

08,04

## Высокоспиновые центры европия и гадолиния в иттрий-алюминиевом гранате

© В.А. Вазенин<sup>1</sup>, А.П. Потапов<sup>1</sup>, Г.Р. Асатрян<sup>2</sup>, Ю.А. Успенская<sup>2</sup>,  
А.Г. Петросян<sup>3</sup>, А.В. Фокин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт естественных наук Уральского федерального университета,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт физических исследований НАН Армении,  
Аштарак, Армения

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2015 г.)

Исследованы спектры парамагнитного резонанса и определены параметры ромбического спинового гамильтониана центров  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , замещающих ион  $\text{Y}^{3+}$  в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната. В модели суперпозиции проведен расчет параметров тонкой структуры указанных ионов без учета изменения угловых координат лигандного окружения примесного дефекта, демонстрирующий необходимость такого учета.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Уральского федерального университета и поддержана грантом РФФИ 15-52-05040 Арм\_а и грантом Госкомитета по науке Армении 15RF-003. Основные измерения проведены на спектрометре Центра коллективного пользования „Современные нанотехнологии“ Уральского федерального университета.

### 1. Введение

Кристаллы гранатов, легированные редкоземельными ионами, являясь замечательным лазерным материалом, представляют интерес и как люминофоры для светоизлучающих диодов, а также перспективные сцинтилляторы. Монокристаллы иттрий-алюминиевого граната ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), содержащие ионы европия, впервые были исследованы методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в [1–2].

Авторы [1] установили существование в исследованных кристаллах (пространственная группа  $Ia3d$ ) высокоспиновых центров  $\text{Eu}^{2+}$  ( $S = 7/2$ , состояние  $^8S_{7/2}$ ), локализованных в позициях ионов  $\text{Y}^{3+}$  с симметрией  $D_2$ , и оценили величину аксиального параметра начального расщепления  $|D| = |b_{20}| \approx 20$  GHz. Они также сообщили о наблюдении двух центров  $\text{Eu}^{2+}$  с близкими параметрами тонкой структуры. В работе [2] в результате измерения частотно-полевых зависимостей спектров  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  на частотах 36–100 GHz при 4.2 K получены величины начальных расщеплений двух типов центров  $\text{Eu}^{2+}$ . Следует отметить, что количественные оценки параметров наблюдаемых центров в [1–2] заметно отличаются.

Настоящая работа посвящена детальному ЭПР-исследованию кристаллов иттрий-алюминиевого граната, легированного европием, с целью построения спинового гамильтониана, качественно описывающего спектр, и создания модели центров  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

### 2. Методика эксперимента

Монокристаллы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  (0.1 mol% в шихте) выращивались в молибденовых контейнерах вертикальным методом Бриджмена. С целью получения центров двухзарядного европия в шихту вводились четырехзарядные ионы кремния или циркония. ЭПР-спектр центров  $\text{Gd}^{3+}$  исследовался на кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , легированных гадолинием и церием (0.1 mol%). Измерения проводились на спектрометрах трехсантиметрового диапазона JEOL и Bruker в диапазоне температур 70–300 K с использованием штатного одноосного автоматического гониометра. Для реализации вращения в двух перпендикулярных плоскостях (с целью получения любой необходимой ориентации) кристалл помещался в тефлоновый бочонок, расположенный на штанге гониометра и обеспечивающий вращение образца вокруг горизонтальной оси.

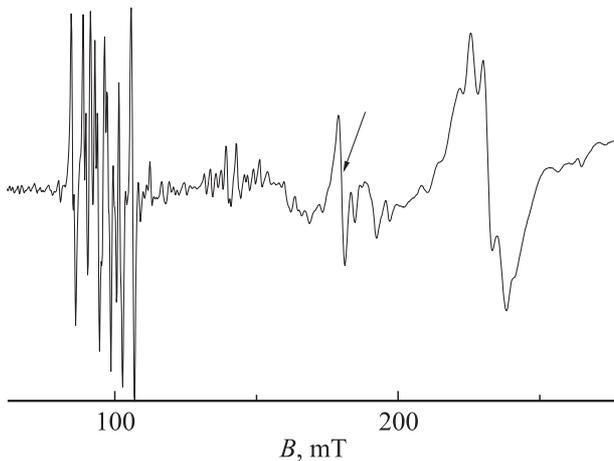
### 3. Результаты эксперимента

Нами были проведены измерения ориентационного поведения спектра  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  при 300 и 155 K в плоскостях  $C_4-C_2-C_4$  и  $C_4-C_3-C_2$  кубической ячейки. Максимальное отклонение магнитного поля от указанных плоскостей при вращении образца составляло не более десяти градусов. Кроме того, были зарегистрированы спектры в ориентациях  $B \parallel C_2$ ,  $B \parallel C_3$ ,  $B \parallel C_4$  ( $B$  — индукция магнитного поля), установленных с точностью долей градуса, при температурах 120, 200 и 300 K. В зарегистрированных спектрах наблюдаются

