

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ  $\text{Eu}^{2+}$   
В МОНОКРИСТАЛЛАХ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

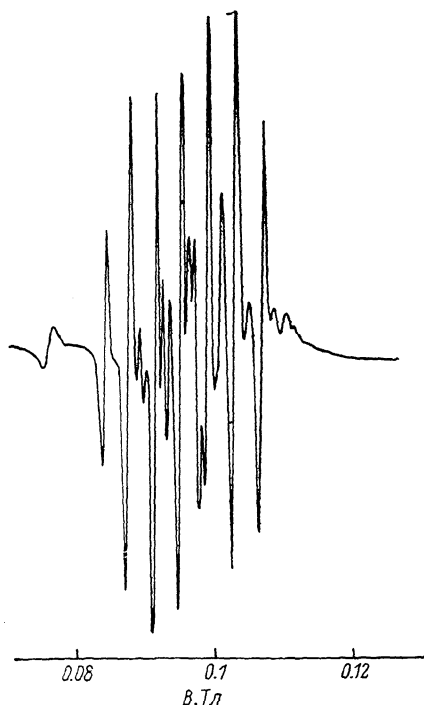
Г. Р. Асатрян, А. А. Мирзаханян

Кристаллы иттрий-алюминиевого граната  $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$  (ИАГ), активированные ионами редкоземельных металлов, в последние годы интенсивно исследуются в связи с возможностью их применения для лазерной генерации [1]. О выращивании монокристаллов ИАГ с примесью ионов трехвалентного европия сообщалось в [2, 3]. Были получены также кристаллы с примесью  $\text{Eu}^{2+}$  [4, 5], оптические спектры которых исследованы в [5, 6]. В настоящей работе приводятся результаты радиоспектроскопических измерений на кристаллах ИАГ:  $\text{Eu}^{2+}$  в широком диапазоне частот. Предварительные результаты исследований были опубликованы нами в [7].

Монокристаллы ИАГ с примесью европия выращивались вертикальным методом Бриджмена в молибденовых контейнерах. В обычных условиях ионы европия входят в решетку ИАГ в трехвалентном состоянии, поэтому с целью получения ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в шихту вводились также четырехвалентные компенсаторы  $\text{Zr}^{4+}$  или  $\text{Si}^{4+}$  [4]. Концентрация ионов европия в образцах составляла 0.01—0.5 ат. %.

Полученные кристаллы имеют синюю окраску, интенсивность которой коррелирует с концентрацией ионов европия в шихте. Нами было проведено измерение спектров ЭПР выращенных кристаллов в X-диапазоне, а также в области частот 22—150 ГГц на перестраиваемом ЭПР-спектрометре миллиметрового диапазона, описанном в [8]. Были обнаружены ЭПР-сигналы, принадлежащие ионам  $\text{Eu}^{2+}$  (конфигурация  $4f^7$ , электронный спин  $S=7/2$ ) с характерной сверхтонкой структурой, обусловленной нечетными изотопами  $^{151}\text{Eu}$  и  $^{153}\text{Eu}$  с ядерным спином  $I=5/2$ . Вследствие почти одинаковой распространенности данных изотопов и существенной разницы в величине ядерных магнитных моментов их сверхтонкие структуры накладываются друг на друга и приводят к усложнению спектра ЭПР (см. рисунок). При изменении температуры от 4.2 до 300 К ширина линий ЭПР практически не меняется, что также характерно для иона  $\text{Eu}^{2+}$  ( $S$ -состояние). При высокотемпературном отжиге кристаллов в окислительной среде ионы  $\text{Eu}^{2+}$  переходят в трехвалентное состояние, о чем свидетельствуют исчезновение сигналов ЭПР и полное обесцвечивание образцов.

Из угловой зависимости спектров следует, что  $\text{Eu}^{2+}$  замещает иттрий в додекаэдрических узлах граната. Это находится в согласии со значениями ионных радиусов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  в восьмерном окружении (соответственно 0.125 и 0.102 нм). К существенным особенностям  $\text{Eu}^{2+}$  в ИАГ, полученным из частотной зависимости спектров, следует отнести большую величину



Линия ЭПР перехода  $-1/2 \rightarrow +1/2$  иона  $\text{Eu}^{2+}$  в ИАГ в X-диапазоне ( $\nu = 9.38$  ГГц). В ||  $\{111\}$ ,  $T=77$  К.

