

Широкополосная ЭПР-спектроскопия монокристаллов $YAlO_3:Tm^{3+}$

© Г.Р. Асатрян¹, А.П. Скворцов¹, Г.С. Шакуров²

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

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН, Казань, Россия

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

(Поступила в Редакцию 7 ноября 2012 г.)

С помощью широкополосного ЭПР-спектрометра исследован монокристалл $YAlO_3:Tm^{3+}$. Впервые зарегистрированы спектры ЭПР иона Tm^{3+} в частотном диапазоне 90–160 GHz. Подтверждено, что ион тулия в кристаллической решетке замещает позицию Y^{3+} . Для описания зарегистрированных спектров использован спиновый гамильтониан с эффективным спином $S = 1/2$. Проведен сравнительный анализ ориентации магнитных осей парамагнитного центра Tm^{3+} с данными, полученными ранее для других редкоземельных ионов.

Работа поддержана Министерством образования и науки России (ГК № 8017, 8568), программами Российской академии наук „Спиновые явления в твердотельных наноструктурах и спинтроника“, „Фундаментальные основы технологии наноструктур и наноматериалов“, а также грантом РФФИ № 12-02-01011 и НШ-5602.2012.

1. Введение

Среди твердотельных лазерных материалов кристаллы ортоалюмината иттрия ($YAlO_3$), так же как и YAG, привлекают особое внимание рядом уникальных особенностей [1,2]. В частности, возможно одновременное вхождение в кристаллическую решетку $YAlO_3$ как редкоземельных ионов, так и ионов группы переходных металлов в больших концентрациях и осуществление за счет этого сенсibilизированной люминесценции, а следовательно, повышения эффективности оптической накачки. За последние несколько лет интерес к таким объектам значительно возрос в связи с перспективой использования кристаллов $YAlO_3$, активированных церием, как эффективных и быстродействующих сцинтилляторов [3–6]. Прогресс в данной области во многом зависит от степени изученности спектроскопических свойств кристаллов, активированных редкоземельными элементами и имеющих сложную кристаллическую структуру. Одним из прямых и наиболее информативных методов исследования этих свойств в конденсированных средах является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) [7,8], позволяющий определить спин и валентность примесного иона, его локальную симметрию и состав ближайшего окружения, структуру энергетических уровней, особенности взаимодействия с кристаллической решеткой, наличие различных дефектов структуры и т.д.

Исследование монокристаллов ортоалюмината иттрия методом ЭПР до последнего времени ограничивалось в основном примесными крамеровскими ионами с нечетным числом электронов и полужельными спинами [9–16]. В настоящей работе методом электронного парамагнитного резонанса впервые идентифицированы и ис-

следованы некрамеровские трехвалентные ионы тулия в монокристаллах ортоалюмината иттрия.

2. Экспериментальные результаты

Из оптических данных по спектроскопии иона Tm^{3+} в кристалле $YAlO_3$ [17,18] было известно, что в пределах основного термина 3H_6 первый возбужденный синглет (Γ_1) отстоит на 3.1 cm^{-1} от основного синглета (Γ_2). Следующий возбужденный (дублетный [18]) уровень удален от самого нижнего на $66\text{--}71\text{ cm}^{-1}$ (по данным разных источников). Наблюдение ЭПР в такой системе возможно при возбуждении резонансных переходов между нижними синглетными уровнями на высоких частотах в параллельных полях [19]. С этой целью мы использовали широкополосный (37–850 GHz) ЭПР-спектрометр, созданный на основе генераторов микроволнового излучения — ламп обратной волны. Измерения выполнены при температуре жидкого гелия в магнитных полях до 9 kG. Образец представлял собой прямоугольный параллелепипед с размерами $5 \times 1 \times 10\text{ mm}$ вдоль осей a , b и c соответственно. Концентрация тулия составляла около 1 at.%. Дополнительно кристалл был допирован хромом (0.1 at.%). Спектры ЭПР ионов тулия регистрировались в частотном интервале 90–160 GHz при коллинеарном расположении переменного B_1 и постоянного B_0 магнитных полей. Измерения угловых зависимостей спектров ЭПР производились при вращении кристалла в плоскости (ab) и (ac) . Несмотря на то что спектр ЭПР тулия должен состоять из двух сверхтонких компонент ^{169}Tm (100%, $I = 1/2$), наблюдаемые нами линии имели сложную структуру. Количество и интенсивность линий, образующих спектр, зависели как от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле,

