

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ Dy^{3+} В ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОМ ГРАНАТЕ

© Г.Р.Асатрян,* П.Г.Баранов, В.И.Жеков**

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт физических исследований Академии наук Армении,
378410 Аштарак, Армения

** Институт общей физики Российской академии наук,
101000 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 18 мая 1995 г.

В окончательной редакции 24 июля 1995 г.)

Проведены исследования спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ионов Dy^{3+} , локализованных в додекаэдрических позициях (с-узлы) решетки иттрий-алюминиевого граната. Спектры ЭПР $Y_3Al_5O_{12} : Dy^{3+}$ хорошо описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии с эффективным спином $S = 1/2$ и следующими значениями g -факторов: $g_x = 19.0 \pm 0.5$, $g_y = 0.75 \pm 0.05$, $g_z = 0.43 \pm 0.1$. Впервые наблюдалась сверхтонкая структура от нечетных изотопов Dy^{3+} , позволившая однозначно интерпретировать спектры ЭПР. Найдены константы сверхтонкого взаимодействия для двух нечетных изотопов диспрозия, которые оказались равными для ^{163}Dy $A_x = 736 \cdot 10^{-4}$, $A_y = 50 \cdot 10^{-4}$, $A_z = 40 \cdot 10^{-4}$ (см $^{-1}$), для ^{161}Dy $A_x = 527 \cdot 10^{-4}$, $A_y = 36 \cdot 10^{-4}$, $A_z = 29 \cdot 10^{-4}$ (см $^{-1}$).

Монокристаллы гранатов, активированные примесями редкоземельных элементов, находят широкое применение в квантовой электронике. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет получить наиболее детальную информацию о структуре и зарядовом состоянии примесей в кристаллической матрице. ЭПР широко используется для изучения лазерных кристаллов, тем не менее до последнего времени ряд объектов остается малоизученным этим методом. Так, в последней нашей работе [1] были обнаружены спектры ЭПР термически заселенного первого возбужденного состояния нижних штарковских компонент основного мультиплета $^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$, а также были исследованы ионы эрбия в основном и возбужденном состоянии в $Lu_3Al_5O_{12}$ и смешанных гранатах $(Y_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$, где $0 \leq x \leq 1$.

В настоящей работе мы детально исследовали спектры ЭПР другого редкоземельного иона (Dy^{3+}) в иттрий-алюминиевом гранате. Интерес к этому объекту отчасти связан с тем, что на ионах Dy^{3+}

(${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) в кристаллах $YLiF_4$ [2] получено самое длинноволновое излучение ($\lambda = 4.34 \mu\text{m}$) для твердотельных лазеров. Ранее сообщалось о наблюдении спектров ЭПР ионов Dy^{3+} (электронная конфигурация $4f^9$, основное состояние ${}^6H_{15/2}$) в ряде гранатов [$3-5$], однако авторам не удалось наблюдать сверхтонкую структуру (СТС) и, следовательно, однозначно интерпретировать сигналы ЭПР.

1. Методика эксперимента

В настоящей работе исследовались монокристаллы $Y_3Al_5O_{12}$, активированные ионами Dy^{3+} с концентрацией 0.1 at.%. Кристаллы выращивались методом горизонтальной кристаллизации в Институте кристаллографии Российской академии наук. Спектры ЭПР монокристаллов $Y_3Al_5O_{12}$ с примесью ионов Dy^{3+} изучались в трехсантиметровом диапазоне длин волн в температурном интервале 4–50 К на стандартном радиоспектрометре фирмы JEOL. Образцы для исследований предварительно ориентировались рентгенодифракционным методом с точностью $\pm 0.5^\circ$ и вырезались в кристаллографических плоскостях (001) и (011) в виде прямоугольных параллелепипедов размером $1.5 \times 2 \times 5 \text{ mm}$. Более точное ориентирование главных магнитных осей относительно внешнего магнитного поля производилось радиоспектроскопическим методом непосредственно в резонаторе радиоспектрометра по известным ЭПР-сигналам. Наряду со спектрами ЭПР ионов диспрозия в исследованных нами образцах кристаллов гранатов наблюдались сигналы от неконтролируемых парамагнитных примесей, ионов Mo^{3+} , Er^{3+} и Nd^{3+} , что значительно усложняло подробное исследование ориентационных зависимостей спектров, и, в особенности, СТС от ${}^{161}Dy$ и ${}^{163}Dy$.

