

08,04

Парамагнитный резонанс иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами $^{151}\text{Eu}^{2+}$

© В.А. Вазенин¹, А.П. Потапов¹, Г.Р. Асатрян², А.Г. Петросян³, К.Л. Ованесян³,
А.В. Фокин¹, Г.С. Шакуров⁴

¹ Институт естественных наук Уральского федерального университета, Екатеринбург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

⁴ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, Казань, Россия

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 25 мая 2016 г.)

В кристаллах иттрий-алюминиевого граната исследованы ромбические центры $^{151}\text{Eu}^{2+}$. С учетом положения компонент сверхтонкой структуры определены параметры начального расщепления и сверхтонкого взаимодействия. В результате анализа вида сверхтонкой структуры, сформированной разрешенными и запрещенными электронно-ядерными переходами, определены относительные знаки тонкой и сверхтонкой структур.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ для Уральского федерального университета (проекты 2457 и 3.571.2014/К), а также поддержана грантом РФФИ № 15-52-05040 Арм_а и грантом Госкомитета по науке Армении 15RF-003.

Основные измерения проведены на спектрометре Центра коллективного пользования „Современные нанотехнологии“ Уральского федерального университета.

1. Введение

В работе [1] был исследован электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) высокоспиновых ($S = 7/2$) ромбических (D_2) центров Eu^{2+} и Gd^{3+} в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, легированных редкоземельными ионами с естественным содержанием изотопов. Были определены параметры тонкой структуры спиновых гамма-ионов указанных центров, для центров Eu^{2+} получено примерное равенство параметров начального расщепления b_{20} и b_{22} . Вследствие перекрытия компонент сверхтонкой структуры (СТС) двух изотопов европия удалось лишь оценить компоненты А-тензора. По этой же причине в процедуре оптимизации параметров начального расщепления ионов Eu^{2+} использовались положения центров СТС (в случае ее наличия) или положения сигналов с неразрешенной СТС. Настоящая работа посвящена детальному исследованию и описанию в иттрий-алюминиевом гранате (YAG) ромбических центров $^{151}\text{Eu}^{2+}$ в единой процедуре, учитывающей как тонкую, так и сверхтонкую структуру спектра.

2. Выращивание кристаллов и методика измерений

Монокристаллы YAG: ^{151}Eu выращивались методом вертикальной направленной кристаллизации из расплава [2,3] в атмосфере Ar/H_2 (10% H_2) при нормаль-

ном давлении с использованием молибденовых контейнеров диаметром 14 mm и затравочных кристаллов, ориентированных по кристаллографической оси [001]. В качестве исходных компонентов материалов использовались высокочистые (99.99%) оксиды Y_2O_3 , Eu_2O_3 и кристаллический Al_2O_3 . Изотопный состав использованного оксида Eu_2O_3 соответствовал ^{151}Eu (97.5%) и ^{153}Eu (2.5%). Для стабилизации достаточно высоких концентраций Eu^{2+} в расплав вводились дополнительные четырехвалентные примеси в виде оксидов SiO_2 или HfO_2 . Концентрации примесей составляли 0.2 at.% для Eu и 0.2 at.% для Si или Hf . В расчетах исходных составов принималось, что ионы Si^{4+} замещают тетраэдрические узлы Al^{3+} , а ионы Hf^{4+} — додекаэдрические узлы Y^{3+} . Процессы кристаллизации проводились при скорости 1.5 mm/h.

При указанных условиях роста были получены прозрачные кристаллы с фиолетово-синей окраской, обусловленной ионами Eu^{2+} [4]. Окраска плавно изменяется по длине кристаллов от фиолетовой до темно-синей, что обусловлено меньшим единицы коэффициентом распределения примесных ионов (ионные радиусы Eu^{2+} и Y^{3+} равны 1.25 и 1.019 Å соответственно [5]). Дополнительные ионы Hf^{4+} или Si^{4+} по размерам меньше замещаемых ионов основы и ведут к частичной компенсации объема, тем не менее коэффициент распределения Eu^{2+} остается меньшим единицы. Качество полученных кристаллов контролировалось на поляризационном

микроскопе МПС-2. Единственным макродефектом в кристаллах были гранные формы роста $\{211\}$ и $\{110\}$, которые при выбранной ориентации наблюдались лишь в периферийных областях кристаллов.

