

04,08

## Широкополосная ЭПР-спектроскопия кристалла $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$

© Г.Р. Асатрян<sup>1</sup>, Г.С. Шакуров<sup>2</sup>, К.Л. Ованесян<sup>3</sup>, А.Г. Петросян<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

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

<sup>3</sup> Институт физических исследований НАН РА,  
Аштарак-2, Армения

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

Поступила в Редакцию 16 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 16 декабря 2022 г.

Принята к публикации 22 декабря 2022 г.

В монокристалле лютеций алюминиевого граната ( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , LuAG) в диапазоне частот 37–210 GHz, при температуре 4.2 K зарегистрированы спектры ЭПР некрамерсовых примесных ионов  $\text{Tb}^{3+}$ . Результаты измерений свидетельствуют о замещении ионами  $\text{Tb}^{3+}$  ионов  $\text{Y}^{3+}$  в додекаэдрической позиции с локальной симметрией  $D_2$ . Определены величина  $g$ -фактора, постоянная сверхтонкой структуры и энергетический интервал между основным и следующим невырожденным уровнем основного мультиплета. Также зарегистрированы слабые спутательные сигналы, происхождение которых связано с образованием антисайт-дефектов в окружении парамагнитных центров  $\text{Tb}^{3+}$ .

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

DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54739.554

### 1. Введение

Лютеций алюминиевый гранат  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LuAG), активированный рядом редкоземельных ионов, является лазерным кристаллом, сцинтиллятором и люминофором с разнообразными технологическими приложениями. Наряду с широкой областью прозрачности и высокой стабильностью, он более плотный и твердый, чем широко используемый структурный аналог — иттрий алюминиевый гранат ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ; YAG). Исключительные флуоресцентные свойства иона  $\text{Tb}^{3+}$  с большим набором линий в видимой области спектра обеспечивают яркое свечение люминофоров с этим ионом в лимонно-желтой области, которые нашли применения в приборах на основе электронно-лучевых трубок и проекционных экранов [1]. Высокоэффективные люминофоры созданы, в том числе и на основе LuAG:Tb [2]. В гранатах YAG:Ce, Tb [3] и LuAG:Ce, Tb [4] функциональная роль иона  $\text{Tb}^{3+}$  состоит в переносе энергии  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ . Среди факторов, препятствующих повышению световых выходов LuAG:Ce,Tb, в работе [4] рассмотрен захват электронов на дефектах кристаллической решетки.

С появлением синих полупроводниковых источников накачки для прямого возбуждения верхнего лазерного уровня  $^5D_4$  на кристаллах фторидов получена эффективная лазерная генерация на зеленой и желтой линиях иона  $\text{Tb}^{3+}$  [5,6]. Желтый лазерный свет очень актуален для лечения кожи и глаз. В оксидных кристаллах на сегодняшний день лазерная генерация ионов  $\text{Tb}^{3+}$  не получена. Причины остаются не до конца ясными, указы-

вая на необходимость дальнейшего спектроскопического анализа. Определенную роль могут играть и дефекты кристаллической решетки, так как при возбуждении генерации тепловая нагрузка на кристалл может увеличиться при наличии в решетке даже незначительных дефектов, в том числе и „антисайт“ дефектов, или напряжений.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является одним из прямых методов исследования спектроскопических свойств материалов. В наших недавних публикациях [7,8] сообщалось о наблюдении методом ЭПР в кристаллах YAG на частотах 94 и 130 GHz как основных центров  $\text{Tb}^{3+}$ , так и центров  $\text{Tb}^{3+}$  в ближайшем окружении которых присутствуют несвойственные (неэквивалентные) замещения ионами  $\text{Y}^{3+}$  ионов  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрических узлах ( $a$ -узлы), или замещения ионами  $\text{Al}^{3+}$  ионов  $\text{Y}^{3+}$  в  $c$ -узлах.

В настоящей работе методом широкополосной ЭПР-спектроскопии впервые обнаружены и подробно изучены примесные центры тербия в кристалле LuAG и получена информация об энергетическом интервале между основным и первым возбужденным невырожденными подуровнями основного мультиплета иона  $\text{Tb}^{3+}$ .

