

ЭПР ТЕРМИЧЕСКИ ЗАСЕЛЕННЫХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ Er^{3+} В ГРАНАТАХ

Г. Р. Асатрян, П. Г. Баранов, В. И. Жеков, Т. М. Мурина,
А. М. Прохоров, В. А. Храмов

Характерной особенностью редкоземельных ионов в кристаллах является наличие нескольких нижних штарковских уровней со сравнительно малыми расщеплениями, порядка $10-100 \text{ см}^{-1}$. Как правило, наблюдается ЭПР нижнего из них, причем из-за коротких времен спин-решеточной релаксации и соответственно сильного уширения уже при достаточно низких температурах линии ЭПР не видны.

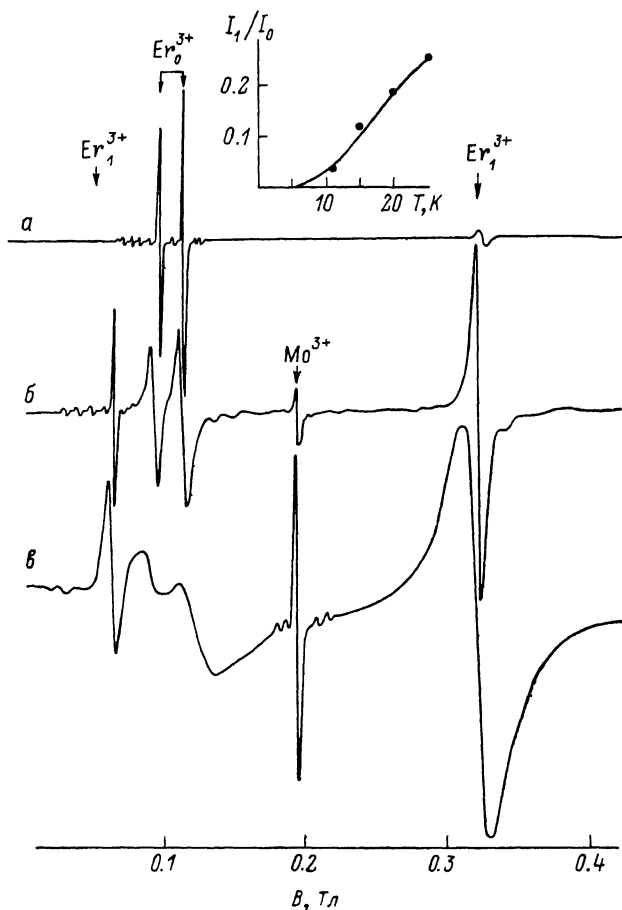


Рис. 1. Спектры ЭПР основного Er_0^{3+} и возбужденного Er_1^{3+} состояний ионов Er^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате при $\mathbf{B} \parallel [001]$, $\nu = 9.23 \text{ ГГц}$, $T = 20$ (а), 50 (б), 100 К (в). На вставке — расчетная и экспериментальная (точки) зависимости отношения интенсивностей сигналов ЭПР Er_1^{3+} (I_1) к Er_0^{3+} (I_0) от температуры.

К настоящему времени детально изучены методом ЭПР только основные состояния редкоземельных ионов и имеется лишь несколько работ, где сообщалось о наблюдении спектров ЭПР возбужденных состояний [1-5]. Настоящей работой мы начинаем детальное изучение ЭПР термически заселенных возбужденных уровней редкоземельных ионов в кристаллах. Радиоспектроскопическая информация об этих состояниях представляет собой не только фундаментальный интерес, но и важна для приклад-

ных исследований, поскольку в работах на лазерах при высоких температурах заселены все нижние штарковские уровни активаторного иона.

Ранее, в работах [6, 7], были исследованы спектры ЭПР основного состояния ионов Er^{3+} в гранатах разных составов. В работе [8] в спектре ЭПР кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Er}$ были обнаружены новые линии от Er^{3+} в додекаэдрах, но отличающиеся по параметрам. В настоящей работе показано, что новые спектры ЭПР в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ принадлежат возбужденным состояниям ионов Er^{3+} , а также обнаружен ЭПР возбужденных состояний эрбия в кристаллах $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и смешанных гранатах $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, где $0 \leq x \leq 1$.

