

08,04

Широкополосная ЭПР-спектроскопия ионов Mo^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате

© Г.С. Шакуров¹, Г.Р. Асатрян², Л.В. Мингалиева¹, А.Г. Петросян³, К.Л. Ованесян³

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Казань, Россия

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

³ Институт физических исследований НАН РА, Аштарак-2, Армения

E-mail: shakurov@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2018 г.)

Методом широкополосной ЭПР-спектроскопии исследованы кристаллы иттрий-алюминиевого граната с примесью железа и церия. Обнаружено резонансное поглощение микроволнового излучения в диапазоне частот 220–300 GHz. На основании совокупности экспериментальных данных сделан вывод, что сигналы принадлежат иону Mo^{3+} , вошедшему в кристаллы в качестве неконтролируемой примеси. Прямым методом измерено расщепление в нулевом поле между крамерсовыми дублетами $|\pm 1/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle$ (261.6 ± 0.5 GHz). Расчетные угловые и частотно-полевые зависимости спектров ЭПР находятся в хорошем согласии с экспериментом.

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46531.120

Кристаллы иттрий-алюминиевого граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; YAG), активированные переходными ионами, находят многочисленные применения в лазерной физике и оптоэлектронике. Гранат также является перспективным материалом для создания устройств квантовой памяти. Усилия многих лабораторий, занимающихся ростом этих кристаллов, направлены на получение высококачественных образцов. Одним из показателей качества является содержание неконтролируемых примесей. Для кристаллов граната, выращенных в молибденовом контейнере, неконтролируемой примесью, сильно ухудшающей его свойства, является примесь молибдена. Это обстоятельство вызвало появление ряда работ [1–3], в которых исследовались спектроскопические и релаксационные характеристики иона Mo^{3+} ($4d^3$). Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было установлено, что Mo^{3+} входит в позицию кислородного октаэдра с локальной симметрией C_{3i} , при этом наблюдаемые спектры интерпретировались как внутридублетный переход $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ в рамках модели полного спина $S = 3/2$. Также были измерены значения спектроскопических параметров, описывающих поведение линий ЭПР в магнитном поле. Однако, для полного описания спектров ЭПР иона Mo^{3+} не хватало сведений о расположении возбужденного дублета $|\pm 3/2\rangle$. В работе [2] сделана оценка величины $b_{20} = D = (144 \pm 35)$ GHz. Таким образом, энергетический интервал между двумя дублетами должен был находиться в пределах $8\text{--}10 \text{ cm}^{-1}$. В настоящей работе это предсказание подтверждено экспериментально.

Методом высокочастотной широкополосной ЭПР-спектроскопии нами изучались некрамерсовы ионы железа в кристалле YAG:Fe. Результаты этого исследо-

вания будут опубликованы в отдельной работе. В тоже время были обнаружены спектры ЭПР крамерсового иона, анализ которых позволил сделать вывод о наблюдении междублетных переходов между состояниями $|\pm 1/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle$ иона Mo^{3+} , вошедшего в кристалл как неконтролируемая примесь. Эти спектры подробно изучены, в том числе и с использованием ЭПР-спектроскопии X-диапазона. Высокочастотные спектры ЭПР ионов молибдена были обнаружены также в кристалле YAG:Ce, который использовался для контрольной проверки интерпретации. Прямым методом измерен энергетический интервал между дублетами иона Mo^{3+} ($\Delta = 261.6 \pm 0.5$ GHz).

Кристаллы YAG:Fe и YAG:Ce выращивались методом вертикальной направленной кристаллизации [4,5] вдоль оси $\langle 100 \rangle$ в восстановительной атмосфере (Ar-H_2) с использованием молибденовых трубок марки МЧВП-2. В качестве исходных компонент использовались высокочистые (99.99%) оксиды Y_2O_3 и Al_2O_3 . Примеси вводились в виде Fe_2O_3 и CeO_2 ; исходные составы расплавов соответствовали $\text{Y}_3\text{Al}_{1.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Al}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_{2.985}\text{Ce}_{0.015}\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Образцы для измерений выбирались из центральных областей кристаллов свободных от граничных форм роста.

Измерения кристалла YAG:Fe проводились на широкополосном высокочастотном (37–850 GHz) ЭПР-спектрометре [6] при температуре жидкого гелия в магнитных полях до 9 kG и спектрометре X-диапазона Bruker EMX plus в диапазоне температур 20–300 K.

