

08,04

Влияние антисайт-дефектов в иттрий-алюминиевом гранате на парамагнитные центры Ce^{3+} и Tb^{3+}

© Г.Р. Асатрян¹, Е.В. Единач¹, Ю.А. Успенская¹, Р.А. Бабунц¹, А.Г. Бадалян¹, Н.Г. Романов¹, А.Г. Петросян², П.Г. Баранов¹

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

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

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

Поступила в Редакцию 9 июня 2020 г.

В окончательной редакции 9 июня 2020 г.

Принята к публикации 10 июня 2020 г.

В кристаллах иттрий-алюминиевого граната (YAG), содержащих примеси тербия и церия, наряду с основными сигналами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} , находящихся в додекаэдрических узлах решетки YAG в регулярном окружении, наблюдались линии с меньшей (несколько процентов) интенсивностью. Они также принадлежат парамагнитным центрам тербия и церия, но характеризуются несколько измененными параметрами — начальным расщеплением уровней для некрамерсовых ионов Tb^{3+} и g -факторами для ионов Ce^{3+} . Показано, что природа таких центров и их число могут быть объяснены присутствием антисайт-дефектов Y_{Al} (ионов иттрия в октаэдрических позициях алюминия) в окружении Tb^{3+} и Ce^{3+} .

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, иттрий-алюминиевый гранат, редкоземельные элементы, антисайт-дефекты.

DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50065.124

1. Введение

Кристаллы гранатов, активированные ионами редких земель, находят многочисленные применения в квантовой электронике и оптоэлектронике, используются в качестве сцинтилляторов в ядерной физике и медицинской диагностике, являются перспективными системами для квантовых вычислений [1–5]. В процессе выращивания из расплава при высокой температуре в этих кристаллах могут образоваться дефекты перестановки, или антисайт-дефекты (antisite defects). В кристаллах иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) они возникают в результате замещений ионов Al^{3+} ионами Y^{3+} (Y_{Al}), или ионов Y^{3+} в додекаэдрических c -узлах ионами Al^{3+} (Al_{Y}).

Одной из первых публикаций, в которых рассматривалось замещение ионов Al^{3+} или Ga^{3+} ионами иттрия Y^{3+} , была работа [6], посвященная рентгеноструктурному анализу алюминиевых и галлиевых гранатов. В работах [7,8] вывод о наличии антисайт-дефектов в таких кристаллах был сделан на основании изучения оптических спектров примесных редкоземельных ионов. Было показано, что все кристаллы алюминиевых и галлиевых гранатов, полученные из расплава, имеют нестехиометрический состав за счет внедрения части редкоземельных ионов на место октаэдрического Al^{3+} или Ga^{3+} . Концентрация антисайт-дефектов $\text{Y}_{\text{Al}(a)}$ в YAG по оценке, сделанной в [7], составляла примерно 1.5%. Наличием антисайт-дефектов в кристаллах гранатов была объяснена некубическая симметрия в их решетке,

определенная в результате исследования тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (extended x-ray-absorption fine-structure, EXAFS) [9]. Присутствие антисайт-дефектов в YAG следует также из измерений аннигиляции позитронов и спектров поглощения рентгеновских лучей вблизи края поглощения [10]. Антисайт-дефекты были непосредственно зарегистрированы методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в железитриевом гранате [11]. В кристаллах перовскита YAlO_3 антисайт-позиции ионов иттрия в решетке были однозначно идентифицированы по спектрам ЯМР ^{89}Y [12].

Теоретический расчет энергии образования различных дефектов в кристаллах YAG показал, что антисайт-дефекты являются преобладающими среди собственных дефектов, поскольку энергия их образования меньше, чем дефектов по Френкелю и Шоттки [13–15]. Расчетные величины искажений кристаллической решетки, вызванные антисайт-атомом $\text{Y}_{\text{Al}(a)}$, находятся в хорошем соответствии с результатами измерений методом EXAFS. Расчеты атомной и электронной структуры антисайт-дефектов в YAG из первых принципов, использующие теорию функционала плотности (density-functional theory calculations), были проведены в работах [16,17]. Согласно расчетам, замещение ионами иттрия октаэдрических узлов алюминия $\text{Y}_{\text{Al}(a)}$ является наиболее выгодным из всех возможных механизмов замещения избыточных катионов иттрия в структуре YAG, а расчетные концентрации этих дефектов согласуются с экспериментальными оценками [15]. Замещение типа

Al_Y имеет более высокую энергию образования даже при избытке Al_2O_3 , что указывает на малую вероятность образования дефектов такого типа.

Антисайт-дефекты ведут к образованию электронных ловушек и существенно влияют на рекомбинационные процессы и время спада люминесценции в скнтилляторах на основе гранатов [18,19]. Поэтому исследование антисайт-дефектов имеет и важное практическое значение, для создания скнтилляторов с улучшенными параметрами на основе Се-содержащих гранатов.

