем ориентациям наблюдение сверхтонкой структуры, как правило, затруднено. Поэтому следует использовать другие свойства ионов Er^{3+} , позволяющие идентифицировать эрбий в корунде Al_2O_3 . Такими свойствами являются, с одной стороны, характерные оптические спектры поглощения и люминесценции, присущие только ионам Er^{3+} , которые, однако, не позволяют идентифицировать положение ионов эрбия в образце. С другой стороны, величина среднего g -фактора $\langle g \rangle$ позволяет сделать определенный вывод об основном состоянии иона и его положении в решетке корунда Al_2O_3 .

Для наиболее интенсивного сигнала ЭПР, обозначенного на рис. 2 и 3 как I, величина $\langle g \rangle = 6.82$. Эта величина

на соответствует изотропному g -фактору состояния Γ_7 для ионов Er^{3+} в кубическом окружении. Близость $\langle g \rangle$ и $g(\Gamma_7)$ указывает на то, что мы наблюдаем резонанс в чистом основном состоянии иона Er^{3+} . Наблюдаемая аксиальная симметрия спектра ЭПР показывает, что ион Er^{3+} находится в аксиальном кристаллическом поле, направление которого, весьма вероятно, совпадает с осью третьего порядка корунда Al_2O_3 и соответствует локальной симметрии C_3 для искаженного октаэдра, в котором располагается ион Al^{3+} . Таким образом, ион Er^{3+} , как и можно было ожидать, входит в Al_2O_3 посредством замещения. Очевидно, из-за большого размера иона Er^{3+} замещение невозможно без определенного искажения локального окружения. Однако, несмотря на ожидаемое искажение, локальная точечная симметрия сохраняется. Дополнительным подтверждением правильности выбранной нами модели служит представленный на рис. 2 симулированный путем усреднения по всем ориентациям сигнал ЭПР для ионов Er^{3+} в близком к Al_2O_3 соединении Y_2O_3 , для которого $g_{\parallel} = 12.176$, $g_{\perp} = 3.319$ и средний g -фактор $\langle g \rangle = 6.27$. Существенное отклонение величины $\langle g \rangle$ от значений g -фактора для чистых состояний Γ_6 и Γ_7 свидетельствует о малой величине расщепления между основным состоянием (по-видимому, Γ_6) и первым возбужденным крамерсовым дублетом.

Низкотемпературный изотропный сигнал III (рис. 2 и 3) характеризуется почти изотропным g -фактором с $g = 6.85$, который также характерен для состояния Γ_7 ионов Er^{3+} в кубическом окружении. Возможно, этот сигнал принадлежит ионам Er^{3+} , занимающим пустоты в кристалле Al_2O_3 , при этом в результате релаксации решетки симметрия окружения является близкой к кубической. Для таких центров из-за высокой симметрии окружения оптические переходы внутри $4f$ -оболочки могут быть запрещены. Природа менее интенсивного сигнала II не ясна, поскольку величина среднего g -фактора $\langle g \rangle = 8.35$ не соответствует ионам Er^{3+} . Также не ясна природа широкого фонового сигнала, который может быть связан с наличием в образце малой примеси магнитной фазы соединения эрбия, например оксида эрбия. Вполне вероятно, что в исходном материале, используемом для активирования эрбием, присутствовали неконтролируемые примеси других редкоземельных элементов. Аналогичный результат наблюдался, например, в случае $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$, где в дополнение к спектрам ЭПР центров Er^{3+} наблюдались сигналы от неконтролируемых примесей других редкоземельных элементов, таких как Nd^{3+} и Yb^{3+} [5].

Таким образом, в настоящей работе обнаружены спектры ЭПР редкоземельных ионов Er^{3+} в поликристаллическом корунде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Эти спектры связаны с основным состоянием ионов Er^{3+} , соответствующим нижнему штарковскому подуровню подтерма ${}^4I_{15/2}$, и описываются спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии с эффективным спином $S = 1/2$ и g -тензором: $g_{\parallel} = 12.176$, $g_{\perp} = 4.14$. Средняя величина g -тензора

$\langle g \rangle = 6.82$ соответствует состоянию Γ_7 в кубическом поле. Сделано предположение, что в кристалле корунда Al_2O_3 эрбий замещает алюминий, при этом, несмотря на очевидное раздвижение решетки вокруг иона Er^{3+} , сохраняется локальная симметрия C_3 иона Al^{3+} .

Список литературы

- [1] А.А. Каплянский, А.Б. Кулинкин, А.Б. Куценко, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя, Т.Н. Василевская. ФТТ **40**, 1442 (1998).
- [2] S. Geschwind, J.P. Remeika. Phys. Rev. **122**, 757 (1961).
- [3] W. Schafer. Phys. Kondens. Mater. **9**, 935 (1969).
- [4] A. Abragam, B. Bleaney. 1970 Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Oxford University Press, Oxford (1970). [А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). Т. I. 651 с.]
- [5] Г.Р. Асатрян, П.Г. Баранов, В.И. Жеков, Т.М. Мурина, А.М. Прохоров, В.А. Храмцов. ФТТ **33**, 976 (1991).