Для ЭПР исследований выбирались наиболее качественные области кристаллов, в которых содержание Eu^{2+} максимально. Образцы, не содержащие гранных форм роста, далее ориентировались на рентгеновском аппарате УРС-2.0 и вырезались в кристаллографических плоскостях (001) и (011) в виде прямоугольных параллелепипедов размером $1.5 \times 2 \times 5$ mm.

Измерения ЭПР проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus Bruker в интервале температур 120–300 К с использованием штатного одноосного автоматического гониометра. Для реализации вращения в двух перпендикулярных плоскостях кристалл помещался в тefлоновый бочонок, расположенный на штанге гониометра и обеспечивающий вращение образца вокруг горизонтальной оси.

3. Результаты

В структуре граната (пространственная группа $Ia\bar{3}d$ (O_h^{10})) существует двенадцать структурно-эквивалентных, но различно ориентированных позиций Y^{3+} с симметрией D_2 . Именно эти позиции занимают ионы европия [1]. Спектры центров в позициях, связанных инверсией, в магнитном резонансе не отличаются, поэтому наблюдается шесть магнитно-неэквивалентных центров, демонстрирующих в ориентациях $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_2$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_4$ (\mathbf{B} — индукция магнитного поля, \mathbf{C}_i — оси кристалла) объединение в эквивалентные группы. Оси \mathbf{Z} и \mathbf{Y} локальной системы координат указанных ромбических центров, как и в работе [1], были выбраны параллельными осям \mathbf{C}_2 кубической ячейки, ось \mathbf{X} совпадала с направлением \mathbf{C}_4 кристалла.

В ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_2$ четыре ромбических центра (из шести наблюдаемых) эквивалентны ($\theta = 60^\circ$), а оставшиеся два центра являются одиночными с $\theta = 0$ и 90° . На рис. 1 представлены ЭПР-спектры (300 К, поле \mathbf{B} параллельно оси \mathbf{C}_2 элементарной ячейки) при легировании кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ европием с естественным содержанием изотопов (ядерные спины ^{151}Eu , ^{153}Eu равны 5/2, распространенность 48 и 52% соответственно) и обогащенным ^{151}Eu . Кроме очевидного увеличения разрешения в случае обогащенного ^{151}Eu в глаза бросается различие степени разрешения компонент СТС переходов, принадлежащих центрам с $\mathbf{Z} \parallel \mathbf{B}$ и $\mathbf{Z} \perp \mathbf{B}$. Положения остальных переходов параллельного и перпендикулярного центров Eu^{2+} при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_2$ (рис. 2) также попарно близки, при этом соотношение разрешения и ширины компонент СТС (рис. 3) аналогично представленному на рис. 1, хотя выражено не так ярко. Следует отметить, что уменьшение пиковой интенсивности сигналов СТС параллельного центра на рис. 3 обусловлено их большей шириной. Так же как в [1], сигналы с менее разрешенной СТС отнесены

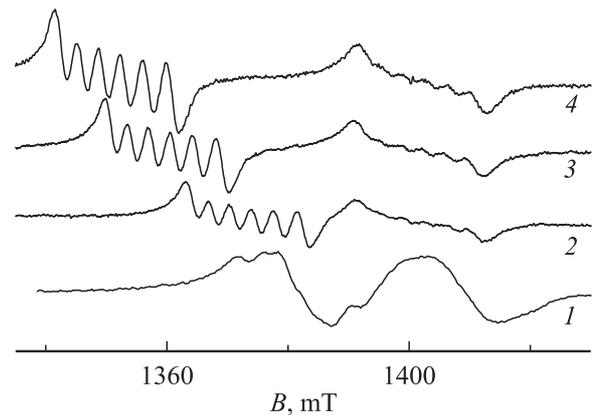


Рис. 1. Спектр ЭПР переходов $3 \leftrightarrow 4$ ($\mathbf{B} \perp \mathbf{Z}$, нижний по полю) и $5 \leftrightarrow 6$ ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}$, верхний по полю) центров Eu^{2+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: 0.2% Eu, 0.2% Si при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_2$. Нумерация электронных уровней энергии снизу вверх (см. рис. 2). 1 — европий с естественным содержанием изотопов на частоте 9870 МГц при 300 К, 2–4 — обогащенный ^{151}Eu , частота 9457 МГц, температура 300, 200, 120 К соответственно.