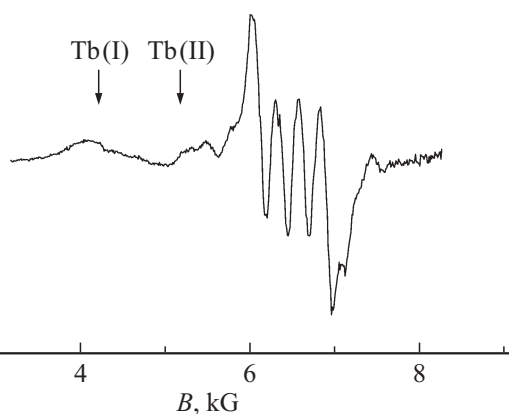
### 2. Экспериментальные результаты

Кристалл LuAG:Tb<sup>3+</sup> (0.15 at.%) был получен в Институте физических исследований НАН РА (Аштарак-2, Армения). Выращивание кристалла проведено модифицированным методом Бриджмена [9,10] с использовани-

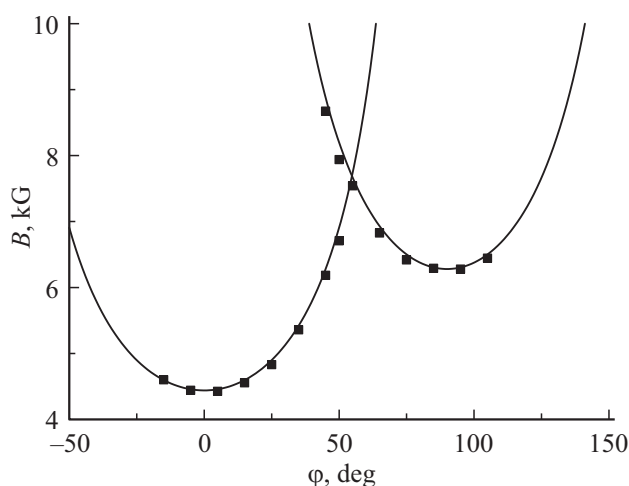
ем высокочистых оксидов ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ), молибденовых контейнеров и затравочных кристаллов, ориентированных по оси  $\langle 001 \rangle$ , при скорости роста 1.5 mm/h. Гранат LuAG имеет область гомогенности и может быть описан в виде твердого раствора  $\text{Lu}_3[\text{Al}_{2-x}\text{Lu}_x]\text{Al}_3\text{O}_{12}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) [11] (см. также фазовую диаграмму системы  $\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  [12]), поэтому для компенсации занятости октаэдрических узлов ионами лютетия и избежания выпадения вторичных фаз исходный состав расплава содержал небольшой избыток (0.5 at.%) оксида  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Полученный при использованных условиях кристалл был свободен от вторичных фаз и светорассеивающих включений. При ориентации  $\langle 001 \rangle$  гранные формы роста вытесняются на периферию кристалла и большая часть объема кристалла свободна от этих дефектов. Для исследований был подготовлен образец из центральных областей кристалла свободных от граней размером  $8 \times 8 \times 6 \text{ mm}^3$ , ориентировка которого проводилась на рентгеновском дифрактометре. Исходя из размерных факторов, ионы  $\text{Tb}^{3+}$  ( $R_{\text{Tb}} = 1.04 \text{ \AA}$ ) должны замещать в решетке LuAG додекаэдрические позиции  $\text{Lu}_{3+}$  ( $R_{\text{Lu}} = 0.977 \text{ \AA}$ ) с восьмерным кислородным окружением.

Спектры ЭПР ионов  $\text{Tb}^{3+}$  регистрировались на широкополосном ЭПР-спектрометре, созданном в Казанском ФТИ [13] в частотном диапазоне 37–210 GHz. Было обнаружено несколько различных парамагнитных центров. Наиболее интенсивные линии принадлежали ионам тербия локализованным в додекаэдрических позициях. На рис. 1 представлен вид спектра ЭПР полученный на частоте 175 GHz в ориентации  $B \parallel \langle 100 \rangle$ .

Хотя сверхтонкая структура (СТС) полностью не разрешена, наличие четырех линий ( $^{159}\text{Tb}$ ,  $I = 3/2$ , естественная распространенность 100%) однозначно свидетельствует о принадлежности спектра иону  $\text{Tb}^{3+}$ . Локализация тербия в додекаэдре подтверждается характерной угловой зависимостью спектров ЭПР, измеренной на частоте 150 GHz и представленной на рис. 2. Вращение кристалла осуществлялось в плоскости  $(110)$ . При