2. Экспериментальные результаты

Схема энергетических уровней иона Dy^{3+} в монокристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ изучалась в работах [6–8]. Основной мультиплет иона $Dy^{3+} - {}^6H_{15/2}$ — расщепляется кристаллическим полем на ряд штарковских компонент, на нижней из которых наблюдается ЭПР-переход в трехсантиметровом диапазоне. Из-за большого расщепления между штарковскими компонентами мультиплета ${}^6H_{15/2}$ возбужденное состояние в спектрах ЭПР не обнаруживается. Ввиду ряда особенностей (резкая анизотропия положения и интенсивности линий, наложения линий от других примесных ионов) наблюдение спектров ЭПР ионов Dy^{3+} в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната при произвольной ориентации внешнего магнитного поля представляет значительные трудности. В кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ ионы Dy^{3+} , как и большинство редкоземельных ионов, занимают додекаэдрическую позицию, замещая ионы иттрия. В этой позиции они координированы восьмью ионами кислорода таким образом, что локальная симметрия получается D_2 [9]. Парамагнитный ион, локализованный в додекаэдрических положениях решетки граната (с-узлы), имеет шесть магнитно-неэквивалентных положений, ориентированных так, что их локальные магнитные оси z

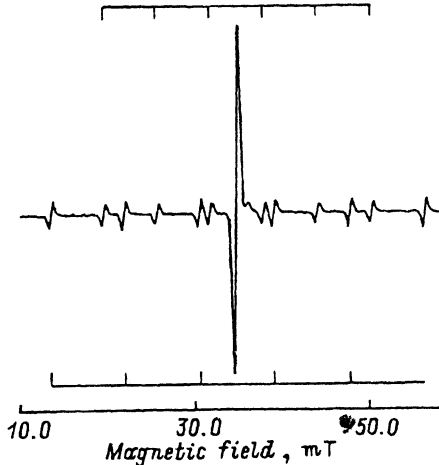


Рис. 1. Низкополевая часть спектра ЭПР (компонента g_x) иона Dy^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате при $B \parallel [001]$, зарегистрированная на частоте 9.3 GHz при $T = 8$ K.

направлены вдоль одного из направлений типа $[001]$, а оси y и z совпадают с кристаллографическими направлениями типа $[011]$. При вращении внешнего магнитного поля B в плоскости (011) картина упрощается тем, что в спектре ЭПР иона в s -узле из-за попарной эквивалентности некоторых узлов вместо шести наблюдаются только четыре линии. Более того, эти линии сливаются в два сигнала при $B \parallel [001]$ и $B \parallel [111]$ и в три сигнала при ориентации $B \parallel [011]$.

На рис. 1 приведен фрагмент спектра ЭПР, наблюдавшийся в низких магнитных полях в кристалле $Y_3Al_5O_{12}:Dy^{3+}$ в ориентации $B \parallel [100]$ при температуре 8 K. Видны интенсивная линия и две группы линий малой интенсивности, каждая из которых состоит из шести эквидистантных линий. Природный диспрозий кроме четных изотопов с ядерным спином $I = 0$ имеет также два нечетных изотопа, каждый из которых имеет ядерный спин $I = 5/2$. Естественная распространенность этих изотопов (^{161}Dy и ^{163}Dy) равна 19.0 и 24.9% соответственно, а отношение ядерных магнитных моментов $^{163}Dy/^{161}Dy$ равно 1.41. Спектр, приведенный на рис. 1, полностью соответствует ожидаемому для ионов Dy^{3+} . Две группы по шесть линий в каждой представляют собой компоненты СТС для нечетных изотопов диспрозия, а центральная интенсивная линия принадлежит четным изотопам. Отношение расстояний между линиями СТС в каждой группе соответствует отношению ядерных магнитных моментов нечетных изотопов диспрозия, отношение интенсивностей наблюдаемых линий в спектре ЭПР соответствует природной распространенности изотопов. Из рис. 1 также видно, что в спектре ЭПР ионов Dy^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$ при ориентации $B \parallel [001]$, при которой линия, соответствующая g_x , достаточно узка, со стороны больших полей наблюдается сигнал слабой интенсивности (примерно на два порядка меньше).