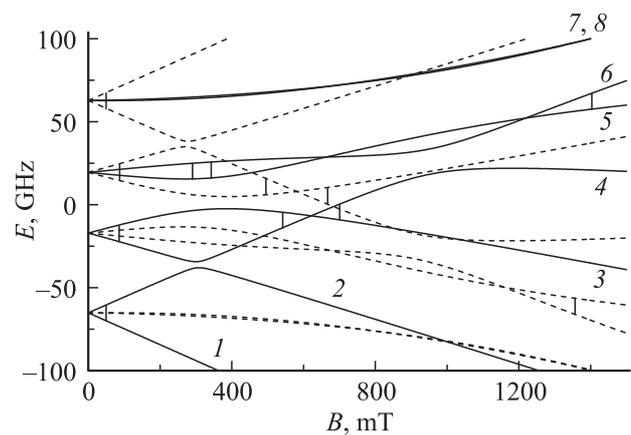


Рис. 2. Электронные уровни энергии и расчетные переходы параллельного (сплошные кривые) и перпендикулярного (штриховые) центров Eu^{2+} при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_2$ и 300 К.

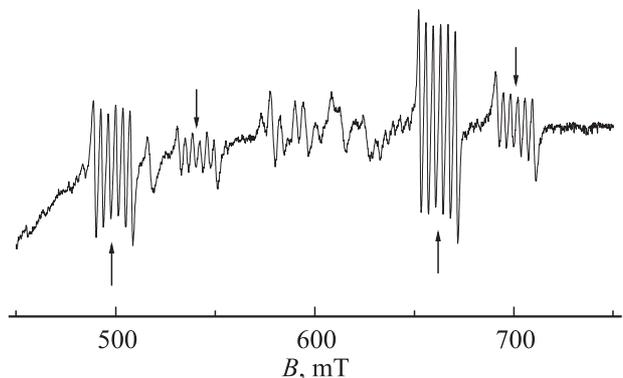


Рис. 3. Экспериментальный ЭПР-спектр переходов параллельного ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}$, верхние стрелки) и перпендикулярного ($\mathbf{B} \perp \mathbf{Z}$, нижние стрелки) центров $^{151}\text{Eu}^{2+}$ в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при 300 К и $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_2$. Меньшая пиковая интенсивность сигналов параллельного центра обусловлена большим перекрытием компонент СТС.

нами к центру с $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z} \parallel \mathbf{C}_2 \parallel \langle 110 \rangle$, ось \mathbf{Y} параллельна ортогональному направлению $\langle 110 \rangle$, ось $\mathbf{X} \parallel \langle 100 \rangle$.

Спектры ЭПР кристаллов, легированных кремнием и гафнием, характеризуются переходами Eu^{2+} с идентичными положениями, но различаются интенсивностью сигналов; в кристаллах с кремнием интенсивность ромбических центров европия примерно в 2 раза больше, чем в кристаллах с гафнием. Также кристаллы с кремнием демонстрируют дополнительные переходы Eu^{2+} , которые не описываются в симметрии D_2 . Поскольку замещение ионами европия в гранате ионов алюминия крайне маловероятно, скорее всего, это переходы центров Eu^{2+} , локализованных в позиции иттрия, имеющих близко расположенный зарядокомпенсирующий дефект (например, четырехзарядный ион кремния в позиции Al^{3+} , расположенной на расстоянии $\sim 0.3 \text{ nm}$ вдоль X) и более низкую симметрию. Можно предполагать, что указанные эффекты связаны с большой разницей ионных радиусов Si^{4+} (0.04 nm) и Hf^{4+} (0.071 nm) и их локализацией в различных структурных позициях. Кроме того, было замечено, что в кристаллах с кремнием интенсивность сигналов ионов Mo^{3+} и Cr^{3+} , присутствующих в образцах в качестве неконтролируемых примесей, примерно в 5 раз больше, чем в кристаллах с гафнием.

