

06,08

Семейство парамагнитных центров ионов Ce^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате

© Г.Р. Асатрян¹, Д.Д. Крамущенко¹, Ю.А. Успенская¹, П.Г. Баранов¹, А.Г. Петросян²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

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

(Поступила в Редакцию 26 декабря 2013 г.)

Проведены исследования спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ионов Ce^{3+} в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната. Наряду с обычно наблюдаемыми сигналами ЭПР ионов Ce^{3+} , находящихся в регулярном окружении в додекаэдрических позициях кристаллической решетки, в спектрах обнаружена группа анизотропных линий меньшей интенсивностью с g -факторами, близкими к соответствующим параметрам ионов Ce^{3+} в регулярном окружении. Сделан вывод, что обнаруженные спутательные линии принадлежат семейству ионов Ce^{3+} , в ближайшем окружении которых имеются дефекты перестановки, изменяющие величину и симметрию кристаллического поля вблизи парамагнитного центра.

Выращивание монокристаллов выполнено в Институте физических исследований НАН Армении при поддержке грантом № 295 025 Седьмой европейской программы (FP7).

1. Введение

Кристаллы со структурой граната, активированные редкоземельными элементами, играют существенную роль в квантовой электронике. Интерес к этим кристаллам с активаторным ионом Ce^{3+} особенно возрос в последние годы и обусловлен увеличивающимся потенциалом их использования в качестве эффективных и быстродействующих сцинтилляторов во многих областях, в том числе в позитронно-эмиссионной томографии (PET-imaging) [1,2] и физике высоких энергий [3]. Относительно недавно люминофоры со структурой граната, активированные ионами Ce^{3+} , стали использовать и для светоизлучающих диодов белого цвета свечения [4]. Очевидно, что прогресс в этих областях во многом зависит от полноты изученности спектроскопических свойств этих кристаллов и создания на этой основе методов получения кристаллов с требуемыми параметрами. Одним из прямых методов исследования спектроскопических свойств материалов является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [5,6], позволяющий произвести химическую и зарядовую идентификацию примесного центра, его локальную симметрию и состав ближайшего окружения, структуру энергетических уровней, особенности взаимодействия с кристаллической решеткой и т.д.

Спектры ЭПР ионов Ce^{3+} , находящихся в регулярном кристаллическом окружении в кристаллах иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), активированных церием, были изучены в работе [7]. В настоящей работе в монокристаллах YAG:Ce было обнаружено и исследовано семейство новых линий ЭПР и сделан вывод о принадлежности этих линий ионам Ce^{3+} , в ближайшем окружении которых имеются дефекты перестановки,

изменяющие величину и симметрию кристаллического поля вблизи парамагнитного центра.

2. Методика эксперимента

В настоящей работе были исследованы монокристаллы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, активированные церием, с концентрациями 0.1 at.% и 0.12 at.%. Монокристаллы выращивались методом вертикальной направленной кристаллизации из расплава [8,9] в атмосфере Ar/H_2 с использованием молибденовых контейнеров и затравочных кристаллов, ориентированных по кристаллографической оси [001]. Для ЭПР исследований отбирались образцы с заданными концентрациями активатора, не содержащие граничных форм роста и светорассеивающих включений. Образцы далее ориентировались рентгенодифракционным методом с точностью $\pm 0.5^\circ$ и вырезались в кристаллографических плоскостях (001) и (011) в виде прямоугольных параллелепипедов размерами $1.5 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$.

Спектры ЭПР монокристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с примесью ионов Ce^{3+} измерялись в трехсантиметровом диапазоне длин волн на стандартном радиоспектрометре X-диапазона ($\nu = 9.35 \text{ GHz}$) JEOL в интервале температур 4.2–50 К. В исследованных образцах наряду с линиями ЭПР ионов Ce^{3+} , наблюдались сигналы от неконтролируемых парамагнитных примесей (ионов Mo^{3+} и Er^{3+}), что значительно усложняло подробное исследование ориентационных зависимостей дополнительных, спутательных линий.