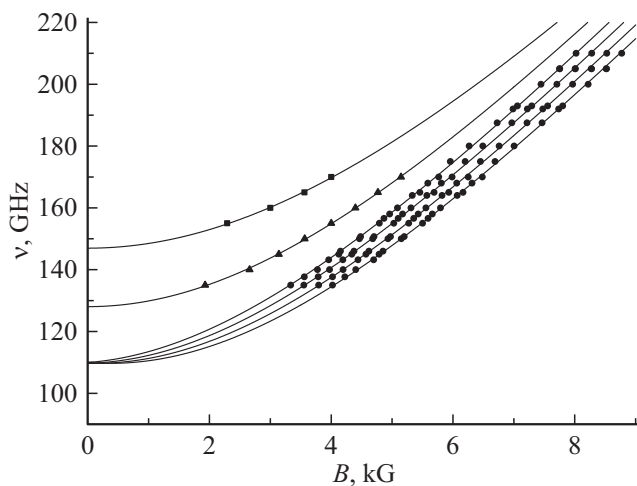
**Рис. 1.** Спектр ЭПР иона  $\text{Tb}^{3+}$  в лютетий-алюминиевом гранате при  $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $B \parallel \langle 100 \rangle$  и частоте 175 GHz.



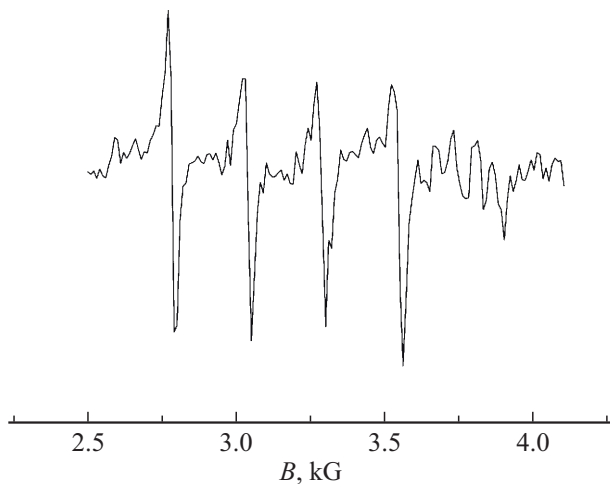
**Рис. 2.** Ориентационные зависимости спектров ЭПР, измеренные на частоте 150 GHz и  $T = 4.2 \text{ K}$ . Вращение в плоскости  $(110)$ , угол  $\varphi = 0^\circ$  соответствует направлению  $B \parallel \langle 100 \rangle$ . Точки — эксперимент, линии — расчет.

этом для простоты на рисунке указано только положение низкополевой компоненты СТС в магнитном поле.

Большинство редкоземельных элементов, входят в лютетий-алюминиевый гранат в додекаэдрической  $s$ -позиции, замещая  $\text{Lu}^{3+}$  в кристаллической решетке. В кристаллах LuAG имеется шесть таких позиций, поэтому для произвольной ориентации кристалла может наблюдаться шесть линий ЭПР магнитно-неэквивалентных центров. Как было установлено ранее, для ионов  $\text{Tb}^{3+}$  ситуация упрощается, поскольку для них  $g_{\perp} = 0$ , и для произвольной ориентации кристалла наблюдаются только три магнитно-неэквивалентных центра тербия с аксиальной симметрией вдоль оси  $\langle 001 \rangle$ . При вращении кристалла в плоскости типа  $(100)$  наблюдается только два из трех магнитно-неэквивалентных центров. Причем направление максимального  $g$ -фактора совпадает с кристаллографическим направлением  $\langle 100 \rangle$ . Полученная угловая зависимость для LuAG согласуется с результатами для кристалла YAG. Измерение спектров ЭПР на разных частотах позволило построить частотно-полевую зависимость спектров, которая приведена на рис. 3. Из-за не полностью разрешенной СТС положение линий в магнитном поле определялось по спектрам поглощения, полученным после интегрирования спектров ЭПР. Из этой зависимости следует, что наблюдаемые спектры ЭПР обязаны резонансным переходам между двумя синглетными электронными состояниями, которые образуют квазидублет с расщеплением в нулевом магнитном поле (РНП). Полученные экспериментальные результаты имеют много общего с результатами исследования кристаллов YAG:Tb. Однако, кроме отличий в величинах спектроскопических параметров, имеется заметная разница в величинах ширины линий ЭПР. При одинаковой концентрации примеси линии



**Рис. 3.** Частотно-полевые зависимости спектров ЭПР иона  $\text{Tb}^{3+}$  в кристалле  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  для ориентации  $B \parallel (001)$ . Точки — центр  $\text{Tb}^{3+}$ , квадраты — центр  $\text{Tb}^{3+}(\text{I})$ , треугольники — центр  $\text{Tb}^{3+}(\text{II})$ , линии — расчет.