Спектр центров $^{151}\text{Eu}^{2+}$ описывался спиновым гамильтонианом симметрии D_2 в определении авторов [6]

$$H_{\text{sp}} = g\beta(\mathbf{BS}) + 1/3(b_{20}O_{20} + b_{22}O_{22}) + 1/60(b_{40}O_{40} + b_{42}O_{42} + b_{44}O_{44}) + 1/1260 \sum_m b_{6m}O_{6m} + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z, \tag{1}$$

где g — g -фактор, β — магнетон Бора, O_{nm} — спиновые операторы Стивенса, b_{nm} — параметры тонкой структуры, I_i и S_i — операторы проекций ядерного и электронного спинов $^{151}\text{Eu}^{2+}$, A_i — параметры сверхтон-

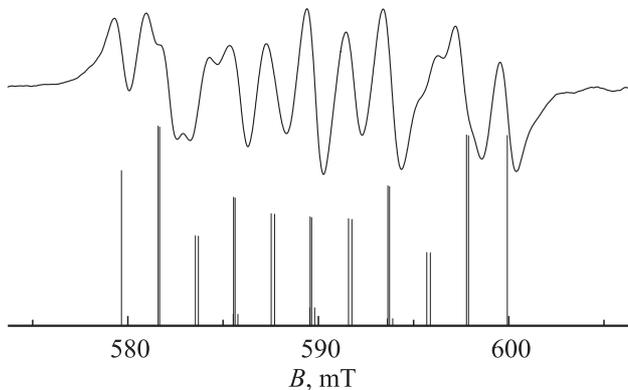


Рис. 4. ЭПР-спектр и расчетные положения компонент СТС четырех магнитно-эквивалентных центров $^{151}\text{Eu}^{2+}$ при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_4$ и 300 К. Компоненты СТС представляют переходы с электронно-ядерных состояний 19–24 электронного уровня 4 в состоянии 25–30 уровня 5.

Параметры спинового гамильтониана и среднеквадратичные отклонения $F(N)$ расчетных частот от экспериментальных (где N — число использованных экспериментальных положений электронно-ядерных переходов) центров $^{151}\text{Eu}^{2+}$ в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (все величины, кроме g -фактора, измеряются в МГц)

Параметр	120 К	200 К	300 К	120 К[1]*
g	1.9905(7)	1.9905(7)	1.9905(7)	1.991
b_{20}	-8927(3)	-8928(4)	-8940(4)	8930
b_{22}	-8763(6)	-8868(8)	-9029(7)	8762
b_{40}	20(2)	30(3)	29(2)	-22
b_{42}	-929(9)	-952(10)	-953(9)	912
b_{44}	-915(15)	-838(18)	-842(16)	898
b_{60}	-11(3)	-9(3)	-8(3)	-
$A_x = A_y = A_z$	-102(2)	-102(2)	-102(2)	100
$F(N)$	14(74)	15(78)	13(74)	39(52)

Примечание. * В работе [1] предполагается, что параметр $b_{20} > 0$.

кого взаимодействия. Влияния ядерного квадрупольного взаимодействия на спектр ЭПР замечено не было.

В связи с тем, что в ряде случаев наблюдаемые компоненты СТС формируются электронно-ядерными переходами нескольких почти магнитно-эквивалентных (из-за неидеальности ориентации) центров (рис. 4), экспериментальные значения положений этих переходов оказываются приблизительными и не могут использоваться в процедуре оптимизации параметров спектра. В результате учета около 70 электронно-ядерных переходов при каждой температуре (120, 200 и 300 К, рис. 1) в пяти ориентациях магнитного поля методом наименьших квадратов получены параметры спинового гамильтониана, приведенные в таблице (о знаках параметров см. далее). Там же приведены параметры тонкой структуры из [1]. Остальные параметры шестого ранга не приводятся ввиду их слабого влияния на положения сигналов.