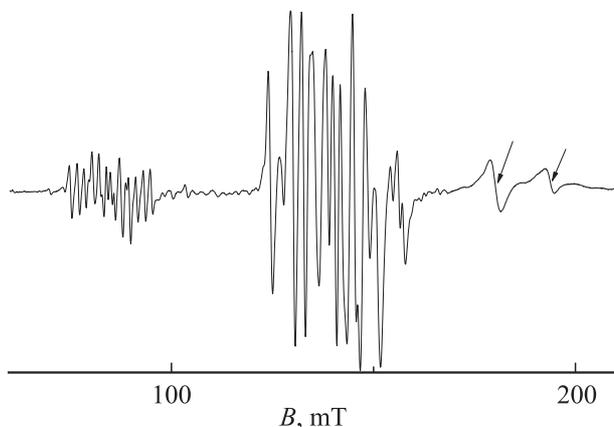
сигналы тригональных центров  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{3+}$ , ранее исследованных в работах [3] и [4] соответственно. Угловые зависимости положений этих переходов использовались для уточнения ориентации образца.

В полях 80–250 мТ практически во всех ориентациях магнитного поля наблюдается несколько сигналов с разрешенной сверхтонкой структурой (рис. 1–2), которые могут быть отнесены к переходам  $\text{Eu}^{2+}$  (ядерные спины изотопов  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{153}\text{Eu}$  равны 5/2, естественная распространенность 48 и 52% соответственно). В высоких полях наблюдаются широкие бесструктурные сигналы (рис. 3), ориентационное поведение которых удалось измерить только в небольшом диапазоне углов. Ширина этих сигналов порядка протяженности сверхтонкой структуры низкополевых переходов.

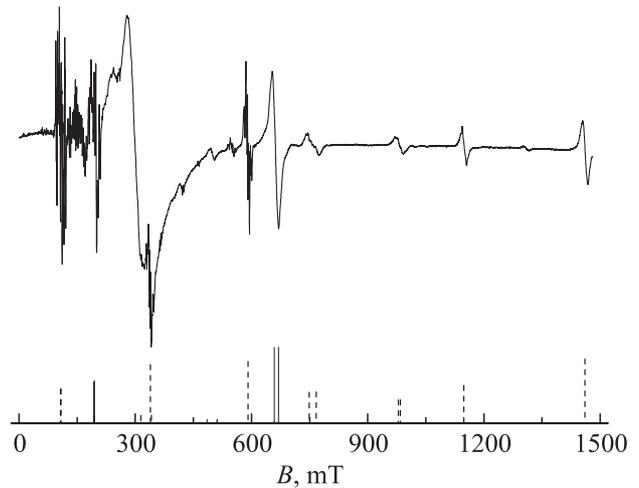
Следует отметить, что в кубическом кристалле (группа  $Ia\bar{3}d$  ( $O_h^{10}$ )) существует 12 структурно эквивалент-



**Рис. 1.** ЭПР спектр  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  при  $B \parallel C_3$  и 200 К. Одиночный сигнал, указанный стрелкой, — переход центра  $\text{Mo}^{3+}$  с полярным углом  $\theta \approx 70.5^\circ$  (в системе координат тригонального центра).



**Рис. 2.** ЭПР спектр  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  при  $B \parallel C_2$  и 300 К. Одиночные, помеченные стрелками, сигналы принадлежат переходам центров  $\text{Mo}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  с  $\theta \approx 35.2^\circ$  (в системе координат тригонального центра).



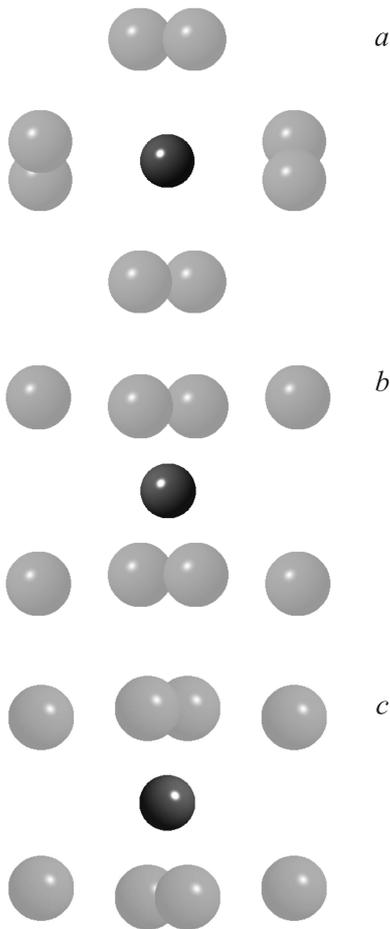
**Рис. 3.** ЭПР спектр центров  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  при  $B \parallel C_4$  и 300 К. Интенсивный сигнал в поле 300 мТ от тefлонового бочонка, в котором находился образец (см. разд. 2). В нижней части приведены расчетные положения и интенсивности переходов, сплошные отрезки — для двух эквивалентных центров с  $\theta = 90^\circ$ , штриховые — для четырех с  $\theta = 45^\circ$ .

