09

Широкополосная ЭПР-спектроскопия и кристаллическое поле центров Ho^{3+} в $YAlO_3$

© Г.Р. Асатрян[1,4], Г.С. Шакуров[2], Б.З. Малкин[3], А.В. Батуева[1], А.Г. Петросян[4]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН,
Казань, Россия
[3] Казанский федеральный университет,
Казань, Россия
[4] Институт физических исследований НАН РА,
Аштарак-2, Армения

E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 27 мая 2025 г.
В окончательной редакции 19 июня 2025 г.
Принята к публикации 25 июня 2025 г.

Методом перестраиваемой широкополосной ЭПР спектроскопии субтерагерцового диапазона исследован кристалл $YAlO_3:Ho$ (1.5 at.%). Измеренные спектры ионов гольмия с разрешенной сверхтонкой структурой соответствуют резонансным переходам между электронно-ядерными подуровнями основного и первого возбужденного синглетов расщепленного в кристаллическом поле C_s симметрии основного мультиплета $^5I_8$ ионов Ho^{3+}, замещающих ионы Y^{3+} в двух магнитно-неэквивалентных позициях. Также зарегистрированы спектры ЭПР димеров $Ho^{3+}-Ho^{3+}$, содержащих ближайшие ионы гольмия в магнитно-эквивалентных позициях. В рамках модели обменных зарядов получены параметры кристаллического поля и выполнены расчеты штарковских расщеплений, констант сверхтонкой структуры, g-факторов изолированного центра и димера, которые сравниваются с приведенными в литературе данными оптической спектроскопии и с экспериментальными результатами настоящей работы. Действенность теоретической модели была проверена расчетами характеристик ранее изученного кристалла $YAlO_3:Tm$.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, ортоалюминт иттрия, редкоземельные элементы, димеры.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60951.145-25

1. Введение

Кристаллы ортоалюмината иттрия $YAlO_3$ (YAP) с орторомбической структурой, наряду с иттрий-алюминиевым гранатом $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), активированные ионами Ho^{3+}, широко используются для возбуждения лазерной генерации в широком спектральном диапазоне от синего до трехмикронного [1–4]. Особый интерес представляет лазерное излучение в двухмикронной области на переходе $^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ ионов Ho^{3+}, которое соответствует окну абсолютной прозрачности атмосферы и безопасно для глаз человека. Кристаллы $YAP:Ho$ сочетают хорошие спектроскопические, тепловые и механические свойства. Благодаря естественному двулучепреломлению, поглощение и излучение зависят от поляризации, т.е. от ориентации кристалла. В отличие от $Y_3Al_5O_{12}$ с кубической структурой, $YAlO_3$ имеет орторомбическую симметрию и более плотную упаковку. Ионы Ho^{3+} входят в решетку в позициях ионов Y^{3+} с точечной симметрией C_s в окружении из 8 ближайших атомов кислорода и с девятым атомом кислорода на несколько большем расстоянии [5] и образуют два кристаллографически эквивалентных, но магнитно-неэквивалентных парамагнитных центра Ho1 и Ho2. Кристаллы $YAP:Ho$ перспективны для применений в оптической связи, радиолокации, дистанционном зондировании атмосферы, механической обработке материалов и медицине.

Спектроскопические свойства кристаллов с ионами Ho^{3+} изучены с применением метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в ряде кристаллов, в том числе $KY_3F_{10}:Ho$ [6], Mg_2SO_4 [7], $CaWO_4:Ho$ [8]. В наших предыдущих работах [9,10] методом широкополосной ЭПР-спектроскопии были обнаружены и исследованы ионы Ho^{3+} в кристалле $YAG:Ho$, замещающие ионы Y^{3+} в додекаэдрических узлах решетки. Определены величина g-фактора (16.4), константа сверхтонкой структуры (10.88 GHz) и энергетический интервал между основным и первым возбужденным подуровнями основного мультиплета $^5I_8$ иона Ho^{3+} (119.81 GHz) [9]. В [10] исследованы ионы Ho^{3+} с антисайт дефектом в окружении, а также обнаружен тригональный центр Ho^{3+}, замещающий ион Al^{3+} в октаэдрических узлах решетки, определены его спектроскопические параметры, значительно отличающиеся от случая локализации иона Ho^{3+} в додекаэдрических узлах.