Поскольку антисайт-дефекты не парамагнитны, их невозможно непосредственно наблюдать методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Однако, из-за значительного отличия ионных радиусов ($r_{\text{Al}^{3+}}^{(6)} = 0.53 \text{ \AA}$, $r_{\text{Y}^{3+}}^{(6)} = 0.9 \text{ \AA}$) замещения ионов Al^{3+} ионами Y^{3+} должны приводить к существенному возмущению кристаллической решетки вблизи парамагнитного центра. В результате этого смещаются ионы кислорода, одновременно входящие в состав, как окружения парамагнитного центра, так и антисайт-дефекта. Из-за искажения ближайшего окружения может наблюдаться влияние антисайт-дефектов на спектры ЭПР парамагнитных центров, находящихся в непосредственной близости от дефектных узлов.

Примесные трехвалентные редкоземельные ионы в YAG замещают, как правило, ионы Y^{3+} в додекаэдрических c -узлах решетки. В кристаллах YAG были исследованы методом ЭПР ионы Ce^{3+} [20,21]. В работе [21] наряду с основными интенсивными линиями ЭПР Ce^{3+} наблюдались линии с меньшей интенсивностью, приписанные ионам церия с расположенными в их ближайшем окружении антисайт-дефектами. Так же, как и Y^{3+} , часть примесных редкоземельных ионов может, по-видимому, находиться и в октаэдрических a -узлах, замещая при этом ионы Al^{3+} . Оптические спектры ионов Er^{3+} в позициях алюминия в YAG наблюдались в [7]. В работе [22] сообщалось о регистрации спектров ЭПР ионов Ce^{3+} в узлах Al^{3+} в кристалле $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG). Однако в YAG такие центры церия пока не наблюдались.

Особый интерес для исследования антисайт-дефектов в кристаллах гранатов представляет изучение ЭПР ионов Tb^{3+} , для которых расщепление уровней некрамерсова квазидублета в нулевом поле сильно зависит от симметрии их окружения, а, следовательно, от наличия дефектов вблизи этих ионов. Из-за большого начального расщепления уровней Tb^{3+} для регистрации их спектров ЭПР необходимо использование специально высокочастотного спектрометра, поскольку энергия кванта микроволнового поля должна превосходить это расщепление. В недавней публикации [23] сообщалось о наблюдении ЭПР парамагнитных центров Tb^{3+} в YAG на частотах 94 и 130 GHz. Так же, как и для случая центров Ce^{3+} , в этой работе были обнаружены сигналы ЭПР меньшей интенсивности, принадлежащие парамагнитным центрам тербия с измененными параметрами.

Настоящая работа посвящена исследованию спектров высокочастотного ЭПР парамагнитных центров тербия

и церия в кристаллах YAG : Се, Tb и анализу влияния антисайт-дефектов, расположенных вблизи этих ионов, на их параметры.

2. Образцы и методика эксперимента

Исследовались монокристаллы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Се, Tb, выращенные при температуре 1940°C в молибденовых контейнерах методом вертикальной направленной кристаллизации [24,25] в ИФИ НАН РА (Аштарак, Армения). Содержание церия составляло 0.1 at.% относительно иттрия. Согласно оценкам, концентрация тербия составляла примерно 0.01%. Кристаллы были выращены вдоль кристаллографической оси $\langle 100 \rangle$. Постоянная решетки (a) на гранях [211] больше, чем в объеме кристалла ($\Delta a/a = 1.3 \cdot 10^{-4}$) [26,27], что обусловлено различиями в механизмах роста [28], ведущими к различной концентрации антисайт-дефектов $\text{Y}_{\text{Al}(a)}$. Так, например, в (LuAG) концентрация антисайт-дефектов (Lu_{Al}) была оценена по увеличению постоянной решетки на гранях примерно в 1.2% вне граней и в 2.7% на гранях [29,30]. Образцы для настоящих исследований вырезались из центральных однородных областей выращенных кристаллов.

ЭПР на частотах 94 и 130 GHz регистрировался в диапазоне температур 1.5–40 K с помощью разработанного в ФТИ им. А.Ф. Иоффе высокочастотном ЭПР-ОДМР-спектрометре, описанном в работах [23,31]. Измерения ЭПР в диапазоне 9 GHz проводились при температуре от 4.2 до 40 K на радиоспектрометре фирмы JEOL с гелиевым криостатом ESR900.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1, *a* приведены энергетические уровни основного состояния ионов Tb^{3+} в YAG и ЭПР-переходы для частот 94 и 130 GHz при ориентации кристалла $\mathbf{B} \parallel [100]$. Зарегистрированные на этих частотах спектры ЭПР показаны на рис. 1, *b*. Тербий имеет один стабильный изотоп ^{159}Tb (природное содержание 100%) с ядерным спином $I = 3/2$, поэтому в спектре ЭПР наблюдаются четыре эквидистантные линии сверхтонкой структуры. В спектре ЭПР на частоте 94 GHz присутствуют сигналы вблизи нулевого магнитного поля. Они соответствуют центрам тербия, для которых значение нуль-полевого расщепления Δ близко к энергии микроволнового кванта 94 GHz. В спектре ЭПР на частоте 130 GHz, кроме основного квартета Tb^{3+} , наблюдаются также линии ЭПР примерно в 50 раз меньшей интенсивности, имеющие четко выраженную сверхтонкую структуру, характерную для ионов тербия.