Спектр ЭПР ионов Dy^{3+} резко анизотропен. С изменением ориентации магнитного поля относительно осей кристалла линии ЭПР сдвигаются в высокие магнитные поля, изменяются также расстояния между компонентами СТС.

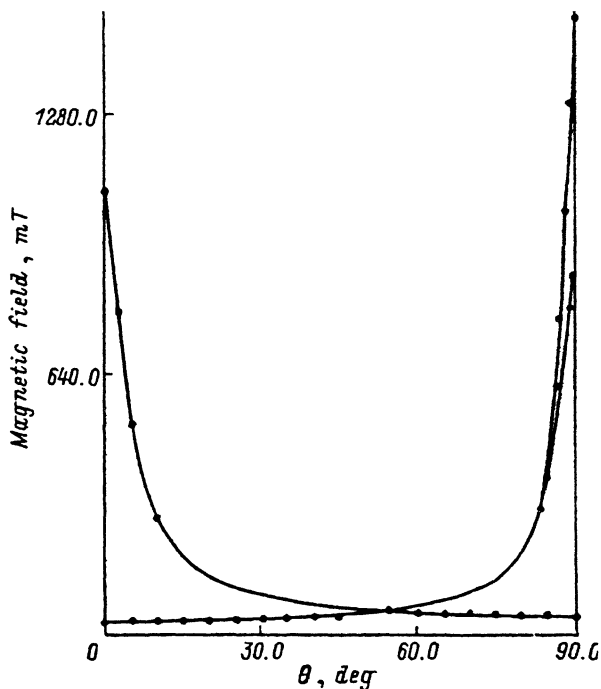


Рис. 2. Угловые зависимости резонансных магнитных полей иона Dy^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$ при вращении внешнего магнитного поля в плоскости (110). Сплошные кривые — расчет, точки — экспериментальные значения.

На рис. 2 точками показаны экспериментальные значения резонансных магнитных полей, соответствующие положениям интенсивной линии, принадлежащей четным изотопам диспрозия при вращении кристалла в магнитном поле в плоскости (110). Эти ориентационные зависимости хорошо описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии вида

$$\mathcal{H} = \beta B g S + S A I, \quad (1)$$

где эффективный спин $S = 1/2$, B — напряженность внешнего магнитного поля, g и A — тензоры g -фактора и сверхтонкого взаимодействия соответственно.

Из экспериментальных ориентационных зависимостей спектров ЭПР получены следующие главные значения g -тензора: $g_x = 19.0 \pm 0.5$, $g_y = 0.75 \pm 0.05$ и $g_z = 0.43 \pm 0.1$. При этом направления главных локальных магнитных осей иона Dy^{3+} в гранате относительно кристаллографических осей решетки совпадают с вышеприведенными. Следует отметить, что полученные значения величин g -факторов являются характерными для ионов диспрозия в различных кристаллах, изученных ранее методом ЭПР [10,11].

Более сложные ориентационные зависимости наблюдались для сверхтонких компонент нечетных изотопов диспрозия. На рис. 3,4 показаны экспериментальные точки, отражающие эти зависимости для изотопа ^{163}Dy . Там же приведены теоретические кривые, рассчитанные

