

08,04

## Парамагнитные центры $V^{2+}$ в иттрий-алюминиевом гранате

© В.А. Важенин<sup>1</sup>, А.П. Потапов<sup>1</sup>, Г.Р. Асатрян<sup>2</sup>, М.Ю. Артёмов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет (Институт естественных наук и математики), Екатеринбург, Россия

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

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 16 июня 2020 г.

В окончательной редакции 16 июня 2020 г.

Принята к публикации 24 июня 2020 г.

Исследование спектра ЭПР-кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}:V$  позволило определить параметры тонкой и сверхтонкой структуры тригональных центров  $V^{2+}$ , обнаружено существование триклинных центров  $V^{2+}$ , возникших в результате ассоциации  $V^{2+}$  с дефектами, понижающими симметрию.

**Ключевые слова:** гранат, примесные ионы, парамагнитный резонанс.

DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50066.128

### 1. Введение

Кристаллы иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) с примесью ионов  $V^{3+}$  активно применяются в лазерной технике, в частности в качестве пассивных затворов для лазеров ближнего инфракрасного диапазона и композитных лазерных элементов для твердотельных лазеров. Фототропные свойства этих кристаллов обусловлены энергетической структурой и релаксационными характеристиками ионов  $V^{3+}$ , заместивших  $Al^{3+}$  и находящихся в тетраэдрически координированном кислородном окружении (группа точечной симметрии  $S_4$ ).

Ионы ванадия в зарядовом состоянии  $V^{2+}$ , заместившие в YAG октаэдрические позиции  $Al^{3+}$  с симметрией  $C_{3i}$ , были обнаружены в работах [1,2]. Авторы [1] в X-диапазоне наблюдали ЭПР-сигналы четырех магнитно неэквивалентных центров  $V^{2+}$  с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой (СТС) в ориентациях  $\mathbf{B} \parallel C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_2$  ( $\mathbf{B}$  — индукция магнитного поля) и, не приводя значений параметров тонкой структуры и СТС, качественно их интерпретировали.

В работе [2] проведены исследования ЭПР-спектра YAG: $V^{2+}$  в X- и Q-диапазонах, а также на перестраиваемом спектрометре в области частот 22–70 GHz. Были определены величины  $g$ -фактора, расщепления в нулевом магнитном поле (РНП) и параметров сверхтонкого взаимодействия (СТВ) тригональных центров  $V^{2+}$ . Наблюдаемая асимметрия линий ЭПР-перехода  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$  при  $\mathbf{B} \parallel C_3$  объяснялась разбросом величины ромбического параметра вблизи его нулевого значения. Природа ромбического искажения не обсуждалась [2].

В настоящей работе исследована симметрия и структура парамагнитных центров  $V^{2+}$  в кристаллах иттрий-алюминиевого граната.

### 2. Образцы и методика измерений

Монокристаллы YAG: $V^{2+}$  выращивались в Институте физических исследований АН Арм. ССР (Аштарак) методом вертикальной направленной кристаллизации из расплава в молибденовых контейнерах. С целью получения в кристалле ионов  $V^{2+}$  в расплав вводились дополнительные четырехвалентные примеси, в виде  $SiO_2$ . Концентрация ионов ванадия составляла 0.03 at.% в шихте.