Электронная конфигурация иона $\text{Tb}^{3+} 4f^8$, основное состояние свободного иона согласно правилу Хунда — 7F_6 ($L = 3$, $S = 3$, $J = 6$). В кристаллическом поле аксиальной симметрии основное состояние

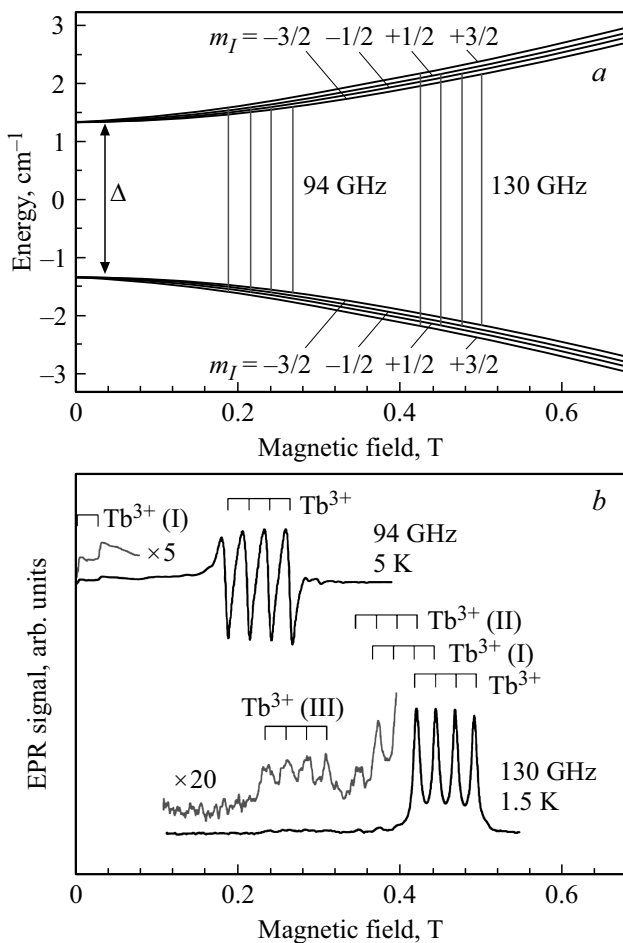


Рис. 1. *a*) Энергетические уровни ионов Tb^{3+} в YAG и ЭПР-переходы (вертикальные линии) на частотах 94 и 130 GHz для ориентации кристалла $[100] \parallel \mathbf{B}$. *b*) Спектры ЭПР, зарегистрированные при $T = 5 \text{ K}$ на частоте 94 GHz и при $T = 1.5 \text{ K}$ на частоте 130 GHz в YAG : Ce, Tb. Ориентация кристалла $[100] \parallel \mathbf{B}$. Обозначены четверки линий сверхтонкой структуры основных центров тербия Tb^{3+} , а также дополнительных центров $\text{Tb}^{3+}(\text{I})$, $\text{Tb}^{3+}(\text{II})$ и $\text{Tb}^{3+}(\text{III})$. Линии ЭПР центров $\text{Tb}^{3+}(\text{I})$, для которых $\Delta \approx 94 \text{ GHz}$, перекрываются с линиями центров Tb^{3+} и $\text{Tb}^{3+}(\text{II})$.

расщепляется на шесть дублетов, характеризующихся $M_J = \pm 6, \pm 5, \dots, \pm 1$ и синглет с $M_J = 0$ [32]. Самым нижним состоянием является дублет $M_J = \pm 6$. Эффект примешивания кристаллическим полем возбужденных состояний вызывает расщепление этого дублета в нулевом магнитном поле и приводит к уменьшению значения g_{\parallel} относительно его значения для чистого состояния $M_J = \pm 6$, равного 18.

Спектры ЭПР ионов Tb^{3+} могут быть описаны эффективным спиновым гамильтонианом для некрамерсова квазидублета с эффективным электронным спином $S^* = 1/2$ и ядерным спином $I = 3/2$ [33]:

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + (\Delta_x S_x + \Delta_y S_y) + A S_z I_z, \quad (1)$$

где μ_B — магнетон Бора, $S = 1/2$ — эффективный электронный спин. Первый член в (1) описыва-

ет зеемановское взаимодействие, второй — расщепление электронных уровней в нулевом магнитном поле $\Delta = (\Delta_x^2 + \Delta_y^2)^{1/2}$, а последний — сверхтонкое взаимодействие с константой A .