Цель настоящей работы — исследование ЭПР ионов Ho^{3+} в кристалле ортоалюмината иттрия и моделирование измеренных спектров в низко-симметричных кристаллических полях, действующих на ионы гольмия в кристаллической решетке $YAlO_3$. При этом были использованы наши экспериментальные данные, полученные в результате широкополосной ЭПР — спектроскопии для ионов Ho^{3+} и Tm^{3+} [11], а также литературные данные оптических измерений.

2. Рост кристаллов и эксперимент

Монокристаллы YAP, активированные ионами Ho^{3+}, выращены методом Бриджмена в Институте Физических Исследований Национальной Академии Наук Республики Армения (Аштарак). Модификация метода Бриджмена применительно к выращиванию тугоплавких оксидов (Al_2O_3, YAG и др.) разработана в 1960-е годы Х.С. Багдасаровым в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (Москва) и основана на применении тепловых узлов, изготовленных из Mo и W, Mo контейнеров и восстановительной атмосферы [12,13]. Кристаллы YAP : Ho были выращены в трубках из высокочистого Mo в атмосфере Ar/H_2 (10%), затравок из YAP, ориентированных по оси $\langle b \rangle$, и скоростях опускания 2 mm/h. Концентрация ионов Ho^{3+} составляла 1.5 ат.% по отношению к Y^{3+}. Взаимодействие с металлом контейнера приводит к растворению в расплавах некоторого количества Mo, часть которого поглощается кристаллом. Центры Mo^{3+} были наблюдены в ЭПР спектрах кристаллов YAP, выращенных методом горизонтально направленной кристаллизации в Mo контейнерах [14]. Измеренная концентрация ионов Mo^{3+} в выращенных методом Бриджмена кристаллах YAG, имеющих температуру плавления близкую к YAP, составляет $8 \cdot 10^{-3}$ at.% [15]. Полученные кристаллы YAP : Ho длиной 50–60 mm не содержат двойников или светорассеивающих включений, бесцветны и не окрашиваются при длительном воздействии дневного света. Кристаллы не были подвергнуты послеростовой термической обработке.

Измерения выполнены на перестраиваемом ЭПР спектрометре [16] при температуре жидкого гелия в магнитных полях до 9 kG. Несколько спектров было измерено при отогревании образца на несколько градусов. Обнаружено несколько парамагнитных центров. Наиболее интенсивный сигнал, принадлежащий изолированному иону Ho^{3+}, с характерной сверхтонкой структурой (СТС), состоящей из 8 линий, наблюдался в диапазоне частот 150–230 GHz. Электронная конфигурация иона Ho^{3+}-$4f^{10}$, основное состояние свободного иона — $^5I_8$ ($L = 6$, $S = 2$, $J = 8$). В локальном кристаллическом поле симметрии C_s все электронные мультиплеты расщепляются на орбитальные синглеты. Наблюдаемые нами спектры обязаны резонансным переходам между основным и первым возбужденным синглетами. На рис. 1 представлен вид спектров ЭПР иона Ho^{3+}, зарегистрированный на частоте 165 GHz в ориентации, когда магнитное поле лежит в плоскости (ab) и отклонено от направления b на угол $\varphi = 37°$.