Резонансные сигналы, приписываемые междублетным переходам иона Mo^{3+} , наблюдались в диапазоне частот 220–300 GHz. На рис. 1 представлена частотно-полевая зависимость резонансных переходов для ориентаций

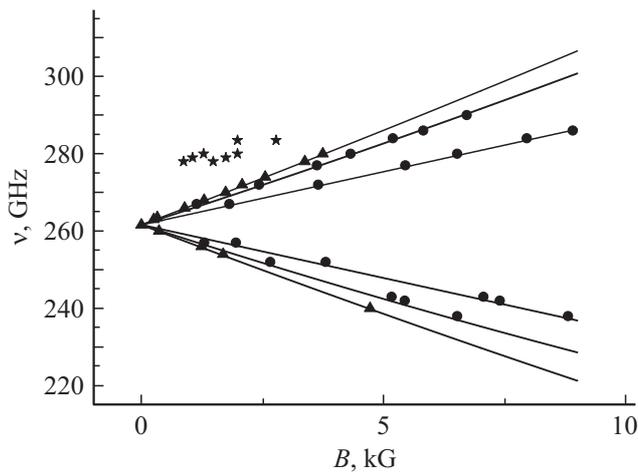


Рис. 1. Частотно-полевая зависимость резонансных переходов иона Mo^{3+} в кристалле YAG. Треугольники $\mathbf{V} \parallel \langle 100 \rangle$; кружки $\mathbf{V} \parallel \langle 111 \rangle$; звездочки — сателлиты, $\mathbf{V} \parallel \langle 100 \rangle$. Линии — расчет.

$\mathbf{V} \parallel \langle 100 \rangle$ и $\mathbf{V} \parallel \langle 111 \rangle$. Угловые зависимости спектров ЭПР измерялись на частотах превышающих значение расщепления в нулевом поле (РНП). Кристалл вращался в плоскостях $\{110\}$ и $\{100\}$ (рис. 2 и 3 соответственно). На вставке рис. 2 в увеличенном масштабе показана область, где происходит антипересечение угловых зависимостей (сплошные теоретические кривые). Из-за больших (более 300 G) ширин линий ЭПР и небольшого энергетического интервала (~ 30 G) между линиями в этих областях экспериментально обнаружить особенности в спектрах ЭПР не удалось. Наблюдалось лишь наложение линий в точках антипересечений. Однако помощь в идентификации спектров оказал тот факт, что если допустить, что угловые зависимости не разворачиваются в отмеченных областях, то их период оказывался больше 180° . Разворот угловых зависимостей является следствием того, что эффективный g -фактор возбужденного дублета в ориентации $\mathbf{V} \perp c$ становится близким к нулю. При вращении в плоскости $\{110\}$ у двух тригональных центров z -оси находятся в плоскости вращения, а у двух других z -оси описывают конусы. Обозначим энергетические уровни этих двух пар центров в порядке возрастания энергии цифрами $1, 2, 3, 4$ и $1', 2', 3', 4'$ соответственно. Тогда в ориентации $\mathbf{V} \perp c$ энергетические уровни $3(3')$ и $4(4')$ возбужденного дублета практически сливаются. Поэтому в этой ориентации будут сливаться линии ЭПР от резонансных переходов $1 \leftrightarrow 3$ ($1' \leftrightarrow 3'$) и $1 \leftrightarrow 4$ ($1' \leftrightarrow 4'$). Спектры ЭПР измеренные в X-диапазоне представлены на рис. 4. Необходимо отметить, что в диапазоне температур 20–300 K наблюдались многочисленные линии от ионов Fe^{3+} , а линии молибдена имели примерно равную с ними интенсивность. Но спектр ионов Mo^{3+} становился более интенсивным при увеличении мощности СВЧ и понижении температуры, что согласуется с ранее изученными релаксационными свойствами [3]. При низких

температурах никаких новых линий ЭПР, способных объяснить наблюдаемые резонансные переходы на высоких частотах, выявлено не было. Для описания угловых и частотно-полевых зависимостей, полученных на высоких частотах, мы использовали спин-гамильтониан из работы [1]

$$H = g_{\parallel} \beta B_z S_z + g_{\perp} \beta (B_x S_x + B_y S_y) + (1/3) b_{20} [3S_z^2 - S(S+1)],$$

исключив из него члены ответственные за сверхтонкое взаимодействие, поскольку в нашем эксперименте сверхтонкая структура была скрыта в ширине линии. Значения $g_{\parallel} = 1.965$ и $g_{\perp} = 1.958$ взяты из работы [2].

