

## ЭПР ионов $Dy^{3+}$ в монокристаллах титогаллата свинца

© Г.Р. Асатрян, В.В. Бадиков, Д.Д. Крамущенко, В.А. Храмцов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 2 ноября 2011 г.)

Приведены результаты исследования спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ионов  $Dy^{3+}$  в монокристаллах титогаллата свинца  $PbGa_2S_4$ . Показано, что основное состояние этих ионов соответствует нижнему штарковскому подуровню  $\Gamma_6$  терма  ${}^6H_{15/2}$ . Спектры хорошо описываются спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии с эффективным спином  $S = 1/2$  и значениями  $g$ -факторов  $g_{\parallel} = 15.06$ ,  $g_{\perp} = 2.47$ . Ионы  $Dy^{3+}$  замещают ионы  $Pb^{2+}$  в кристаллической решетке  $PbGa_2S_4$ . Наблюдалась сверхтонкая структура, позволившая однозначно интерпретировать спектры ЭПР. Найдены константы сверхтонкого взаимодействия двух нечетных изотопов диспрозия в монокристаллах титогаллата свинца: для  ${}^{163}Dy$   $A_{\parallel} = 675 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp} = 111 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , для  ${}^{161}Dy$   $A_{\parallel} = 472 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp} = 77 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

Работа поддержана Министерством образования и науки России по ГК 14.740.11.0048, ГК 16.513.12.3007, программой Российской академии наук „Спин-зависимые эффекты в твердом теле и спинтроника“, а также грантом РФФИ № 09-02-01409.

### 1. Введение

Монокристаллы титогаллата свинца, легированные диспрозием, являются перспективной активной средой для лазеров среднего ИК-диапазона (от 3 до  $5 \mu\text{m}$ ) [1–2]. Этот диапазон соответствует так называемому „окну прозрачности“ атмосферы Земли, что приводит к малым потерям излучения при его распространении в атмосфере и является очень важным для применения в науке и современных технологиях. Лазеры этого диапазона могут использоваться в лазерных системах локации, для экологического контроля загрязнения окружающей среды, а также в медицинских целях. Критерием выбора данной кристаллической матрицы для лазерных материалов наряду с оптическими характеристиками является непротяженный фононный спектр, также эти кристаллы обладают хорошими механическими свойствами и негигроскопичны. В настоящее время успешно выращиваются кристаллические матрицы на основе титогаллата свинца, активированные ионами неодима и диспрозия.

Исследованию оптических и лазерных свойств монокристаллов  $PbGa_2S_4$ , активированных редкоземельными элементами, посвящен ряд работ [1,3–6]. Тем не менее, в литературе отсутствовали работы по исследованию кристаллов  $PbGa_2S_4$  методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Прогресс в области получения и исследования кристаллов для квантовой электроники, активированных ионами переходных и редкоземельных элементов, во многом зависит от степени изученности спектроскопических свойств активированных кристаллов. Одним из наиболее прямых методов исследования спектроскопических свойств материалов для квантовой электроники является ЭПР [7,8]. Метод ЭПР позволяет определить спин и зарядовое состояние примеси, найти локальную симметрию центра и состав ближайшего

окружения, структуру энергетических уровней, особенности взаимодействия с кристаллической решеткой, наличие различных дефектов структуры в непосредственной близости от примеси и т.д.

