

08,04

Широкополосная ЭПР-спектроскопия ионов Tb³⁺ и Fe²⁺ в монокристаллах YAlO₃

© Г.Р. Асатрян¹, Г.С. Шакуров², И.В. Ильин¹, А.Г. Петросян³, К.Л. Ованесян¹, М.В. Дердзян³

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

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

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

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

Поступила в Редакцию 28 мая 2021 г.

В окончательной редакции 28 мая 2021 г.

Принята к публикации 2 июня 2021 г.

Методом широкополосной ЭПР-спектроскопии изучен кристалл YAlO₃ с примесью железа. Обнаружено два типа парамагнитных центров. Энергетическая схема уровней одного из них представляет собой синглет и дублет с расщеплением между ними 215.2 GHz. Этот центр предположительно связан с ионом Fe²⁺. Второй центр идентифицирован как ион Tb³⁺, вошедший в кристалл как неконтролируемая примесь. Для каждого случая определена локализация примесного иона в кристаллической решетке YAlO₃. В рамках существующей теории сделаны расчеты и определены спектральные параметры.

Ключевые слова: широкополосный электронный парамагнитный резонанс, ортоалюминат иттрия, примесные центры, некрамерсовы ионы.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51456.131

1. Введение

Ортоалюминат иттрия YAlO₃ (YAP) является известной матрицей, обладающей хорошими механическими, тепловыми и оптическими свойствами. На его основе со многими редкоземельными ионами созданы десятки лазерных и сцинтилляционных кристаллов и люминофоров (с активаторными ионами Nd³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Er³⁺, Eu²⁺, Yb³⁺ и др.) [1–5], которые нашли широкое применение в различных областях науки, техники, медицины и промышленности. Спектроскопические свойства иона Tb³⁺ в неорганических материалах хорошо изучены, среди которых наиболее известен оксисульфид гадолиния Gd₂O₂S:Tb³⁺, получивший широкое применение в рентгенографии [6]. YAP:Tb в настоящее время также относится к активно исследуемым материалам и, в частности, рассматривается как потенциальный лазерный кристалл для желтой спектральной области [7], а также как дозиметр для ультрафиолетовых лучей [8].

Преобладающее большинство работ по исследованию монокристаллов ортоалюмината иттрия методом ЭПР относится к примесным крамерсовым ионам, с нечетным числом электронов и полужелыми спинами [9–15]. В [16] нами были исследованы некрамерсовы ионы Tm³⁺ в YAlO₃. В данной работе методом электронного парамагнитного резонанса впервые идентифицированы и исследованы некрамерсовы трехвалентные ионы тербия и двухвалентные ионы железа в монокристаллах ортоалюмината иттрия.

2. Экспериментальные результаты

Кристалл ортоалюмината иттрия был выращен методом Чохральского в атмосфере чистого аргона из расплава с составом YAlO₃:Fe (0.15 at.%), Si (0.2 at.%) и с использованием иридиевого тигля. Ионы Si⁴⁺ вводились с целью перевода части ионов Fe³⁺ в состояние Fe²⁺. Используемые условия выращивания обеспечили получение бесцветного, прозрачного кристалла без двойников и светорассеивающих включений. Измерения спектральных параметров проведены на пластинах толщиной 0.3 mm на спектрофотометре SPECORD200 PLUS. Пропускание кристалла в области 400–800 nm составляет ~ 80%. В области 200–300 nm присутствуют широкие интенсивные полосы поглощения с максимумами на 216, 245, 273 и ~ 327 nm. Полосы поглощения в этой области обычно относят к ионам железа (Fe³⁺ и Fe²⁺) и к различным дефектам, ассоциированным с ними [17,18]. В неактивированном кристалле YAP, выращенном при аналогичных условиях, интенсивность полос поглощения в этой области значительно слабее.

Измерения выполнены в Казанском физико-техническом институте на ЭПР-спектрометре, описание которого сделано ранее [19]. Поиск сигналов ЭПР проведен в частотном диапазоне 37–850 GHz при температуре жидкого гелия. Обнаружено два ранее неизвестных типа парамагнитных центров.