ных, но различно ориентированных позиций с симметрией  $D_2$ . Спектры центров в позициях, связанных инверсией, в магнитном резонансе не отличаются; поэтому наблюдается только шесть магнитно неэквивалентных центров, демонстрирующих в ориентациях  $B \parallel C_2$ ,  $B \parallel C_3$ ,  $B \parallel C_4$  объединение в эквивалентные группы. Оси  $Z$  и  $Y$  локальной системы координат орторомбического центра  $\text{Eu}^{2+}$  нами выбраны параллельно осям  $C_2$  кубической ячейки, ось  $X$  совпадает с  $C_4$ . Ближайшее окружение иона  $\text{Y}^{3+}$  показано на рис. 4.

С целью идентификации переходов было проведено измерение зависимости положений переходов  $B_{\text{res}}$  от микроволновой частоты  $\nu$ , что позволило определить параметры  $g_d = \Delta\nu/\beta\Delta B_{\text{res}}$  наблюдаемых сигналов. Для двух групп сигналов, приведенных на рис. 2, дифференциальный  $g_d$ -фактор оказался порядка 9. Поэтому эти группы были отнесены к переходам  $-5/2 \leftrightarrow +5/2$ , для которых в случае слабого влияния недиагональных параметров тонкой структуры  $g_d \approx 5g \approx 10$ .

В ориентации  $B \parallel C_2$  четыре ромбических центра (из шести наблюдаемых) эквивалентны ( $\theta = 60^\circ$ ) и их спектры суммируются, а оставшиеся два центра являются одиночными с  $\theta = 0^\circ$  и  $90^\circ$ . В связи с этим мы предположили, что интенсивная группа сигналов на рис. 2 обусловлена переходом  $-5/2 \leftrightarrow +5/2$  центров с  $\theta = 60^\circ$ , а малоинтенсивная принадлежит тому же переходу центров с  $\theta = 0^\circ$ .

Для оценки ориентировочных значений параметров начального расщепления мы воспользовались следующими соображениями. В работах [5–6] в результате исследований ромбических центров  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллах структуры шеелита было обнаружено, что наиболее интенсивные переходы этих центров имеют очень слабую



**Рис. 4.** Вид ближайшего кислородного окружения позиции иона иттрия в  $Y_3Al_5O_{12}$ , *a* — вдоль оси  $C_2^{(1)}$  (только противоположные ионы четверки имеют одинаковые  $R$  и  $\theta$ ), *b* — вдоль оси  $C_2$  позиции иттрия, параллельной оси  $C_4$  кристалла, *c* — вдоль второй оси  $C_2^{(2)}$ .

зависимость положения от ориентации магнитного поля и локализируются в районе  $g_{\text{eff}} = 4.3$  [7]. Авторы [6,8] показали, что такая ситуация для центров  $Fe^{3+}$  реализуется в случае больших начальных расщеплений и примерного равенства в спиновом гамильтониане вида [9] параметров  $b_{20}$  и  $b_{22}$ . Легко показать, что аналогичное поведение (слабая анизотропия спектра в низких полях) будет при  $b_{20} \approx b_{22} \geq 10$  GHz и у ромбических центров  $Eu^{2+}$ .

Используя эти соображения и ориентационное поведение низкополевых переходов методом наименьших квадратов были оптимизированы параметры спинового гамильтониана

$$H_{sp} = g\beta(BS) + 1/3(b_{20}O_{20} + b_{22}O_{22}) + 1/60(b_{40}O_{40} + b_{42}O_{42} + b_{44}O_{44}) + 1/1260 \sum_m b_{6m}O_{6m}, \quad (1)$$