### 2. Рост кристаллов и эксперимент

Монокристаллы титогаллата свинца выращивались известным методом Бриджмена–Стокбаргера (Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия) из шихты стехиометрического состава, содержащей сульфид свинца и сульфид галлия, в вакуумированных до остаточного давления  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$  кварцевых ампулах диаметром 24 mm и длиной 200 mm. Масса шихты в ампуле составляла 200–250 g. Ампула с шихтой устанавливалась в печь для выращивания — в зону разогрева, где температура шихты доводилась до  $920\text{--}930^\circ\text{C}$  и выдерживалась при этой температуре в течение 3 h, после чего ампула опускалась в зону кристаллизации. Оптимальные параметры ростового процесса следующие: скорость прохода зоны кристаллизации  $6 \pm 2 \text{ mm/day}$ , температурный градиент в зоне кристаллизации  $10 \pm 2^\circ\text{C/cm}$ . Характерная длительность ростового процесса составляла 20 суток. Концентрация ионов диспрозия в шихте составляла примерно 0.05 at.%. Для исследований были изготовлены монокристаллические образцы титогаллата свинца, активированные ионами диспрозия, в виде прямоугольных параллелепипедов размером  $1,5 \times 2 \times 5 \text{ mm}$ . Образцы предварительно ориентировались рентгеновскими методами в кристаллографических направлениях  $a$ ,  $b$  и  $c$  с погрешностью не более  $\pm 0.5^\circ$ . Спектры ЭПР монокристаллов  $PbGa_2S_4$  с примесью ионов  $Dy^{3+}$  регистрировались на стандартном радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона. Низкотемпературные измерения в интервале

4.2–10 К проводились с помощью криостата проточного типа.

### 3. Экспериментальные результаты

Основной мультиплет иона  $Dy^{3+} - ^6H_{15/2}$  — расщепляется кристаллическим полем на ряд штарковских компонент, на нижней из которых наблюдается ЭПР-переход в трехсантиметровом диапазоне. Ввиду ряда особенностей (анизотропия, малые интенсивности) наблюдение спектров ЭПР ионов  $Dy^{3+}$  в монокристаллах  $PbGa_2S_4$  при произвольной ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  затруднено. В монокристаллах титгаллата свинца, активированных ионами диспрозия, в трехсантиметровом диапазоне при низких температурах ( $T < 10$  К) наблюдается ряд линий ЭПР. На рис. 1 приведен спектр ЭПР  $PbGa_2S_4: Dy^{3+}$ , наблюдавшийся в области низких магнитных полей, при ориентации  $\mathbf{H} \parallel [\mathbf{a}]$  и температуре 4.2 К. Видна интенсивная линия и две наложенные на нее группы линий малой интенсивности, каждая из которых состоит из шести эквидистантных линий. Природный диспрозий кроме четного изотопа с ядерным спином  $I = 0$  имеет также два нечетных изотопа, каждый из которых обладает ядерным спином  $I = 5/2$ . Естественная распространенность нечетных изотопов  $^{161}Dy$  и  $^{163}Dy$  равна 19.0 и 24.9% соответственно, а отношение ядерных магнитных моментов  $^{163}Dy/^{161}Dy$  равно 1.41. Спектр, приведенный на рис. 1, полностью соответствует ожидаемому для ионов  $Dy^{3+}$ . Две группы по шесть линий в каждой представляют собой компоненты магнитной сверхтонкой структуры (СТС) для нечетных изотопов диспрозия, а центральная интенсивная линия принадлежит четному изотопу. Отношение расстояний между линиями СТС в каждой группе отвечает отношению ядерных магнитных моментов нечетных изотопов диспрозия, отношение интенсивностей наблюдаемых линий в спектре ЭПР соответствует природной распространенности изотопов. Из рис. 1 также видно, что

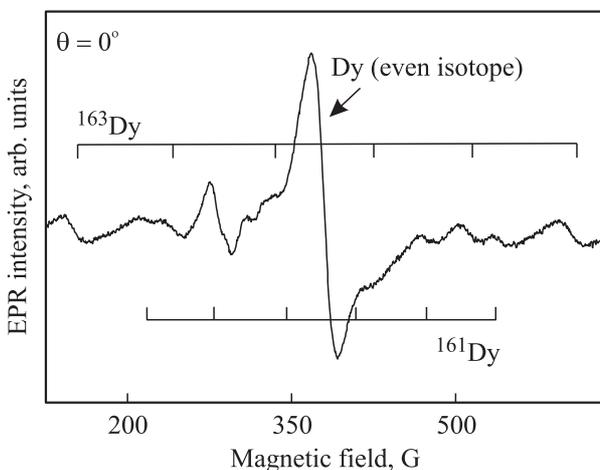


Рис. 1. Спектр ЭПР иона  $Dy^{3+}$  в монокристаллах  $PbGa_2S_4$  при частоте 9.3 GHz и  $T = 4.2$  К.