ЭПР измерения проводились на стандартном радиоспектрометре 3-см диапазона в интервале температур от 4.2 до 150 К. Исследованные нами образцы гранатов были активированы эрбием с концентрациями 0.05, 0.1, 0.3, 0.65, 3, 15 и 50 %.

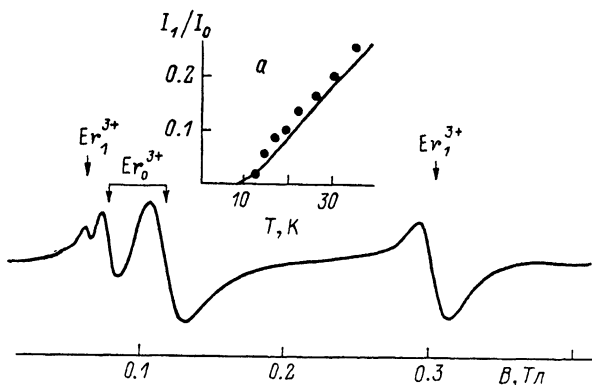


Рис. 2. Спектр ЭПР ионов Er^{3+} в лютеций-алюминиевом гранате при $T=45$ К, $\nu=9.23$ ГГц и ориентации $\mathbf{B} \parallel [001]$.

a — отношения интенсивностей ЭПР сигналов ионов эрбия в возбужденном и основном состояниях. Обозначения те же, что и на рис. 1.

На рис. 1 показаны спектры ЭПР монокристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, активированных 0.05 % эрбия, зарегистрированные при различных температурах и ориентации $\mathbf{B} \parallel [001]$. Наряду со спектром ЭПР ионов Er^{3+} в основном состоянии (обозначим Er_0^{3+}) наблюдаются линии ЭПР, обозначенные на рис. 1 как Er_1^{3+} . Видно, что относительные интенсивности линий ЭПР Er_1^{3+} и Er_0^{3+} резко зависят от температуры. Эта зависимость приведена на вставке к рис. 1 (экспериментальные точки) и носит экспоненциальный характер.

Ион Er^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^{11}$, основной мультиплет ${}^4I_{15/2}$ которого в кристаллическом поле граната расщепляется на ряд штарковских компонент [9-12]. Расчетные зависимости термического заселения, по закону Больцмана, первого возбужденного состояния иона Er^{3+} в YAG (сплошная кривая на вставке к рис. 1) с достаточной точностью совпадают с температурными зависимостями соотношения интенсивностей ЭПР сигналов ранее наблюдаемых и вновь обнаруженных линий. Нами получены также аналогичные зависимости двух сигналов для кристаллов $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Er}^{3+}$ (рис. 2, a). В расчетах использовались энергии первого возбужденного состояния для эрбия в YAG и LuAG соответственно 24 и 36 cm^{-1} , взятые из работ [13, 14]. На основании вышеизложенного новые линии в спектрах ЭПР приписаны первому возбужденному состоянию ионов Er^{3+} в гранатах. Будем использовать для него обозначение Er_1^{3+} . Времена спин-решеточной релаксации возбужденного состояния существенно длиннее, чем основного, так как их спектры ЭПР начинают уширяться при более высоких температурах.

Наблюдается значительная разница в значениях g -факторов основного и первого возбужденного состояний иона Er^{3+} в YAG. Для Er_0^{3+}

$g_x=3.71$, $g_y=7.75$, $g_z=7.35$, в то время как для Er_1^{3+} имеем $g_x=2.036$, $g_y=1.995$ и $g_z=14.6$. Следует отметить, что в кристалле $Y_3Al_5O_{12}$ для возбужденного состояния Er_1^{3+} $g_z > g_x, g_y$, т. е. такое же соотношение, как для основного состояния Er_0^{3+} в кристалле $Y_3Ga_5O_{12}$ [6, 7]. В основном состоянии Er_0^{3+} в YAG выполняется соотношение $g_z < g_x, g_y$. Таким образом, данные ЭПР показывают, что два нижних дублета иона Er^{3+} при переходе от кристалла YAG к YGG меняются местами.

