

УДК 538.9—405 : 546.87'21 : 543.422.27

НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЕ СПЕКТРЫ ЭПР ИОНОВ Nd^{3+} В КРИСТАЛЛАХ ИЗОМОРФНЫХ СИЛЛЕНИТОВ

В. С. Вайнер, Л. Б. Кулева, Е. И. Леонов

В монокристаллах $Bi_{12}MO_{20} : Nd$ ($M=Si, Ge, Ti$) обнаружены и идентифицированы спектры ЭПР ионов Nd^{3+} с близкими параметрами g -фактора и сверхтонкой структуры. Показано, что ионы Nd^{3+}_{Bi} замещают ионы Bi^{3+} с позиционной симметрией C_1 и могут быть использованы в качестве парамагнитного зонда висмут-кислородного каркаса силленитной решетки. Рассмотрены особенности угловой зависимости спектров и спинового гамильтониана. Проведено сравнение данных ЭПР и фотолюминесценции.

Объемно-центрированные кубические (пространственная группа $I23$) монокристаллы силленитов характеризуются сочетанием важных для функциональной опто- и акустоэлектроники кристаллофизических свойств — фоточувствительностью в видимой области спектра, значительными пьезо-, электро-, магнитооптическими эффектами [1]. В силленитах, активированных редкоземельными ионами, наблюдается интенсивная, сенсibilизированная кристаллической матрицей, фотолюминесценция (ФЛ) [2-4].

Как показано в [2-6], ионы Nd^{3+} могут образовывать в силленитах несколько типов центров замещения, однако выводы о локальной симметрии позиции замещения неоднозначны. Так, в [6] обнаружены два неэквивалентных кубических центра Nd^{3+} , в [2] наблюдаемые спектры ФЛ приписаны ионам Nd в позициях замещения с симметрией C_1 и C_3 , а в [3, 5] — ионам в низкосимметричной позиции C_1 . В последнем случае можно ожидать, что ионы Nd^{3+} могут быть использованы в качестве спектроскопического зонда висмут-кислородного каркаса силленитов. Поскольку в кристаллическом поле симметрии ниже тетраэдрической для нижних мультиплетов иона сохраняется только двукратное крамерово вырождение [7], остается неопределенность относительно окружения и локальной симметрии центров. В настоящей работе представлены результаты исследований спектров ЭПР ионов Nd^{3+} в монокристаллах изоморфных силленитов BSO, BGO и BTO.

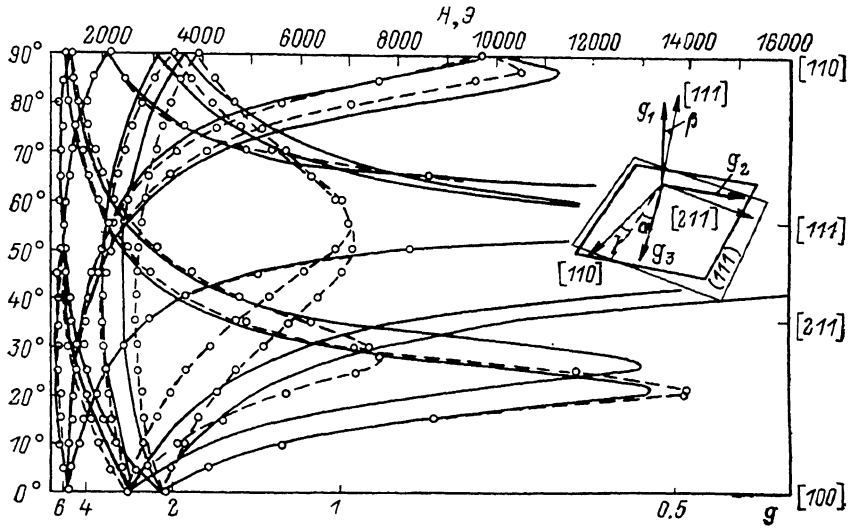
Спектры ЭПР монокристаллов ($Bi_{12}MO_{20} : Nd$ (0.05 вес. %)), выращенных методом Чохральского, снимались на ЭПР спектрометре Е-112 «Вариан» в диапазоне 10 ГГц при температуре 4—10 К. Для регулировки температуры использовался проточный гелиевый криостат ESR-9 «Оксфорд инструментс». Съемка угловой зависимости спектров проводилась при вращении образца вокруг направления $[110]$ с разверткой по постоянному магнитному полю до 23.5 кЭ.