3. Экспериментальные результаты

В монокристаллах YAG ионы Ce^{3+} , как и большинство редкоземельных ионов, занимают додекаэдрические

позиции кристаллической решетки, замещая при этом ионы Y^{3+} . В этой позиции (c -узлы) ионы Y^{3+} координированы восемью ионами кислорода с локальной симметрией D_2 . На рис. 1 приведена кристаллическая структура YAG с указанием позиций соседних анионных полиэдров, а также локальных магнитных осей парамагнитного центра в этих положениях. Парамагнитный ион, локализованный в додекаэдрических узлах решетки граната, имеет шесть магнитно-неэквивалентных положений, ориентированных таким образом, что их локальные магнитные оси x направлены вдоль одного из направлений $[001]$, а оси y и z совпадают с кристаллографическими направлениями типа $[011]$. При вращении внешнего магнитного поля \mathbf{B} в плоскостях (011) и (001) картина упрощается тем, что в спектре ЭПР иона в c -узле, из-за попарной эквивалентности некоторых узлов, вместо шести наблюдаются только четыре линии. Шесть линий затем сливаются в два сигнала при $\mathbf{B} \parallel [001]$ и $\mathbf{B} \parallel [111]$ и в три сигнала при ориентации $\mathbf{B} \parallel [110]$.

На рис. 2 приведен общий вид спектра ЭПР иона Ce^{3+} в YAG при $T = 4.2$ К, частоте 9.35 GHz и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{B} \parallel [001]$. В спектрах ЭПР исследованных образцов видны также линии от неконтролируемых примесей Mo^{3+} и Er^{3+} , входящих в монокристалл из-за взаимодействия расплава с материалом контейнера (Mo), и наличия остаточных количеств в исходных компонентах (Er). Информация о таких примесных дефектах необходима, так как они могут влиять на физические процессы, происходящие при практических применениях этих материалов, например в приборах квантовой электроники, или сканитляторах. На рис. 2 из-за небольшого отклонения магнитного поля от оси образца $[001]$ высокополевая линия ЭПР иона Ce^{3+} (4500 G) расщеплена и вместо одной разрешаются четыре магнитно-неэквивалентных положения.

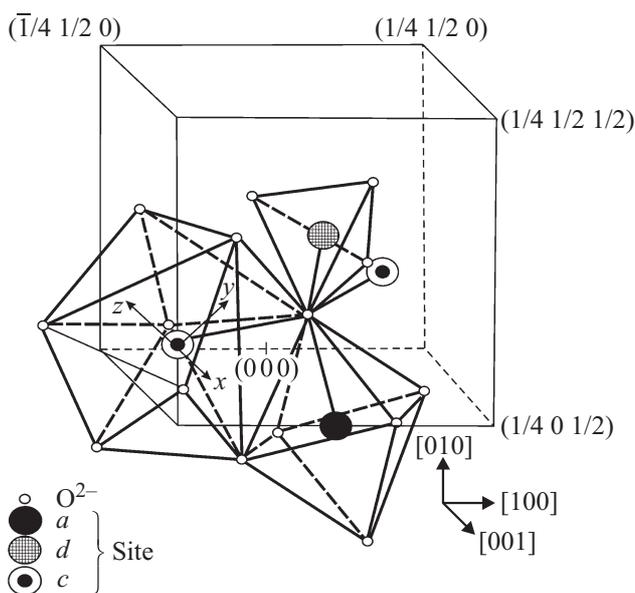


Рис. 1. Кристаллическая структура монокристаллов итрий-алюминиевого граната.

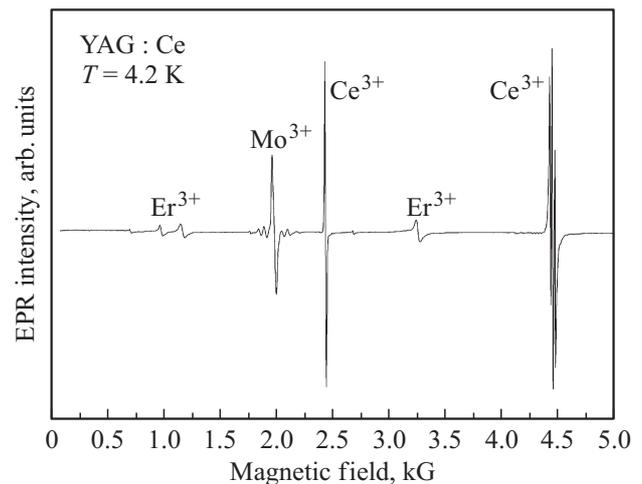


Рис. 2. Спектр ЭПР монокристаллов YAG:Ce, зарегистрированный при ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{B} \parallel [001]$, $T = 4.2$ К и частоте $\nu = 9.35$ GHz.

