

09,05

# Оптическое детектирование магнитного резонанса ионов $\text{Er}^{3+}$ в иттрий-алюминиевом гранате на частоте 94 GHz

© М.В. Учаев<sup>1</sup>, А.В. Никитина<sup>1</sup>, Г.Р. Асатрян<sup>1,2</sup>, Н.Г. Романов<sup>1</sup>, П.Г. Баранов<sup>1</sup>, Р.А. Бабунц<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Институт физических исследований, Национальная Академия наук Армении, Аштарак-2, Армения

E-mail: uchaev.maxim@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 4 марта 2026 г.

В окончательной редакции 5 марта 2026 г.

Принята к публикации 16 марта 2026 г.

Обнаружено влияние электронного парамагнитного резонанса ионов  $\text{Er}^{3+}$  на интенсивность инфракрасной люминесценции легированных эрбием кристаллов иттрий-алюминиевого граната, возбуждаемой линейно-поляризованным светом в направлении, перпендикулярном магнитному полю.

**Ключевые слова:** ЭПР, примесные центры, ОДМР, фотолюминесценция, спиновая динамика.

DOI: 10.61011/FTT.2026.03.62944.9199

## 1. Введение

Кристаллы иттрий-алюминиевого граната  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG), активированные редкоземельными ионами, используются в широком спектре приложений в медицине, аэрокосмической и оборонной промышленности, энергетике и связи. Особый интерес представляют гранаты, активированные эрбием, которые излучают в области  $3\ \mu\text{m}$ , поскольку инфракрасное (ИК) излучение в этом диапазоне соответствует максимуму поглощения биологических тканей ( $\sim 2.9\ \mu\text{m}$ ). ИК-лазеры этого диапазона успешно используются в различных областях медицины (офтальмология, дерматология, стоматология, нейрохирургия и т.д.). Лазеры диапазона  $1.5\text{--}1.6\ \mu\text{m}$  имеют применения в лидарах (системах обнаружения и определения дальности) благодаря безопасности для глаз и высокой прозрачности атмосферы. Ионы эрбия, внедренные в кристаллы, обладают уникальными свойствами для квантовой обработки информации благодаря их оптическому переходу при  $1.5\ \mu\text{m}$ , большому магнитному моменту основного электронного состояния с эффективным спином  $S = 1/2$  и большому времени когерентности [1].

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) ионов  $\text{Er}^{3+}$  в YAG исследовался ранее в работах [2–4] в 3-см диапазоне. В настоящей работе ЭПР ионов  $\text{Er}^{3+}$  в легированных эрбием кристаллах YAG зарегистрирован на частоте 94 GHz по интенсивности инфракрасной люминесценции.

## 2. Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Исследовались кристаллы иттрий-алюминиевого граната с примесью эрбия (YAG:Er), выращенные ме-

тодом Бриджмена. ЭПР и оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР) регистрировались на частоте 94 GHz с использованием высокочастотного ЭПР-ОДМР-спектрометра, разработанного в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [5]. Образец находился у конца цилиндрического волновода с заглушкой, имеющей щели для прохождения света возбуждения и люминесценции. Люминесценция возбуждалась линейно-поляризованным светом полупроводникового лазера 530 nm в направлении, перпендикулярном магнитному полю, и регистрировалась в направлении поля с помощью германиевого фотоприемника. Спектры ОДМР регистрировались по интенсивности люминесценции или по изменению интенсивности люминесценции при модуляции магнитного поля на частоте 680 Hz.

В кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ионы эрбия, как и большинство редкоземельных элементов, замещают ионы  $\text{Y}^{3+}$  в додекаэдрических позициях с локальной симметрией  $D_2$ . Ион  $\text{Er}^{3+}$  (электронная конфигурация  $4f^{11}$ ) имеет основной мультиплет  $^4I_{15/2}$ , который расщепляется кристаллическим полем на ряд штарковских компонент. При этом главные направления локальных магнитных осей иона  $\text{Er}^{3+}$  ориентированы таким образом, что оси  $x$  направлены вдоль одного из кристаллографических направлений  $[001]$ , а оси  $y$  и  $z$  совпадают с направлениями типа  $[011]$ . Соответствующие углы Эйлера для одного центра в додекаэдрической позиции  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 135^\circ$  и  $\gamma = 90^\circ$ . Остальные пять додекаэдрических центров  $\text{Er}^{3+}$  получаются операциями симметрии в кристаллической решетке YAG. Поскольку имеется шесть магнитно-неэквивалентных положений, при произвольной ориентации кристалла в спектре ЭПР наблюдается шесть линий.