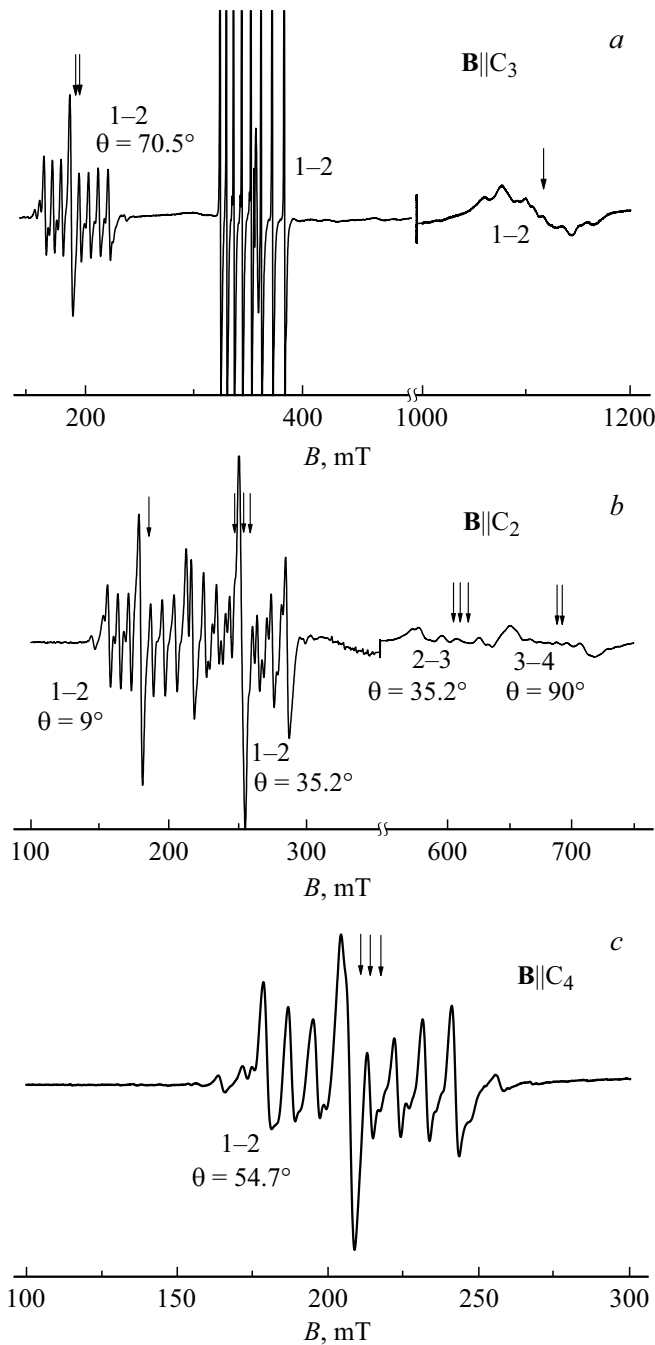
Измерения спектров ЭПР проводились на спектрометре X-диапазона EMX Plus Bruker при комнатной температуре в полях до 1.5 Т. Образцы находились во фторопластовом бочонке, обеспечивающем вращение кристалла в вертикальной плоскости и закрепленном на штанге штатного одноосного автоматического гониометра. Таким образом, можно было получить на образце любую ориентацию магнитного поля.

### 3. Результаты эксперимента

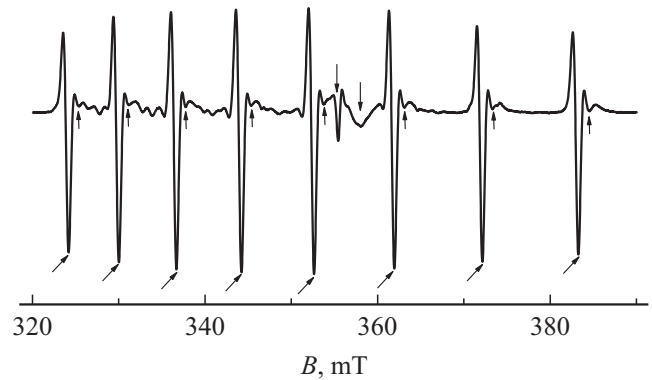
Как и в работах [1,2] в ЭПР-спектре исследованных образцов наблюдалось четыре магнитно неэквивалентных центра  $V^{2+}$  (электронный спин  $S = 3/2$ ), главные оси  $Z$  которых совпадают с тригональными осями кристалла. Восьмикомпонентная сверхтонкая структура СТС электронных переходов обусловлена взаимодействием с ядрами  $^{51}V$  (ядерный спин  $I = 7/2$ , естественная распространенность 99.76%). В кубическом кристалле YAG (пространственная группа  $Ia\bar{3}d$  ( $O_h^{10}$ )) ионы  $Al^{3+}$  занимают 8 октаэдрических позиций (локальная симметрия  $C_{3i}$ ) и 6 тетраэдрических (группа симметрии  $S_4$ ) [3]. Для центров со спином  $S = 3/2$  в этих позициях магнитные кратности будут 4 для октаэдра и 3 для тетраэдра. Ионы  $V^{3+}$  находятся в кислородных окружениях вокруг оси  $C_4$  куба и имеют симметрию  $D_2$ .