Согласно [8], терм $^4I_{7/2}$ основного состояния иона Nd^{3+} расщеплен кристаллическим полем в энергетическом интервале 100—200 cm^{-1} на 5 дублетов. При температурах измерений заселен только нижний дублет и спектр ЭПР описывается гамильтонианом с фиктивным спином 1/2. В представленной на рисунке экспериментальной угловой зависимости (штриховые линии) спектров ЭПР иона Nd^{3+} в кристаллах BSO¹ наблю-

¹ И в идентичных спектрах ЭПР BGO : Nd^{3+} и BTO : Nd^{3+} .

даются кривые, соответствующие 12 магнитно-неэквивалентным компонентам. Ожидаемое число магнитно-неэквивалентных компонент спектров ЭПР определяется отношением порядков группы симметрии кристалла и позиционной симметрией замещения парамагнитного иона [9]. В соответствии с этим иону Nd^{3+} следует приписать позицию замещения C_1 .

Проведенный расчет угловых зависимостей ЭПР спектра с простым гамильтонианом зеемановского взаимодействия и фиктивными параметрами g -тензора $\mathcal{H}_z = \beta \mathbf{H} g \mathbf{S}$ (сплошные линии на рисунке) в области больших магнитных полей приводит к отклонению экспериментальных кривых от расчетных. Это указывает на необходимость учета в спиновом гамиль-



Угловая зависимость спектров ЭПР иона Nd^{3+} в кристаллах BSO при $T=6$ К.

Штриховые линии — эксперимент, сплошные линии — расчет без учета нелинейных по постоянному магнитному полю поправок. На вставке — схема поворота собственной системы координат g -тензора относительно кристаллографических осей на углы Эйлера.

тониане членов высших порядков по спиновым операторам, смешивающих различные состояния основного мультиплета (см., например, [7]) $^4I_{3/2}$

$$\mathcal{H}'_z = g_1 \beta H_x O'_3 + g_2 \beta H_y O'_3 + g_3 \beta H_z O'_3 + g_4 \beta H_x O''_3 + g_5 \beta H_y O''_3 + g_6 \beta H_z O''_3. \quad (1)$$

Для расчета возмущения \mathcal{H}'_z необходимо определение волновых функций мультиплета, которые могут быть получены из оптических данных. Однако отсутствие симметрии центра делает эту задачу невыполнимой. Альтернативная возможность определения параметров возмущения заключается в том, что \mathcal{H}'_z может быть записано в эквивалентной инвариантной форме через компоненты вектора магнитного поля \mathbf{H} . Тогда полный гамильтониан зеемановского взаимодействия будет иметь вид

$$\mathcal{H} = \beta \sum_{ij} S_i (g_{ij} + \sum_{kl} g_{ij}^{kl} H_k H_l) H_j, \quad (2)$$

где g_{ij}^{kl} — компоненты тензора 4-го ранга, которые могут быть определены из экспериментальных ЭПР спектров.

Значения компонент 12 тензоров g_{ij} и соответственно угловая зависимость ЭПР спектров рассчитывались приведением к лабораторной системе координат диагональной формы тензора методом унитарного преобразования подобия [10]. Из экспериментальной угловой зависимости спектров была определена собственная система осей g -тензоров, которая с точностью до углов поворота Эйлера, отмеченных на схеме (см. рисунок), совпадает с кристаллографическими направлениями [111], [211], [110]. Можно показать, что в частном случае, когда указанные направления лежат

в плоскости вращения постоянного магнитного поля, выполняется соотношение

$$g_{100}^2 + (g'_{110})^2 + (g''_{110})^2 = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2, \quad (3)$$

где g_{100} измерено при $\mathbf{H} \parallel [100]$, g'_{110} и g''_{110} — при $\mathbf{H} \parallel [110]$, а смысл индексов в правой части соотношения ясен из рисунка. Соотношение (3) использовалось для определения g_1 . Главные значения g -тензора и углы Эйлера уточнялись в процессе машинного счета. Рассчитанная угловая зависимость спектра BSO : Nd³⁺ (см. рисунок) соответствует параметрам спектра, приведенным в таблице. В спектрах ЭПР BGO : Nd³⁺ и

Параметры спинового гамильтониана спектров ЭПР Nd³⁺ в изоморфных силликатах

Кристалл	$g_1 \pm 0.02$	$g_2 \pm 0.02$	$g_3 \pm 0.02$	$\alpha \pm 1^\circ$	$^{142}\text{A}_{100} \cdot 10^{-4}, \text{см}^{-1}$	$^{145}\text{A}_{100} \cdot 10^{-4}, \text{см}^{-1}$
BSO	0.2	6.00	0.60	5	572 ± 2	358 ± 2
BGO	0.14	6.01	0.55	5	549 ± 2	341 ± 2
BTO	0.12	6.02	0.50	10	593 ± 2	369 ± 2

Примечание. Направления главных осей g -тензора в соответствии с рисунком. Углы Эйлера $\beta = 3 \pm 1^\circ$ и $\gamma = -2 \pm 1^\circ$ для всех кристаллов. Константа СТС измерена в ориентации $\mathbf{H} \parallel [100]$ и $g \approx 5$.