Спектр ЭПР ионов Ce^{3+} в монокристаллах YAG анизотропный, с изменением ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей линии сдвигаются в магнитных полях. Церий имеет только четные изотопы с нулевым ядерным магнитным моментом. На рис. 3 показаны экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные кривые) угловые зависимости значений резонансных магнитных полей интенсивных линий, при вращении кристалла в магнитном поле в плоскостях (011) и (001) . Эти зависимости однозначно соответствуют додекаэдрической локализации парамагнитного центра и хорошо описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии вида

$$H = \mu_B \mathbf{B} \cdot \{g\} \mathbf{S}, \quad (1)$$

где μ_B — магнетон Бора, \mathbf{S} — эффективный спин ($S = 1/2$), \mathbf{B} — вектор внешнего магнитного поля, $\{g\}$ — тензор g -фактора. Из экспериментальных ориентационных зависимостей спектров ЭПР интенсивных линий получены следующие значения параметров g -тензора иона Ce^{3+} в YAG: $g_x = 2.74 \pm 0.05$, $g_y = 1.87 \pm 0.05$, $g_z = 0.91 \pm 0.05$, совпадающие с данными работы [7]. При этом главные направления локальных магнитных осей иона Ce^{3+} в кристалле ориентированы таким образом, что оси x направлены вдоль одного из кристаллографических направлений $[001]$, а оси y и z совпадают с направлениями типа $[011]$. Соответствующие углы Эйлера для одного центра в додекаэдрической позиции $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 135^\circ$ и $\gamma = 90^\circ$. Остальные пять центров Ce^{3+} получаются операциями симметрии в кристаллической решетке YAG.

В спектрах ЭПР монокристаллов YAG:Ce, наряду с основными интенсивными линиями от ионов Ce^{3+} в c -узлах, наблюдается ряд дополнительных линий меньшей (примерно на два порядка) интенсивности. Часть этих линий, сгруппированная около основных

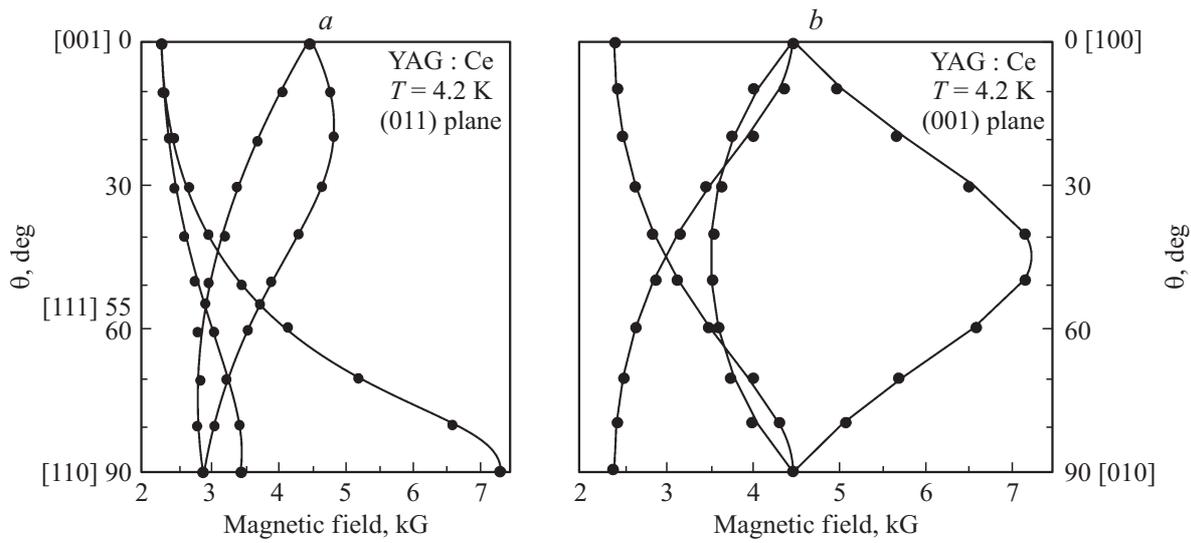


Рис. 3. Угловые зависимости резонансных магнитных полей ионов Ce^{3+} в плоскостях (011) (a) и (001) (b). Точки — эксперимент, кривые — расчет.