В первом случае резонансное поглощение, наблюдавшееся в диапазоне частот 200–230 ГГц, предпо-

ложительно приписывается нами иону двухвалентного железа.

Второй центр, наблюдавшийся в диапазоне 37–87 GHz, принадлежит иону Tb^{3+} , о чем свидетельствует его характерная сверхтонкая структура (СТС). Тербий имеет один стабильный изотоп ^{159}Tb (естественная распространённость 100%) с ядерным спином $I = 3/2$, поэтому в спектре ЭПР наблюдаются четыре эквидистантные линии сверхтонкой структуры. Поскольку кристалл был выращен с примесью железа, ионы тербия вошли в кристалл как неконтролируемая примесь. Согласно сертификатам качества, остаточное количество тербия в оксидах, использованных для выращивания кристалла, составляет < 0.1 ppm wt. Из-за невысокой концентрации тербия отношение сигнал/шум было невелико, однако нам удалось измерить его спектральные параметры. Отметим, что в работе [20] также были обнаружены ионы тербия, вошедшие в кристалл иттрий-алюминиевого граната в качестве неконтролируемой примеси.

Кроме этих двух центров, на частотах 37–50 GHz наблюдались линии ЭПР, принадлежащие трехвалентному железу. Поскольку эти спектры были подробно изучены ранее [21,22], то нами не исследовались.

2.1. Ионы Tb^{3+}

Электронная конфигурация иона Tb^{3+} — $4f^8$, основное состояние свободного иона — 7F_6 ($L = 3, S = 3, J = 6$). В кристаллическом поле аксиальной симметрии основное состояние расщепляется на шесть дублетов, характеризующихся $M_J = \pm 6, \pm 5, \dots, \pm 1$ и синглет с $M_J = 0$. 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.

На рис. 1 представлен вид спектра ЭПР иона Tb^{3+} , зарегистрированный на частоте 41 GHz в ориентации,

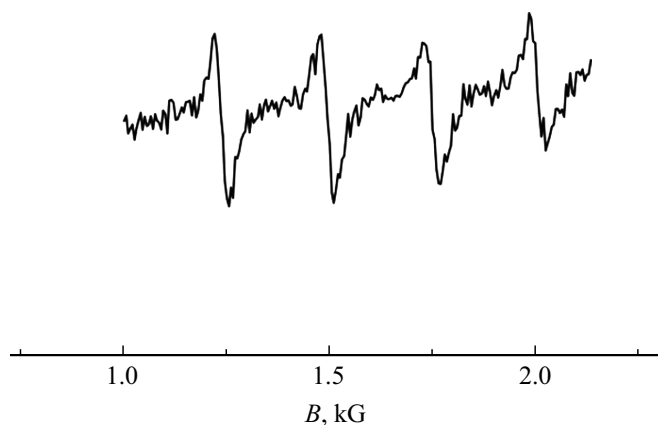


Рис. 1. Спектры ЭПР иона Tb^{3+} в кристалле $YAlO_3$. Частота 41 GHz и $T = 4.2$ K.