Энергетические уровни Tb^{3+} в магнитном поле определяются выражением

$$W = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + (g_z \mu_B B_z + A I_z)^2}, \quad (2)$$

где g_z — компонента g -фактора в направлении оси z . Для Tb^{3+} $g_{\perp} = g_x = g_y = 0$. В настоящей работе главные направления локальных магнитных осей парамагнитных центров тербия были выбраны таким образом, чтобы ось z была параллельна одному из направлений $\langle 100 \rangle$, а оси x, y совпадали с направлениями $\langle 110 \rangle$.

Отклонение от полного вырождения дублета основного состояния Tb^{3+} (нуль-полевое расщепление Δ) сильно зависит от кристаллического поля [32]. В ряде содержащих Tb^{3+} кристаллов, исследованных ранее методом ЭПР, значения Δ изменялись в широких пределах. Например, для двух типов Tb^{3+} -центров в CaF_2 $\Delta = 5.134 \text{ GHz}$ и $\Delta = 31.67 \text{ GHz}$ [33], для Tb^{3+} в кристаллах $\text{KPb}_2\text{Cl}_2 : \text{Tb}$ $\Delta = 48 \text{ GHz}$ [34], для двух позиций Tb^{3+} в кристалле форстерита Mg_2SiO_4 $\Delta = 194.9 \text{ GHz}$ и $\Delta = 235.9 \text{ GHz}$ [35]. Для основных центров Tb^{3+} в YAG $\Delta = 81.09 \text{ GHz}$ [23].

Приведенная на рис. 1, *a* схема энергетических уровней соответствует центрам тербия Tb^{3+} в YAG, для которых наблюдаются наиболее интенсивные сигналы ЭПР. Наряду с этими основными центрами — ионами Tb^{3+} в регулярном окружении, в спектре наблюдаются сигналы ЭПР меньшей интенсивности для трех других типов Tb^{3+} -центров, обозначенных на рис. 1, *b* как $\text{Tb}^{3+}(\text{I})$, $\text{Tb}^{3+}(\text{II})$ и $\text{Tb}^{3+}(\text{III})$. Они имеют такое же расщепление сверхтонкой структуры, как и основные центры Tb^{3+} , а схемы энергетических уровней этих центров отличаются от приведенной на рис. 1, *a* только величиной расщепления в нулевом поле. В спектрах ЭПР на частоте 130 GHz сигналы $\text{Tb}^{3+}(\text{I})$ центров перекрываются с сигналами Tb^{3+} - и $\text{Tb}^{3+}(\text{II})$ -центров, как это показано на рис. 1, *b*.

Параметры центров тербия в YAG приведены в таблице. Обращает на себя внимание тот факт, что для всех трех „дополнительных“ центров Tb^{3+} в YAG значения нуль-полевого расщепления Δ больше, чем для основного центра Tb^{3+} . На рис. 2, *a* нуль-полевое расщепление основного состояния для различных центров тербия сравнивается с энергией микроволновых квантов 94 и

Параметры центров тербия в кристалле YAG

Center	g_{\parallel}	$\Delta, \text{ GHz}$	$A, \text{ GHz}$
Tb^{3+}	15.7	81.09	6.41
$\text{Tb}^{3+}(\text{I})$	15.8	93.94	6.41
$\text{Tb}^{3+}(\text{II})$	15.8	98.03	6.41
$\text{Tb}^{3+}(\text{III})$	15.6	115.1	6.41

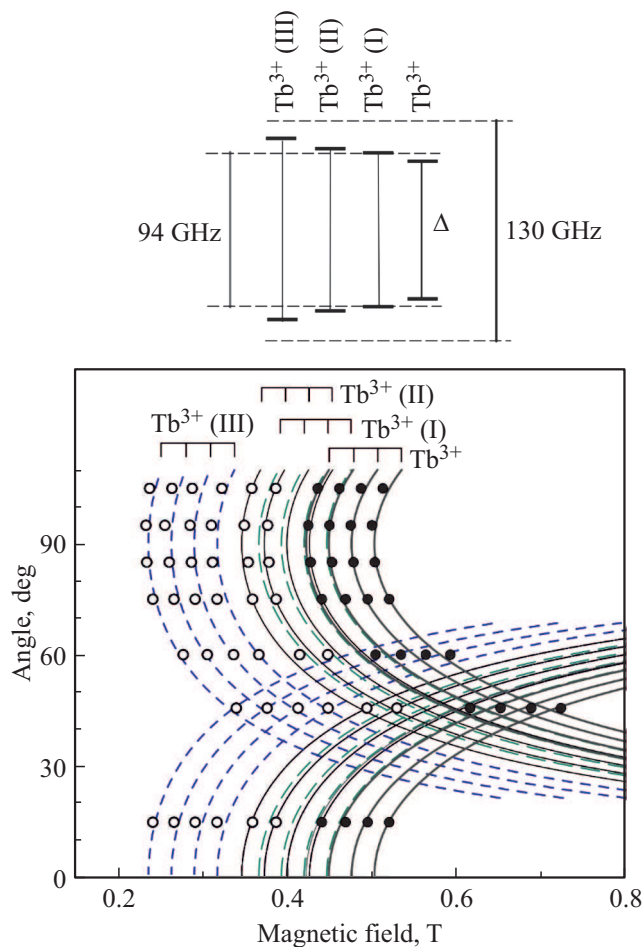


Рис. 2. а) Сравнение нуль-полевого расщепления некрамерсовых дублетов основного центра тербия Tb³⁺ и центров Tb³⁺(I), Tb³⁺(II) и Tb³⁺(III) в кристалле YAG с энергией микроволновых квантов 94 GHz и 130 GHz. б) Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) угловые зависимости спектров ЭПР на 130 GHz в плоскости (100) для четырех типов центров Tb³⁺.