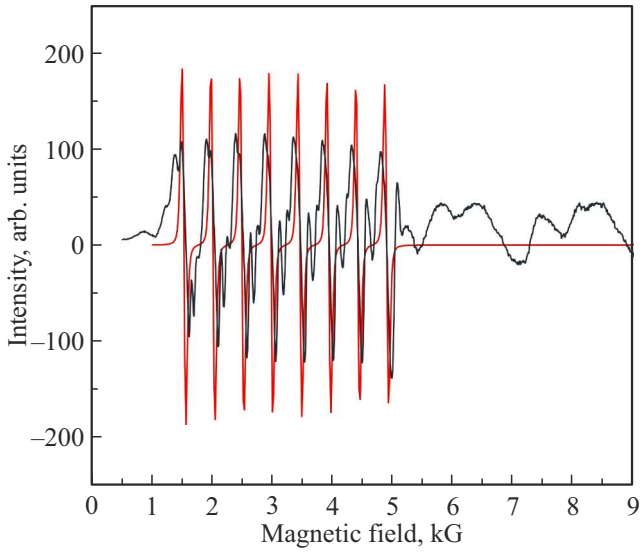

Рис. 1. Измеренный (черная линия) и вычисленный (красная линия) сигналы ЭПР на частоте 165 GHz одиночного центра Ho1, магнитное поле направлено под углом 37° к оси b в плоскости (ab). Дополнительные линии в полях $B > 5$ kG соответствуют резонансным переходам в центрах Ho2.

Поскольку второй возбужденный уровень отстоит от основного на энергетический интервал более 30 cm^{-1}, в первом приближении можно считать, что гольмий образует двухуровневую систему. В таком случае некрамерсовский ион Ho^{3+} имеет только одну не равную нулю компоненту g-тензора ($g_{ZZ} = g$, направления магнитных осей $\mathbf{Z}$ центров Ho1 и Ho2 были определены из угловых зависимостей спектров). Угловые зависимости описываются функцией обратного косинуса. Сигналы ЭПР наблюдаются в коллинеарной взаимной поляризации постоянного и переменного магнитных полей ($\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{B}_1$). Экспериментальная угловая зависимость спектров при вращении кристалла в плоскости (ab) показана на рис. 2.

Для наглядности на рисунке представлены значения резонансных магнитных полей только низкополевых компонент СТС. В случае симметрии C_s магнитные оси $\mathbf{Z}$ центров Ho1 и Ho2 лежат в плоскости (ab), перпендикулярной нормали с к плоскости отражения. Направление g-фактора отклонено на 37° (Ho1) и −37° (Ho2) от оси b. Для центров Ho1 измеренная в направлении оси $\mathbf{Z}$ частотно-полевая зависимость спектров ЭПР сравнивается с результатами вычислений (см. следующий параграф) на рис. 3.

На восемь линий СТС синглет-синглетного перехода (рис. 1) изолированного центра наложены более слабые сателлитные линии. Их происхождение связано с образованием рядом с изолированным центром антисайт-дефектов. Вследствие большой концентрации гольмия (1.5 %) не представлялось возможным разделить спек-

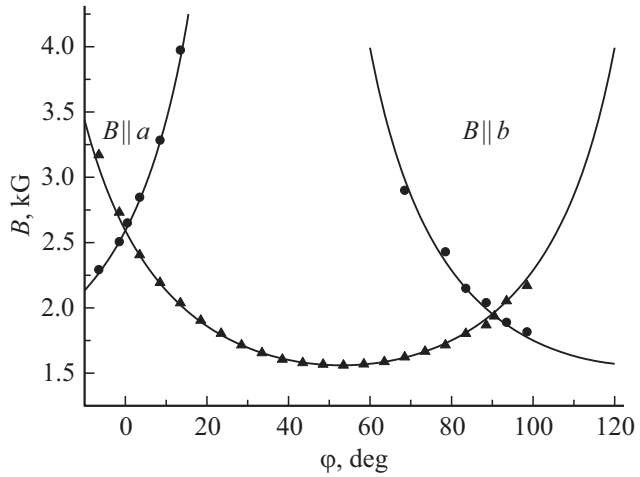

Рис. 2. Угловая зависимость спектров ЭПР ионов Ho^{3+} в кристалле $YAlO_3$. Вращение в плоскости (ab). Частота 165 GHz. Символы (треугольники — центры Ho1, кружки — центры Ho2) соответствуют данным измерений, линии — функции обратного косинуса.