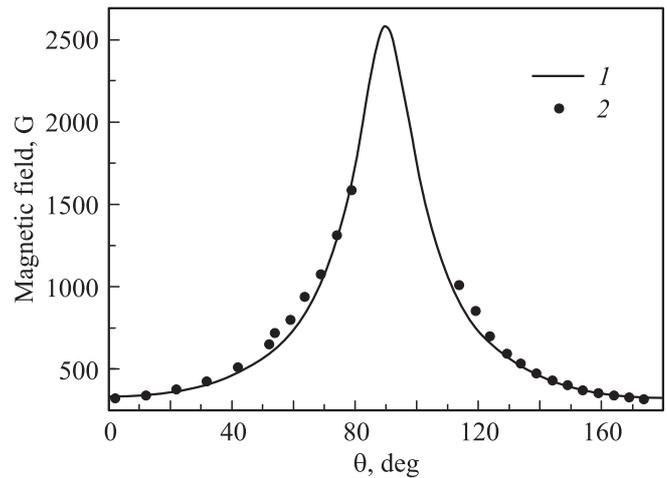


Рис. 2. Расчетная (1) и экспериментальная (2) угловые зависимости резонансных магнитных полей иона  $Dy^{3+}$  в титгаллате свинца в плоскости  $(ac)$  при  $\nu = 9.3$  GHz и температуре 4.2 К.

в спектре ЭПР  $PbGa_2S_4: Dy^{3+}$  при ориентации  $\mathbf{H} \parallel [\mathbf{a}]$  со стороны малых полей наблюдается сигнал меньшей интенсивности (примерно на порядок меньше по интегральной интенсивности). При некоторых ориентациях внешнего магнитного поля этот сигнал расщепляется на две составляющие. Анализ показал, что эта линия не принадлежит иону диспрозия, так как не проявляет СТС и значения  $g$ -факторов не соответствуют среднему значению  $\langle g \rangle$  для свободного иона диспрозия. Наблюдается также ряд линий более чем на порядок меньшей интенсивности и в более низких полях.

Спектр ЭПР ионов  $Dy^{3+}$  анизотропен. С изменением ориентации магнитного поля относительно кристалла линии ЭПР сдвигаются в высокие магнитные поля. На рис. 2 показаны экспериментальные (точки) и расчетные (кривая) значения резонансных магнитных полей, соответствующие положениям интенсивной линии, принадлежащей четному изотопу диспрозия при вращении кристалла  $PbGa_2S_4$  в магнитном поле в плоскости  $(ac)$  при температуре 4.2 К. Эти ориентационные зависимости хорошо описываются спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии

$$H = \beta H g S + S A I, \quad (1)$$

где эффективный спин  $S = 1/2$ ,  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{A}$  — тензоры  $g$ -фактора и сверхтонкого взаимодействия соответственно.

Парамагнитные центры  $Dy^{3+}$  проявляют аксиальную симметрию в плоскости  $(ab)$  кристалла, при изменении угла  $\theta$  между внешним магнитным полем и кристаллографическими направлениями  $a$  и  $b$  этой плоскости положения линий ЭПР-спектра практически не меняются. Из экспериментальных ориентационных зависимостей спектров ЭПР получены следующие главные значения  $g$ -тензора:  $g_{\parallel} = 15.06$ ,  $g_{\perp} = 2.47$ . При этом направление главной локальной магнитной оси иона  $Dy^{3+}$  в

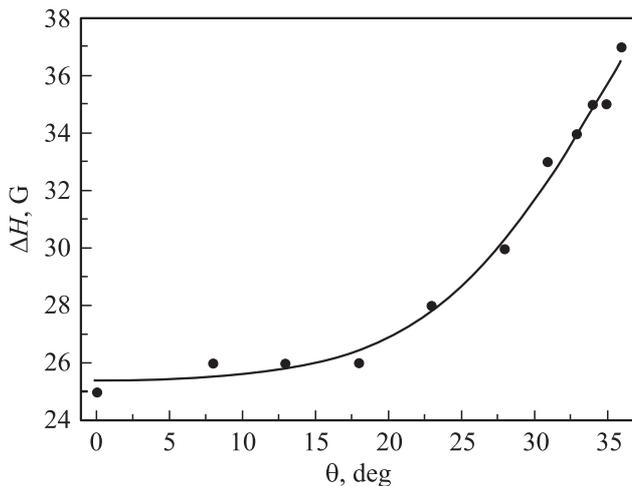


Рис. 3. Угловая зависимость ширины линии ЭПР иона  $Dy^{3+}$  в  $PbGa_2S_4$  при  $\nu = 9.3$  GHz и  $T = 4.2$  K.