Таким образом, очевидно, что ионы ванадия замещают ионы  $Al^{3+}$  в октаэдрически координированных позициях кристаллической решетки. Поскольку зарядовые состояния примесного иона и матричного алюминия не совпадают возможна локальная зарядовая компенсация.

На рис. 1 и 2 приведены спектры ЭПР  $YAG:V^{2+}$  в ориентациях  $\mathbf{B} \parallel C_3, C_2, C_4$ . Самые интенсивные сигналы



**Рис. 1.** ЭПР-спектры (первая производная спектра поглощения) ионов  $V^{2+}$  в ориентациях  $\mathbf{B} \parallel C_3, C_2, C_4$  на частоте 9847 МГц. Номера уровней энергии снизу вверх. Интенсивность высокополевого перехода при  $\mathbf{B} \parallel C_3$  (a) увеличена в 5 раз. Стрелками показаны положения переходов гипотетических триклинных центров с четным изотопом.



**Рис. 2.** Спектр ЭПР (вторая производная спектра поглощения) кристалла  $YAG:V^{2+}$  при  $\mathbf{B} \parallel C_3$  на частоте 9847 МГц. Стрелками (нижними наклонными и вертикальными) показаны положения переходов тригональных и триклинных центров  $V^{2+}$  соответственно. Верхними стрелками помечены сигналы  $Cr^{3+}$  и  $Mo^{3+}$ .

внутри СТС ванадия во всех ориентациях магнитного поля принадлежат переходам тригонального центра  $Mo^{3+}$  [4–6], возникшего в результате взаимодействия расплава с молибденовым контейнером. Кроме того, при  $\mathbf{B} \parallel C_3$  (рис. 2) рядом с  $Mo^{3+}$  наблюдается слабый сигнал тригонального центра  $Cr^{3+}$  [7], вошедшего в кристалл как неконтролируемая примесь. Как и в работе [2] сверхтонкие компоненты центров  $V^{2+}$  демонстрируют сильную асимметрию (рис. 2). На приведенных спектрах видно, что переход  $1 \leftrightarrow 2$  ( $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  в обозначениях [1,2]) гипотетического четного изотопа иона ванадия, детектируемый при  $\mathbf{B} \parallel C_3$  вблизи  $g \approx 2$ , перемещается при  $\mathbf{B} \perp C_3$  в район  $g_{eff} \approx 4$ . Такое поведение  $g$ -фактора свидетельствует о том, что исследуемый центр имеет электронный спин  $S = 3/2$  и для него выполняется (как и для центра  $Mo^{3+}$ ) приближение слабого магнитного поля (микроволновая частота  $\nu < \text{РНП}$ ).

Спектр тригонального центра  $V^{2+}$  можно описать спиновым гамильтонианом вида [8]:

$$H_{sp} = 1/3 \cdot b_{20} O_{20} + \beta(\mathbf{BgS}) + (\mathbf{SAI}) + 1/3 \cdot Q \cdot O_{20}(I) - g_n \beta_n (\mathbf{BI}), \quad (1)$$

где  $\mathbf{g}$  —  $g$ -тензор,  $\beta$  — магнетон Бора,  $O_{20}$  — спиновый оператор Стивенса,  $b_{20}$  — параметр тонкой структуры,  $\mathbf{I}$  и  $O_{20}(I)$  — ядерные спиновые операторы Стивенса,  $\mathbf{A}$  — тензор сверхтонкого взаимодействия,  $Q$  — параметр квадрупольного взаимодействия,  $g_n$  — ядерный  $g$ -фактор,  $\beta_n$  — ядерный магнетон.

Следует заметить, что ввиду большой величины и явной неэквидистантности СТС (рис. 2), задача оптимизации параметров (1) не может быть поделена на этапы определения тонких, а затем сверхтонких констант. Кроме того, отсутствие в экспериментальном спектре переходов с СТС из 8 интенсивных компонент, относящихся к внутридублетному переходу 3–4 и междудублетному переходу 2–3 предопределяет большую ошибку

в параметре  $b_{20}$ , так как положения компонент СТС внутридублетного перехода 1–2 определяет величину РНП только косвенно.