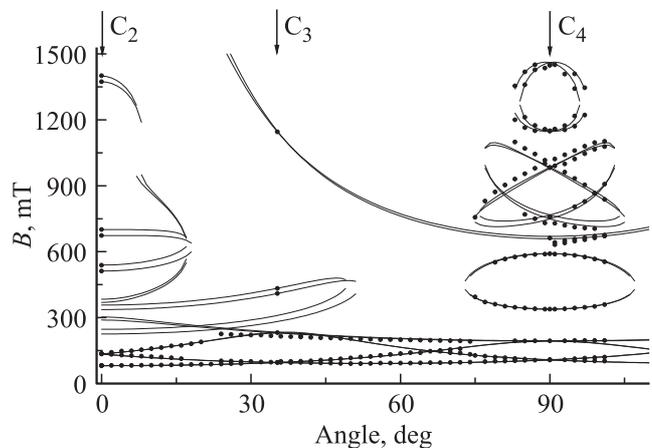
где  $O_{nm}$  — спиновые операторы Стивенса [9]. Полученные параметры тонкой структуры позволили приписать высокополевые сигналы определенным переходам

и провести оптимизацию параметров  $H_{sp}$  с учетом их положений. Финальные значения параметров при трех температурах приведены в табл. 1, параметры шестого ранга ввиду малости не приводятся, абсолютные знаки параметров не определялись. В процедуре оптимизации электронно-ядерные взаимодействия не учитывались, т.е. положением электронного перехода считался центр сверхтонкой структуры (в случае ее наличия), этим фактом объясняется довольно большое среднее квадратичное отклонение (см. табл. 1).

Ориентационное поведение положений переходов при вращении магнитного поля в плоскости  $C_2 - C_3 - C_4$  показано на рис. 5. Отличие расчетных кривых от экспериментальных точек обусловлено выходом в эксперименте магнитного поля из плоскости  $C_2 - C_3 - C_4$ . Следует отметить, что в экспериментальном спектре не было замечено особенностей (например, увеличения кратности неэквивалентных центров), которые могли бы свидетельствовать о локальной компенсации заряда  $Eu^{2+}$ .

Вследствие перекрытия компонент структуры двух изотопов удалось оценить лишь  $A_z = A_x = A_y \approx 100$  MHz для ядра  $^{151}Eu$ . Отсутствие сверхтонкой структуры у высокополевых переходов обусловлено уширением компонент из-за дисперсии параметров начальных расщеплений и в разы большей величины  $dB_{\text{res}}/db_{nm}$ .

В табл. 1 кроме параметров спинового гамильтониана приводятся величины расщеплений в нулевом магнитном поле (РНП), соответствующие гамильтониану (1) с параметрами табл. 1. Эти данные лишь частично согласуются с результатами [2], где для одного центра при 4.2 К получены РНП: 16, 36, 43 GHz, для другого: 20, 36, 48 GHz. Причиной этого является попытка авторов [2], а также и [1], объяснить наблюдаемые зависимости в схеме уровней энергии, характерной для

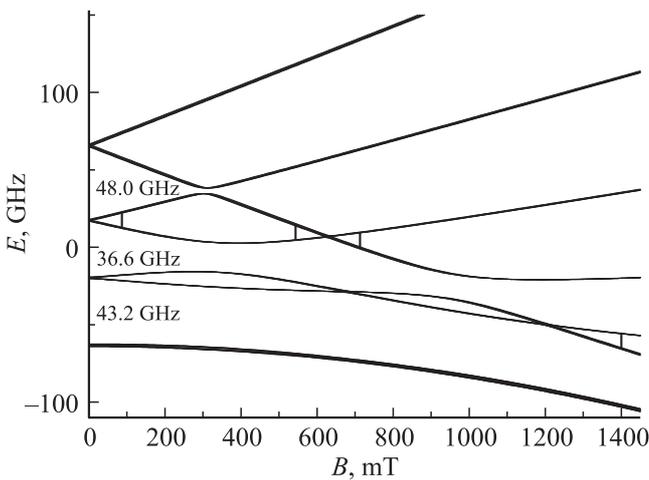


**Рис. 5.** Ориентационное поведение положений переходов шести магнитнонеэквивалентных центров  $Eu^{2+}$  в  $Y_3Al_5O_{12}$  при вращении магнитного поля в плоскости  $C_2 - C_3 - C_4$  при 300 К. Точки — эксперимент, кривые — расчет.