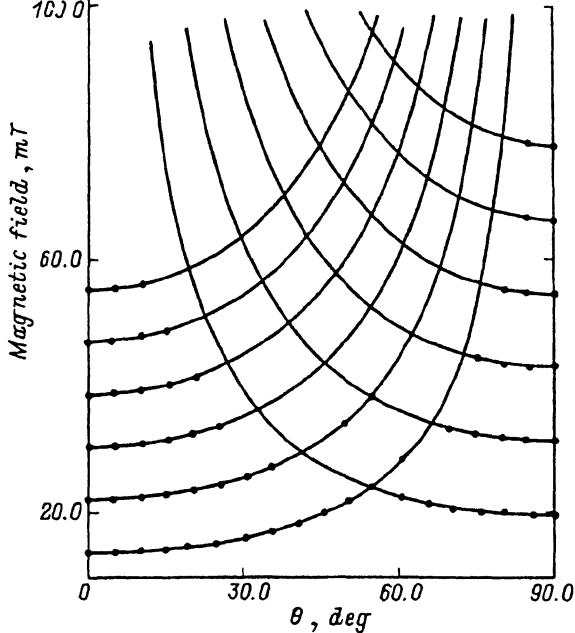


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные кривые) угловые зависимости сверхтонкого расщепления в низкополевой части спектра ЭПР изотопа $^{163}\text{Dy}^{3+}$ в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при частоте 9.3 GHz и температуре 8 К.

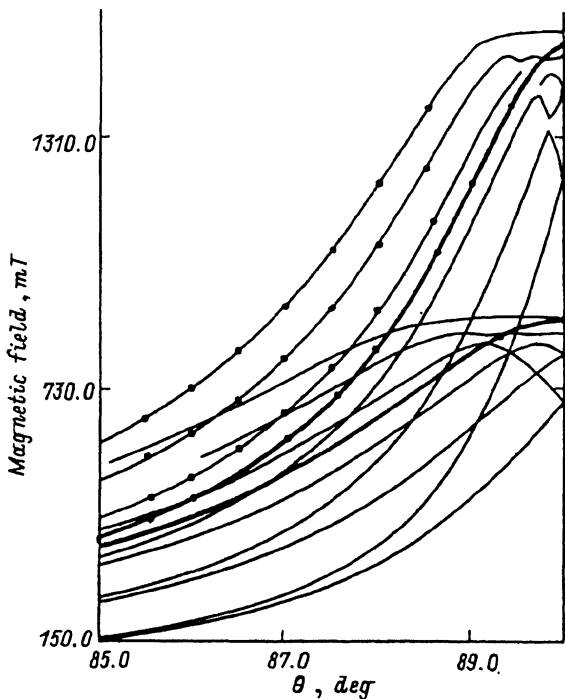


Рис. 4. Угловые зависимости сверхтонкого расщепления иона $^{163}\text{Dy}^{3+}$ в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в высоких магнитных полях при частоте 9.3 GHz и $T = 8$ К. Сплошные кривые — расчет, точки — эксперимент, жирные линии — четный изотоп.

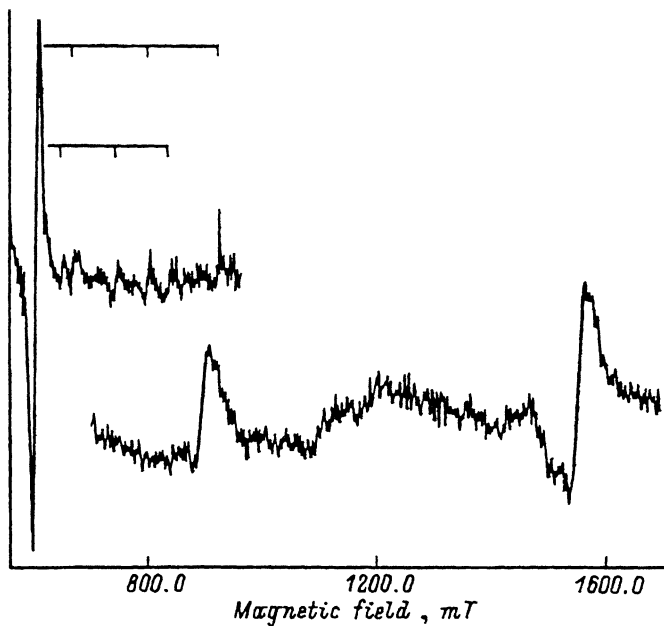


Рис. 5. Спектры ЭПР иона диспрозия в иттрий-алюминиевом гранате при углах $\theta = 86$ (верхний спектр) и 90° в плоскости (110) при высоких магнитных полях ($\nu = 9.3 \text{ GHz}$ и $T = 8 \text{ K}$).

