

08 Широкополосная ЭПР-спектроскопия кристалла $Y_3Al_5O_{12} : Ho^{3+}$

© Г.Р. Асатрян¹, Г.С. Шакуров², А.Г. Петросян³, Д.Д. Крамущенко¹, К.Л. Ованесян³

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,
Армения, Аштарак-2

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

Поступила в Редакцию 22 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 22 февраля 2022 г.

Принята к публикации 24 февраля 2022 г.

В монокристалле иттрий алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$) в диапазоне частот 114–170 GHz, при температуре 4.2 K зарегистрированы спектры ЭПР примесных ионов Ho^{3+} . Результаты измерений свидетельствуют о замещении ионами Ho^{3+} ионов Y^{3+} в додекаэдрической позиции с локальной симметрией D_2 . Определены величина g -фактора, постоянная сверхтонкой структуры и энергетический интервал между основным и первым возбужденным невырожденными подуровнями основного мультиплета 5I_8 . Также зарегистрированы слабые спутанные сигналы, происхождение которых связано с образованием антисайт-дефектов в окружении парамагнитных центров Ho^{3+} .

Ключевые слова: сверхтонкое взаимодействие, редкоземельные ионы, спиновый гамильтониан, некрамерсов ион.

DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52396.296

1. Введение

Иттрий алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) является широко известной матрицей, обладающей хорошими механическими, тепловыми и оптическими свойствами. На его основе с рядом редкоземельных активаторов созданы десятки лазерных кристаллов, которые широко используются в различных областях науки, техники и медицины. Спектроскопические свойства и лазерная генерация ионов Ho^{3+} в YAG хорошо изучены, начиная с 70-х годов [1]. Схема уровней ионов Ho^{3+} позволяет получение лазерной генерации на многих каналах в области длин волн от ~ 0.55 до $\sim 3 \mu m$. Двухмикронное стимулированное излучение на линиях основного лазерного канала $^5I_7 - ^5I_8$ ионов Ho^{3+} , полученное, в том числе и на кристаллах YAG: Ho^{3+} , соответствует окну абсолютной прозрачности атмосферы Земли и менее опасно для глаз человека. Эти свойства обеспечили применение этих кристаллов в лазерных дальномерах, научных исследованиях и в обработке материалов. Для возбуждения лазерной генерации часто используются тулиевые лазеры, излучающие на 1907 nm, с возможностью плавной перестройки длины волны для достижения максимального поглощения кристаллом энергии накачки [2]. При высоких мощностях тепловая нагрузка на кристалл может увеличиться при наличии в решетке даже незначительных дефектов или напряжений, в том числе вызванных и „антисайт“ дефектами, поэтому информация о них имеет важное практическое значение. В последние годы интерес к кристаллам YAG: Ho^{3+} существенно возрос в связи с их успешным применением и в лазерной хирур-

гии [3,4]. В настоящей работе примесные центры Ho^{3+} в кристалле YAG впервые подробно изучены методом широкополосной ЭПР-спектроскопии и получена информация об энергетическом интервале между основным и первым возбужденным невырожденными подуровнями основного мультиплета 5I_8 иона Ho^{3+} .

2. Экспериментальные результаты

Кристалл YAG: Ho^{3+} (0.15 at.%) был получен в Институте физических исследований НАН РА (Аштарак-2, Армения). Выращивание проводилось методом вертикальной направленной кристаллизации [5] с использованием высокочистых исходных оксидов (Y_2O_3 , Al_2O_3 , Ho_2O_3), молибденовых контейнеров и затравочных кристаллов, ориентированных по оси (001), при скорости роста 1.5 mm/hr. При данной ориентации гранные формы роста вытесняются на периферию кристалла и большая часть объема кристалла свободна от этих дефектов. Исходя из размерных факторов, ионы Ho^{3+} должны замещать в структуре YAG позиции Y^{3+} с восьмерным кислородным окружением, однородно распределяться в объеме кристалла и не приводить к заметным искажениям кристаллической основы. Полученный кристалл был свободен от светорассеивающих включений и имел пропускание в видимой области спектра $\sim 82\%$ ($d = 0.55$ mm). Для исследований был подготовлен образец из областей кристалла свободных от граней размером $1.5 \times 2 \times 5.5$ mm, ориентировка которого проводилась на рентгеновском дифрактометре.

Спектры ЭПР получены на широкополосном ЭПР-спектрометре, созданном в Казанском ФТИ [6]. Все измерения выполнены в коллинеарной взаимной поляризации постоянного и микроволнового поля ($\mathbf{V}_0 \parallel \mathbf{V}_1$). Сигналы ЭПР иона Ho^{3+} наблюдались в диапазоне частот 114–170 GHz. На рис. 1 представлен вид спектра на частоте 170 GHz в ориентации магнитного поля $\mathbf{V} \parallel \langle 001 \rangle$. Восемь линий сверхтонкой структуры (СТС) однозначно свидетельствуют о принадлежности сигналов иону гольмия. (^{165}Ho , $I = 7/2$, естественная распространенность 100%). Отметим, что кроме основного спектра присутствуют сателлитные линии, происхождение которых связано с „антисайт-дефектами“. Ранее подробное исследование таких дефектов было проведено на кристалле $\text{YAG}:\text{Ce}$ [7] и $\text{YAG}:\text{Tb}^{3+}$ [8,9]. В нашем случае спектр основного иона Ho^{3+} и спектры Ho^{3+} сочетающихся с „антисайт“-дефектами перекрывались, поэтому из-за наложения большого количества линий