**Таблица 1.** Параметры спинового гамильтониана, среднеквадратичные отклонения расчетных частот от экспериментальных  $F(N)$  (где  $N$  — число использованных экспериментальных точек) и величины расщепления в нулевом поле (РНП) центров  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (все кроме  $g$ -фактора в МГц)

Центр	$\text{Eu}^{2+}$			$\text{Gd}^{3+}$	
	120 К	200 К	300 К	300 К [12]**	300 К [эта работа]
$g$	1.991(1)	1.991(1)	1.991(1)	1.992	1.991
$b_{20}$	8930(4)*	8941(4)*	8945(5)*	2275.3	2275.3
$b_{22}$	8762(7)	8867(8)	9029(9)	722.3	717.9
$b_{40}$	-22(4)	-31(3)	-43(4)	-130.8	-130.1
$b_{42}$	912(10)	911(11)	943(13)	-16.5***	16.9
$b_{44}$	898(20)	855(21)	797(21)	593.1	591.4
$F(N)$	39(52)	53(48)	62(44)	5(34)	16(74)
РНП	48038	47846	47537		
	36649	36780	37012		
	43241	43788	44500		

\* Предполагается, что параметр  $b_{20} > 0$ .  
 \*\* В системе координат  $X \parallel C_4, Y \parallel C_2, Z \parallel C_2$ , где  $C_i$  — оси кристалла.  
 \*\*\* Знак, видимо, ошибочный.



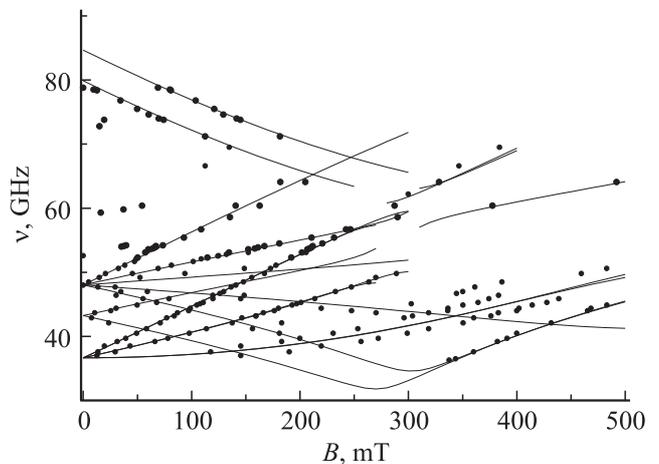
**Рис. 6.** Уровни энергии центров  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  при  $B \parallel Z$  и 120 К. Толщина кривых соответствует величине сверхтонкого расщепления, обусловленного  $^{151}\text{Eu}^{2+}$ . Числами приведены величины интервалов между дублетами в нулевом поле.

случая доминирования аксиального параметра  $b_{20}$ . В связи с этим и возникло предположение о существовании двух различных центров  $\text{Eu}^{2+}$ . В случае ромбического параметра  $b_{22}$ , сравнимого с  $b_{20}$ , формируется совершенно другая структура начальных расщеплений (рис. 6). Кстати значения расщеплений 16 и 20 GHz в [2] не измерены, а вычислены в некотором предположении.

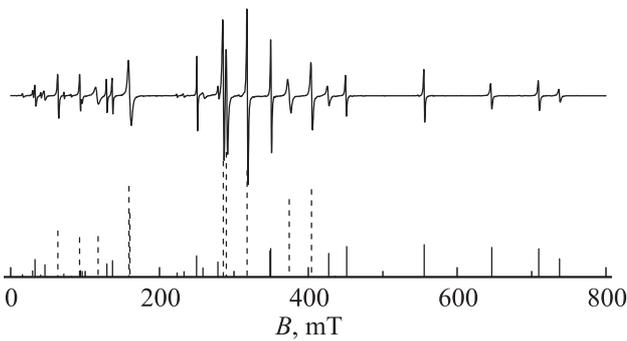
Практически все наблюдаемые в трехсантиметровом диапазоне ЭПР сигналы, исключая переходы центров  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$  и паразитные линии, а также узкие и слабые сигналы (как позже выяснилось) центров  $\text{Gd}^{3+}$ , объясняются спиновым гамильтонианом (1) для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  с параметрами табл. 1. То же самое с небольшими исключениями можно сказать о частотно-полевых

зависимостях, полученных авторами [2] и приведенных на рис. 7. Там же приводятся результаты расчета этих зависимостей с гамильтонианом (1). Как видно, подавляющее большинство экспериментальных точек, несмотря на отличие температур, оказались вблизи расчетных кривых. Причиной отклонений может быть и погрешность в ориентации образца, реализованной в процессе измерений частотно-полевых зависимостей.

Полученные параметры тонкой структуры центров  $\text{Eu}^{2+}$  хотелось бы сравнить с константами спинового гамильтониана другого редкоземельного  $S$ -иона —  $\text{Gd}^{3+}$ , локализованного в той же позиции  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , но не требующего компенсации заряда. ЭПР-спектр таких центров в восьмимиллиметровом диапазоне исследован в работах [10] (300 и 4.2 К), [11] (77 К) и [12] (300 К). Система координат авторов [11] совпадает с нашей,



**Рис. 7.** Экспериментальные (4.2 К) [2] и расчетные (120 К) частотно-полевые зависимости центров  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  при  $B \parallel C_2$ .