Использование в fitting процедуре положений наиболее интенсивных компонент СТС пяти электронных переходов (два при  $\mathbf{V} \parallel C_3$ , два при  $\mathbf{V} \parallel C_2$ , один при  $\mathbf{V} \parallel C_4$ ) и ориентационного поведения СТС компонент перехода  $1 \leftrightarrow 2$  в диапазоне полярных углов  $\theta = 0-19^\circ$ , а также диагонализации матрицы энергии 32 порядка  $((2S+1)(2I+1))$  привели к следующим значениям параметров (1) в системе координат  $\mathbf{Z} \parallel C_3$ :

$$g_{\parallel} = 1.985, \quad g_{\perp} = 1.975, \quad |b_{20}| = 10545 \text{ MHz},$$

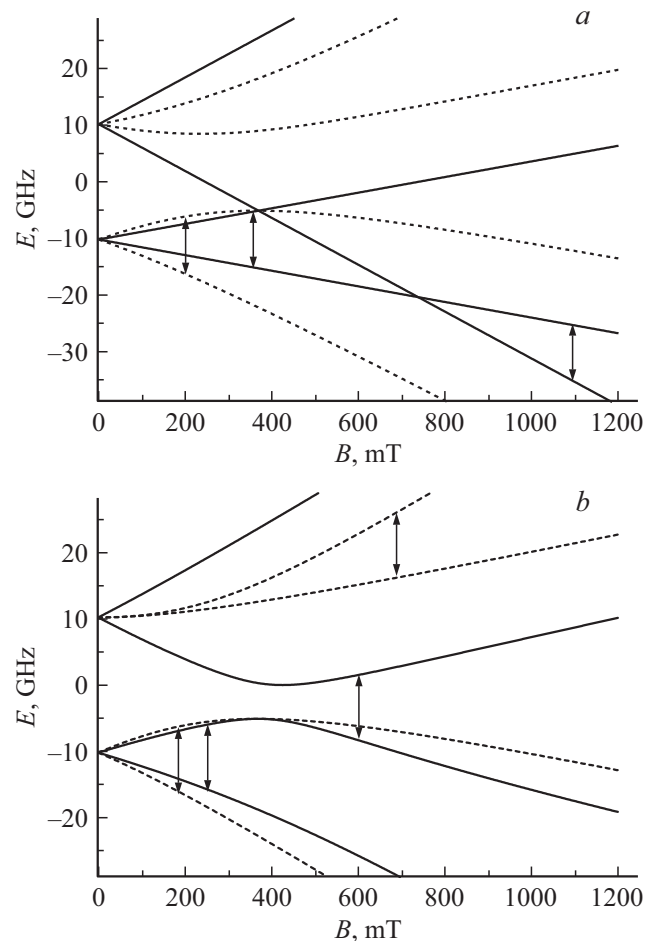
$$A_z = 234 \text{ MHz}, \quad A_{\perp} = 226 \text{ MHz},$$

со среднеквадратичным отклонением  $F = 17 \text{ MHz}$  по 66 экспериментальным точкам. Небольшое число экспериментальных точек обусловлено сложностью отнесения компонент СТС соответствующим электронно-ядерным подуровням в полярной угловой зависимости вблизи  $C_3$ . При малых углах (до  $\theta = 7^\circ$ ) высокополевые компоненты попадают в область пересечения электронных состояний  $+1/2$  и  $-3/2$ , при больших — имеет место расщепление средних компонент на большое число соизмеримых по интенсивности составляющих, обусловленное появлением в СТС запрещенных переходов (электронных переходов с изменением проекции ядерного спина). Сравнение полученных величин с результатами [1,2] показывает существенное различие в величинах некоторых констант, при этом надо учитывать, что в работе [1] значения  $b_{20}$  и РНП перепутаны.

#### 4. Обсуждение результатов

На рис. 3 приведены электронные уровни энергии и только наблюдаемые переходы (рис. 1, 2) центров  $V^{2+}$  в ориентациях  $\mathbf{V} \parallel C_3, C_2$ , рассчитанные с параметрами (2), но без учета СТС. В районе пересечения уровней  $-3/2, +1/2$  большинство электронно-ядерных состояний расталкивается за счет сверхтонкого взаимодействия, что может приводить к искажению СТС. Интенсивности переходов 3–4 в ориентациях  $\theta = 0^\circ, \theta = 70.5^\circ$  и  $\theta = 90^\circ$  согласно расчетам крайне малы, поэтому они и не наблюдаются (рис. 1).