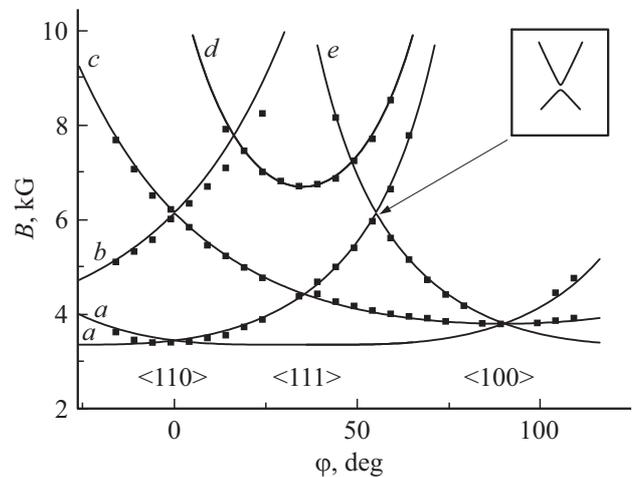


Рис. 2. Угловая зависимость спектров ЭПР иона Mo^{3+} в кристалле YAG. Вращение в плоскости $\{110\}$. Частота 280 GHz. Точки — эксперимент, линии — расчет. Типы резонансных переходов: $a - (1-4)$, $b - (1'-4')$, $c - (1'-3')$, $d - (2-4)$, $e - (1-3)$.

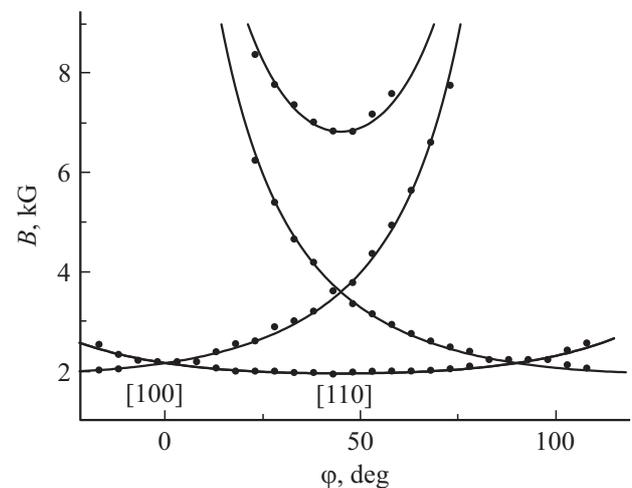


Рис. 3. Угловая зависимость спектров ЭПР иона Mo^{3+} в кристалле YAG. Вращение в плоскости $\{100\}$. Частота 272.5 GHz. Точки — эксперимент, линии — расчет.

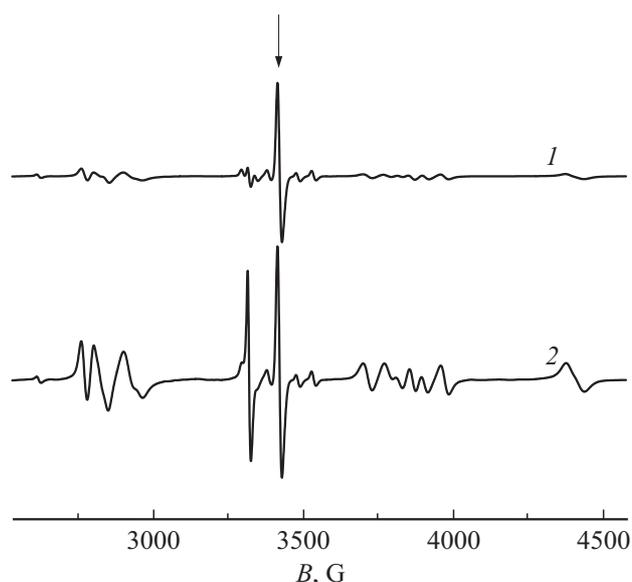


Рис. 4. Спектры ЭПР кристалла YAG:Fe в X-диапазоне. Ослабление *a* — 20 db, *b* — 40 db. Стрелкой показана линия Mo³⁺.

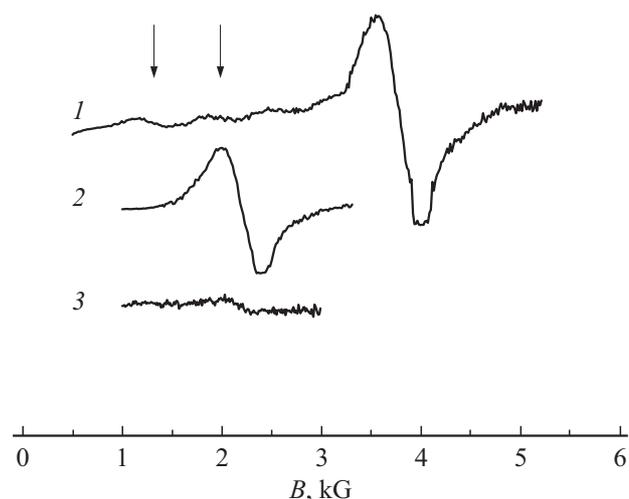


Рис. 5. Спектры ЭПР Mo³⁺. 1 — YAG:Fe, частота — 280 GHz; 2 — YAG:Fe, частота — 272.5 GHz; 3 — YAG:Ce, частота — 272.5 GHz. Ориентация $\mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$. Стрелками отмечены спутники.