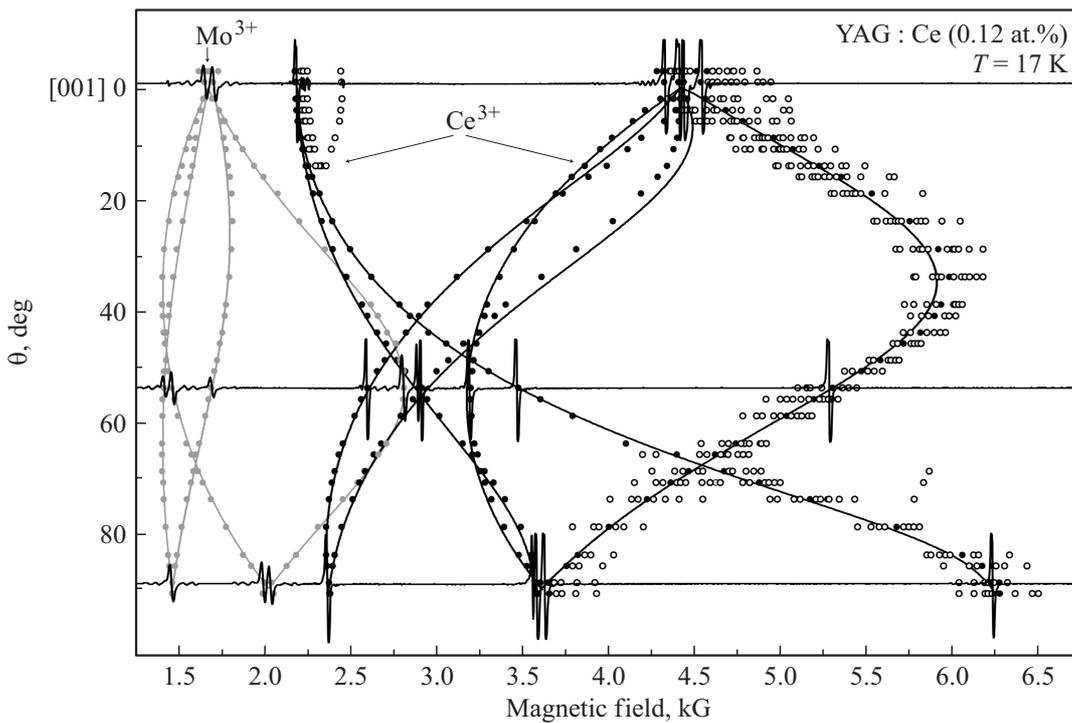


Рис. 4. Угловые зависимости резонансных магнитных полей ионов Ce^{3+} и Mo^{3+} в плоскости со сферическими координатами $\varphi = 24^\circ$ и θ от 0° до 90° . Точки — эксперимент, кривые — расчет.

линий Ce^{3+} , будем называть „сателлитными“. Сателлитные линии, так же как и основные линии ЭПР иона Ce^{3+} , имеют резко анизотропные ориентационные зависимости резонансных магнитных полей. На рис. 4 приведены экспериментальные (точки) ориентационные зависимости спектров ЭПР как основных, так и сателлитных линий, зарегистрированные в монокристаллах YAG:Ce (0.12 at.%), при вращении магнитного поля в

плоскости образца, задаваемой сферическими координатами $\varphi = 24^\circ$ и θ от 0° до 90° . Сплошные линии представляют рассчитанные ориентационные зависимости с использованием спинового гамильтониана (1). Все расчеты производились по специальной компьютерной программе Грачева [10]. На рис. 4 приведены также угловые зависимости спектров ЭПР для ионов Mo^{3+} , занимающих в решетке граната октаэдрические позиции.