Расчет с приведенными выше параметрами СТС переходов  $V^{2+}$  в ориентациях  $\mathbf{V} \parallel C_3, C_4, C_2$  показывает, что между интенсивными компонентами должны быть дублеты более слабых сигналов, обусловленные запрещенными переходами. Наибольшую интенсивность, соизмеримую с интенсивностью 8 основных компонент СТС, указанные дублеты имеют при  $\mathbf{V} \perp C_2$  (для  $\theta = 35.26^\circ$ ). Экспериментальная и расчетная СТС этого перехода показаны на рис. 4. На центральную часть структуры, к сожалению, накладывается сигнал тригонального центра  $Mo^{3+}$ , но тем не менее хорошо видна корреляция в интенсивностях и положениях дублетов



**Рис. 3.** Уровни энергии и наблюдаемые переходы центров  $V^{2+}$  в ориентациях:  $a - \mathbf{V} \parallel C_3$ , сплошная кривая — полярный угол  $\theta = 0^\circ$ , пунктир —  $\theta = 70.5^\circ$ ;  $b - \mathbf{V} \parallel C_2$ , сплошная кривая —  $\theta = 35.2^\circ$ , пунктир —  $\theta = 90^\circ$ . Частота 9847 MHz.

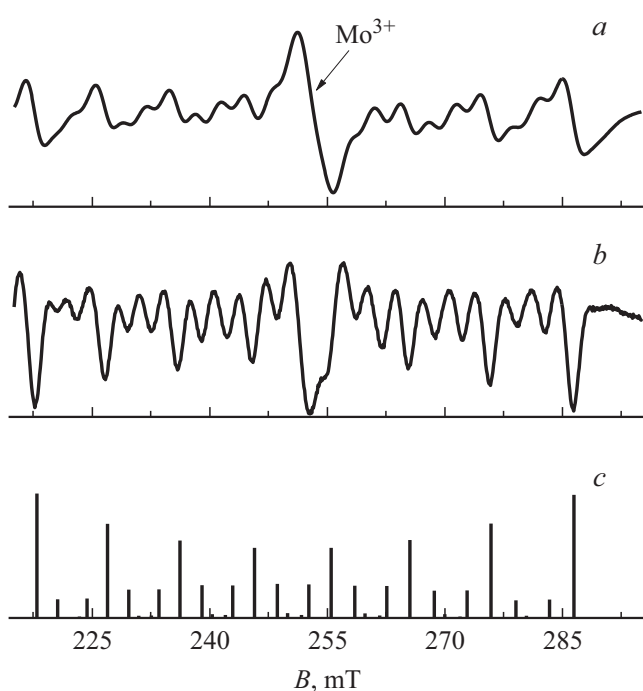
в экспериментальном и расчетном спектрах. Надежная идентификация запрещенных переходов дает основания для определения параметра квадрупольного взаимодействия, а хорошее совпадение положений всех расчетных и наблюдаемых компонент на рис. 4 свидетельствует о его небольшой (относительно константы  $A$ ) величине. С добавлением в fitting процедуру положений запрещенных переходов из ориентации  $\mathbf{V} \parallel C_2$  (рис. 4) и дополнительно идентифицированных (в приближении малой величины квадрупольного взаимодействия) компонент СТС из полярной угловой зависимости вблизи  $C_3$  по 101 экспериментальным точкам для параметров гамильтониана (1) получено

$$g_{\parallel} = 1.985(5), \quad g_{\perp} = 1.975(5),$$

$$|b_{20}| = 10500(300) \text{ MHz}, \quad A_z = 236(7) \text{ MHz},$$

$$A_{\perp} = 226(4) \text{ MHz}, \quad Q = 3(5) \text{ MHz}, \quad (2)$$

при среднеквадратичном отклонении  $F = 18 \text{ MHz}$ . Значение ядерного  $g$ -фактора в расчетах использовалось



**Рис. 4.** Экспериментальная и расчетная СТС перехода  $1 \leftrightarrow 2$  при  $\mathbf{B} \parallel C_2$ . *a, b* — 1-я и 2-я производные спектра поглощения соответственно, *c* — расчет.