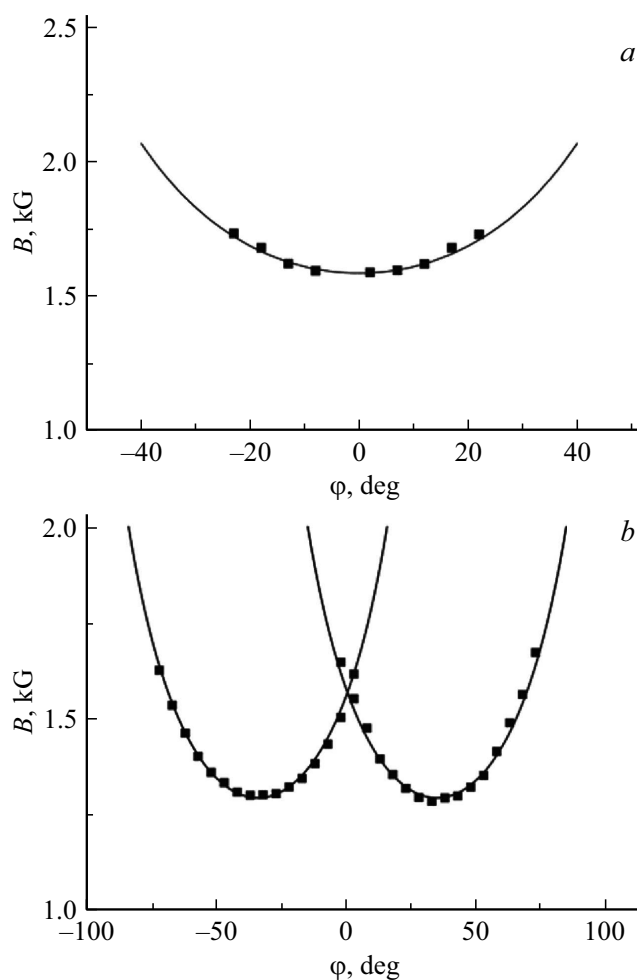


Рис. 2. *a*) Угловая зависимость спектров ЭПР иона Tb^{3+} в кристалле $YAlO_3$. Вращение кристалла в плоскости (ac) . *b*) Угловая зависимость спектров ЭПР иона Tb^{3+} в кристалле $YAlO_3$. Вращение кристалла в плоскости (ab) . Точки — эксперимент, линии — расчет.

когда магнитное поле лежит в плоскости (ab) и отклонено от направления a на 34° .

Сигналы ЭПР наблюдались в коллинеарной взаимной поляризации постоянного и переменного магнитных полей ($B_0 \parallel B_1$). Экспериментальные угловые зависимости спектров при вращении кристалла в плоскостях (ac) и (ab) показаны на рис. 2, *a* и *b*.

Для наглядности на рисунках представлены значения резонансных магнитных полей только низкополевых компонент СТС.

Из рисунков видно, что тербий находится в двух магнитно-неэквивалентных позициях. В плоскости (ac) линии центров слиты, а в плоскости (ab) каждый из центров имеет свою зависимость. Такое поведение свидетельствует о том, что редкоземельный ион занимает ион иттрия в позиции с локальной симметрией C_s . Действительно, при этом две магнитные оси иона должны лежать в плоскости симметрии, а одна быть перпендикулярна ей. В нашем случае с хорошим

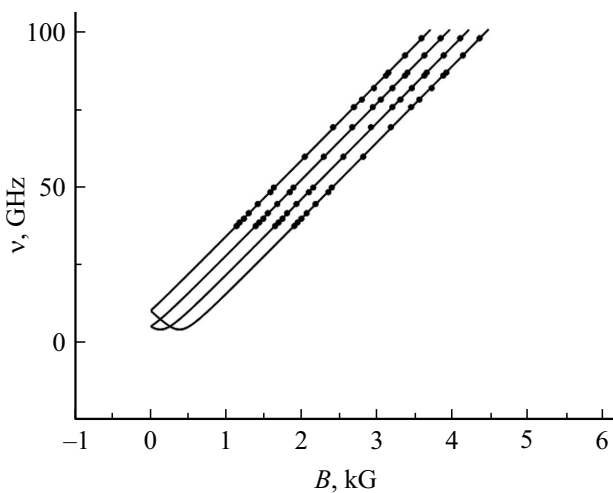


Рис. 3. Частотно-полевая зависимость спектров ЭПР иона Tb^{3+} в кристалле $YAlO_3$, для ориентации $B \parallel z$. Точки — эксперимент, линии — расчет.