Схема энергетических уровней иона  $\text{Er}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  изучалась в ряде работ (см. например [6,7]). Характерной особенностью этих систем

является наличие нескольких нижних штарковских уровней со сравнительно малыми расщеплениями, порядка  $10\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ . Из оптических данных по спектроскопии иона  $\text{Er}^{3+}$  в кристалле YAG известно, что первый возбужденный дублет отстоит на  $22\text{ cm}^{-1}$  от основного дублета. Это позволило наблюдать ЭПР в термически заселенном возбужденном состоянии эрбия [3]. Следующий возбужденный дублет удален от основного уже на  $60\text{ cm}^{-1}$ .

На рис. 1, *a* приведен спектр ЭПР кристалла YAG:Er, зарегистрированный на частоте 94 GHz при температуре 8 K. Шесть интенсивных линий соответствуют шести магнитно-неэквивалентным центрам эрбия. Природный эрбий, кроме четных, имеет нечетный изотоп  $^{167}\text{Er}$  (природное содержание 22.87%) с ядерным спином  $I = 7/2$ , поэтому кроме интенсивных линий четных изотопов в спектре ЭПР наблюдаются восемь компонент сверхтонкой структуры, как это показано на вставке рис. 1, *a*.

Спектр ЭПР ионов  $\text{Er}^{3+}$  резко анизотропен. Он описывается спиновым гамильтонианом

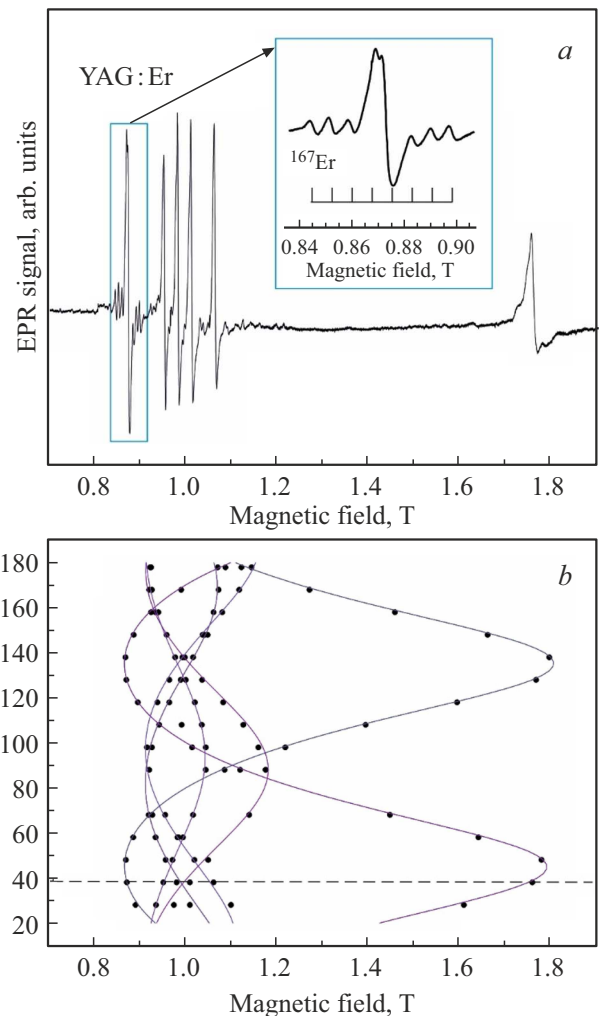
$$\mathbf{H} = \beta \mathbf{BgS} + \mathbf{SAI},$$

где  $S = 1/2$  — эффективный спин,  $\mathbf{B}$  — напряженность внешнего магнитного поля,  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{A}$  — тензоры  $g$ -фактора и сверхтонкого взаимодействия соответственно. Для четных изотопов  $\mathbf{A} = 0$ .

Угловая зависимость спектров при вращении образца в плоскости, близкой к (001), показана на рис. 1, *b*. Точки соответствуют экспериментально определенным положениям линий ЭПР четных изотопов, кривые — результат расчета. Расчет был выполнен с использованием пакета EasySpin [8] и параметров  $g_x = 7.35$ ,  $g_y = 3.71$ ,  $g_z = 7.75$  из работы [2]. Некоторая асимметрия угловой зависимости вызвана небольшим отклонением оси вращения от кристаллографического направления типа (001), которое было учтено при расчетах и обеспечило хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных угловых зависимостей. Расчеты проводились для ориентации оси вращения, характеризующейся углами Эйлера  $\alpha = 6.5^\circ$ ,  $\beta = -3^\circ$  и  $\gamma = -1^\circ$ .