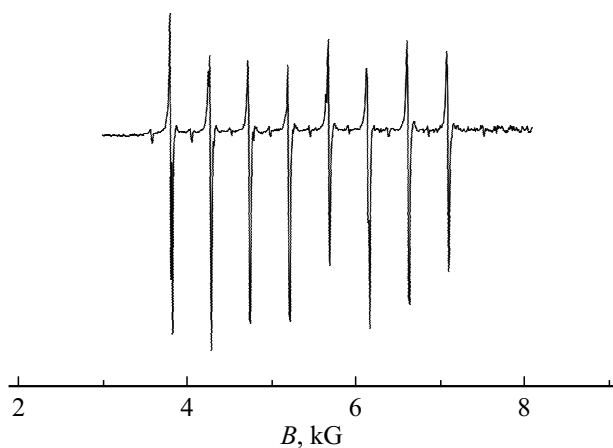


Рис. 1. Спектр ЭПР иона Ho^{3+} в кристалле $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Частота 170 GHz, ориентация магнитного поля $\mathbf{V} \parallel \langle 001 \rangle$.

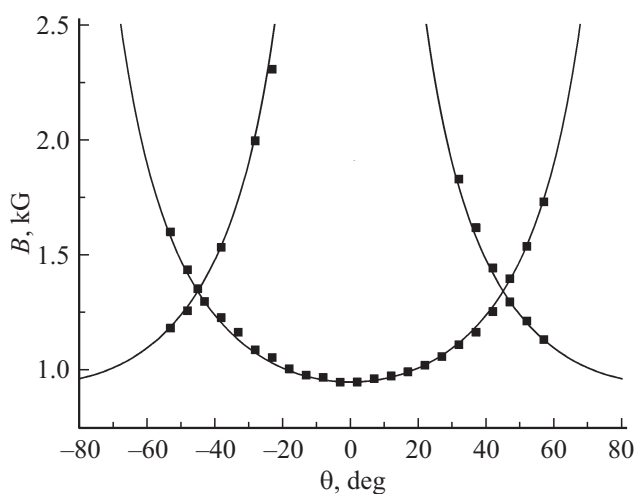


Рис. 2. Угловая зависимость спектров ЭПР иона Ho^{3+} в кристалле $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Вращение кристалла в плоскости $\{001\}$, частота 129 GHz. Точки — эксперимент, линии — расчет.

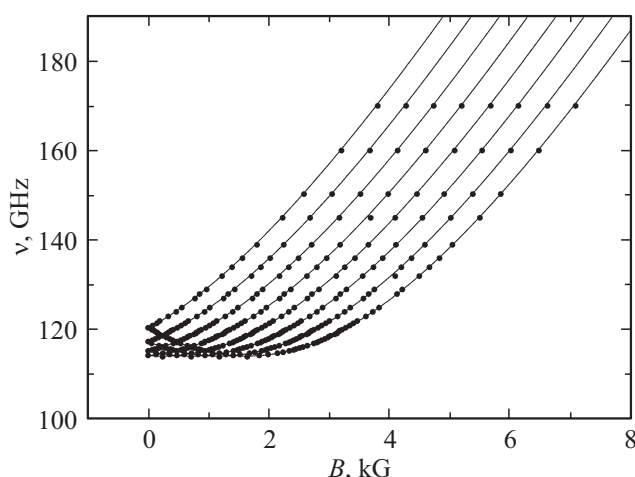


Рис. 3. Частотно-полевая зависимость спектров ЭПР иона Ho^{3+} в кристалле $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, для ориентации $\mathbf{V} \parallel \langle 001 \rangle$. Точки — эксперимент, линии — расчет.

подробное изучение сателлитов не представлялось возможным.

Угловая зависимость спектров ЭПР, измеренная на частоте 129 GHz, при вращении кристалла в плоскости $\{001\}$ показана на рис. 2. Для наглядности на графике представлена зависимость только низкополевой компоненты СТС. При вхождении редкоземельного (РЗ) иона в кристаллическую решетку YAG и локализации в узлах Y^{3+} образуется шесть магнитно-неэквивалентных центров с магнитными осями, направленными вдоль кристаллографических осей второго и четвертого порядка. В нашем случае направления максимального g -фактора центров совпало с направлениями типа $\langle 001 \rangle$. Этот факт согласуется с ранее полученной зависимостью для кристалла $\text{YAG}:\text{Tb}^{3+}$ [4].