приближением можно считать, что тербий образует двухуровневую систему, которая характеризуется только одним направлением с ненулевым g -фактором. Это направление будем называть z -осью. Угловые зависимости при этом описываются функцией типа $1/\cos\alpha$, где α — угол между магнитным полем и проекцией магнитного момента на плоскость. Поэтому z -оси двух магнитно-неэквивалентных центров лежат в плоскости симметрии, и отклонены от кристаллографической оси a на 34° . Для z -ориентации была построена частотно-полевая зависимость спектров ЭПР (рис. 3), с помощью которой были получены величины спектральных параметров.

Для этого мы записали эффективный спиновый гамильтониан ($S = 1/2$) в виде

$$H = g\beta B_z S_z + AS_z I_z + \Delta S_x, \quad (1)$$

где первый член — это зеемановская энергия, второй — сверхтонкое взаимодействие, а третий член описывает расщепление электронно-ядерных подуровней в нулевом магнитном поле. Подгоняя экспериментальные точки (рис. 3) к аналитическому выражению

$$\nu = ((g\beta B \pm mA)^2 + \Delta^2)^{1/2}/h, \quad (2)$$

где ν — частота, β — магнетон Бора, m — проекция ядерного спина, Δ — величина расщепления в нулевом поле (zero-field splitting, ZFS), мы получили следующие значения: $g = 17.55$, $\Delta = 4.29$ Hz, $A_J = (gJ/g)A = 537$ MHz.

При определении константы сверхтонкой структуры использован множитель Ланде $g_J = 3/2$, соответствующий основному мультиплету 7F_6 иона Tb^{3+} . Полученная величина A_J близка к константе для свободного иона $A_J = 530$ MHz [23], что дает дополнительное подтверждение принадлежности наблюдаемых спектров иону тербия. С использованием полученных параметров были построены расчетные кривые.

2.2. Ионы Fe^{2+}

Центр, который мы ориентировочно приписываем иону Fe^{2+} , наблюдался в диапазоне частот 200–230 GHz. На рис. 4 приведена частотно-полевая зависимость резонансных переходов в ориентации $B \parallel a$, а на вставке — пример наблюдаемой линии ЭПР.

Экспериментальные точки соединены на графике сплошными линиями для наглядности. Из частотно-полевой зависимости следует, что имеют место переходы типа синглет–дублет, т. е. система электронных уровней описывается эффективным спином $S = 1$. Энергетический зазор между синглетом и дублетом (ZFS) был измерен прямым методом и составил 215.2 ± 0.5 GHz. Угловые зависимости спектров ЭПР измерялись в двух плоскостях (ac) и (ab) и представлены на рис. 5, a и b .

Наличие четырех магнитно-неэквивалентных позиций указывает на то, что парамагнитный центр находится в кислородном октаэдре с локальной симметрией C_i . Ось z иона в данном случае отклонена от a -оси кристалла на 11 и 26° в плоскостях (ac) и (ab) соответственно. Кроме центра с ZFS = 215.2 GHz, на некоторых частотах наблюдались слабые спутанные линии. Частотно-полевая зависимость спутантов отображена на рис. 4 пунктирной линией. Из-за малого отношения сигнал/шум их угловые зависимости изучить не удалось, но по виду частотно-полевой зависимости можно предположить, что возникновение этих линий связано с характерным для алюминатов и гранатов „антисайт“-дефектами. В таком случае спектроскопические характеристики (ZFS, g -факторы) таких центров оказываются близкими центрам в неискаженной решетке [24,25].

Принадлежность обнаруженного центра иону Fe^{2+} не является твердо установленной. В пользу этого предположения указывает то, что кристалл выращен с примесью железа, что подтверждается наличием ли-