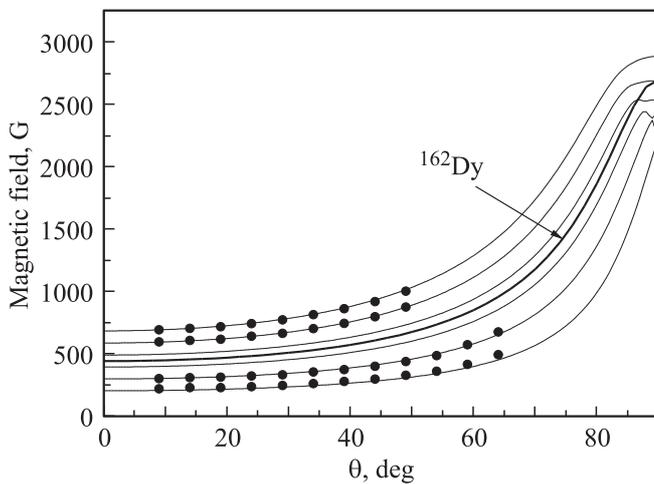


Рис. 4. Угловые зависимости сверхтонкого расщепления иона  $^{163}Dy^{3+}$  в  $PbGa_2S_4$  при  $\nu = 9.3$  GHz и  $T = 4.2$  K. Сплошные кривые — расчет, точки — эксперимент. Для сравнения приведена кривая для четного изотопа.

тиогаллате свинца относительно кристаллографических осей решетки совпадает с направлением  $c$ . Следует отметить, что полученные значения величин  $g$ -факторов являются характерными для ионов диспрозия в различных кристаллах, изученных ранее методом ЭПР [8,9]. Наблюдается также анизотропия ширины линий ЭПР в зависимости от ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографических направлений кристалла. На рис. 3 приведена зависимость ширины линии ЭПР ионов  $Dy^{3+}$  в  $PbGa_2S_4$  в плоскости  $(ac)$  тиогаллата свинца при температуре 4.2 K.

Анизотропна также СТС иона  $Dy^{3+}$ , с изменением ориентации магнитного поля относительно кристалла сдвигаются в высокие магнитные поля компоненты СТС, изменяются расстояния между ними.

В результате расчетов найдены следующие константы сверхтонкого взаимодействия ( $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$ ) двух нечетных

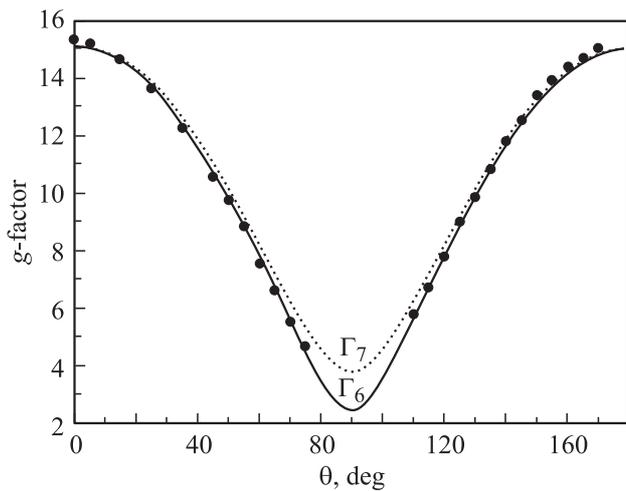
изотопов диспрозия в тиогаллате свинца: для  $^{163}Dy$   $A_{\parallel} = 675 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp} = 111 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , для  $^{161}Dy$   $A_{\parallel} = 472 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp} = 77 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