Для ориентации кристалла во внешнем магнитном поле $\mathbf{V} \parallel \langle 001 \rangle$ была измерена частотно-полевая зависимость спектров ЭПР, приведенная на рис. 3. Из вида этой зависимости следует, что наблюдаемые резонансные переходы имеют место между подуровнями квазидублета, разделенного начальным расщеплением около 114 GHz. Отметим, что нулевые расщепления линий центров с „антисайт“-дефектами лежали внутри основного спектра и не могли быть измерены из-за наложения линий. Но для одного центра самая высокочастотная линия СТС не накладывалась на основной спектр и была измерена прямым методом. Величина ее ZFS составила 125 GHz. На основании обсуждений, приведенных в работах [8,9], этот центр обусловлен наличием „антисайт“-дефекта с замещением октаэдрически координированного иона алюминия иттрием в окружении парамагнитного центра Ho^{3+} .

3. Обсуждение

Образование квазидублета, внутри которого наблюдались резонансные переходы, связано с расщеплением

основного мультиплета иона гольмия 5I_8 в кристаллическом поле симметрии D_2 в додекаэдрическом иттриевом узле иттрий-алюминиевого граната. Следующий возбужденный уровень по оптическим данным удален от основного уже на 41 cm^{-1} , поэтому с хорошим приближением можно считать электронную систему двухуровневой. Для некрамеровских ионов в таком случае существует только одна ненулевая компонента магнитного дипольного момента и применим анализ на основе эффективного спинового гамильтониана (эффективный спин $S = 1/2$) [10]. При этом мы пренебрегли ядерной зеемановской энергией и энергией квадрупольного взаимодействия. Полагая, что направление локальной магнитной оси $z \parallel \langle 001 \rangle$ в пространстве электронно-ядерных состояний, соответствующих электронному квазидублету и ядерному спину $I = 7/2$, эффективный спин-гамильтониан имеет вид

$$H = \Delta S_x + A I_z S_z + g_z \mu_B B_z S_z. \quad (1)$$

Соответствующие зависимости резонансных частот ν от магнитного поля, параллельного оси z для ионов гольмия определяются выражением

$$h\nu = [\Delta^2 + (Am + g_z \mu_B B_z)^2]^{1/2}, \quad (2)$$

где m и определяют проекции ядерного спина ($\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2$) на направление электронного магнитного момента. Угловая зависимость спектров ЭПР тогда будет определяться выражением (см. рис. 2)

$$B(\theta) = \left\{ [(h\nu)^2 - \Delta^2]^{1/2} - Am \right\} / g_z \mu_B \cos(\theta), \quad (3)$$

где θ — угол между внешним магнитным полем \mathbf{B} и кристаллографическими направлениями.

Полученные в результате моделирования частотно-полевых зависимостей величины начального расщепления квазидублета Δ , g -фактора и постоянной сверхтонкого взаимодействия A для иона гольмия равны: $\Delta = 114.2 \text{ GHz}$, $g = 16.61$, $A = 10.88 \text{ GHz}$. С использованием полученных параметров были построены расчетные ориентационные и частотно-полевые зависимости спектров ЭПР, представленные на рис. 2 и 3 сплошными линиями.

4. Заключение

Методом широкополосной ЭПР-спектроскопии обнаружены и исследованы некрамеровские ионы Ho^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате, замещающие ионы Y^{3+} в додекаэдрической позиции кристаллической решетки. Определены величина g -фактора (16.61), константа сверхтонкой структуры (10.88 GHz) и энергетический интервал между основным и первым возбужденным подуровнями основного мультиплета 5I_8 редкоземельного иона Ho^{3+} в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$.

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 № 20-52-05002 Арм_а) и Госкомитета по науке Республики Армения (грант 20RF-024).

Работа в КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН выполнена в рамках Госзадания.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.A. Kaminskiy. Laser Crystals. Their Physics and Properties. Springer, Berlin (1990).
- [2] M. Ganija, A. Hemming, N. Simakov, K. Boyd, J. Haub, P. Veitch, J. Munch. Opt. Exp. **25**, 25, 31889 (2017).
- [3] S. McDaniel, F. Thorburn, A. Lancaster, R. Stites, G. Cook, A. Kar. Appl. Opt. **56**, 12, 3251 (2017).
- [4] D. Enikeev, S.F. Shariat, M. Taratkin, P. Glybochko. Curr. Opin. Urol. **30**, 1, 24 (2020).
- [5] A.A. Chernov, E.I. Givargizov, K.S. Bagdasarov, V.A. Kuznetsov, L.N. Demianets, A.N. Lobachev, Modern Crystallography III. Crystal Growth. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y., Tokyo (1984).
- [6] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. Appl. Magn. Res. **2**, 3, 571 (1991).
- [7] Г.Р. Асатрян, Д.Д. Крамущенко, Ю.А. Успенская, П.Г. Баранов, А.Г. Петросян. ФТТ **56**, 6, 1106 (2014).
- [8] 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).
- [9] Г.Р. Асатрян, Е.В. Единач, Ю.А. Успенская, Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, Н.Г. Романов, А.Г. Петросян, П.Г. Баранов. ФТТ **62**, 11, 1875 (2020).
- [10] J.S. Griffith. Phys. Rev. **132**, 1, 316 (1963). doi 10.1103/PhysRev.132.316

Редактор Ю.Э. Кутаев