BTO : Nd³⁺ в масштабе развертки по магнитному полю сохраняются все характерные особенности рассчитанной и экспериментальной угловых зависимостей, наблюдаемых на рисунке. Расчет нелинейных по полю поправок (определение компонент g_{ij}^k -тензора) в данной работе не проводился.

Низкая симметрия центров и, как следствие, несовпадение сверхтонких осей и осей g -тензора приводят к сложным квадрупольным эффектам в спектре СТС иона Nd³⁺. Общая картина усугубляется наложением линий СТС различных магнитно-неэквивалентных компонент спектра. Вместе с тем близкую к эквидистантной хорошо разрешенную СТС от нечетных изотопов Nd³⁺ удалось наблюдать в малых полях в ориентации $\mathbf{H} \parallel [100]$. Параметры расщепления представлены в таблице. Как и следовало ожидать, отношение $A_{100}/g_{100} : A_j/g_j \neq 1$ прежде всего из-за несовпадения собственных осей двух тензоров (в BSO оно равно 1.11, в BGO — 1.04 и в BTO — 1.27). Кроме того, во всех образцах BSO и BGO наблюдается дополнительное (около 10 Э) расщепление линий спектра, которое не проявляется в кристаллах BTO, по-видимому, из-за большей ширины линий. Подобная, слабо разрешенная, дублетная структура отмечалась в спектрах ЯКР на ядрах ²⁰⁹Bi ($I=9/2$) в работах [11, 12], где авторы связывают дублет с двумя неэквивалентными положениями ионов Bi³⁺, а именно с наличием структурных фрагментов Me—O—Bi и Bi—O—Bi. Из сопоставления локальной симметрии и зарядового состояния следует, что ионы Nd³⁺ замещают в катионной подрешетке ионы Bi³⁺. Поэтому наблюдаемое в обоих случаях дополнительное расщепление, по-видимому, имеет общий характер. Вместе с тем трудно предположить, что у ионов, занимающих неодинаковое положение в кристаллической решетке, полностью совпадают все параметры g -фактора.

Отмеченные особенности структуры спектров ЯКР и ЭПР никак не связаны с наличием двух типов центров замещения, определяющих различную шарковскую структуру спектров фотолюминесценции кристаллов BSO с Nd³⁺, описанную в [3, 13]. В последнем случае соотношение интенсивностей спектральных линий соответствующих мультиплетов непостоянно и значительно колеблется от образца к образцу. Как показано в [5], совместное легирование кристаллов неодимом и ванадием в разных соотношениях позволяет управлять интенсивностью люминесценции спектров двух типов центров ионов Nd³⁺. При введении равных количеств

окислов преобладает тип II центров люминесценции, наиболее эффективно возбуждаемых в области собственного поглощения кристаллов. Для типа I центров характерно внутрицентровое возбуждение люминесценции, которое преобладает в кристаллах, активированных только Nd^{3+} . Спектры ЭПР, соответствующие типу I центров Nd^{3+} , описаны выше. С добавлением ванадия интенсивность спектров ЭПР резко падает. При этом сохраняются все особенности спектров исходных, активированных Nd^{3+} , кристаллов. При соотношении $V : \text{Nd} = 1 : 2$ интенсивность спектров ниже уровня детектирования.