4. Обсуждение результатов

Знание параметров спинового гамильтониана позволяет обосновать соотнесение параллельного центра со спектром, характеризующимся менее разрешенной СТС (см. разд. 3 и рис. 1 и 3). Логично предполагать, что в данном случае уширение компонент спектра обусловлено статическим разбросом (флуктуациями) параметров гамильтониана. Если отклонения от среднего значения разных параметров независимы, то величины, пропорциональные второму моменту линии, можно оценить согласно выражению

$$M_2 \sim \sum_{nm} \left(\frac{dB_{\text{res}}}{db_{nm}} \right)^2 \langle \Delta b_{nm}^2 \rangle, \tag{2}$$

где B_{res} — резонансное положение компоненты СТС, $\langle \rangle$ — знак усреднения. Значения производных dB_{res}/db_{2m} и dB_{res}/db_{4m} имеют примерно одинаковую величину. Ввиду малости параметров четвертого ранга

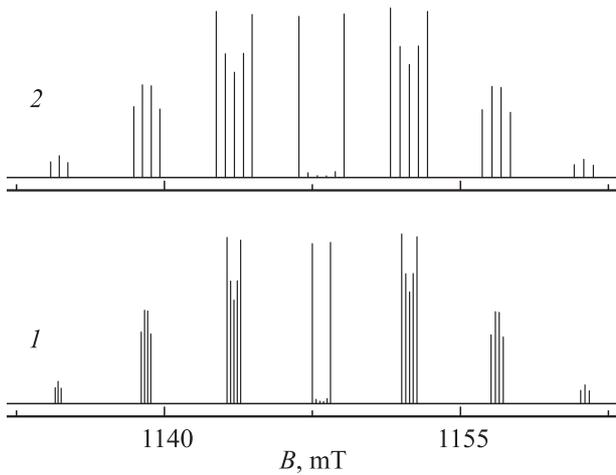


Рис. 5. Расчетные положения и интенсивности компонент СТС перехода $4 \leftrightarrow 5$ при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_4$ и 300 К. 1 — $b_{20} < 0, A < 0$, 2 — $b_{20} > 0, A < 0$.

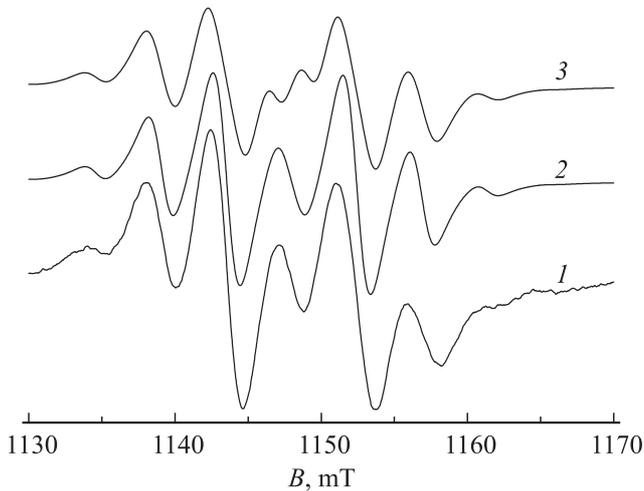


Рис. 6. Спектр ЭПР перехода $4 \leftrightarrow 5$ при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_4$ и 300 К. 1 — эксперимент, 2 — расчет с $b_{20} < 0, A < 0$, 3 — расчет с $b_{20} > 0, A < 0$. Форма индивидуальной линии — лоренциан с шириной между пиками первой производной $\Delta B_{pp} = 1.8$ мТ.

их среднеквадратичные отклонения также должны быть малы. Поэтому в выражении (2) можно ограничиться только слагаемыми второго ранга. Расчет (переходы в поле 1400 мТ на рис. 1) дает (в мТ/МГц) $dB_{\text{res}}/db_{20} = 0.144$, $dB_{\text{res}}/db_{22} = 0.009$ для параллельного центра и $dB_{\text{res}}/db_{20} = 0.054$, $dB_{\text{res}}/db_{22} = 0.081$ для перпендикулярного центра. Предполагая равенство $\langle \Delta b_{20}^2 \rangle$ и $\langle \Delta b_{22}^2 \rangle$ (поскольку $b_{22} \approx b_{20}$), получаем, что второй момент линии параллельного центра ($\mathbf{V} \parallel \mathbf{Z}$) более чем в 2 раза превышает M_2 сигнала перпендикулярного центра. Примерно такое же соотношение вторых моментов реализуется для двух пар электронных переходов, приведенных на рис. 3. Следовательно, соотношение двух одиночных центров с наблюдаемыми спектрами при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_2$ сделано верно.