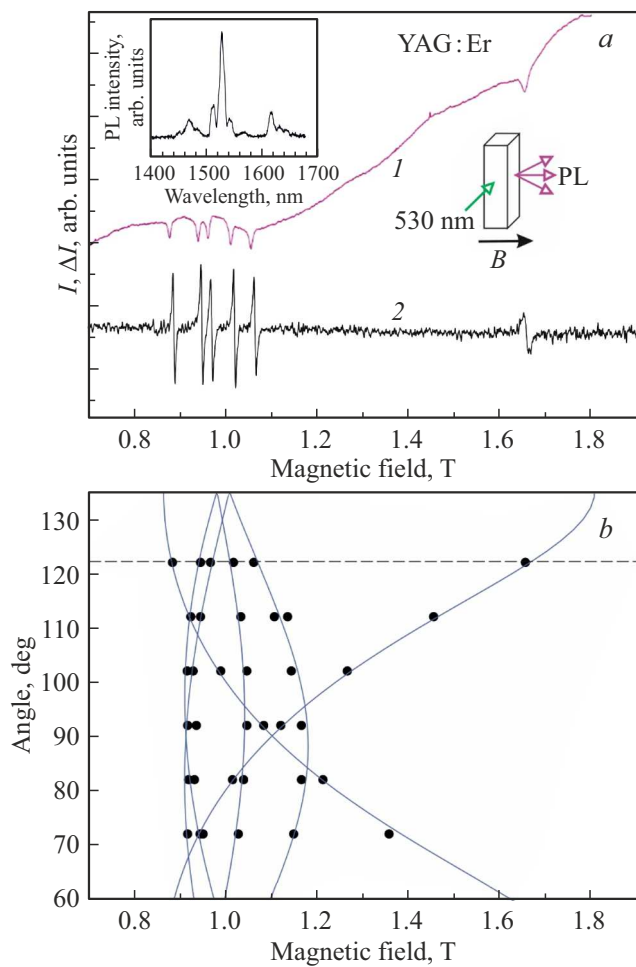
На рис. 2, *a* приведены спектры ОДМР, полученные по интенсивности люминесценции (кривая 1) и по изменению интенсивности люминесценции при модуляции магнитного поля (2), при ориентации оси, показанной горизонтальной линией на рис. 2, *b*. Люминесценция, спектр которой показан на вставке к рис. 2, *a*, возбуждалась линейно-поляризованным светом лазера 530 nm в направлении, перпендикулярном магнитному полю  $\mathbf{B}$  и регистрировалась в направлении поля, как это схематически показано на рисунке. Направление линейной поляризации было перпендикулярно полю.

На рис. 2, *b* приведены угловые зависимости спектров ОДМР, полученные при вращении образца вокруг той же оси, что и при измерении приведенных на рис. 1, *b* угловых зависимостей ЭПР. Расчет проводился с теми же параметрами спин-гамильтониана основного состояния



**Рис. 1.** *a*) Спектр ЭПР кристалла YAG:Er, зарегистрированный на частоте 94 GHz при температуре 8 K. Использовалась модуляция магнитного поля на частоте 680 Hz. На вставке в увеличенном масштабе показана низкопольная линия  $\text{Er}^{3+}$  и сверхтонкая структура, обусловленная взаимодействием с ядерным спином  $I = 7/2$  нечетного изотопа  $^{167}\text{Er}$  (природное содержание 22.87%). *b*) Угловые зависимости спектров ЭПР в кристалле YAG:Er при вращении образца вокруг оси, близкой к (001). Точками показаны резонансные магнитные поля в спектрах ЭПР, сплошными линиями — результат расчета угловых зависимостей  $\text{Er}^{3+}$  с учетом отклонения оси вращения от [001]. Горизонтальная линия показывает ориентацию, при которой зарегистрирован спектр ЭПР на (*a*).

$\text{Er}^{3+}$ , что и для спектров ЭПР. Показанные на рис. 2, *b* угловые зависимости ОДМР могли быть измерены лишь в ограниченном диапазоне углов из-за того, что образец находился внутри цилиндрического волновода с щелевыми окнами. Спектр ОДМР на рис. 2, *a* записан при ориентации, соответствующей углу  $122^\circ$  на рис. 2, *b* и показанной на нем горизонтальной линией. Приведенные на рис. 2, *b* угловые зависимости ОДМР демонстрируют хорошее совпадение эксперимента с расчетом. Таким образом, спектр ОДМР, зарегистрированный по ИК-



**Рис. 2.** *a*) Спектры ОДМР, зарегистрированные по интенсивности инфракрасной люминесценции кристалла  $\text{YAG}:\text{Er}$  (кривая 1) и по изменению интенсивности люминесценции с использованием модуляции магнитного поля (2) при ориентации кристалла, отмеченной на (*b*) горизонтальной линии. На вставках показан спектр люминесценции  $\text{YAG}:\text{Er}$  при возбуждении светом лазера 530 nm и геометрия эксперимента. *b*) Угловые зависимости спектров ОДМР в кристалле  $\text{YAG}:\text{Er}$  при вращении образца вокруг той же оси, близкой к (001), как и на рис. 1, *b*. Точками показаны резонансные магнитные поля в спектрах ОДМР, сплошными линиями — результат расчета угловых зависимостей  $\text{Er}^{3+}$  с учетом отклонения оси вращения от [001].