Весьма примечательным фактом в настоящей работе является четкое наблюдение сверхтонкой структуры спектра ЭПР (СТС) возбужденного состояния эрбия. Насколько нам известно, о наблюдении СТС в спектрах термически заселенных возбужденных уровней сообщается впервые. Как и для основного состояния Er_0^{3+} , в спектрах Er_1^{3+} наблюдаются ЭПР от четных изотопов эрбия (ядерный спин $J=0$, распространенность 77 %) и по восьми линий изотопа ^{167}Er ($J=7/2$, 23 %). Соотношение интенсивностей компонент СТС и интенсивной линии соответствует естественной распространенности изотопов эрбия. Расстояние между компонентами СТС, так же как и ширина линий, сильно зависит от ориентации кристалла во внешнем поле B . Вследствие этого на спектрах высокопольной линии Er_1^{3+} ($g \approx 2$) (рис. 1) разрешаются только крайние из восьми компонент СТС. Константы сверхтонкого взаимодействия для параллельной ориентации равны $A_z = 70 \cdot 10^{-4}$ Тл. Для ориентаций магнитного поля, составляющих угол 45° (спектр $B \parallel [001]$) и угол 60° (спектр $B \parallel [110]$) с осью Er_1^{3+} : $103 \cdot 10^{-4}$ и $140 \cdot 10^{-4}$ Тл соответственно.

На рис. 2 приведены спектры ЭПР кристаллов $Lu_3Al_5O_{12} : Er^{3+}$ (0.65 %). Как и в YAG, наблюдаются спектры ЭПР Er^{3+} в основном и первом возбужденном состояниях. Получены следующие значения эффективных g -факторов при ориентации $B \parallel [001]$ для Er_0^{3+} : $g_1=8.18$, $g_2=5.37$; для Er_1^{3+} : 10.4 и 2.18. При этом температурная зависимость отношения интенсивностей спектров ЭПР Er_1^{3+} и Er_0^{3+} в LuAG несколько отличается от соответствующих зависимостей в YAG (рис. 1, вставка), что вызвано большей энергией расщепления между основным состоянием и первым возбужденным.

В смешанных гранатах $(Y_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$, где $0 \leq x \leq 1$, также наблюдались линии ЭПР основного и возбужденного состояния эрбия, причем важно отметить, что замещение Y^{3+} на Lu^{3+} в ближайшем окружении ионов Er^{3+} оказывает существенно большее влияние на параметры спектров ЭПР возбужденного состояния по сравнению с основным.

Нами получены предварительные результаты по исследованию ионов Ce^{3+} в YAG, имеющие дефекты в ближайшем окружении, и, по-видимому, наблюдались спектры ЭПР возбужденного состояния.

Авторы выражают благодарность Х. С. Багдасарову и А. Г. Петросяну за предоставление кристаллов для исследований, а также признательны И. Н. Куркину за подробное и полезное обсуждение работы.