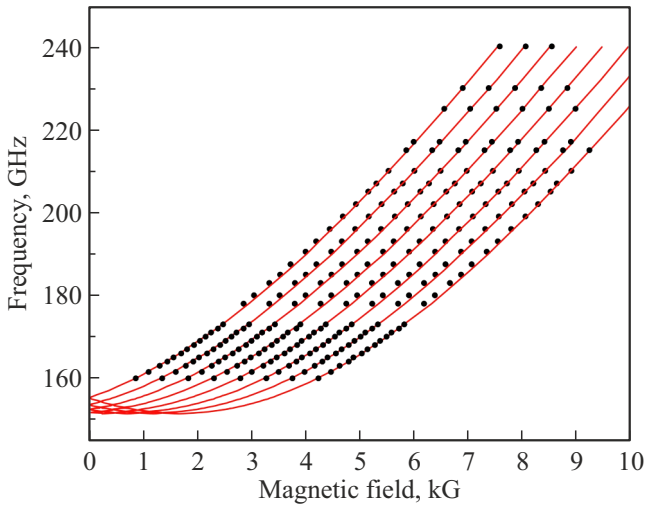

Рис. 3. Измеренная (символы) и вычисленная (сплошные линии) частотно-полевые зависимости сигналов ЭПР одиночных центров в магнитных полях, ориентированных в направлении максимального g-фактора.

тры от разных центров. Однако, присутствие сателлитов рядом с линиями изолированного центра свидетельствует о том, что они имеют близкие значения g-факторов, констант СТС и расщеплений в нулевом поле. Отметим, что наложение на спектр гольмия дополнительных линий ухудшало точность нахождения центра линий и приводило к увеличению погрешности в определении спектральных параметров.

В кристалле алюмината также обнаружен парный центр Ho^{3+}–Ho^{3+}. Примеры спектров димеров приведены на рис. 4.

На рис. 5 показаны частотно-полевые зависимости резонансных переходов димера (низкочастотная ветвь возбуждений), измеренные в той же ориентации, что и для изолированного центра. В нулевом магнитном поле электронный спектр димера содержит четыре нижних состояния ($|1\rangle = (0, 0)$, оба иона в основном состоянии; $|2\rangle = [(1, 0) - (0, 1)]/\sqrt{2}$ и $|3\rangle = [(1, 0) + (0, 1)]/\sqrt{2}$, когда возбужден один из ионов, энергии состояний $|2\rangle$ и $|3\rangle$ различны вследствие взаимодействия между ионами;

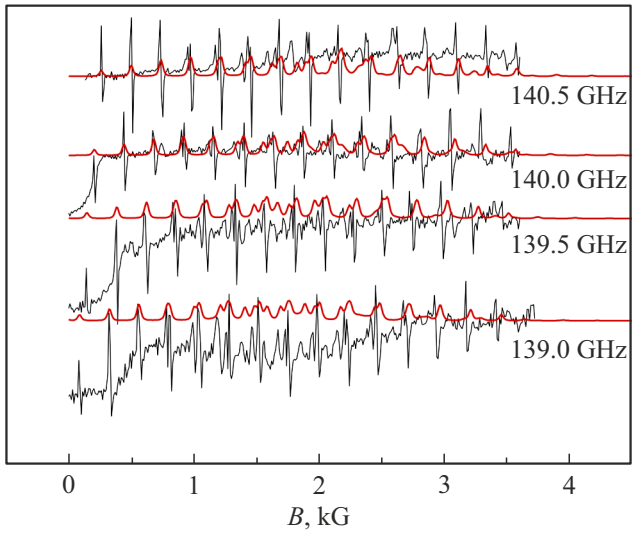

Рис. 4. Измеренные (черные линии) и вычисленные (красные линии) спектры поглощения димера, образованного двумя ближайшими магнитно-эквивалентными ионами Ho1, в магнитных полях, параллельных направлению максимального g-фактора основного дублета одиночных центров Ho1.