130 GHz. Для центра Tb³⁺(I) Δ близко к энергии кванта 94 GHz, а для центров Tb³⁺(II) и Tb³⁺(III) — больше этой энергии, поэтому ЭПР этих центров не могут быть зарегистрированы на частоте 94 GHz.

Церий и тербий, как и большинство редкоземельных элементов, входят в иттрий-алюминиевый гранат в додекаэдрической с-позиции, замещая Y³⁺ в кристаллической решетке. В кристаллах YAG имеется 6 таких позиций, поэтому для произвольной ориентации кристалла может наблюдаться 6 линий ЭПР магнитно-неэквивалентных центров. Это утверждение справедливо для центров Ce³⁺, однако для ионов Tb³⁺ ситуация упрощается, поскольку для них g_⊥ = 0, и для произвольной ориентации кристалла наблюдаются только три магнитно-неэквивалентных центра тербия с аксиальной симметрией вдоль оси <001>. При вращении кристалла в плоскости типа (100) наблюдается только два из трех магнитно-неэквивалентных центров.

На рис. 2, б показаны угловые зависимости спектров ЭПР зарегистрированных на частоте 130 GHz в кристаллографической плоскости (100) для различных центров в YAG. Точки соответствуют экспериментальным значениям резонансных полей, а линии — рассчитанным по формуле (2) с параметрами из таблицы. Угловые зависимости для центров Tb³⁺(I), Tb³⁺(II) и Tb³⁺(III) аналогичны таким зависимостям для основного центра Tb³⁺, поэтому эти центры могут быть идентифицированы как ионы Tb³⁺, находящиеся в додекаэдрических узлах решетки граната. Разные значения параметра Δ для этих центров свидетельствуют о различных возмущениях кристаллического поля, которые могут быть вызваны дефектами, находящимися в окружении ионов Tb³⁺.

Сигналы ЭПР меньшей, по сравнению с основными линиями Ce³⁺, интенсивности наблюдались в исследуемом кристалле YAG : Ce, Tb и для центров Ce³⁺. На рис. 3 показан фрагмент спектра ЭПР ионов Ce³⁺, зарегистрированного на частоте 130 GHz в кристалле YAG : Ce, Tb при ориентации вблизи B || [001] (1). Для сравнения приведен спектр ЭПР кристалла YAG : Ce на частоте 9.35 GHz (2). Масштаб магнитных полей выбран таким образом, что положения линий с одинаковыми g-факторами совпадают в спектрах ЭПР, зарегистрированных на частотах 9.35 и 94 GHz. Три наиболее интенсивные дополнительные линии в спектре (2) соответствуют линиям в спектре (1). На рис. 3(1) высокочастотного спектра ЭПР линии от спутничных центров расщелены из-за небольшой разориентации об-

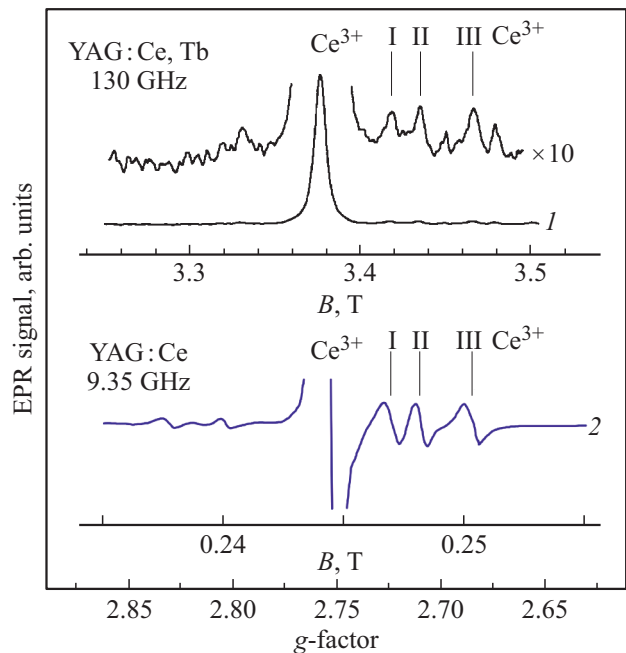


Рис. 3. Сигналы ЭПР различных центров церия Ce³⁺, зарегистрированные на частоте 130 GHz в кристалле YAG : Ce, Tb вблизи [100] || B (1). Для сравнения показан спектр ЭПР на частоте 9.35 GHz в кристалле YAG : Ce, зарегистрированный при T = 4.2 K (2).