**Рис. 4.** Спектр ЭПР кристалла  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$  на частоте 77.7 GHz при температуре  $T = 4.2\text{ K}$  и произвольной ориентации магнитного поля.

тербия в лютеций-алюминиевом гранате  $\sim 3$  раза шире линий в иттрий-алюминиевом гранате.

Кроме интенсивного центра  $\text{Tb}^{3+}$  были зарегистрированы несколько центров с меньшей интенсивностью и близкими спектроскопическими параметрами. Из них удалось изучить только два, центра, обозначенные как  $\text{Tb}^{3+}(\text{I})$  и  $\text{Tb}^{3+}(\text{II})$  на рис. 1, давали слабые сателлитные линии в магнитных полях, меньших, чем для основного центра (рис. 1). Центры  $\text{Tb}^{3+}(\text{I})$  и  $\text{Tb}^{3+}(\text{II})$  так же как основной центр, имели широкие линии ЭПР, и разрешить их СТС в доступных нам магнитных полях не удалось. Мы смогли лишь оценить  $g$ -факторы и величины РНП центров тяжести этих линий. Заметим, что наложение сателлитных линий на основной спектр увеличивало погрешность определения положения линий (см. рис. 3)

Параметры центров  $\text{Tb}^{3+}$  в кристалле  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Центр	$g_z$	$A_z$ (GHz)	$\Delta$ (GHz)
$\text{Tb}^{3+}$	15.27	5.16	109.7
$\text{Tb}^{3+}(\text{I})$	15.17		146.96
$\text{Tb}^{3+}(\text{II})$	15.56		128.04

и, соответственно, повлияло на точность определения спектроскопических параметров.

Нами также обнаружены слабые сигналы ЭПР низкосимметричного центра тербия, природа которого пока не ясна. О принадлежности центра тербию свидетельствует хорошо разрешенная сверхтонкая структура. На рис. 4 представлен вид спектра ЭПР на частоте 77.7 GHz при произвольной ориентации кристалла. Линии этого центра существенно уже линий основного центра тербия, а направление главных осей  $g$ -тензора не совпадает с основными кристаллографическими направлениями. Подробное описание этого центра будет сделано в отдельной работе.

Для нахождения спектроскопических параметров парамагнитного центра додекаэдрической симметрии мы использовали спин-гамильтониан [14] с эффективным спином  $S = 1/2$  и ядерным спином  $I = 3/2$ . Величина РНП обозначена символом  $\Delta$ .

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

где,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $S = 1/2$  — эффективный электронный спин. Первый член в (1) описывает 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  $A$ .

Используя аналитические выражения для уровней энергии и экспериментальные данные (рис. 3) мы определили величины спектроскопических параметров —  $g$ -факторов и  $\Delta$  для центров тербия в LuAG. Результаты представлены в таблице.

### 3. Обсуждение

На основании выраженной сверхтонкой структуры (четыре компоненты СТС) и угловых зависимостей наблюдаемые сигналы в  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$  однозначно приписаны ионам  $\text{Tb}^{3+}$ , занимающих додекаэдрические позиции кристаллической решетки граната (симметрия  $D_2$ ) замещающей ион  $\text{Lu}^{3+}$ . Основное состояние некрамерсового иона  $\text{Tb}^{3+}$  (электронная конфигурация  $4f^8, {}^7F_6$  ( $L = 3, S = 3, J = 6$ )) в кристаллическом поле аксиальной симметрии расщепляется на шесть дублетов, характеризующихся  $M_J = \pm 6, \pm 5, \dots, \pm 1$  и на синглет с  $M_J = 0$  [14]. 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.