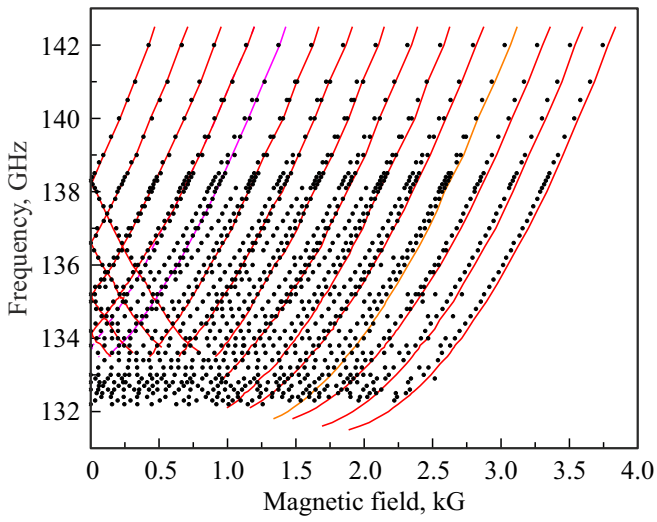

Рис. 5. Измеренные (символы) и вычисленные (сплошные линии) частотно-полевые зависимости зарегистрированных сигналов ЭПР парных центров ионов Ho^{3+} в ближайших магнитно-эквивалентных позициях Ho1 в магнитных полях, параллельных соответствующей магнитной оси **Z**. Пунктирная линия в области частот 134–138 GHz представляет, в качестве примера, дополнительные сигналы, появляющиеся в слабых магнитных полях.

$|4\rangle = (1, 1)$, возбуждены оба иона). С учетом спиновых моментов ядер кратность вырождения каждого из этих состояний равна 64. Таким образом, в области частот, меньших 300 GHz, возможно наблюдение двух разрешенных по четности ветвей магнитных дипольных переходов ($|1\rangle \to |3\rangle$ и $|3\rangle \to |4\rangle$). В соответствии с результатами измерений низкочастотная ветвь спектра ЭПР димеров, которая начинается около частоты 132 GHz, соответствует переходам $|3\rangle \to |4\rangle$, вторая ветвь появляется на частоте ~ 170 GHz и соответствует переходам из основного уровня $|1\rangle \to |3\rangle$. Об этом свидетельствует рост интенсивности линий низкочастотной ветви при небольшом (на несколько градусов) увеличении температуры. Угловая зависимость спектров димера идентична зависимости изолированного центра. Для низкочастотной ветви на частотах выше 140 GHz наблюдалось 15 линий СТС. Однако, интенсивность линий не описывается соотношением 1:2:3:4:5:6:7:8:7:6:5:4:3:2:1, справедливым в случае учета только диагональной компоненты ($AJ_Z I_Z$) сверхтонкого взаимодействия, хотя интенсивности от крайних линий спектра к центру спектра увеличиваются. Линии изолированного центра ограничили область наблюдения резонансных переходов в области высокочастотной ветви димера. Как видно из рис. 3, наблюдение таких переходов на нашем спектрометре было возможно только в магнитных полях до 2 kG. В больших магнитных полях происходило наложение линий изолированного и парного центров. Для низкочастотной ветви построена частотно-полевая зависимость (рис. 5). В слабых магнитных полях наблюдалось расщепление 15 линий димера на многочисленные компоненты (отметим, что полное число возможных переходов в каждой ветви равно $64 \cdot 64 = 4096$). В диапазоне частот 132–135 GHz проследить их частотно-полевую зависимость было невозможно из-за наложения линий.

3. Расчеты спектров и обсуждение

Элементарная ячейка диэлектрических орторомбических кристаллов $YAlO_3$ (пространственная группа симметрии $Pbnm$ (D_{2h}^{16}), постоянные решетки $a = 0.518$ nm, $b = 0.533$ nm, $c = 0.7375$ nm) содержит четыре иона Y^{3+} в позициях с локальной симметрией C_s с координатами (в единицах постоянных решетки a, b, c) $\mathbf{r}_{Y1} = (t, p, 1/4)$, $\mathbf{r}_{Y2} = -\mathbf{r}_{Y1}$, $\mathbf{r}_{Y3} = (1/2 - t, p + 1/2, 1/4)$, $\mathbf{r}_{Y4} = -\mathbf{r}_{Y3}$, где $t = -0.01192$ и $p = 0.05305$ [17,18]. Примесные ионы гольмия замещают ионы иттрия в указанных позициях и образуют два типа магнитно-неэквивалентных парамагнитных центров, Ho1 (в позициях $Y1$ и $Y2$) и Ho2 (в позициях $Y3$ и $Y4$).