прямой диагонализацией спинового гамильтониана (1). Для упрощения и наглядности на обоих рисунках не приводятся соответствующие экспериментальные и расчетные результаты для другого нечетного изотопа — ^{161}Dy . Видно практически полное совпадение теоретических кривых с результатами эксперимента. На рис. 3 показан диапазон малых магнитных полей, а на рис. 4 представлен фрагмент угловой зависимости в высоких магнитных полях при изменении θ от 85 до 90° . Для сравнения на рис. 4 жирными линиями показана также угловая зависимость линий от четных изотопов диспрозия (g_y - и g_z -компоненты). При ориентации $\theta = 90^\circ$ видны две группы линий, соответствующих g_y (область полей 860 mT) и g_z (область полей 1500 mT). При этом видно, что эквидистантность сверхтонких компонент (которая сохраняется еще при 87°) полностью нарушена при 90° . На рис. 5 показана высокополевая часть спектров ЭПР, зарегистрированных при 86° (верхний спектр) и 90° (нижний спектр). Видно, что для $\theta = 86^\circ$ СТС по форме подобна СТС для $\theta = 0^\circ$ (рис. 1) в малых магнитных полях, однако величина сверхтонкого расщепления в сильных магнитных полях примерно на порядок больше. То же соотношение выполняется и для ширины линии: ширина линии ЭПР изменяется от $4G$ при $\mathbf{B} \parallel [001]$ до $360G$ при $\theta = 90^\circ$ для компоненты g_z . На спектре ЭПР для $\theta = 90^\circ$ (нижний спектр на рис. 5) хорошо видны широкие линии от четных изотопов, соответствующие компонентам g_y и g_z (линия в больших полях), при этом СТС не разрешена и наблюдаются только широкие линии, соответствующие наиболее вероятным СТС-переходам изотопов ^{161}Dy и ^{163}Dy . Положения этих переходов соответствуют результатам, полу-

ченным при решении спинового гамильтониана (1) и приведенным на рис. 4.

В результате расчетов найдены следующие параметры сверхтонкого взаимодействия: для ^{163}Dy $A_x = 736 \cdot 10^{-4}$, $A_y = 50 \cdot 10^{-4}$, $A_z = 40 \cdot 10^{-4}$ (cm^{-1}); для ^{161}Dy $A_x = 532 \cdot 10^{-4}$, $A_y = 36 \cdot 10^{-4}$, $A_z = 29 \cdot 10^{-4}$ (cm^{-1}).

3. Обсуждение результатов

На основании подробного исследования ориентационных зависимостей и СТС спектров ЭПР монокристаллов иттрий-алюминиевого граната, активированных диспрозием, можно однозначно утверждать, что ионы Dy^{3+} замещают Y^{3+} в додекаэдрических позициях кристаллической решетки.

Сильная анизотропия констант сверхтонкого взаимодействия указывает на то, что сверхтонкое взаимодействие ионов диспрозия в гранате обусловлено в основном диполь-дипольным взаимодействием магнитных моментов электронов и ядер. Известно [12], что в основных состояниях редкоземельных ионов магнитная СТС обязана главным образом орбитальному вкладу. При воздействии кристаллического поля в рамках приближения, учитывающего только взаимодействие между состояниями с данным угловым моментом J , существует линейное соотношение между сверхтонким и зеемановским взаимодействиями. В этом случае при совпадении главных осей тензоров \mathbf{g} и \mathbf{A} имеет силу соотношение

$$A_x/g_x = A_y/g_y = A_z/g_z = A_J/g_J$$

или

$$(g_z/g_x)/(A_z/A_x) = (g_z/g_y)/(A_z/A_y) = 1, \quad (2)$$

где J — результирующий угловой момент, а A_J — константа магнитного сверхтонкого взаимодействия для свободных трехвалентных ионов.