люминесценции эрбия в  $\text{YAG}:\text{Er}$ , соответствует спектру ЭПР основного состояния  $\text{Er}^{3+}$ .

Ранее по интенсивности люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{YAG}$ , возбуждаемой циркулярно-поляризованным светом, был зарегистрирован ЭПР основного состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , что было объяснено магнитным циркулярным дихроизмом в возбуждении люминесценции [9]. В этой работе возбуждение и регистрация люминесценции осуществлялись в направлении магнитного поля. ОДМР основного состояния  $\text{Er}^{3+}$  наблюдался также по магнитному циркулярному дихроизму в поглощении в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  [10]. По-видимому, влияние

ЭПР  $\text{Er}^{3+}$  на интенсивности его люминесценции при возбуждении линейно-поляризованным светом в направлении, перпендикулярном полю, в настоящей работе связано с эффектом магнитного линейного дихроизма [11] в возбуждении люминесценции.

### 3. Заключение

По инфракрасной люминесценции кристалла  $\text{YAG}:\text{Er}$  зарегистрированы спектры ЭПР основного состояния ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Люминесценция возбуждалась линейно-поляризованным светом в направлении, перпендикулярном магнитному полю. Наблюдаемое влияние ЭПР основного состояния эрбия на интенсивность его люминесценции может быть связано с магнитным линейным дихроизмом в спектре возбуждения люминесценции.

### Финансирование работы

Экспериментальные исследования и расчеты проведены М.В. Учаевым, Р.А. Бабунцем в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFUG-2024-0046). Рост и подготовка образцов осуществлены Г.Р. Асатрянном при поддержке Комитета по науке Республики Армения в рамках проекта N 1-6/23-I/IPR.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M. Le Dantec, M. Rančić, S. Lin, E. Billaud, V. Ranjan, D. Flanagan, S. Bertaina, T. Chanelière, P. Goldner, A. Erb, R.B. Liu, D. Estève, D. Vion, E. Flurin, P. Bertet. *Sci. Adv.* **7**, 51, eabj9786 (2021).
- [2] W.P. Wolf, M. Ball, M.T. Hutchings, M.J. Leask, A.F.G. Wyatt. *J. Phys. Soc. Jap.* **17**, *Suppl. B-1*, 443 (1962).
- [3] Г.Р. Асатрян, П.Г. Баранов, В.И. Жсков, Т.М. Мурина, А.М. Прохоров, В.А. Храмов. *ФТТ* **33**, 3, 976 (1991).
- [4] H.R. Asatryan, G.S. Shakurov, A.G. Petrosyan, K.L. Hovannesian. *Magn. Reson. Solids* **21**, 4, 19403 (2019).
- [5] R.A. Babunts, A.G. Badalyan, A.S. Gurin, N.G. Romanov, P.G. Baranov, A.V. Nalivkin, L.Yu. Bogdanov, D.O. Korneev. *Appl. Magn. Reson.* **51**, 9, 1125 (2020).
- [6] R. Pappalardo. *Z. Physik* **173**, 4, 374 (1963).
- [7] Н.И. Агладзе, А.А. Балашов, Г.Н. Жижин, М.Н. Попова. *Опт. и Спектр.* **57**, 3, 379 (1984).
- [8] S. Stoll, A. Schweiger. *J. Magn. Reson.* **178**, 1, 42 (2006).
- [9] D.O. Tolmachev, A.S. Gurin, Yu.A. Uspenskaya, G.R. Asatryan, A.G. Badalyan, N.G. Romanov, A.G. Petrosyan, P.G. Baranov, H. Wiczorek, C. Ronda. *Phys. Rev. B* **95**, 22, 224414 (2017).
- [10] G. Corradi, T. Lingner, A.B. Kutsenko, V. Dierolf, K. Polgár, J.M. Spaeth, W. Von Der Osten. *Radiation Effects and Defects in Solids* **155**, 1–4, 223 (2001).
- [11] J. Peterson, E.L. Bominaar. *Anal. Chem.* **74**, 19, 527A (2002). <https://doi.org/10.1021/ac022129s>

Редактор Е.В. Толстякова