Гамильтониан ионов Ho^{3+}, использованный в моделировании результатов измерений спектров ЭПР, определенный в полном пространстве 1001 электронных состояний электронной конфигурации $4f^{10}$, имеет вид

$$H = H_{\mathrm{FI}} + H_{\mathrm{CF}} + H_{\mathrm{Z}}. \quad (1)$$

Таблица 1. Параметры кристаллического поля (см$^{-1}$) для центров Ho1 и Tm1 в кристаллах $YAlO_3$: Ho и $YAlO_3$: Tm

q p	Ho1	Tm1
2 0	15.44	10.44
2 1	755.1	705.1
2 2	245.3	218.3
4 0	28.51	33.51
4 1	−1076.9	−956.9
4 2	−154.5	−154.5
4 3	−984.8	−924.8
4 4	−324.0	−289.0
6 0	59.13	59.13
6 1	19.7	19.7
6 2	178.9	177.9
6 3	159.4	159.4
6 4	−381.8	336.8
6 5	406.7	426.7
6 6	352.0	361.99

В операторе (1) H_{FI} — параметризованный стандартный гамильтониан свободного иона [19], H_{CF} — энергия взаимодействия со статическим кристаллическим полем, H_{Z} —- энергия взаимодействия с внешним магнитным полем $\mathbf{B}_0$. В соответствии с локальной симметрией C_s в декартовой системе координат с осями x, y, z, направленными вдоль кристаллографических осей b, c, a, соответственно, оператор H_{CF} принимает вид

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{CF}} = {} & B_2^0 O_2^0 + B_2^1 O_2^1 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^1 O_4^1 \\ & + B_4^2 O_4^2 + B_4^3 O_4^3 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^1 O_6^1 \\ & + B_6^2 O_6^2 + B_6^3 O_6^3 + B_6^4 O_6^4 + B_6^5 O_6^5 + B_6^6 O_6^6, \quad (2) \end{aligned}$$

где O_q^p — просуммированные по 4f электронам линейные комбинации сферических тензорных операторов [20].

Расчеты параметров кристаллического поля B_q^p (ПКП) выполнены в рамках модели обменных зарядов [21]. ПКП центров Ho1 и Ho2 равны по абсолютной величине, но имеют противоположные знаки при $p = 1, 3, 5$. Результаты расчетов, скорректированные на основе сравнения вычисленных и измеренных резонансных магнитных полей, приведены в табл. 1.

Вычисленные с использованием приведенных выше ПКП энергии штарковских подуровней основного и первого возбужденного мультиплетов ионов гольмия сравниваются с результатами оптической спектроскопии [22] в табл. 2 (собственные значения и волновые функции оператора $H_0 = H_{\mathrm{FI}} + H_{\mathrm{CF}}$ получены численной диагонализацией соответствующей матрицы, построенной в пространстве слэтеровских определителей электронной оболочки $4f^{10}$). В табл. 2 приведены также неприводимые представления группы C_s, описывающие симметрию соответствующих уровней ионов. Операторы

Таблица 2. Энергии E (cm^{-1}) и симметрия (Γ — неприводимые представления) подуровней основного ($^5I_8$) и первого возбужденного ($^5I_7$) мультиплетов иона Ho^{3+} в кристаллическом поле

№	Г	E	E [22]	№	Г	E	E [22]
1	Г1	0	0	1	Г2	5199.1	5186
2	Г2	5.06	6	2	Г1	5199.4	5187
3	Г2	31.35	37	3	Г2	5236.5	5222
4	Г1	74.30	48	4	Г2	5238.2	5253
5	Г1	120.2	58	5	Г2	5261.7	5255
6	Г2	130.9	71	6	Г1	5263.2	5264
7	Г1	206.3	100	7	Г2	5297.3	5266
8	Г2	224.1	126	8	Г1	5303.1	5268
9	Г2	284.5	137	9	Г1	5336.3	5280
10	Г1	299.8	193	10	Г2	5338.8	5288
11	Г1	323.4	211	11	Г1	5351.9	5318
12	Г2	325.1	222	12	Г2	5357.4	5326
13	Г1	442.4	289	13	Г1	5363.9	5337
14	Г2	444.5	327	14	Г2	5374.9	5346
15	Г2	482.6	425	15	Г2	5378.0	5357
16	Г1	487.6	474	–	–	–	–
17	Г1	501.7	499	–	–	–	–