так и от частоты, на которой наблюдался резонанс. На рис. 1 представлены примеры зарегистрированных сигналов ЭПР ионов Tm^{3+} в $YAlO_3$. Как видно из этого рисунка, наблюдается ряд линий, различающихся интенсивностями и значениями резонансных магнитных полей. Причина, вызывающая такое большое число линий, обусловлена, по нашему мнению, прежде всего наличием в монокристалле центров тулия с близкими величинами расщепления в нулевом поле (Zero Field Splitting, ZFS) и g -факторами. Действительно, можно заметить (рис. 1, *b*), что кроме основной линии ЭПР при 8 kG присутствуют низкополевые (вплоть до 4 kG) компоненты, которые имеют большую величину ZFS, чем основная. В больших магнитных полях вклад величины расщепления в эффективный g -фактор уменьшается, спектр становится уже, но при этом происходит наложение линий с близкими g -факторами. Часть линий малой интенсивности, сгруппированных около интенсивных линий (рис. 1, *c*), названа нами сателлитными. Измеренные угловые зависимости однозначно свидетельствовали о вхождении тулия в позицию иттрия. При вращении кристалла в плоскости (*ac*) на частотах до 100 GHz структуру линий не удалось разрешить. Спектры ЭПР от сопряженных центров оказались слиты в одну широкую линию, угловая зависимость которой представлена на рис. 2, *a*. В плоскости (*ab*) наблюдались два магнитно-неэквивалентных центра с углом отклонения z -осей от a -оси кристалла на 55° (рис. 2, *b*). При этом зависимость построена на основе поведения одной из линий, составляющих структуру. Обе угловые зависимости хорошо описывались функцией $1/\cos\varphi$. Измерение частотно-полевой зависимости для ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$ (рис. 3) позволило определить величину расщепления в нулевом поле и оценить величину g -фактора. Полученная величина $ZFS = 89$ GHz хорошо согласуется с оптическими данными [17,18]. Значение $g_z = 10.9$ оказалось несколько меньше известных литературных данных [20,21]. Для построения зависимости нами использовалась наиболее интенсивная линия в наблюдаемых спектрах ЭПР, что могло привести к увеличению погрешности. Проследить поведение отдельно взятых линий не удавалось из-за наложения и перекрывания различных компонент. Использование центра тяжести спектра приводило к большому разбросу точек на экспериментальной кривой. Для построения теоретической зависимости мы полагали, что эффективный спин системы равен $S = 1/2$, и использовали аналитическое выражение $h\nu = (\Delta^2 + g_z\mu_B\mathbf{B})^{1/2}$, полученное при диагонализации гамильтониана

$$H = \hat{g}\mu_B\mathbf{B}S + \Delta S_x, \quad (1)$$

где μ_B — магнетон Бора, \mathbf{B} — внешнее магнитное поле, \hat{g} — тензор, описывающий анизотропный электронный g -фактор, Δ — расщепление в нулевом поле. В гамильтониане присутствовали только зеемановская энергия и член, ответственный за расщепление уровней

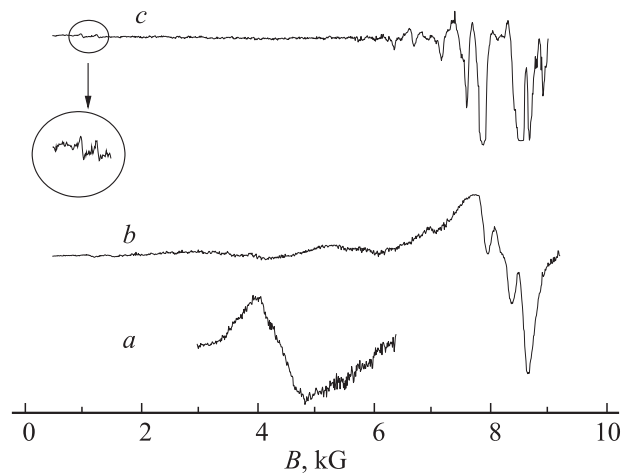


Рис. 1. Спектры ЭПР иона Tm^{3+} в кристалле $YAlO_3$. *a* — частота 98.7 GHz, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$, линии ЭПР парного центра показаны в увеличенном масштабе; *b* — частота 117 GHz, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$; *c* — частота 149 GHz, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$.