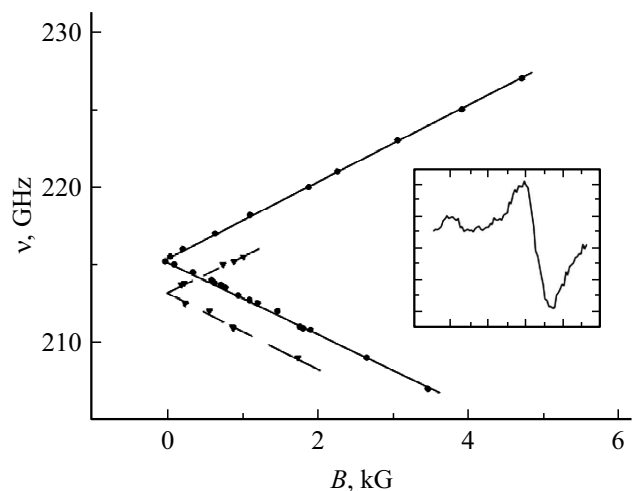


Рис. 4. Частотно-полевая зависимость резонансных переходов иона Fe^{3+} в монокристалле $YAlO_3$ в диапазоне частот 200–230 GHz при $B \parallel a$. На вставке показан вид спектра ЭПР иона Fe^{2+} и слабый спутант.

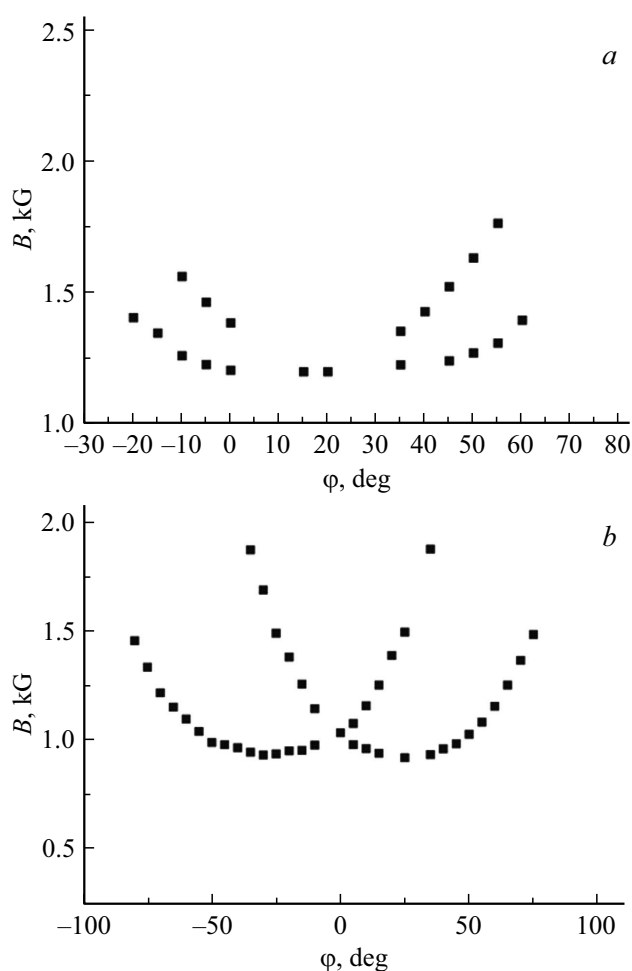


Рис. 5. *a)* Угловые зависимости спектров иона Fe^{2+} в монокристалле $YAlO_3$ в плоскости (ac) . *b)* Угловые зависимости спектров иона Fe^{2+} в монокристалле $YAlO_3$ в плоскости (ab) .

ний Fe^{3+} . Кроме того, наличие электронного синглета возможно только для некрамерсовского иона. Однако для локальной моноклинной симметрии C_i следовало ожидать расщепления уровней дублета. Измерения в нулевом поле (с точностью до ширины линии) не выявили зазора между ветвями дублета (рис. 4). Возможно, это обусловлено слабым искажением кислородного октаэдра, окружающего парамагнитный центр в структуре $YAlO_3$. С учетом отклонений z -оси от направления a можно определить величину g -фактора центра. Полагая, что для наблюдаемых резонансных переходов выполняются правила отбора $\Delta m = 1$, мы получили значение $g_z = 2.02$.