**Рис. 8.** Экспериментальный и расчетный спектры центров  $Gd^{3+}$  в  $Y_3Al_5O_{12}$  при  $B \parallel C_2$ . Вертикальные сплошные отрезки — переходы одиночных центров с  $\theta = 0$  или  $90^\circ$ , штриховые — переходы четырех эквивалентных центров с  $\theta = 60^\circ$ .

а [10,12] повернута вокруг  $Z$  на  $90^\circ$ . Однако, поскольку в указанных работах полученные величины параметров существенно отличаются друг от друга, а явный вид используемых спиновых операторов  $Y_n^m$  не приводится (у разных авторов они часто отличаются числовыми множителями) провести сравнение затруднительно.

В связи с этим, для нахождения достоверных параметров гамильтониана центров  $Gd^{3+}$  были проведены измерения положений сигналов в ориентациях  $B \parallel C_2$  и  $B \parallel C_3$ . Ввиду сложности спектра (рис. 8), обусловленного шестью неэквивалентными (в произвольной ориентации поля) ромбическими центрами, идентификация переходов весьма нетривиальна. Задача была решена благодаря использованию для нахождения затравочных параметров положений идентифицированных сигналов на частоте  $\approx 36$  МГц, приведенных в [11]. Полученные оптимальные параметры гамильтониана центров  $Gd^{3+}$  в  $Y_3Al_5O_{12}$  приведены в табл. 1. Как видно, эти результаты хорошо согласуются с параметрами работы [12], представленными в табл. 1 в той же системе координат. Используемые нами и авторами [12] спиновые операторы и вид гамильтониана оказались полностью совпадающими. Рис. 8 иллюстрирует описание полученными параметрами экспериментального спектра.

Также было установлено, что авторы работы [11] использовали спиновые операторы в определении [13], т.е.  $Y_2^0 = 1/2 \times O_{20}$ ,  $(Y_2^2 + Y_2^{-2}) = O_{22} \times \sqrt{3/2}$ , где  $O_{2m}$  — операторы [9]. Отрицательный знак параметра  $b_{40}$  в работе [11] видимо описка, поскольку при попытке описания экспериментальных положений сигналов с  $b_{40} < 0$  среднеквадратичное отклонение увеличивается на три порядка.

В спиновом гамильтониане центров  $Gd^{3+}$  работы [10] операторы  $Y_n^m$  скорее всего использовались в определении [14] (где  $Y_2^0 = 1/3 \times O_{20}$ ,  $(Y_2^2 + Y_2^{-2}) = O_{22} \times \sqrt{6}$ ). Это следует из того, что переход к гамильтониану вида [9] дает параметры, близкие по величине к нашим результатам. Наблюдаемое несовпадение можно отнести за счет отсутствия в гамильтониане [10] параметров

$b_{42}$ ,  $b_{62}$  и  $b_{66}$ , а также различий в экспериментальных данных. Но в работе [10] в результате исследования температурного поведения интенсивностей разных переходов определен абсолютный знак расщепления в нулевом магнитном поле. Знаки параметров спинового гамильтониана центров  $Gd^{3+}$  в табл. 1 приведены с учетом этого факта.

#### 4. Обсуждение результатов

Количество работ, посвященных исследованию парамагнитного резонанса центров  $Eu^{2+}$  в оксидных монокристаллах, крайне мало. Нам известно о таких исследованиях лишь в кристаллах:  $CaWO_4$  [15,16],  $SrMoO_4$  [17] и  $PbWO_4$  [18]. Эти кристаллы имеют структуру шеелита, примесный ион  $Eu^{2+}$ , располагаясь в позиции двухзарядного иона с симметрией  $S_4$ , образует тетрагональный центр. Следует заметить, что в работе [15] все параметры спинового гамильтониана ошибочно приведены умноженными на 10, о чем сообщается авторами [16]. Аксиальный параметр ( $b_{20}$ ) центра  $Eu^{2+}$  в указанных соединениях меняется в широких пределах, имея при комнатной температуре максимальное значение (803.5 МГц) в  $SrMoO_4$ , минимальное — (−9.3 МГц и при уменьшении температуры меняет знак) в  $CaWO_4$  и промежуточное — (491.3 МГц) в  $PbWO_4$ .