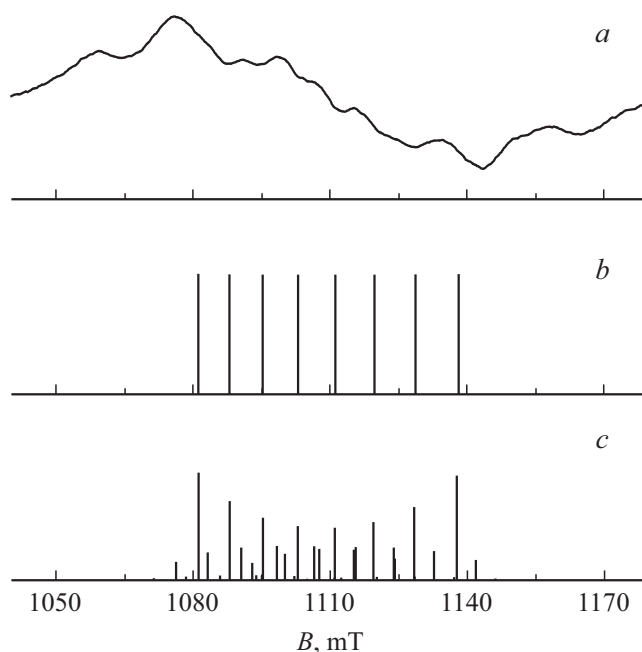
табличное. Частичным оправданием такой величины  $F$  служит достаточно большая ширина компонент СТС ионов  $V^{2+}$  в YAG (1.5–2.0 мТ) и сложности с настройкой необходимых ориентаций магнитного поля.

Однако расчет с полученными параметрами (2) для высокополевого междублетного перехода при  $\mathbf{B} \parallel C_3$  дает восемь одинаковых компонент СТС (рис. 5, *b*), что совсем не согласуется с экспериментом (рис. 1, *a*). Аналогичное несоответствие результата расчета (рис. 6, *b*) эксперименту наблюдается и для перехода  $3 \leftrightarrow 4$  при  $\theta = 90^\circ$  (рис. 1, *b*). Кроме того, в эксперименте интенсивные октеты компонент СТС, использованные в fitting процедуре, сопровождаются не идентифицированными сигналами (например, см. рис. 1, *c*). И наконец, на рис. 2 видно, что восьмерку интенсивных компонент СТС перехода  $1 \leftrightarrow 2$  ( $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ ) сопровождает октет слабых сигналов, сдвинутый на  $\approx 1$  мТ в высокие поля. Таким образом, очевидно, что описать наблюдаемый спектр, предполагая существование только тригонального центра, невозможно.

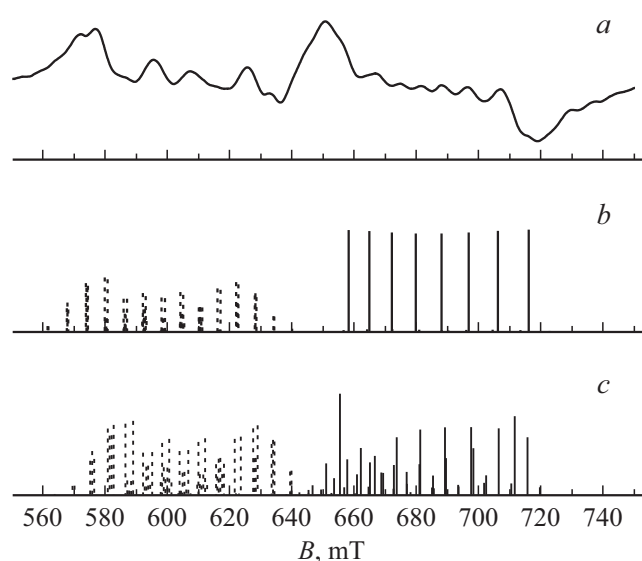
Можно предположить, что наряду с тригональным центром  $V^{2+}$  ( $C_{3i}$ ) в кристалле существуют триклинные центры, возникающие в результате локальной зарядовой компенсации (например, за счет кремния, см. разд. 2), либо эффектов несвойственных замещений (antisite defects) [9]. Ближайшие катионные координационные сферы, образованные ионами  $Y^{3+}$ ,  $Al_{oct}$  и  $Al_{tet}$  вокруг  $V^{2+}$ , локализованного в позиции октаэдрического алюминия, представляют собой октаэдры, искаженные вдоль оси  $C_3$ . Очевидно, что при малой концентрации

дефектов (как antisite, так и кремния) замещается только один из ближайших катионных узлов этих октаэдров.