$g$ -фактора ( $g_{\text{эфф}} \approx 6$ ), а также значительное начальное расщепление между кramerсовыми дублетами основного состояния. В частности, аксиальный параметр спинового гамильтониана  $|D| \approx 20$  Гц, что примерно на порядок больше, чем его величина у  $\text{Eu}^{2+}$  в кристаллах с октаэдрической координацией. На наш взгляд, это обусловлено сильной некубической компонентой кристаллического поля в додекаэдрических позициях ИАГ.

Отметим, что вследствие большой величины  $g$ -фактора в  $X$ -диапазоне наряду с переходом  $-1/2 \rightarrow +1/2$  регистрируются и междублетные переходы  $1/2 \rightarrow 3/2$  и  $3/2 \rightarrow 5/2$ . Существенно также, что в спектрах одновременно наблюдаются два парамагнитных центра  $\text{Eu}^{2+}$  с практически одинаковой интенсивностью сигналов, у которых величины начальных расщеплений отличаются примерно на 10%. Можно предположить, что они обусловлены разными вариантами компенсации заряда, приводящими к изменению кристаллического поля на примесном ионе. Отметим также, что интенсивность сигналов ЭПР коррелирует с интенсивностью широких полос оптического поглощения, обусловленных межконфигурационными переходами  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$  ионов  $\text{Eu}^{2+}$  [6].

Авторы выражают благодарность А. С. Кузаяну и А. Г. Петросяну за предоставление монокристаллов.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М., 1986. 272 с.
- [2] Арсеньев П. А., Кустов Е. Ф., Ли Л., Чукичев М. В. // Кристаллография. 1968. Т. 13. № 4. С. 740—742.
- [3] Батыгов С. Х., Воронько Ю. К., Денкер Б. И., Майер А. А., Осико В. В., Радюхин В. С., Тимошечкин М. И. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 4. С. 977—980.
- [4] Петросян А. Г., Кузаян А. С., Овансян К. Л., Бутаева Т. И. // А. с. 1066242. Б. И. 1983.
- [5] Ахметов С. Ф., Ахметова Г. Л., Колодиев Б. Н., Самойлович М. И. // ЖПС. 1988. Т. 48. № 4. С. 681—683.
- [6] Бутаева Т. И., Петросян А. Г., Петросян А. К. // Неорг. матер. 1988. Т. 24. № 3. С. 430—434.
- [7] Асатрян Г. Р., Мирзаханян А. А. // Тез. докл. IX Всес. симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Л., 1990. С. 211.
- [8] Кочарян К. Н., Мирзаханян А. А. // Изв. АН АрмССР, физика. 1976. Т. 11. В. 6. С. 484—488.

Институт физических исследований АН АССР  
Аштарак

Поступило в Редакцию  
4 декабря 1990 г.

УДК 536.63

© Физика твердого тела, том 33, № 6, 1991  
Solid State Physics, vol. 33, N 6, 1991

## ОСЦИЛЛЯЦИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$

*Н. П. Теханович, А. У. Шелег*

Тетраборат лития (ТБЛ) ( $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ ) является новым перспективным материалом для использования его в технике, в частности в акустоэлектронике. Кристаллы ТБЛ являются хорошими пьезо- и пироэлектриками [1], обладая при этом большой механической прочностью и широкой спектральной областью пропускания света. На этих кристаллах проведены исследования ряда физических свойств (диэлектрических, упругих, тепловых [2-4]) в зависимости от температуры, и на некоторых из них обнаружены последовательности аномалий. В [3, 5] установлено наличие скачкообразного характера изменения размеров образца кристаллов ТБЛ от температуры в интервале 85—300 К. В недавно проведенном исследовании упругих свойств этих кристаллов обнаружена память упругости [6].