в нулевом поле, так как идентифицировать сверхтонкие компоненты не представлялось возможным. Подгонка угловых зависимостей функцией обратного косинуса следует из штарковской структуры уровней энергии. Действительно, поскольку второй возбужденный уровень достаточно далеко удален от двух самых нижних, можно рассматривать нашу систему как двухуровневую. Для таких систем из общих соображений следует, что в ней существует только один ненулевой параллельный g -фактор. Перпендикулярный g -фактор должен быть равен нулю [22].

Поскольку форма линий ЭПР представляла особый интерес, были предприняты специальные усилия для выявления природы наблюдаемых спектров. В частности, спектры ЭПР регистрировались без использования магнитной модуляции. Конструкция спектрометра позволяла измерять спектры пропускания в магнитном поле при амплитудной модуляции микроволнового излучения [23]. Амплитудная модуляция (23 Hz) осуществлялась прерывателем. При этом, хотя соотношение сигнал/шум резко уменьшалось, регистрировалась линия поглощения, а не ее производная. На рис. 4 представлены сигналы ЭПР на разных частотах в ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$. Оценка константы сверхтонкой структуры на частотах выше 150 GHz дает порядок величины ~ 240 G, что согласуется с ранее проведенными измерениями [20,21].

В частотном диапазоне 100–220 GHz кроме центра с $ZFS = 89$ GHz зарегистрированы узкие слабые пары линий (рис. 1). Узкие пары наблюдались также на спектрометре ЭПР в X-диапазоне. Природа этих линий предположительно связана с парами $Cr^{3+}-Tm^{3+}$. О наблюдении такого рода пар в $Gd_3Ga_5O_{12}$ оптическими методами сообщалось ранее [24]. Изучение этих спектров будет предметом отдельного исследования.

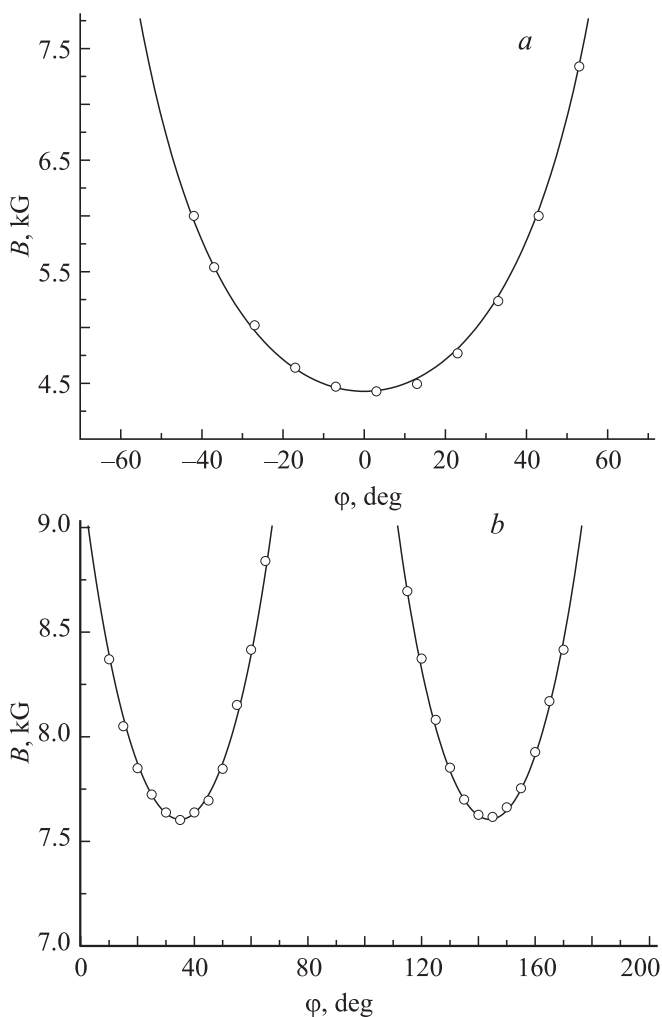


Рис. 2. Угловая зависимость спектров ЭПР. Точки — эксперимент, линия — аппроксимация функцией $1/\cos\varphi$. *a* — вращение кристалла в плоскости (ac) , частота 98.7 GHz, значение 0° соответствует $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$; *b* — вращение кристалла в плоскости (ab) , частота 150 GHz, значение 90° соответствует $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$.