Значения g -факторов парамагнитных центров ионов Ce^{3+} , в ближайшем окружении которых есть нарушения регулярности решетки в виде замещений $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ (1–2), $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ (3–5)

Центры Ce	g_x	g_y	g_z
1	2.81	1.89	0.92
2	2.79	1.88	0.92
YAG:Ce	2.74	1.87	0.91
3	2.71	1.86	0.91
4	2.70	1.85	0.91
5	2.67	1.85	0.91

Примечание. YAG:Ce — обычный центр Ce^{3+} в YAG

На основании подобных угловых и температурных зависимостей, а также средних значений g -факторов, можно однозначно утверждать, что обнаруженные линии ЭПР меньшей интенсивности также обусловлены ионами Ce^{3+} , замещающими ионы Y^{3+} . Этот факт указывает на то, что спутниковые линии ионов Ce^{3+} в YAG обусловлены парамагнитными центрами, имеющими одинаковую с основным центром природу, но ближайшее окружение которых искажено дефектом. Спутниковые сигналы также могут быть описаны спиновым гамильтонианом вида (1).

На рис. 5 приведен фрагмент спектра ЭПР в увеличенном масштабе магнитных полей, зарегистрированный в кристалле YAG:Ce при ориентации $\mathbf{B} \parallel [001]$ и температуре 4.2 К. Видна интенсивная линия и две группы линий малой интенсивности, каждая из которых состоит из нескольких компонент. Эти группы спутниковых линий обозначены нами на рис. 5 как A и B.

На рис. 6 показаны угловые зависимости как дополнительных (штриховые линии), так и основного центра Ce^{3+} (сплошные линии) в увеличенном масштабе магнитных полей вблизи ориентации $\mathbf{B} \parallel [001]$. Из рисунка видно, что помимо интенсивной, в спектре ЭПР наблюдаются, по крайней мере, пять спутниковых линий, расположенных в непосредственной близости с центральной компонентой. На рис. 6 видно также, что спутниковые линии (как и интенсивные) при изменении угла между внешним магнитным полем и локальной магнитной осью x , затем распадаются на две, что также подтверждает их локализацию в c -узлах. Новые линии отличаются также по ширине. Ширина линии основного, интенсивного сигнала ЭПР равна 4 Г, а ширина спутниковых — примерно 6 Г при ориентации магнитного поля $\mathbf{B} \parallel [001]$ и температуре 4.2 К.

В таблице приведены полученные главные значения g -тензора основной и спутниковых линий наблюдаемых парамагнитных центров ионов Ce^{3+} в YAG.

Следует отметить, что в широком интервале углов θ на спутниковые линии в малых магнитных полях накладываются линии ЭПР от неконтролируемых примесей; в этой области магнитных полей проявляются также

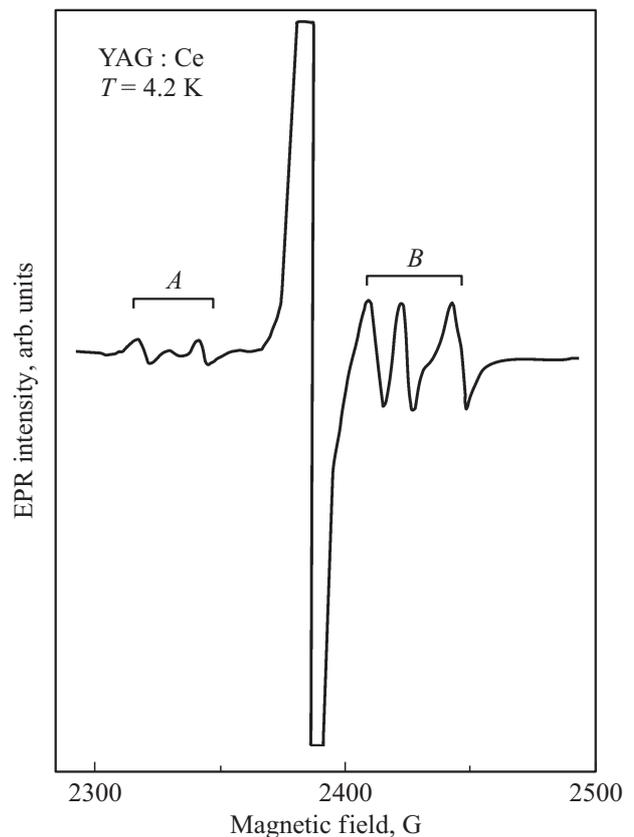


Рис. 5. Спектр ЭПР основной и спутниковых линий иона Ce^{3+} в монокристаллах YAG при ориентации $\mathbf{B} \parallel [001]$ и частоте $\nu = 9.35$ GHz.