Параметр $b_{20} = \Delta/2$ брался из измеренного экспериментального значения РНП ($\Delta = 261.6$ GHz). Для проведения расчетов использовалась программа на языке МАТЛАБ. Полученные расчетные значения представлены на рис. 1–3 сплошными линиями. Как видно имеется хорошее согласие теории и эксперимента, что свидетельствует о правильности выбранной модели ($S = 3/2$).

Для дополнительной проверки идентификации были проведены измерения на образце YAG:Ce, также выращенном в молибденовом контейнере. Спектр ЭПР этого образца на частоте 272.5 GHz в ориентации $\mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$ представлен на рис. 5 вместе со спектром кристалла

YAG:Fe. Линия ЭПР Mo³⁺ в YAG:Ce существенно меньше по интенсивности, чем в кристалле YAG:Fe, но поскольку были известны частоты и магнитные поля в которых ее нужно было искать, нам удалось ее зарегистрировать.

В образце YAG:Fe, рядом с линиями молибдена, в некоторых ориентациях, наблюдались спутничные сигналы. На рис. 1 представлена их частотно-полевая зависимость в ориентации $\mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$, а вид самих сигналов на рис. 5. Малое отношение сигнал/шум не позволило провести их подробное изучение, но природа этих линий с большой вероятностью связана с существованием в кристалле неэквивалентных замещений (так называемых „антисайт-дефектов“). Подробно эти центры изучались в работе [7]. Кроме того, с существованием таких дефектов мы связываем большую ширину линий ЭПР, наблюдаемую на высоких частотах. То есть разброс в величинах РНП приводит к большой величине неоднородной ширины. На графике приведена только восходящая ветвь частотно-полевой зависимости спутников, хотя для крамерсового иона должна быть и нисходящая. Однако в данном случае на линии спутников накладывается основной спектр Mo³⁺ и разделить спектры не удастся.

Наблюдение спектров ЭПР, вызванных междублетными переходами иона молибдена, ранее было сделано в кристалле корунда [8] также с помощью методов высокочастотной ЭПР-спектроскопии. Авторы, измерив прямым методом величину РНП (164.8 GHz), наблюдали частично разрешенную сверхтонкую структуру от нечетных изотопов молибдена, что упростило идентификацию спектров. В тоже время они также отмечали более чем двукратное увеличение ширины линии междублетного перехода по сравнению с внутридублетным, объясняя этот факт наличием локальных деформаций кристаллического поля. В этой же работе имеются ссылки на исследования спектров ЭПР Mo³⁺ в кристаллах, проведенных с помощью стандартных спектрометров X- и Q-диапазонов. Во всех известных случаях для объяснения наблюдаемых спектров ЭПР Mo³⁺ требовались большие значения РНП.

Таким образом, на основании анализа спектров ЭПР в широкой полосе частот сделан вывод, что сигналы, наблюдаемые в кристалле YAG, принадлежат ионам Mo³⁺. Полученные расчетные данные хорошо согласуются с экспериментом. Прямым методом впервые измерен энергетический интервал (261.6 ± 0.5 GHz) между дублетами $|\pm 1/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle$.

Авторы выражают благодарность В.А. Шустову за ориентацию образцов на рентгеновском дифрактометре.

Список литературы

- [1] Kh.S. Bagdasarov, V.V. Bershov, V.O. Martirosyan, M.L. Meilman. Phys. Status Solidi B **46**, 745 (1971).
- [2] Kh.S. Bagdasarov, Yu.N. Dubrov, I.N. Marov, V.O. Martirosyan, M.L. Meilman. Phys. Stus Solidi B **56**, K65 (1973).

- [3] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, С.П. Курзин, Д.А. Лукоянов. ФТТ **40**, 2026 (1998).
- [4] А.А. Чернов, Е.И. Геваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев. Современная кристаллография, Наука, М. (1980). Т. 3. 337 с.
- [5] A.G. Petrosyan. J. Crystal Growth. **139**, 372 (1994).
- [6] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. Appl. Magn. Res. **2**, 571 (1991).
- [7] Г.Р. Асатрян, Д.Д. Крамущенко, Ю.А. Успенская, П.Г. Баранов, А.Г. Петросян. ФТТ **56**, 1106 (2014).
- [8] K.N. Kocharyan, A.A. Mirzakhanyan, E.G. Sharoyan. Phys. Stus Solidi B **94**, K129 (1979).

Редактор Т.Н. Василевская