3. Обсуждение результатов

На основании проведенного исследования спектров ЭПР монокристаллов ортоалюмината иттрия обнаружены и однозначно интерпретированы спектры ЭПР примесных ионов Tm^{3+} , замещающих ионы Y^{3+} (находящиеся в позиции, характеризуемой точечной группой симметрии C_s) в кристаллической решетке (пространственная группа симметрии D_{2h}^{16}). Ранее было обнаружено, что разные парамагнитные редкоземельные ионы, замещающие ионы Y^{3+} в кристаллической матрице YAlO_3 и локализованные в одних и тех же узлах, тем не менее имеют различные направления локальных магнитных осей z и y относительно осей кристалла. Направление z -оси составляет 41.4° для Er^{3+} , 30.5° для Nd^{3+} и 31.8° для Ce^{3+} с кристаллографической осью a при повороте в плоскости (ab) . Для тулия в

ортоалюминате иттрия этот угол оказался равным 55° . Отметим, что ранее было получено значение 25° для этого угла в случае замещения ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} в YAlO_3 [9]. При этом для концентрированного кристалла TmAlO_3 направления магнитных моментов двух подрешеток лежат в плоскости (ab) и составляют также 55° с осью a [25]. Известно, что в кристаллической решетке монокристаллов YAlO_3 ион Y^{3+} смещен от идеального перовскитового положения на десятые доли ангстрема. При замещении иона Y^{3+} (ионный радиус 1.02 \AA) редкоземельными ионами с отличающимися размерами ($1.00, 1.06, 1.12$ и 1.14 \AA для эрбия, гадолиния, неодима и церия соответственно [1]) по-разному искажается ближайшее окружение парамагнитного центра и в связи с этим, весьма вероятно, по-разному ориентируются главные локальные магнитные оси g_z . Искажение ближайшего окружения парамагнитных центров редкоземельных ионов в ортоалюминате иттрия происходит

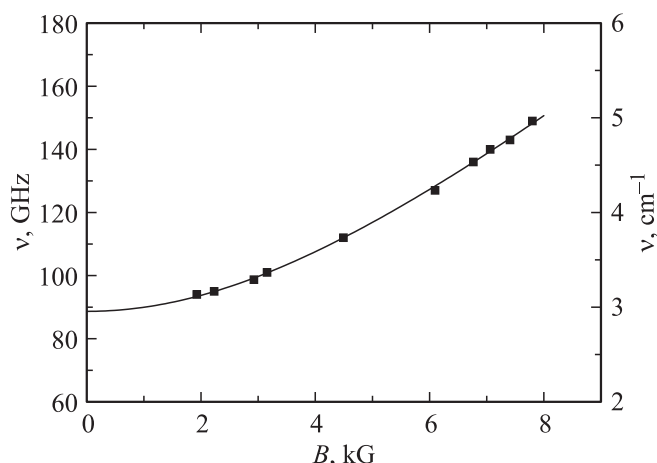


Рис. 3. Частотно-полевая зависимость наиболее интенсивной линии резонансного перехода иона Tm^{3+} в кристалле YAlO_3 , $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$.

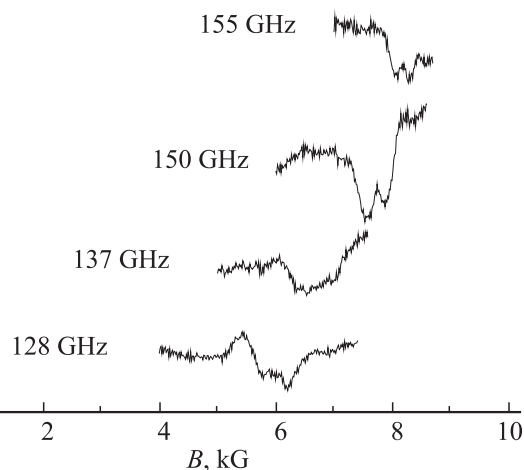


Рис. 4. Линии поглощения ЭПР иона Tm^{3+} в монокристалле YAlO_3 при разных частотах. $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$.