Сателлитные сигналы малой интенсивности, наблюдаемые в спектрах ЭПР монокристалла  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ , также принадлежат ионам  $\text{Tb}^{3+}$ , локализованным в  $c$ -узлах, однако ближайшее окружение таких центров искажено наличием дефекта. Поскольку замещение изовалентное, то, очевидно, что эти дефекты, не могут быть связаны с локальной компенсацией заряда. В монокристаллах  $\text{LuAG}$  такими нарушениями могут быть несвойственные (неэквивалентные) замещения ионами  $\text{Lu}^{3+}$  ионов  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрических узлах ( $a$ -узлы), или замещения ионами  $\text{Al}^{3+}$  ионов  $\text{Lu}^{3+}$  в  $c$ -узлах. Антисайт дефекты не парамагнитны и не могут быть непосредственно зарегистрированы методом ЭПР. Однако из-за значительного отличия ионных радиусов ( $R_{\text{Al}^{3+}(6)} = 0.53 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Lu}^{3+}(8)} = 0.977 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Lu}^{3+}(6)} = 0.977 \text{ \AA}$ ), такие замещения ведут к изменению межатомных расстояний и, соответственно, к существенной деформации кристаллической решетки вблизи парамагнитного центра. В результате будут смещаться ионы кислорода, одновременно входящие в состав как непосредственного окружения  $\text{Tb}^{3+}$ , так и искаженного узла ( $\text{Lu}^{3+}$  или  $\text{Al}^{3+}$ ). Это приводит к образованию неодинаковых кристаллических полей для тех ионов  $\text{Tb}^{3+}$ , в катионном окружении которых присутствует АД.

Обращает на себя внимание наблюдаемая значительная разница ширины линий ЭПР тербия в близких по структуре кристаллах лютеций-алюминиевого и иттрий-алюминиевого граната, почти в 3 раза. Разницу в ширинах линий ЭПР иона  $\text{Mo}^{3+}$  в  $\text{LuAG}$  наблюдали ранее в работе [15].

#### 4. Заключение

Методом широкополосной ЭПР-спектроскопии обнаружены и исследованы некрамерсовы ионы  $\text{Tb}^{3+}$  в лютеций-алюминиевом гранате, замещающие ионы  $\text{Y}^{3+}$  в додекаэдрической позиции кристаллической решетки. Определены величина  $g$ -фактора 15.27, константа сверхтонкой структуры 5.16 GHz и энергетический интервал  $\Delta = 109.7 \text{ GHz}$  между основным и следующим возбужденным мультиплетом редкоземельного иона  $\text{Tb}^{3+}$ . Линии ЭПР иона  $\text{Tb}^{3+}$  малой интенсивности обусловлены центрами, в непосредственном окружении которых локализован антисайт дефект с замещением узлов  $\text{Al}^{3+}$  ионами  $\text{Lu}^{3+}$ .

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность Н.Г. Романову за интерес к работе и подробное обсуждение результатов и 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] I. Kandarakis, D. Cavouras, G.S. Panayiotakis, C.D. Nomicos. *Phys. Med. Biol.* **42**, 1351 (1997).
- [2] Y. Liao, D. Jiang, T. Feng, J. Shi. *J. Mater. Res.* **20**, 11, 2934 (2005).
- [3] V. Khanin, A.-M. van Dongen, D. Buettner, C. Ronda, P. Rodnyi. *ECS J. Solid State Sci. Technology* **4**, 8, R128 (2015).
- [4] J. M. Ogięgło, A. Zych, K.V. Ivanovskikh, T. Jüstel, C.R. Ronda, A. Meijerink. *J. Phys. Chem. A* **116**, 33, 8464 (2012).
- [5] C. Krankel, D.T. Marzahl, F. Moglia, G. Huber, P. Metz, *Las. Photon. Rev.* **10**, 548 (2016).
- [6] S. Kalusniak, E. Castellano-Hernández, H. Yalçinoğlu, H. Tanaka, C. Kränkel. *Appl. Phys. B* **128**, 33 (2022).
- [7] 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).
- [8] 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).
- [9] Х.С. Багдасаров. Кристаллизация из расплава. В кн.: Современная кристаллография / Под ред. Б.К. Вайнштейна. Наука, М. (1980). Т. 3. С. 337.
- [10] A.G. Petrosyan. *J. Crystal Growth* **139**, 372 (1994).
- [11] А.Г. Петросян, Г.О. Ширинян. *Неорганические материалы* **29**, 2, 258 (1993).
- [12] A.G. Petrosyan, V.F. Popova, V.V. Gusarov, G.O. Shirinyan, C. Pedrini, P. Lecoq. *J. Crystal Growth* **293**, 74 (2006).
- [13] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. *Appl. Magn. Res.* **2**, 3, 571 (1991).
- [14] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Мир, М. (1972).
- [15] Э.Г. Шароян, О.С. Торосян, А.Г. Петросян, Э.А. Маркосян. *Изв. АН АССР. Физика* **12**, 62 (1977).

Редактор К.В. Емцев