разца от направления $[001]$, поскольку небольшие изменения g -фактора приводят к значительным смещениям линий. Значения g -факторов для этих линий ($g_z = 2.7$ для $\text{Ce}^{3+}(\text{I})$, $g_z = 2.70$ для $\text{Ce}^{3+}(\text{II})$ и $g_z = 2.67$ для $\text{Ce}^{3+}(\text{III})$) меньше соответствующих значений для иона Ce^{3+} в регулярном окружении $g_z = 2.74$. Ориентационные зависимости резонансных магнитных полей вблизи направления $[001]$ аналогичны для сигналов ЭПР „основных“ и „дополнительных“ центров Tb^{3+} и Ce^{3+} . Подобные сигналы в спектрах ЭПР церия наблюдались ранее при исследовании спутанных линий в YAG : Ce в 3-см диапазоне [21] и были приписаны ионам Ce^{3+} с находящимся в их окружении антисайт-дефектом Y_{Al} .

Ионы Ce^{3+} имеют один неспаренный $4f$ -электрон. Уровни их основного состояния расщеплены из-за спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля. Основное состояние с электронной конфигурацией $4f^1$ дает два уровня $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$, разделенные примерно на 2000 cm^{-1} . Из-за большой энергии второго и третьего крамеровских дублетов Ce^{3+} в YAG (228 и 587 cm^{-1}) ЭПР-переходы наблюдаются только между компонентами низшего крамерсова дублета. Спектры ЭПР Ce^{3+} могут быть описаны с использованием эффективного спина $S = 1/2$ и анизотропного g -фактора. Спиновый гамильтониан имеет вид: $\hat{H} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}$, где μ_B — магнетон Бора. Параметры g -тензора \mathbf{g} зависят от кристаллического поля в месте расположения Ce^{3+} и поэтому чувствительны к изменению ближайшего окружения Ce^{3+} .

Природный церий не содержит стабильных нечетных изотопов, поэтому в спектрах ЭПР отсутствует сверхтонкая структура, позволяющая однозначно связать их с ионами церия. В работе [21] вывод о принадлежности линий меньшей интенсивности ионам Ce^{3+} был сделан на основании подобных ориентационных и температурных зависимостей. В случае ионов Tb^{3+} с ядерным спином $I = 3/2$ для „спутанных“ сигналов меньшей интенсивности в спектрах ЭПР наблюдается выраженная сверхтонкая структура с таким же расщеплением, как для основных центров тербия — одиночных ионов Tb^{3+} , локализованных в позициях Y^{3+} и находящихся в регулярном окружении. Поэтому „спутанные“ сигналы ЭПР тербия могут быть однозначно отнесены к парамагнитным центрам, содержащим одиночные ионы Tb^{3+} .

Очевидно, что при замещениях $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ или $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ в ближайшем окружении примесного редкоземельного иона Tb^{3+} или Ce^{3+} искажения его окружения будут принципиально отличаться растяжением или сжатием кислородных полиэдров, соответственно. Увеличение расщеплений Δ для Tb^{3+} означает сдвиг ионов O^{2-} к парамагнитному центру, то есть сжатие кислородного додекаэдра. Можно сделать вывод о том, что наблюдаемые „спутанные“ линии тербия обусловлены ионами Tb^{3+} , ассоциированными с антисайт-дефектами типа $\text{Y}_{\text{Al}(a)}$ (ионы Y^{3+} на месте октаэдрического Al^{3+}).

Для объяснения количества „дополнительных“ парамагнитных центров тербия и церия рассмотрим струк-

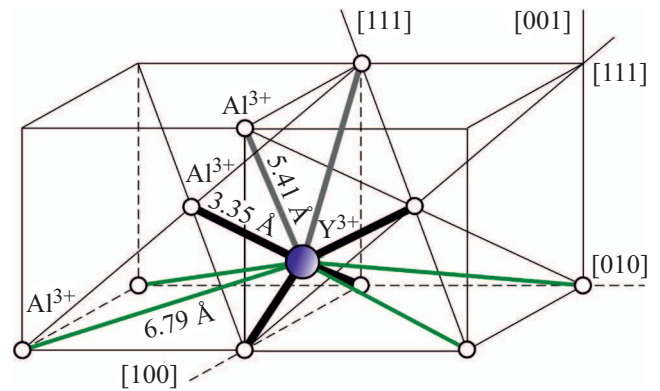


Рис. 4. Фрагмент элементарной ячейки YAG с указанием расстояний между додекаэдрическим узлом иттрия и ближайшими октаэдрически-координированными узлами алюминия.