В работе [1] абсолютные знаки параметров тонкой структуры $^{151}\text{Eu}^{2+}$ не определялись, при этом предполагалось, что $b_{20} > 0$. Как видно, в таблице знаки параметров спинового гамильтониана центров $^{151}\text{Eu}^{2+}$ противоположны знакам, приведенным в [1]. Это связано с тем, что нам удалось найти переход, вид СТС которого заметно зависит от соотношения знаков начального расщепления и параметра сверхтонкого взаимодействия (рис. 5), и на этом основании определить знак b_{20} .

На рис. 6 представлена экспериментальная сверхтонкая структура электронного перехода $4 \leftrightarrow 5$, наблюдаемого при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_4$ и 300 К в поле ~ 1150 мТ, характер СТС в исследованном диапазоне температур (120–300 К) не изменяется. СТС этого перехода формируется четырьмя эквивалентными центрами Eu^{2+} , для которых реализуется ориентация магнитного поля $\theta = 45^\circ$, $\varphi = 90^\circ$.

Также на рис. 6 приведены результаты симуляции спектра с одинаковыми и противоположными знаками параметров b_{20} и A . При симуляции данного спектра считалось, что форма индивидуальной линии — лоренциан с шириной между экстремумами первой производной $\Delta B_{pp} = 1.8$ мТ. В предположении гауссовой формы линии процедура симуляции дает близкие результаты. Согласно данным работ [7–9], знак параметра сверхтонкого взаимодействия отрицательный. Очевидно (рис. 6), что адекватное описание спектра дает расчет с $b_{20} < 0$, $A < 0$. Неидеальное согласие экспериментального и симулированного спектров, возможно, обусловлено неучетом ядерного квадрупольного взаимодействия. Между уровнями 4 и 5 четырех эквивалентных центров при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_4$ происходит несколько переходов. СТС одного из них, наблюдаемого в поле 590 мТ, показана на рис. 4. Однако изменение соотношения знаков параметров тонкой и сверхтонкой структур практически не влияет на вид расчетного спектра этого перехода, так же как и всех других исследованных сигналов, кроме описанного выше.

5. Заключение

Выращены качественные монокристаллы иттрий-алюминиевого граната с примесью европия, обогащенного изотопом ^{151}Eu , и четырехвалентных ионов кремния или гафния, обеспечивающих существование центров Eu^{2+} .

В трех ориентациях магнитного поля ($\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_2$, $\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_4$, $\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_3$) исследованы температурные и частотные зависимости положений центров $^{151}\text{Eu}^{2+}$. Путем оптимизации методом наименьших квадратов определены параметры ромбического спинового гамильтониана при 120, 200 и 300 К. В результате сравнения экспериментального и расчетного характера сверхтонкой структуры одного из переходов при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_4$ и 300 К определены относительные знаки начального расщепления и параметра СТВ.

Авторы благодарны А.Д. Горлову и М.Ю. Артемову за полезные обсуждения работы.

Список литературы

- [1] В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, Ю.А. Успенская, А.Г. Петросян, А.В. Фокин. ФТТ **58**, 1573 (2016).
- [2] 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.
- [3] A.G. Petrosyan. J. Cryst. Growth **139**, 372 (1994).
- [4] Т.И. Бутаева, А.Г. Петросян, А.К. Петросян. Неорган. материалы **24**, 430 (1988).
- [5] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [6] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). С. 121.
- [7] J. Bronstein, V. Volterra. Phys. Rev. **137**, A1201 (1965).
- [8] J.S.M. Harvey, H. Kiefte. Can. J. Phys. **47**, 1505 (1969).
- [9] А.Д. Горлов. ФТТ **56**, 2115 (2014).