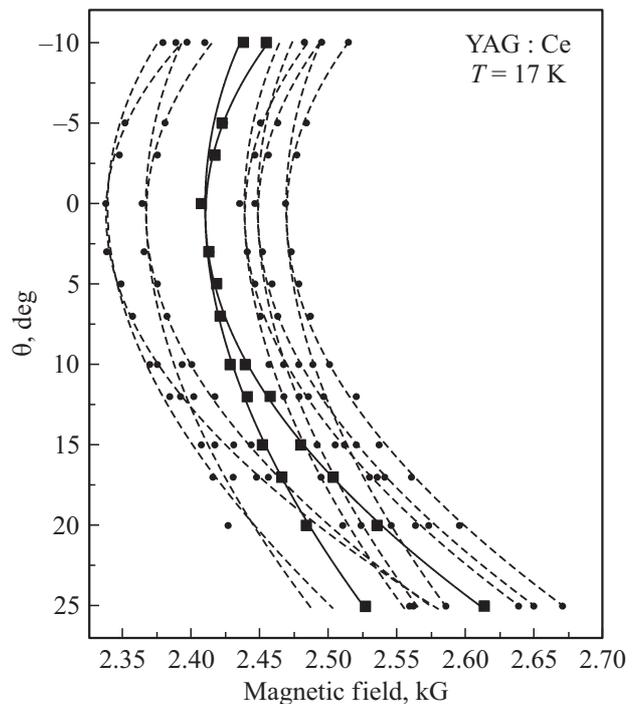


Рис. 6. Угловые зависимости центров Ce^{3+} в увеличенном масштабе магнитных полей в области малых полей вблизи направления $[001]$ (пояснение в тексте).

неэквивалентные положения основной линии, и поэтому более подробное исследование сателлитов не представляется возможным.

Из рис. 4 и 6 также следует, что при искажении ближайшего окружения парамагнитных центров Ce^{3+} меняются значения g -факторов, но, тем не менее, направления главных магнитных осей в пределах ошибки эксперимента не меняются, они практически совпадают с направлениями осей основного парамагнитного центра.

4. Обсуждение результатов

Схема энергетических уровней редкоземельного иона Ce^{3+} в монокристаллах YAG ранее была изучена в ряде работ (см., например, [11]). Основной мультиплет $^2F_{5/2}$ иона Ce^{3+} 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 $^2F_{5/2}$, возбужденное состояние в спектрах ЭПР не обнаруживается. В монокристаллах YAG большинство редкоземельных ионов занимают додекаэдрические c -узлы, замещая при этом ионы Y^{3+} . В этой позиции ионы Y^{3+} координированы восемью ионами кислорода с локальной симметрией D_2 [12]. На основании подробного исследования ориентационных зависимостей спектров ЭПР монокристаллов YAG:Ce, можно однозначно утверждать, что ионы Ce^{3+} замещают ионы Y^{3+} и локализованы в c -узлах кристаллической решетки.

Природный церий имеет только два четных изотопа ^{140}Ce и ^{142}Ce с ядерным спиновым моментом $I = 0$. Интенсивная линия на рис. 5 обусловлена именно этими изотопами церия. Из-за отсутствия нечетных изотопов с $I \neq 0$ в спектрах ЭПР ионов Ce^{3+} не наблюдается магнитная сверхтонкая структура. Поэтому сателлитные сигналы малой интенсивности, наблюдаемые в спектрах ЭПР монокристаллов YAG:Ce, также принадлежат четным изотопам ионов Ce^{3+} , локализованным в c -узлах, однако ближайшее окружение таких центров искажено наличием дефекта. Поскольку замещение изовалентное, то, очевидно, что эти дефекты, не могут быть связаны с локальной компенсацией заряда.