Список литературы

- [1] Зверев Г. М., Макаренко Л. В., Смирнов А. И. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 12. С. 3651—3653.
- [2] Антипин А. А., Катышев А. Н., Куркин И. Н., Щекун Л. Я. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 2. С. 595—604.
- [3] Васильев И. В., Зверев Г. М., Макаренко Л. В., Поткин Л. И., Смирнов А. И. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 3. С. 776—779.
- [4] Антипин А. А., Казаков Б. Н., Кораблева С. Л., Рахматуллин Р. М. // Изв. вузов, физика. 1978. № 9. С. 93—99.
- [5] Абдулсабиров Р. Ю., Антипин А. А., Кораблева С. Л., Рахматуллин Р. М., Розенпвайг Ю. К. // Изв. вузов, физика. 1988. № 2. С. 24—27.
- [6] Wolf W. P., Ball M., Hutchings M. T., Leask M. J., Wyatt A. F. G. // J. Phys. Soc. Jap. 1962. V. 17. Suppl. B-1. P. 443—447.
- [7] Ball M., Garton G., Leask M. J. M., Ryan D., Wolf W. P. // J. Appl. Phys. 1961. Suppl. to V. 32. N 3. P. 2675—2695.
- [8] Баранов П. Г., Жекон В. И., Мурина Т. М., Прохоров А. М., Храмов В. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 4. С. 1261—1264.
- [9] Pappalardo R. // Z. Phys. 1963. Bd 173. H. 4. S. 374—391.

- [10] Агладзе Н. И., Балашов А. А., Жижин Г. Н., Попова М. Н. // *Опт. и спектр.* 1984. Т. 57. № 3. С. 379—381.
- [11] Orlich E., Hüfner S., Grunberg P. // *Phys.* 1970. Bd 231. H. 2. S. 144—153.
- [12] Koningstein J. A., Geusic J. E. // *Phys. Rev.* 1964. V. 136. N 3A. P. 726—728.
- [13] Каминский А. А. *Лазерные кристаллы.* М.: Наука, 1975. 256 с.
- [14] Kaminskii A. A., Butaeva T. I., Fedorov V. A., Bagdasarov Kh. S., Petrosyan A. G. // *Phys. St. Sol. (a).* 1977. V. 39. N 2. P. 541—548.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
28 сентября 1990 г.

УДК 536.413.2

© Физика твердого тела, том 33, № 3, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 3, 1991

МАГНИТНЫЙ ВКЛАД В ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ЗОННЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

В. Г. Тиссен

Температурные зависимости коэффициента линейного термического расширения $\alpha(T)$ для немагнитных и ферромагнитных металлов и сплавов существенно различаются вследствие спонтанной магнитострикции ниже точки Кюри T_c в последних. В инварных сплавах большой отрицательный магнитный вклад в тепловое расширение α_m , компенсируя нормальный положительный член, приводит к низкому суммарному $\alpha(T)$ в широкой области температур [1]. Для никеля α_m мал и положителен вблизи T_c [2]. В данной работе показано, что столь различное поведение $\alpha(T)$ для никеля и инварных сплавов может быть объяснено в рамках модели Стонера—Вольфарта [3].

Чтобы найти магнитный вклад в коэффициент линейного термического расширения, используем термодинамическое соотношение

$$\alpha_m = \frac{1}{3} \frac{\partial^2 F_m}{\partial T \partial p}, \quad (1)$$

где F_m — магнитный вклад в свободную энергию на единицу объема ферромагнетика в нулевом внешнем магнитном поле, p — давление. В модели Стонера—Вольфарта [3] выражение для F_m имеет вид

$$F_m = \frac{1}{2} A M^2 + \frac{1}{4} B M^4, \quad (2)$$

где M — намагниченность на единицу объема. Коэффициенты A и B даются формулами

$$A = -\frac{1}{2\chi_0} \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right), \quad (3)$$

$$B = 1/2 \chi_0 M_0^2. \quad (4)$$

Здесь χ_0 — начальная восприимчивость парапроцесса на единицу объема при $T=0$; M_0 — спонтанная намагниченность при $T=0$.

Величины M_0 , T_c , χ_0 , входящие в (2), выражаются через I — эффективный параметр обменного взаимодействия; ν_F , ν'_F , ν''_F — плотность состояний на атом для одного направления спина на парамагнитном уровне Ферми и ее производные по энергии

$$M_0 = 2\sqrt{6} N \mu_B \nu_F^2 \left[\frac{I\nu_F - 1}{3(\nu'_F)^2 - \nu_F \nu''_F} \right]^{1/2}, \quad (5)$$