Обычно кремний (ионный радиус 0.4 Å) в оксидных кристаллах образует ковалентно связанные комплексы  $(SiO_4)^{4-}$ , в которых кремний окружен тетраэдром кислородов. Следовательно, в гранате кремний должен находиться на месте  $Al_{tet}$ . Ассоциация  $V^{2+}$  с такими дефектами порождает шесть одинаковых, но различно



**Рис. 5.** Экспериментальная и расчетная формы СТС перехода  $1 \leftrightarrow 2$  ( $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ ) при  $\mathbf{B} \parallel C_3$ . *a* — эксперимент, *b* —  $b_{20} = 10500$  МГц,  $b_{21} = 0$ , *c* —  $b_{20} = 10500$  МГц,  $b_{21} = 2500$  МГц.



**Рис. 6.** Экспериментальная и расчетная формы СТС перехода  $2 \leftrightarrow 3$  при  $\theta = 35.2^\circ$  и  $3 \leftrightarrow 4$  при  $\theta = 90^\circ$  (рис. 1, *b*). *a* — эксперимент, *b* —  $b_{20} = 10500$  МГц,  $b_{21} = 0$ , *c* —  $b_{20} = 10500$  МГц,  $b_{21} = 2500$  МГц.

ориентированных центров с локальной симметрией  $C_1$ . Поскольку три центра из указанной шестерки связаны операцией инверсии с тремя другими в ЭПР будет наблюдаться только три магнитнонеэквивалентных спектра. Так как концентрация тригональных центров значительно больше концентрации димерных, можно сказать, что компенсация заряда центров ванадия, в основном, осуществляется нелокально.

При существовании перестановки матричных ионов [9] в результате ассоциации ионов  $V^{2+}$  со следующими дефектами:  $Y^{3+} \rightarrow Al_{oct}$ ,  $Al^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ , также возможны два физически не эквивалентных димерных центра. И, следовательно, в эксперименте можно было ожидать еще шесть магнитнонеэквивалентных спектров. Однако расчеты в теории функционала плотности из первых принципов [10,11] показывают, что замещение ионами иттрия октаэдрических узлов алюминия  $YAl$  является наиболее выгодным из всех возможных механизмов размещения избыточных катионов иттрия в структуре YAG. Таким образом, по-видимому, причиной возникновения триклинных центров является наличие в окружении ионов  $V^{2+}$  антисайт дефектов типа  $Y^{3+} \rightarrow Al_{oct}$ .

Для описания триклинных центров в гамильтониан (1) надо добавить слагаемые вида

$$b_{21}O_{21} + b_{22}O_{22}, \quad (3)$$

где  $O_{2m}$  — косинусоидальные операторы Стивенса [8].

Наблюдаемый сдвиг триклинного октета относительно тригонального (рис. 2) можно объяснить действием параметров  $|b_{21}| \approx 2500$  МГц (сдвиг по полю вниз) и  $|b_{22}| \approx 250$  МГц (сдвиг вверх). Небольшие вариации указанных параметров позволяют получить экспериментальную разницу в положениях двух восьмикомпонентных спектров (рис. 2).

Появление в (1) слагаемого с  $b_{22}$ , указанной величины, практически не влияет на вид СТС высокополевых переходов при  $\mathbf{V} \parallel C_3, C_2$ , существенное влияние параметра  $b_{21}$  на форму указанных переходов приведено на рис. 5, с, 6, с. Как видно, изменение интенсивности основных СТС компонент и появление большого количества запрещенных электронно-ядерных переходов (см. рис. 5, с, 6, с) делает расчетный спектр качественно близким к экспериментальному. Согласно расчетам, возникают сателлиты и у восьми сверхтонких компонент переходов (при  $\mathbf{V} \parallel C_3, C_2$  и  $C_4$ ), использованных в процедуре оптимизации.