В отличие от такого поведения ионов  $Eu^{2+}$  параметр  $b_{20}$  центров  $Gd^{3+}$  в гомологическом ряду шеелитов меняется очень слабо [9]. Авторы [17], следуя идеям работы [19], сделали попытку связать измеренные начальные расщепления ионов  $Eu^{2+}$  в  $SrMoO_4$  с координатами ближайшего кислородного окружения. В работе [20] проведен анализ температурной зависимости (1.8–300 К) параметров тонкой структуры центров  $Eu^{2+}$  и  $Gd^{3+}$  в  $CaWO_4$  с учетом теплового расширения кристалла и вклада спин-колебательного взаимодействия. Кроме того, в работах [17,20] получены значения внутренних параметров (отличающиеся в 1.5 раза) суперпозиционной модели в версии [21] для центров  $Eu^{2+}$  в двух шеелитах.

Для объяснения величин параметров спинового гамильтониана в рамках как микроскопической, так и полуэмпирической модели необходимо знание системы координат, в которой получены экспериментальные результаты. Авторы [12], сравнивая экспериментальные параметры спинового гамильтониана  $Gd^{3+}$  в  $Y_3Al_5O_{12}$  с результатами расчета их в модели суперпозиции [19], считают, что искомой является система координат с  $Z \parallel C_2^{(1)}$  (см. рис. 4). Такой вывод неочевиден, поскольку ввиду эквивалентности двух направлений  $C_2$  в кристалле нельзя определить какой набор параметров табл. 2 соответствует  $Z \parallel C_2^{(1)}$ , а какой  $Z \parallel C_2^{(2)}$ . Например, при  $B \parallel C_2$  в спектре присутствуют сигналы как от центров с  $C_2^{(1)} \parallel B$ , так и с  $C_2^{(2)} \perp B$  (или наоборот), а также еще от четырех центров с  $\theta = 60^\circ$ . По-видимому, этот вопрос

**Таблица 2.** Экспериментальные значения (в МГц) параметров спинного гамильтониана второго ранга центров  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  при 300 К в двух системах координат  $A$  и  $D$ , развернутых вокруг  $X$  на  $90^\circ$

Центр	Параметры	$A$	$D$
$\text{Eu}^{2+}$	$b_{20}$	8945	-8987
	$b_{22}$	9029	-8903
$\text{Gd}^{3+}$	$b_{20}$	2275.3	-1496.6
	$b_{22}$	717.9	-3054.0

**Таблица 3.** Расчетные значения (в МГц) параметров спинного гамильтониана второго ранга центров  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в двух системах координат (см. рис. 4) с разными внутренними параметрами модели суперпозиции

Центр	Параметры	$Z \parallel C_2^{(2)}$	$Z \parallel C_2^{(1)}$
$\text{Eu}^{2+}$ [17] $b_{2p} = -11548$ $b_{2s} = 14455$ $R_0 = 0.25 \text{ nm}$	$b_{20}$	-10010	-980
	$b_{22}$	11969	21000
$\text{Eu}^{2+}$ [20] $b_{2p} = -11548$ $b_{2s} = 9756$ $R_0 = 0.25 \text{ nm}$	$b_{20}$	-6012	-145
	$b_{22}$	6302	12170
$\text{Gd}^{3+}$ [21] $b_{2p} = -12895$ $b_{2s} = 6892$ $R_0 = 0.234 \text{ nm}$	$b_{20}$	-2249	692
	$b_{22}$	866	3807

можно решить лишь сравнением с результатами расчета, учитывающего структуру парамагнитного комплекса.

Следуя работе [21] и используя структурные данные для  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [22] в модели суперпозиции

$$b_{2m} = \sum_d \bar{b}_2(R_d) K_2^m(\theta_d, \varphi_d), \quad (2)$$

$$\bar{b}_2(R_d) = b_{2p}(R_0)(R_0/R_d)^3 + b_{2s}(R_0)(R_0/R_d)^{10},$$

(где  $K_2^m(\theta_d, \varphi_d)$  — структурный фактор [19],  $R_d$  — расстояние примесный ион-лиганд,  $b_{2p}(R_0)$  и  $b_{2s}(R_0)$  — внутренние параметры модели,  $b_{2p}(R_0)$  обусловлен электростатическим взаимодействием и вычислен в [21]) нами были получены параметры второго ранга центров  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в двух системах координат (см. табл. 3). При расчетах использовались внутренние параметры модели  $b_{2s}(R_0)$  из работ [17,20] для  $\text{Eu}^{2+}$  и [21] для  $\text{Gd}^{3+}$ . Кроме того, для учета релаксации окружения примесного иона вслед за авторами [23] считалось, что  $R_d = R - \delta$ , где  $R$  — расстояние  $\text{Y}^{3+}-\text{O}^{2-}$  в невозмущенном кристалле,  $\delta = 1/2 \times \{R(\text{Y}^{3+}) - R(\text{re})\}$ ,  $R(\text{Y}^{3+})$  и  $R(\text{re})$  — ионные радиусы иттрия и редкоземельных ионов соответственно.