3. Обсуждение результатов

На основании проведенного исследования спектров ЭПР монокристаллов ортоалюмината иттрия обнаружены и однозначно интерпретированы спектры ЭПР примесных ионов Tb^{3+} , замещающих ионы Y^{3+} (нахо-

дящиеся в позиции, характеризуемой точечной группой симметрии C_s) в кристаллической решетке (пространственной симметрия D_{2h}^{16}). Ранее было обнаружено, что различные парамагнитные ионы, замещающие ионы Y^{3+} в кристаллической матрице $YAlO_3$ и локализованные в одних и тех же узлах, имеют различные направления локальных магнитных осей z и y относительно кристаллографических. Направление z -оси относительно кристаллографической оси a в плоскости (ab) составляет $41.4, 30.5, 31.8, 25$ и 55° для $Nd^{3+}, Er^{3+}, Ce^{3+}, Gd^{3+}$ и Tm^{3+} соответственно. Для ионов тербия этот угол оказался равным 34° . Известно, что в кристаллической решетке монокристаллов $YAlO_3$ ион Y^{3+} смещен от идеального перовскитового положения на десятые доли ангстрема. Такая же разница в углах между магнитными осями g_z и кристаллографическими направлениями наблюдается и для переходных ионов $3d$ -конфигурации, замещающих Al^{3+} в октаэдрических узлах. Закономерности в величинах изменения углов в зависимости от ионного радиуса примеси не наблюдаются.

Примечательным является тот факт, что разница в значениях начальных расщеплений иона Tb^{3+} в алюминате иттрия и иттрий-алюминиевом гранате. Если в $Y_3Al_5O_{12}$ расщепление $\Delta = 81.09$ GHz, то в $YAlO_3$ $\Delta = 4.29$ GHz. Исходя из этого, можно было предположить, что спектр ЭПР иона Tb^{3+} в $YAlO_3$ должен наблюдаться и в 3-см диапазоне длин волн. И действительно, при предварительных измерениях на частоте 9.23 GHz при низких температурах и малых магнитных полях были обнаружены линии, предположительно принадлежащие некрамерсову иону Tb^{3+} . Результаты подробных исследований будут опубликованы. Значительная разница в величинах начальных расщеплений наблюдалась нами также при исследовании иона Mo^{3+} . В гранате она равна 261 GHz [25], а в ортоалюминате иттрия — 75.8 GHz [26].

Для иона Fe^{2+} в октаэдре система уровней синглет — нерасщепленный дублет известна для кристалла корунда. В тригонально искаженном кристаллическом поле расщепление в нулевом поле составляет 3.75 ± 0.05 cm^{-1} (112.5 ± 1.5 GHz), а величина g -фактора $g = 3.5$ [27]. Для кристалла MgO двухвалентное железо характеризуется величиной $g = 3.428 \pm 0.002$ [28]. Таким образом, величина g -фактора для центра с ZFS = 215.2 GHz резко контрастирует с известными значениями. Из-за противоречивости результатов мы не стали описывать спектры Fe^{2+} с помощью спинового гамильтониана, поскольку идентификация не окончательная и работа должна быть продолжена.

4. Заключение

В кристаллах $YAlO_3$, выращенных с примесью ионов железа, наряду с Fe^{2+} и Fe^{3+} обнаружены спектры ЭПР от некрамерсовых ионов Tb^{3+} . Ионы тербия входят в кристалл как неконтролируемая примесь из-за его

остаточного количества в оксидах, использованных для выращивания кристалла.

Благодарности

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

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 20-52-0500 Арм_а) и Госкомитета по науке Республики Армения (грант 20RF-024).