Подстановка известных величин g -факторов и констант сверхтонкого взаимодействия, полученных экспериментально, в соотношение (2) дает $(g_z/g_x)/(A_z/A_x) = 0.4$ и $(g_z/g_y)/(A_z/A_y) = 0.71$ для ^{163}Dy . Существенное отличие этих величин от единицы означает нарушение соотношений (2). Отсюда следует, что для описания спектров ЭПР иона Dy^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате недостаточно использования первого приближения теории возмущений [12]. Это означает, что кристаллическое поле на ионе диспрозия в значительной степени примешивает к основному дублету с $J = 15/2$ возбужденные состояния с другими значениями J . Для лучшего согласования с экспериментальными результатами необходимо рассмотрение в следующем порядке теории возмущений.

Резкая зависимость ширины линии ЭПР иона Dy^{3+} в гранате, качественно соответствующая увеличению расстояния между компонентами СТС в спектрах ЭПР (рис. 5), по-видимому, обусловлена неразрешенной суперсверхтонкой структурой от лигандов.

Сигнал ЭПР слабой интенсивности, наблюдаемый в низкополевой части спектра ЭПР иона Dy^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси [001] (рис. 1), обусловлен, по-видимому,

теми ионами диспрозия, ближайшее окружение которых искажено наличием дефекта. Как было показано в [13-15], для гранатов, выращенных высокотемпературными методами, характерно вхождение редкой земли или иттрия в *a*-узлы. Концентрация таких ионов равна примерно 1.5%. Поэтому весьма вероятно, что вблизи части ионов Dy^{3+} расположены ионы иттрия, замещающие алюминий в октаэдрических *a*-узлах. Это приводит к существенной деформации решетки вокруг таких ионов, поскольку ионный радиус Y^{3+} существенно больше ионного радиуса Al^{3+} .

Авторы выражают благодарность Х.С. Багдасарову за предоставленные кристаллы, А.Г. Бадаляну, В.А. Храмцову за полезные дискуссии и помощь в проведении экспериментов, а также В.Г. Грачеву за предоставление программы «R-spectr» для расчетов параметров спинового гамильтониана.

Список литературы

- [1] Асатрян Г.Р., Баранов П.Г., Жеков В.И., Мурина Т.И., Прохоров А.М., Храмцов В.А. ФТТ **33**, 3, 976 (1991).
- [2] Norman P. Barns, Roger E. Allen. IEEE J. of Q.E **27**, 2, 277 (1991).
- [3] Ball M., Garton G., Leask M.J.M., Ryan D., Wolf W.P. J. of Appl. Phys. Suppl. **32**, 3, 267 (1961).
- [4] Wolf W.P., Ball M., Hutchings M.T., Leask M.J.M., Wyatt A.F.G. J. of Phys. Soc. Jap. **17**, Suppl. B-1, 443 (1962).
- [5] Bleany B. Technical Report. Properties of Rare Earth and Transition Group Ions. Clarendon laboratory University of Oxford (1963). P. 63-192.
- [6] Карисс Я.Э., Феофилов П.П. Опт. и спектр. **15**, 4, 572 (1963).
- [7] Aoyagy K., Tsushima K., Uesugi M. J. of Phys. Soc. Jap. **27**, 1, 49 (1969).
- [8] Washimya Sh. J. of Phys. Soc. Jap. **27**, 1, 56 (1969).
- [9] Euler F., Bruce J.A. Acta Cryst. **19**, 971 (1957).
- [10] Власова М.В., Каказей Н.Г., Калиниченко А.М., Литовченко А.С. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов. Справочник. Киев (1987). 719 с.
- [11] Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. 2-е изд. М. (1972). 672 с.
- [12] Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. В 2 т. М. (1972).
- [13] Geller S., Espinosa G.P., Fullmer L.D. Mater. Res. Bull. **7**, 11, 1219 (1972).
- [14] Воронько Ю.К., Соболев А.А. Тр. ФИАН **98**, 41 (1977).
- [15] Багдасаров Х.С., Федоров Е.А., Жеков В.И., Лобачев В.А. Тр. ИОФАН **19**, 112 (1989).