Сравнивая данные табл. 2 и 3, следует заключить, что ни один набор расчетных параметров как для  $\text{Eu}^{2+}$ , так и для  $\text{Gd}^{3+}$  не объясняет экспериментальные величины. В первую очередь это касается соотношения знаков параметров. Однако, как хорошо видно, в системе координат с  $Z \parallel C_2^{(1)}$ , полярные углы лигандов имеют значения ( $54.4^\circ$  и  $56.3^\circ$ ), близкие к тем, при которых  $K_2^0 = 1/2(3 \cos^2 \theta - 1)$  меняет знак. Следовательно, есть надежда, что небольшими изменениями координат лигандов и параметра модели  $b_{2s}(R_0)$  в одной из систем координат табл. 3 можно приблизиться к экспериментальным величинам.

## 5. Заключение

В монокристаллах иттрий-алюминиевого граната при температурах 120, 200 и 300 К исследованы спектры ЭПР-центров  $\text{Eu}^{2+}$ , замещающих ион  $\text{Y}^{3+}$  в позиции с точечной симметрией  $D_2$ , определены параметры ромбического спинного гамильтониана с примерно равными  $b_{22}$  и  $b_{20}$ . Также при комнатной температуре измерены параметры тонкой структуры центров  $\text{Gd}^{3+}$ , локализованных в той же позиции  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , полученные параметры хорошо согласуются с результатами работ [10–12]. Показано, что в модели суперпозиции [21] без учета изменения угловых координат ближайшего окружения примесного дефекта знаки и величину параметров тонкой структуры ромбических центров  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  объяснить невозможно.

Авторы благодарны А.Д. Горлову и М.Ю. Артемову за полезные обсуждения данной работы.

## Список литературы

- [1] Г.Р. Асатрян, А.А. Мирзаханян. ФТТ **33**, 1899 (1991).
- [2] Г.Р. Асатрян, Г.С. Шакуров, А.Г. Петросян. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XIX Всерос. конф. Краснодар (2013). С. 54.
- [3] Г.И. Ветрогон, В.И. Даниленко, В.Я. Кабанченко, В.В. Осико, А.М. Прохоров, А.Н. Терентьевский, М.И. Тимошечкин. ФТТ **22**, 3216 (1980).
- [4] Kh.S. Bagdasarov, Yu.N. Dubrov, I.N. Marov, V.O. Martirosyan, M.L. Meilman. Phys. Status Solidi B **56**, K65 (1973).
- [5] R.W. Kedzie, D.H. Lyons, M. Kestigian. Phys. Rev. **138**, A918 (1965).
- [6] D.G. MacGavin, C.W. Tennant. J. Magn. Reson. **61**, 321 (1985).
- [7] Я.Г. Клява. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел. Зинатне, Рига (1988). С. 217.
- [8] R.M. Golding, M. Kestigian, C.W. Tennant. J. Phys. C **11**, 5041 (1978).
- [9] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). С. 121.

- [10] L. Rimai, G.A. deMars. *J. Appl. Phys.* **33**, 12 54S (1962).
- [11] S.A. Marshall, T. Marshall, R.A. Serway. *Phys. Status Solidi A* **48**, 165 (1978).
- [12] D.J. Newman, A. Edgar. *J. Phys. C* **9**, 103 (1976).
- [13] D. Smith, J.H.M. Thornley. *Proc. Phys. Soc.* **89**, 779 (1966).
- [14] C. Kikuchi, L.M. Matarrese. *J. Chem. Phys.* **33**, 601 (1960).
- [15] J. Bronstein, V. Volterra. *Phys. Rev.* **137**, A1201 (1965).
- [16] J.S.M. Harvey, H. Kiefte. *Canad. J. Phys.* **47**, 1505 (1969).
- [17] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, Л.И. Левин, К.М. Стариченко, С.А. Чикин, К.М. Эриксонас. *ФТТ* **29**, 3035 (1987).
- [18] T.H. Yeom, I.G. Kim, S.H. Lee, S.H. Choh, T.H. Kim, J.H. Ro. *J. Appl. Phys.* **87**, 1424 (2000).
- [19] D.J. Newman, W. Urban. *J. Phys. C* **5**, 3101 (1972).
- [20] А.Д. Горлов. *ФТТ* **57**, 1371 (2015).
- [21] L.I. Levin. *Phys. Status Solidi B* **74**, 225 (1976).
- [22] A. Nakatsuka, A. Yoshiasa, T. Yamanaka. *Acta Crystallographica. B* **55**, 266 (1999).
- [23] Wen-Chen Zheng, Shao-Yi Wu. *Physica B* **304**, 137 (2001).