При этих расчетах не учитывалось существование спектров от еще двух триклинных центров, повернутых на углы  $\varphi = \pm 2\pi/3$ . Для иллюстрации вклада этого эффекта стрелками на рис. 1 показаны положения переходов трех триклинных центров с  $|b_{21}| \approx 2500$  МГц гипотетического четного изотопа иона ванадия.

Таким образом, предположение о существовании триклинного центра  $V^{2+}$  с примерными (оцененными) параметрами тонкой структуры позволяет качественно

объяснить экспериментальный спектр во всех ориентациях магнитного поля. В пользу существования иных триклинных центров (с меньшими значениями  $b_{21}$  и  $b_{22}$ ) говорит наблюдаемая асимметрия формы линии тригонального центра  $V^{2+}$  (рис. 2). Реализация нескольких физически не эквивалентных димерных центров существенно усложнит наблюдаемый спектр и уменьшит степень разрешения сверхтонких компонент.

Для количественного описания этих центров (при произвольной ориентации оси  $X$  в плоскости перпендикулярной  $Z \parallel C_3$ ) следует определить величины всех параметров (1), (3), а кроме того и слагаемых вида  $c_{21}\Omega_{21} + c_{22}\Omega_{22}$ , где  $\Omega_{2m}$  — синусоидальные операторы Стивенса,  $c_{2m}$  — параметры тонкой структуры [8]. Для решения указанной задачи необходима идентификация достаточно большого количества электронно-ядерных переходов существующих в кристалле триклинных центров, что при экспериментальном разрешении спектра не представляется возможным (рис. 5, с, 6, с).

## 5. Заключение

В исследованных кристаллах иттрий-алюминиевого граната YAG:V спектры ЭПР представляют наложение электронно-ядерных переходов интенсивного тригонального центра  $V^{2+}$  и более слабых триклинных димерных центров (возможно нескольких типов). Наиболее распространенными триклинными центрами скорее всего являются ассоциаты  $V^{2+}$  с дефектами перестановки типа  $Y^{3+} \rightarrow Al_{oct}$  или комплексами  $(SiO_4)^{4-}$ .

## Благодарности

Авторы выражают благодарность А.В. Фокину за помощь в вычислениях.

## Финансирование работы

В.А. Важенин, А.П. Потапов и М.Ю. Артёмов благодарны Министерству науки и образования РФ за финансовую поддержку работы (FEUZ-2020-0054).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] И.И. Карпов, Б.Н. Гречушников, В.Ф. Корягин, А.М. Кеворков, Фам За Нгы. ДАН СССР. Физика **244**, 74 (1979).
- [2] Г.В. Абагян, Г.Р. Асатрян, А.А. Мирзаханян, Л.А. Оганесян, А.К. Петросян. ФТТ **31**, 281 (1989).
- [3] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). С. 30.
- [4] Kh.S. Bagdasarov, V.V. Bershov, V.O. Martirosyan, M.L. Meilman. Phys. Status Solidi B **46**, 745 (1971).

- [5] Kh.S. Bagdasarov, Yu.N. Dubrov, I.N. Marov, V.O. Martirosyan, M.L. Meilman. Phys. Status Solidi B **56**, K65 (1973).
- [6] Г.С. Шакуров, Г.Р. Асатрян, Л.В. Мингалиева, А.Г. Петросян, К.Л. Ованесян. ФТТ **60**, 2002 (2018).
- [7] 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).
- [8] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 121.
- [9] Г.Р. Асатрян, Д.Д. Крамущенко, Ю.А. Успенская, П.Г. Баранов, А.Г. Петросян. ФТТ **56**, 1106 (2014).
- [10] Bo Liu, Mu Gu, Xiaolin Liu, Shiming Huang, Chen Ni. Appl. Phys. Lett. **94**, 121910 (2009).
- [11] Ana Belen Munoz-Garcia, Emilio Artacho, Luis Seijo. Phys. Rev. B **80**, 014105 (2009).

Редактор *Е.Ю. Флегонтова*