Ориентационные зависимости значений магнитных полей для сверхтонких компонент нечетных изотопов диспрозия  $^{163}Dy$  показаны на рис. 4. Там же приведены теоретические кривые, рассчитанные с помощью прямой диагонализации спинового гамильтониана (1). Для упрощения и наглядности не приводятся соответствующие экспериментальные и расчетные результаты для другого нечетного изотопа —  $^{161}Dy$ . Видно практически полное совпадение теоретических кривых с результатами эксперимента в диапазоне магнитных полей, в котором возможна регистрация сигнала ЭПР от иона  $Dy^{3+}$  в  $PbGa_2S_4$ . На рис. 4 для сравнения показана также угловая зависимость линии от четного изотопа  $^{162}Dy$ . При этом видно, что эквидистантность сверхтонких компонент, сохраняющаяся еще при  $70^\circ$ , должна быть полностью нарушена при  $90^\circ$ . Аналогичные нарушения эквидистантности при сильно анизотропных константах сверхтонкого взаимодействия и углах  $\theta > 80^\circ$  экспериментально наблюдались для ионов  $Dy^{3+}$  в иттрий-алюминиевом гранате в работе [10].

#### 4. Обсуждение результатов

На основании исследования ориентационных зависимостей и сверхтонкой структуры спектров ЭПР монокристаллов тиогаллата свинца, активированных диспрозием, можно однозначно утверждать, что мы наблюдаем спектры от ионов  $Dy^{3+}$ , локализованных в узлах  $Pb^{2+}$ . Основной мультиплет иона  $Dy^{3+}$  —  $^6H_{15/2}$  — расщепляется кристаллическим полем на ряд штарковских компонент, на нижней из которых наблюдается ЭПР-переход в трехсантиметровом диапазоне. Из-за большого расщепления между штарковскими компонентами мультиплета  $^6H_{15/2}$  возбужденное состояние в спектрах ЭПР не обнаруживается. При сравнении экспериментальных ориентационных зависимостей  $g$ -факторов спектров ЭПР с расчетными значениями известных величин для уровней  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_7$  свободного атома, приведенных на рис. 5, можно заключить, что нижним для иона диспрозия в тиогаллате свинца является уровень  $\Gamma_6$ .

В экспериментах наблюдается один тип парамагнитного центра  $Dy^{3+}$ , несмотря на то что в кристаллической решетке  $PbGa_2S_4$ , как сообщалось ранее [11], имеются три структурно-неэквивалентных положения  $Pb1$ ,  $Pb2$  и  $Pb3$  ионов свинца. Эти положения различаются анионными полиэдрами ближайшего окружения (по симметрии и расстояниям до ближайших ионов  $S^{2-}$ ) [2,11]. По-видимому, при малой концентрации диспрозия (0.05 at.%) замещается один из типов свинца  $Pb3$ , соответствующий ближайшему окружению с локальной симметрией  $C_2$ . Центры  $Pb1$  и  $Pb2$  обладают локальной симметрией  $D_2$ , и при замещении парамагнитным ионом этих узлов не наблюдалась бы аксиальная симметрия спектров ЭПР.



**Рис. 5.** Сравнение экспериментальных значений  $g$ -факторов (точки) иона  $Dy^{3+}$  в  $PbGa_2S_4$  с расчетными (кривые) для известных значений уровней свободного атома  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_7$ .  $\nu = 9.3$  GHz,  $T = 4.2$  K.

Сильная анизотропия констант сверхтонкого взаимодействия указывает на то, что сверхтонкое взаимодействие ионов диспрозия в  $PbGa_2S_4$  обусловлено в основном диполь-дипольным взаимодействием магнитных моментов электронов и ядер. Известно [7], что в основных состояниях редкоземельных ионов магнитная сверхтонкая структура обусловлена главным образом орбитальным вкладом. При воздействии кристаллического поля в рамках приближения, учитывающего только взаимодействия между состояниями с данным угловым моментом  $J$ , существует линейное соотношение между сверхтонким и зеемановским взаимодействиями. В этом случае при совпадении главных осей тензоров  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{A}$  выполняется следующее соотношение:

$$A_x/g_x = A_y/g_y = A_z/g_z = A_J/g_J$$

или

$$(g_z/g_x)/(A_z/A_x) = (g_z/g_y)/(A_z/A_y) = 1, \quad (2)$$

где  $J$  — результирующий угловой момент, а  $A_J$  — константа магнитного сверхтонкого взаимодействия для свободных трехвалентных ионов.