туру ближайшего окружения додекаэдрического узла решетки YAG, в котором локализованы эти ионы, а также возможные положения ближайших антисайт-дефектов Y_{Al} , локализованных в октаэдрических узлах Al. Как было отмечено выше, образование антисайт-дефектов Y_{Al} в тетраэдрических узлах маловероятно. Из-за малой (порядка процента) концентрации антисайт-дефектов считаем, что рядом с примесным ионом тербия или церия находится лишь один антисайт-дефект Y_{Al} . На рис. 4 приведен фрагмент элементарной ячейки кристалла YAG с ближайшими к додекаэдрическому узлу ионов иттрия октаэдрическими положениями ионов алюминия. В окружении Y^{3+} присутствует десять октаэдрических ионов Al^{3+} , имеющих с ним общий ион кислорода. Для упрощения, на рисунке не показаны ионы кислорода, а также тетраэдрические положения ионов Al^{3+} . При замещении Al^{3+} в таких узлах ионами Y^{3+} искажения кристаллического поля в области парамагнитного центра будут значительными.

Утолщенными линиями на рис. 4 показаны расстояния между додекаэдрическим узлом иттрия и октаэдрическими позициями алюминия. В кристаллической решетке YAG имеется три значения расстояний от додекаэдрического до ближайших октаэдрических узлов алюминия: 3.36, 5.41 и 6.79 Å. Более удаленные октаэдрические узлы находятся на расстоянии более 7.35 Å и не имеют общего иона кислорода с додекаэдрическим s -узлом. Поэтому влияние антисайт-дефекта в этих положениях на кристаллическое поле в додекаэдрическом узле будет менее значительным, чем для десяти более близких к s -узлу позиций.

Три значения расстояний между примесным ионом тербия или церия и антисайт-дефектом определяет три величины искажений кристаллического поля, которые вызывают изменения параметра начального расщепления Δ для ионов Tb^{3+} и значений g -фактора ионов Ce^{3+} . Поэтому наличие антисайт-дефекта вблизи примесного редкоземельного иона тербия или церия должно привести к образованию трех типов парамагнитных центров

с параметрами, отличными от параметров для этих ионов в регулярном окружении. Это соответствует числу экспериментально наблюдаемых „дополнительных“ центров Tb^{3+} и Ce^{3+} . Максимальное искажение кристаллического поля соответствует, по-видимому, ближайшему антисайт-дефекту, удаленному от Tb^{3+} (Ce^{3+}) на минимальное расстояние 3.36 Å. Для центров Tb^{3+} (III) и Ce^{3+} (III) наблюдается наибольшее отклонение от значений, соответствующих центрам в регулярном окружении. Минимальное отклонение Δ и g -фактора наблюдаемые для Tb^{3+} (I) и Ce^{3+} (I) и соответствуют антисайт-дефектам, удаленным от Y^{3+} на 6.79 Å.

Сравнение интенсивностей линий ЭПР ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} , находящихся в додекаэдрических узлах решетки в регулярном окружении, и ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} , в окружении которых имеется антисайт-дефект, позволило оценить их концентрацию в исследованном кристалле YAG:Ce,Tb. Из спектров ЭПР, приведенных на рис. 1, следует, что антисайт-дефект присутствует в окружении примерно 6% ионов Tb^{3+} , так как интенсивность сигнала ЭПР каждого из трех центров Tb^{3+} (I), Tb^{3+} (II), Tb^{3+} (III) составляет примерно 2% от сигнала ЭПР Tb^{3+} . Примерно такое же соотношение наблюдается для центров церия. Этот результат совпадает со сделанной в работе [21] оценкой для кристалла YAG:Ce. Как было отмечено выше, приводящий к изменению параметров спектров ЭПР антисайт-дефект Y_{Al} , может находиться в одной из десяти октаэдрических позиций Al^{3+} в окружении примесного иона Tb^{3+} или Ce^{3+} , поэтому концентрация антисайт-дефектов в исследованном кристалле может быть оценена как примерно 0.6%.