В монокристаллах YAG такими нарушениями могут быть несвойственные (неэквивалентные) замещения ионами Y^{3+} ионов Al^{3+} в октаэдрических узлах (a -узлы), или замещения ионами Al^{3+} ионов Y^{3+} в c -узлах. Это дефекты перестановки, иногда обозначаемые в литературе как antisite defects (антисайт дефекты, AD). Образование таких дефектов возможно в пределах 4–6% в процессе выращивания монокристаллов из расплава. Дефекты перестановки в последние годы стали предметом интенсивного исследования, в том числе методом ЭПР, однако, большинство работ посвящено лютеций алюминиевому гранату $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, в котором их концентрация

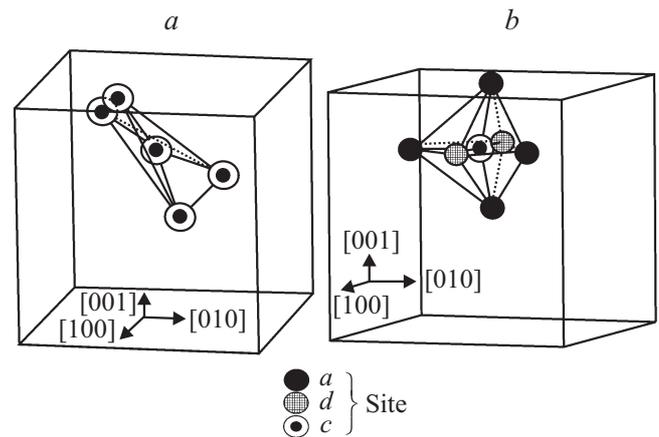


Рис. 7. Ближайшее катионное окружение додекаэдрического c -узла (Y^{3+} или Ce^{3+}) в YAG. *a* Ближайшие атомы Al^{3+} , где d — тетраэдрический, a — октаэдрический алюминий. Расстояние $\text{Y}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ (a) составляет 3.36 Å, $\text{Y}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ (d) — 3.00 Å; (*b*) Ближайшие атомы иттрия. Расстояние $\text{Y}^{3+}-\text{Y}^{3+}$ составляет 3.68 Å.

должна быть выше [13–16], чем в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Имеются также теоретические работы, посвященные анализу дефектов перестановки в YAG, их электронной структуре и энергетическим характеристикам [17,18]. Из-за значительного отличия ионных радиусов ($R_{\text{Al}(6)}^{3+} = 0.53$ Å, $R_{\text{Y}(8)}^{3+} = 1.02$ Å), такие замещения ведут к изменению межатомных расстояний, и, соответственно, к существенной деформации кристаллической решетки вблизи парамагнитного центра. В результате будут смещаться ионы кислорода, одновременно входящие в состав как непосредственного окружения Ce^{3+} , так и искаженного узла (Y^{3+} или Al^{3+}). Это приведет к образованию неодинаковых кристаллических полей для тех ионов Ce^{3+} , в катионном окружении которых присутствует дефектный узел AD.

В кристаллической решетке YAG в ближайшем катионном окружении ионов Y^{3+} , замещаемых ионами Ce^{3+} , находятся четыре октаэдрических иона Al^{3+} на расстояниях 3.36 Å, образующих тетраэдр. Имеется также два тетраэдрически координированных иона Al^{3+} на расстояниях 3.00 Å, расположенных на направлениях [100] решетки кристалла. Ближайшее иттриевое окружение c -узла также образует тетраэдр из ионов Y^{3+} с вершинами, удаленными от центра (Y^{3+} или Ce^{3+}) на расстояниях 3.68 Å. Именно этим объясняется множественность парамагнитных центров Ce^{3+} , обусловленных дефектами перестановки. Таким образом, число и тип дополнительных центров церия будут зависеть от того, какой из ближайших узлов Ce^{3+} занят дефектом перестановки. На рис. 7 приведены структуры ближайшего катионного окружения ионов иттрия или церия. Поскольку концентрация дефектов перестановки мала, то в катионном окружении ионов Ce^{3+} будут преобладать тетраэдры с одним ионом Al^{3+} замещенным на Y^{3+} , или наобо-