таким образом, что зеркальная плоскость симметрии не нарушается, поэтому магнитная ось x , направленная перпендикулярно ей (вдоль оси c кристалла), не меняет своей ориентации. Такая же разница в углах между магнитными осями g_z и кристаллографическими направлениями наблюдается и для переходных ионов $3d$ -конфигурации, замещающих Al^{3+} в октаэдрических узлах [9–11,13,14]. В работе [13] авторы объясняют разницу в углах для Cr^{3+} и Ti^{3+} в $YAlO_3$ отсутствием и наличием эффекта Яна–Теллера соответственно.

Сателлитные линии, сгруппированные около интенсивных линий ЭПР (рис. 1, c), обусловлены ионами тулия, в ближайшем окружении которых локализованы дефекты, искажающие кристаллическое поле на парамагнитном центре. Весьма вероятно, что такими дефектами являются ионы Y^{3+} , замещающие ионы Al^{3+} в октаэдрических узлах. Такие замещения, как известно [26], в кристаллах, выращиваемых при высоких температурах, возможны в пределах 1–1.5%. Значительное различие радиусов этих ионов приводит к смещениям ближайших атомов кислорода в непосредственном окружении парамагнитного центра Tm^{3+} и изменению симметрии и величины кристаллического поля на нем.

Авторы выражают благодарность П.Г. Баранову за подробное обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] А.А. Каминский. Лазерные кристаллы. Наука, М. (1975). 256 с.
- [2] Б.М. Антипенко. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. Наука, М. (1989). 270 с.
- [3] G. Blasse. Chem. Mater. **6**, 1465 (1964).
- [4] M. Ishii, M. Kobayashi. Progr. Cryst. Growth **23**, 245 (1992).
- [5] J.A. Mares, M. Nikl, V. Moine, K. Blazek. Mater. Chem. Phys. **32**, 342 (1992).
- [6] W. Rossner, B.C. Grabmayer. J. Lumin. **48/49**, 29 (1991).
- [7] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. В 2 т. Мир, М. (1972).
- [8] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [9] R.L. White, G.F. Herrmann, J.W. Carson, M. Mandel. Phys. Rev. A **136**, N1A (1964).
- [10] J.P. van der Ziel, F.R. Merrit, L.G. Van Uitert. J. Chem. Phys. **50**, 4317 (1969).
- [11] A. Pinto, N.Z. Sherman. J. Magn. Res. **6**, 422 (1972).
- [12] O.F. Shimer, K.W. Blazey, W. Berlinger, R. Diehl. Phys. Rev. B **11**, 4201 (1975).
- [13] M. Yamaga, H. Takeuchi, T.P.J. Han, B. Henderson. J. Phys.: Cond. Matter **5**, 8097 (1993).
- [14] M. Yamaga, T. Yosida, B. Henderson, K.P. O'Donnell, M. Date. J. Phys.: Cond. Matter **4**, 7285 (1992).
- [15] H.R. Asatryan, J. Rosa, J. Mares. Solid State Commun. **104**, 830 (2002).
- [16] Г.Р. Асагрян, J. Rosa. ФТТ **44**, 830 (2002).
- [17] J.M. O'Hare, V.L. Donlan. Phys. Rev. B **14**, 3732 (1976).
- [18] В.Н. Медведев, А.П. Скворцов. Опт. и спектр. **48**, 758 (1980).
- [19] Б.З. Малкин, В.Ф. Тарасов, Г.С. Шакуров. Письма в ЖЭТФ **62**, 789 (1995).
- [20] S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, A.E. Nikiforov, A.Yu. Zaharov, M.Yu. Ougrumov, G.S. Shakurov. Phys. Rev. B **72**, 014 127 (2005).
- [21] В.Ф. Тарасов, Г.С. Шакуров, Б.З. Малкин, А.И. Исхакова, И. Гебер, М. Альтвайн. Письма в ЖЭТФ **65**, 535 (1997).
- [22] J.M. Griffith. Phys.Rev. **132**, 316 (1963).
- [23] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. Appl. Magn. Res. **2**, 571 (1991).
- [24] A. Brenier, G. Boulon, C. Pedrini, C. Madej. Opt. Mater. **1**, 299 (1992).
- [25] С.И. Андроненко, А.Н. Бажан, Л.П. Мезенцева. ФТТ **32**, 773 (1990).
- [26] S. Geller, G.P. Espinoza, L.D. Fullmer, P.B. Grandall. Mater. Res. Bull., **7**, 1219 (1972).