Работа в КФТИ ФИЦ КазНИЦ РАН выполнена в рамках госзадания АААА-А18-118030690040-8.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.A. Kaminskii. *Laser Crystals. Their Physics and Properties*. Springer, Berlin (1990).
- [2] A.A. Kaminskii. *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*. CRC Press, USA (1996).
- [3] G. Blasse, B.C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1994).
- [4] C. Dujardin, E. Auffray, E. Bourret, P. Dorenbos, P. Lecoq, M. Nikl, A.N. Vasil'ev, A. Yoshikawa, R. Zhu. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **65**, 8, 1977 (2018).
- [5] F. Maddalena, L. Tjahjana, A. Xie, Arramel, S. Zeng, H. Wang, P. Coquet, W. Drozdowski, C. Dujardin, C. Dang, M.D. Birowosuto. *Crystals* **9**, 2, 88 (2019).
- [6] Y. Tian, W.H. Cao, X.X. Luo, Y. Fu. *Alloy. Compd.* **433**, 1–2, 313 (2007).
- [7] B. Liu, J. Shi, Q. Wang, H. Tang, J. Liu, H. Zhao, D. Li, J. Liu, X. Xu, Z. Wang, J. Xu. *Spectrochim. Acta* **200**, Part A, **58** (2018).
- [8] H.B. Premkumar, D.V. Sunitha, H. Nagabushana, S.C. Sharma, S.C. Prashantha, F. Singh, B.M. Nagabushana, G. Zhao, J. Chen, R.P.S. Chakradhar. *Mater. Res. Express* **1**, 1, 015908 (2014).
- [9] R.L. White, G.F. Herrmann, J.W. Carson, M. Mandel. *Phys. Rev. A* **136**, A231, N1A (1964).
- [10] J.P. van der Ziel, F.R. Merrit, L.G. Van Uitert. *J. Chem. Phys.* **50**, 10, 4317 (1969).
- [11] A. Pinto, N.Z. Sherman, M.J. Weber. *J. Magn. Res.* **6**, 422 (1972).
- [12] O.F. Shirmer, K.W. Blazey, W. Berlinger, R. Diehl. *Phys. Rev.* **B11**, 11, 4201 (1975).
- [13] M. Yamaga, H. Takeuchi, T.P.J. Han, B. Henderson. *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 43, 8097 (1993).
- [14] M. Yamaga, T. Yosida, B. Henderson, K.P. O'Donnell, M. Date. *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 35, 7285 (1992).
- [15] Г.Р. Асатрян, J. Rosa. *ФТТ* **44**, 5, 830 (2002).
- [16] Г.Р. Асатрян, А.П. Скворцов, Г.С. Шакуров. *ФТТ* **55**, 5, 958 (2013).
- [17] A. Matkovski, A. Durygin, A. Suchocki, D. Sugak, G. Neuroth, F. Wallrafen, V. Grabovski, I. Solski. *Opt. Mater.* **12**, 1, 75 (1999).
- [18] J. Kvapil, Jos. Kvapil, I. Kubelka, R. Autrata. *Cryst. Res. Technol.* **18**, 127 (1983).
- [19] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. *Appl. Magn. Res.* **2**, 3, 571 (1991).
- [20] 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**, 10, 104435 (2019).
- [21] R.L. White, G.F. Herrmann, J.W. Carson, M. Mandel. *Phys. Rev.* **136**, 1, A231 (1964).
- [22] Н.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова, А.А. Галеев, Г.Р. Булка, В.М. Винокуров, В.А. Аккерман, Г.А. Ермаков. *Кристаллография* **34**, 4, 893 (1989).
- [23] M.A.H. McCausland, I.S. Mackenzie. *Adv. Phys.* **28**, 305 (1979).
- [24] H.R. Asatryan, G.S. Shakurov, A.G. Petrosyan, K.L. Hovannysyan. *Magn. Res. Solids* **21**, 4, 19403 (2019).
- [25] Г.С. Шакуров, Г.Р. Асатрян, Л.В. Мингалиева, А.Г. Петросян, К.Л. Ованесян. *ФТТ* **60**, 10, 2002 (2018).
- [26] V.A. Vazhenin, A.V. Fokin, A.P. Potapov, G.S. Shakurov, A.G. Petrosyan, M.Yu. Artyomov. *Magn. Res. Solids* **21**, 4, 19415 (2019).
- [27] B.R. Anderson, L.J. Challis. *J. Phys. C* **6**, 13, L266 (1973).
- [28] W. Low, M. Weger. *Phys. Rev.* **118**, 5, 1130 (1960).

Редактор Е.В.Толстякова