Таким образом, можно сделать вывод, что природа „дополнительных“ парамагнитных центров церия и тербия в кристаллах YAG одна и та же — они обусловлены присутствием в этих кристаллах антисайт-дефектов Y_{Al} , расположенных в окружении этих примесных ионов. В обоих случаях наряду с основными сигналами ЭПР ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} , находящихся в додекаэдрических узлах решетки YAG в регулярном окружении, наблюдаются спектры ЭПР ассоциатов редкоземельных ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} с антисайт-дефектом типа Y_{Al} , в котором иттрий замещает алюминий в октаэдрических узлах решетки YAG.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Kaminskii. Laser Crystals. Their Physics and Properties. Springer, Berlin (1990).
- [2] V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink. Chem. Mater. **21**, 2077 (2009).
- [3] Y.S. Lin, R.S. Liu, B.-M. Cheng. J. Electrochem. Soc. **152**, J41 (2005).
- [4] A. C. Dujardin, E. Auffray, E. Bourret-Courchesne, P. Dorenbos, P. Lecoq, M. Nikl, A.N. Vasil'ev, A. Yoshikawa, R. Zhu. IEEE Transact. Nucl. Sci. **65**, 1977 (2018).
- [5] P. Slyushev, K. Xia, R. Reuter, M. Jamali, N. Zhao, N. Yang, C. Duan, N. Kukharchyk, A.D. Wieck, R. Kolesov, J. Wrachtrup. Nature Commun. **5**, 3895 (2014).
- [6] S. Geller, G.P. Espinosa, L.D. Fullmer, P.B. Crandall. Mater. Res. Bull. **7**, 1219 (1972).
- [7] M.K. Ashurov, Y.K. Voronko, V. Osiko, A. Sobol, M. Timoshechin. Phys. Status Solidi A **42**, 101 (1977).
- [8] X.C. Багдасаров, Е.А. Федоров, В.И. Жеков, В.А. Лобачев. Тр. ИОФАН, **19**, 112 (1989).
- [9] J. Dong, K. Lu. Phys. Rev. B **43**, 8808 (1991).
- [10] C. Landron, S. Lefloch, M. Gervais, J.P. Coutures, D. Bazin. Phys. Status Solidi B **196**, 25 (1996).
- [11] P. Novak, J. Englich, H. Stepankova, J. Kohout, H. Luetgemeier, K. Wagner, W. Tolksdorf. J. Phys. IV FRANCE **7**, C1-283 (1997).
- [12] V. Babin, V. Gorbenko, I. Kondakova, T. Karner, V.V. Laguta, M. Nikl, S. Zazubovich, Yu. Zorenko. J. Phys. D **44**, 315402 (2011).
- [13] M.M. Kuklja, R. Pandey. J. Am. Ceram. Soc. **82**, 10, 2881(1999).
- [14] M.M. Kuklja. J. Phys.: Condens. Matter **12**, 2953 (2000).
- [15] Bo Liu, Mu Gu, Xiaolin Liu, Shiming Huang, Chen Ni. Appl. Phys. Lett. **94**, 121910 (2009).
- [16] Ana Belen Munoz-Garcia, Emilio Artacho, Luis Seijo. Phys. Rev. B **80**, 014105 (2009).
- [17] Ana Belen Munoz-Garcia, Zoila Barandiaran, Luis Seijo. J. Mater. Chem. **22**, 19888 (2012).
- [18] M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda. Phys. Status Solidi B **245**, 1701 (2008).
- [19] C.R. Stanek, K.J. McClellan, M.R. Levy, C. Milanese, R.W. Grimes. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **579**, 27 (2007).
- [20] H.R. Lewis. J. Appl. Phys. **37**, 2, 739 (1966).
- [21] Г.Р. Асатрян, Д.Д. Крамущенко, Ю.А. Успенская, П.Г. Баранов, А.Г. Петросян. ФТТ **56**, 6, 110, (2014).
- [22] V.V. Laguta, A.M. Slipenyuk, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, Y. Zorenko, M. Nikl, J. Rosa, K. Nejezchleb. Rad. Measur. **42**, 835 (2007).
- [23] E.V. Edinach, Y.A. Uspenskaya, A.S. Gurin, R.A. Babunts, H.R. Asatryan, N.G. Romanov, A.G. Badalyan, P.G. Baranov. Phys. Rev. B **100**, 104435 (2019).
- [24] X.C. Багдасаров. Кристаллизация из расплава. Современная кристаллография / Под ред. Б.К. Вайнштейна. Наука, М. (1980).Т. 3. С. 337.
- [25] A.G. Petrosyan. J. Cryst. Growth **139**, 372 (1994).
- [26] A.G. Petrosyan, G.O. Shirinyan, K.L. Ovanesyan, A.A. Avetisyan. Krist. Technol. **13**, 43 (1978).
- [27] B. Cockayne, J.M. Roslington, A.W. Vere. J. Mater. Sci. **8**, 382 (1973).
- [28] A.A. Chernov. Cryst. Ann. Rev. Mater. Sci. **3**, 373 (1973).
- [29] A.G. Petrosyan, K.L. Ovanesyan, R.V. Sargsyan, G.O. Shirinyan, D. Abler, E. Auffray, P. Lecoq, C. Dujardin, C. Pedrini. J. Cryst. Growth **312**, 3136 (2010).

- [30] А.Г. Петросян, Г.О. Ширинян. Неорган.материалы **29**, 258 (1993).
- [31] Е.В. Единач, Ю.А. Успенская, А.С. Гурин, Р.А. Бабунц, Г.Р. Асатрян, Н.Г. Романов, А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов. ФТТ **61**, 1864 (2019).
- [32] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М, (1972).
- [33] P.A. Forrester, C.F. Hempstead. Phys. Rev. **126**, 923 (1962).
- [34] G.S. Shakurov, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov, A.G. Okhrimchuk, L.N. Butvina, N.V. Lichkova, V.N. Zavgorodnev. Appl. Magn. Res. **26**, 579 (2004).
- [35] A.A. Konovalov, D.A. Lis, K.A. Subbotin, V.F. Tarasov, E.V. Zharikov. Appl. Magn. Res. **45**, 193 (2014).

Редактор К.В. Емцев