Подстановка экспериментально полученных нами величин  $g$ -факторов и констант сверхтонкого взаимодействия ( $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$ ) в соотношение (2) дает значение 1.0015 для изотопа  $^{163}Dy$ . Существенная близость этой величины к единице означает достаточно хорошее выполнение соотношений (2). Отсюда следует, что для описания спектров ЭПР иона  $Dy^{3+}$  в титгаллате свинца достаточно использовать первое приближение теории возмущений [7]. Это означает, что кристаллическое поле на ионе диспрозия в незначительной степени примешивает к основному дублету с  $J = 15/2$  возбужденные состояния с другими значениями  $J$ .

Резкая зависимость ширины линии ЭПР от угла  $\theta$  иона  $Dy^{3+}$  в титгаллате свинца качественно соответствует увеличению расстояния между компонентами магнитной СТС в спектрах ЭПР. Это обстоятельство указывает на то, что данная зависимость обусловлена неразрешенной суперсверхтонкой структурой от лигандов.

Гетеровалентное замещение иона основы  $Pb^{2+}$  ионом  $Dy^{3+}$  в кристаллической решетке титгаллата свинца требует зарядовой компенсации, которая при концентрации 0.05 at.% диспрозия в исследованном образце является нелокальной.

Наблюдаемые линии ЭПР малой интенсивности по предварительной оценке обусловлены неконтролируемой примесью, предположительно ионами трехвалентного железа. Ориентационные зависимости этих спектров подобны приведенным в работе [12] зависимостям, полученным при исследовании ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  в кристаллах  $TlGaS_2$ .

Авторы выражают благодарность П.Г. Баранову за подробное и полезное обсуждение результатов работы.

## Список литературы

- [1] Д. Бадиков, В. Бадиков, М. Дорошенко, А. Фентисова, Г. Шевырдяева. Фотоника, **4**, 24 (2008).
- [2] V. Badikov, D. Badikov, M. Doroshenko, V. Panyutin, V.I. Chizhikov, G. Sheviryaeva. Opt. Mater. **31**, 184 (2008).
- [3] Д.В. Бадиков, В.В. Бадиков, М.Е. Дорошенко, А.А. Фентисова, В.И. Чижиков, Г.С. Шевырдяева. Материалы XIII Всерос. конф. „Оптика и спектроскопия конденсированных сред“. Краснодар (2007). Р. 22.
- [4] А.Г. Аванесов, Д.В. Бадиков, В.В. Бадиков, М.Е. Дорошенко, Г.С. Шевырдяева. Материалы XIV Всерос. конф. „Оптика и спектроскопия конденсированных сред“. Краснодар (2008). Р. 13.
- [5] M. Doroshenko, T.T. Basiev, V.V. Osiko, D.V. Badikov. Adv. Solid-State Photonics (ASSP). Vienna, Austria (2005). P. TuB10.
- [6] T.T. Basiev, M.E. Doroshenko, V.V. Osiko, V.V. Badikov, D.V. Badikov. Adv. Solid-State Photonics (ASSP). San Diego, California (2010). P. ATuA4.
- [7] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972), 652 с.
- [8] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [9] М.В. Власова, Н.Г. Каказей, А.М. Калиниченко, А.С. Литовченко. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов. Наук. думка, Киев (1987). 719 с.
- [10] Г.Р. Асатрян, П.Г. Баранов, В.И. Жеков. ФТТ **38**, 814 (1996).
- [11] В.Н. Каменщиков, В.А. Стефанович, З.П. Гадьмаши, В.И. Сидей, Л.М. Суликов. ФТТ **49**, 338 (2007).
- [12] M. Acikgoz, S. Kazan, F.A. Mikailov, E. Kerimova, B. Aktas. Cryst. Res. Technol. **43**, 863 (2008).