рот. Очевидно, что при замещениях $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ или $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ ($R_{\text{Y}^{3+}} > R_{\text{Al}^{3+}}$) искажения ближайшего окружения Ce^{3+} будут принципиально отличаться соответственно сжатием или растяжением полиэдров. В обоих случаях будут отличаться также параметры спектров ЭПР. Наблюдаемые в спектрах группы линий *A* и *B* соответствуют таким изменениям координирующего полиэдра парамагнитного центра Ce^{3+} . Значения *g*-факторов группы линий *A* больше, а *B* меньше соответствующих значений для обычного (без локализованного в ближайшем окружении дефекта перестановки) иона Ce^{3+} (таблица). Концентрация центров $\text{Ce}_{\text{Al} \rightarrow \text{Y}}^{3+}$ должна быть меньше центров $\text{Ce}_{\text{Y} \rightarrow \text{Al}}^{3+}$, так как вероятность локализации ионов Al^{3+} в восьмикратном кислородном окружении меньше, чем ионов Y^{3+} в шестикратном окружении. Поскольку интенсивность линий в группе *A* значительно меньше, чем в группе *B*, то спектр *A* соответствует центрам церия, в ближайшем окружении которых есть нарушения регулярности решетки в виде замещений $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$, а замещениям $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ соответствует спектр *B*. По предварительной оценке интегральных интенсивностей линий в группе *A* и *B* относительно основной, интенсивной линии ионов Ce^{3+} в спектре ЭПР, в исследованном нами образце при ориентации **B** || [001], около 6% ионов Ce^{3+} имеют в окружении дефект перестановки типа $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, а 1.5% сочетаются с дефектом $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$.

Отметим, что при искажении ближайшего окружения парамагнитного центра Ce^{3+} и изменении значений *g*-факторов, тем не менее, направление главных локальных магнитных осей остается практически неизменным. Это следует из рис. 4 и 6, где приведены подробные угловые зависимости спектров ЭПР основных и дополнительных парамагнитных центров, показывающие, что минимумы линий групп *A* и *B* совпадают с основными парамагнитными центрами ионов Ce^{3+} в YAG.

Для выяснения природы некоторых наблюдаемых линий ЭПР малой интенсивности, но с более сильным искажением ближайшего окружения и, по-видимому, с изменением направления главных магнитных осей, а также регистрации спектров от ионов Ce^{3+} , предположительно локализованных в октаэдрических узлах на месте Al^{3+} , требуются дальнейшие, более детальные исследования.

Список литературы

- [1] R. Auzrat, P. Schauer, Jos. Kvapil, J. Kvapil. *J. Phys. E* **11**, 7, 707 (1978).
- [2] M. Moszynski, T. Ludziewski, D. Wolski, W. Klamra, L.O. Norlin. *Nucl. Instrum. Methods A* **345**, 3, 461 (1994).
- [3] C. Dujardin, C. Mancini, D. Amans, G. Ledoux, D. Abler, E. Auffray, P. Lecoq, D. Perrodin, K. Ovanesyan, A. Petrosyan. *J. Appl. Phys.* **108**, 1, 013 510 (2010).
- [4] P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider. *J. Appl. Phys. A* **64**, 417 (1997).
- [5] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. 2-е изд., Наука, М. (1972), 672 с.
- [6] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972), 652 с.
- [7] H.R. Lewis. *J. Appl. Phys.* **37**, 2, 739 (1966).
- [8] А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев. Современная кристаллография. Наука, М. (1980). 337 с.
- [9] A.G. Petrosyan. *J. Crystal Growth* **139**, 372 (1994).
- [10] View EPR/ENDOR program by Prof. Grachev, <http://www.physics.montana.edu/faculty/grachev>
- [11] S.R. Rotman. *Phys. Status Solidi A* **132**, 1, K61 (1992).
- [12] F. Euler, J.A. Bruce. *Acta Cryst.* **19**, 971 (1957).
- [13] V.V. Laguta, A.M. Slipenyuk, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, Y. Zorenko, M. Nikl, J. Rosa, K. Nejezchleb. *Rad. Measurements* **42**, 835 (2007).
- [14] M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda. *Phys. Status Solidi B* **245**, 9, 1701 (2008).
- [15] А.Г. Петросян, Г.О. Ширинян. Неорган. материалы **29**, 258 (1993).
- [16] A.G. Petrosyan, K.L. Ovanesyan, R.V. Sargsyan, G.O. Shirinyan, D. Abler, E. Auffray, P. Lecoq, C. Dujardin, C. Pedrini. *J. Crystal Growth* **312**, 3136 (2010).
- [17] A.B. Munoz-Garcia, E. Artacho, L. Seijo. *Phys. Rev. B* **80**, 014 105, (2009).
- [18] A.B. Munoz-Garcia, Z. Barandiaran, L. Seijo. *J. Mater. Chem.* **22**, 37, 19888 (2012).