Возможными причинами отсутствия спектров ЭПР иона Nd^{3+} типа II могут являться либо малая величина параметров g -тензора и соответственно малая вероятность переходов в пределах крамерсова дублета [7], либо значительное уширение линий спектров этих ионов вследствие спиновой кросс-релаксации между ионами ванадия и неодима [14]. Для проверки первого предположения были использованы данные о штарковской структуре нижних термов обоих типов ионов Nd^{3+} в BSO [13], что позволило рассчитать состояния основного мультиплетта и в конечном счете ожидаемые значения g -фактора этих состояний. Если в качестве такого приближения принять, что в разложении потенциала кристаллического поля

$$V_{\text{кр}} = \sum_{m, n} (B_n^m O_n^m + C_n^m O_n^m)$$

существенны только члены, четные по операторам углового момента O_n^m , то структура мультиплетов будет описываться 9 параметрами B_n^m . В этом приближении нижнему дублету основного терма соответствуют следующие состояния и параметры g -фактора:

тип I центров BSO : Nd

$$\begin{aligned} & \langle \pm 1 | = 0.5900 \left| \pm \frac{9}{2} \right\rangle - 0.0140 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + 0.7312 \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle - \\ & - 0.3368 \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle + 0.0933 \left| \pm \frac{7}{2} \right\rangle, \quad g_x = 0.2990, \quad g_x = 2.2771, \quad g_y = 3.6116, \end{aligned}$$

тип II центров BSO : Nd

$$\begin{aligned} & \langle \pm 1 | = 0.7405 \left| \pm \frac{9}{2} \right\rangle - 0.0244 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + 0.6527 \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle - 0.1541 \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle - \\ & - 0.0366 \left| \mp \frac{7}{2} \right\rangle, \quad g_x = 0.3131, \quad g_x = 4.0558, \quad g_y = -2.3598. \end{aligned}$$

Вполне удовлетворительное согласие рассчитанных и приведенных в таблице значений g -фактора предполагает близость параметров спектров обоих типов центров и возможность их регистрации. Отсутствие спектров ЭПР в образцах с типом II центров, по-видимому, обусловлено значительным уширением линий спектров.

В заключение отметим, что ионы $\text{Nd}_{\text{Bi}}^{3+}$ могут быть использованы в качестве парамагнитного зонда висмут-кислородной подрешетки силленитов $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$. В частности, сравнение параметров ЭПР спектров ионов $\text{Nd}_{\text{Bi}}^{3+}$ в исследуемых кристаллах позволяет сделать заключение о близости величины внутрикристаллического поля в окрестности ионов неодима и идентичности висмут-кислородного каркаса решетки в гомологическом ряду силленитов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} \rightarrow \text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} \rightarrow \text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Это указывает на полный изоморфизм гомологического ряда силленитов.

Выражаем глубокую благодарность А. В. Нявро и В. А. Чалдышеву за проведенный расчет параметров кристаллического поля и состояний основного мультиплетта иона Nd^{3+} .

Л и т е р а т у р а

- [1] Петров М. П. Вестник АН СССР, 1984, № 1, с. 21—30.
- [2] Sarkisov S. E. Kaminskii Phys. St. Sol. (a), 1986, vol. 95, N 2, p. 641—649.
- [3] Бондарев А. Д., Леонов Е. И., Няеро А. В., Чалдышев В. А. Опт. и спектр., 1984, т. 56, № 5, с. 847—851.
- [4] Grabmaier V. C., Oberschmid R. Phys. St. Sol. (a), 1986, vol. 96, N 1, p. 199—210.
- [5] Бондарев А. Д., Леонов Е. И., Кулева Л. Б., Орлов В. М. В сб.: Спектроскопия кристаллов. Свердловск, 1985, с. 101.
- [6] Федотов С. В., Усманов С. А., Орлов С. В. Тез. докл. III Всес. конф. «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов и их роль в ускорении научно-технического прогресса». М., 1987, с. 24.
- [7] Альтишюллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
- [8] Беляев В. А., Бирюлин Ю. Ф., Бондарев А. Д., Леонов Е. И. и др. Письма ЖТФ, 1978, т. 4, № 19, с. 1189—1193.
- [9] Мейльман М. А., Самойлович М. И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М.: Атомиздат, 1977. 266 с.
- [10] Вайнер В. С. Автореф. канд. дис. Л., 1980. 20 с.
- [11] Москалев А. К., Косов А. В., Тарасова Л. В., Сердюков И. В. Тез. докл. II Всес. конф. «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов». М., 1984, ч. II, с. 340.
- [12] Тарасова Л. С., Косов А. В. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1982, т. 18, № 10, с. 1615—1619.
- [13] Амбразявичус Г. А., Бабонас Г. А., Бондарев А. Д., Леонов Е. И. Опт. и спектр., 1981, т. 51, № 1, с. 184—186.
- [14] Звездин А. К., Матвеев В. М., Мулин А. А., Попов А. И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука, 1985. 296 с.

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

Поступило в Редакцию
11 января 1988 г.