компонент электронного магнитного момента $\mathbf{M}$ (проекции на оси a, b, c) имеют отличные от нуля матричные элементы $\langle \Gamma 1i|M_a|\Gamma 2j\rangle$ и $\langle \Gamma 1i|M_b|\Gamma 2j\rangle$. Вычисленный максимальный g-фактор основного электронного квази-дублета (эффективный спин $S = 1/2$) с энергиями $E_1 = 0$ и $E_2 = 5.06\,cm^{-1}$

$$g = 2\left[(M_{a,12})^2 + (M_{b,12})^2\right]^{1/2}/\mu_B \qquad (3)$$

(μ_B — магнетон Бора) равен 15.8 в магнитном поле, направленном в плоскости ab под углом $+39°$ и $-39°$ к оси b для центров Ho1 и Ho2, соответственно.

Дополнительным обоснованием наличия физического смысла у полученного в данной работе и приведенного в табл. 1 набора ПКП, помимо весьма точного описания магнитных характеристик и качественного согласия вычисленной штарковской структуры двух нижних мультиплетов ионов гольмия с данными оптической спектроскопии [22], является открывшаяся возможность воспроизвести магнитные характеристики примесных некрамерсовских ионов Tm^{3+} (основная электронная конфигурация $4f^{12}$) в кристалле $YAlO_3$, измеренные в работе [11], используя лишь сравнительно небольшие изменения ПКП ионов Ho^{3+} (табл. 1). В частности, мы получили расщепление основного квази-дублета в нулевом магнитном поле $\Delta = 3\,cm^{-1}$ ($2.97\,cm^{-1}$), максимальный g-фактор 10.31 (~ 10) и соответствующую магнитную ось $\mathbf{Z}$ в плоскости (ab) под углом 36.2° (35°) к оси b (в скобках приведены данные измерений [11]).

Гольмий имеет единственный стабильный изотоп ^{165}Ho с ядерным спином $I = 7/2$. Оператор магнитного сверхтонкого взаимодействия имеет вид [6]

$$H_{HF} = A_{HF}\sum_k \Big\{ \mathbf{I}\mathbf{I}_k + \frac{1}{2}\Big[O^0_{2,k}(3s_{kz}I_z - s_k\mathbf{I}) + 3O^2_{2,k}(s_{kx}I_x - s_{ky}I_y) + 3O^{-2}_{2,k}(s_{kx}I_y + s_{ky}I_x) + 6O^1_{2,k}(s_{kx}I_z + s_{kz}I_x) + 6O^{-1}_{2,k}(s_{kz}I_y + s_{ky}I_z)\Big]\Big\}, \qquad (4)$$

где суммирование проводится по $4f$ электронам с орбитальными и спиновыми моментами $\mathbf{l}_k$ и $\mathbf{s}_k$, $A_{HF} = 2\mu_B\gamma_{Ho}\hbar\langle 1/r^3\rangle_{4f}$, $\gamma_{Ho}/2\pi = 8.98\,MHz/T$ — гиромагнитное отношение ядра ^{165}Ho, $\langle r^3\rangle_{4f} = 9.7\,a.u.$ [6]. Как следует из выполненных расчетов, при рассмотрении субтерагерцового ЭПР электрическим квадрупольным сверхтонким взаимодействием в ионах гольмия можно пренебречь.

Процедура расчета огибающих сигналов ЭПР включала проектирование операторов $H_{zx} = \mu_B\sum_k(\mathbf{l}_k + 2\mathbf{s}_k)\mathbf{B}_0$ и H_{HF} на пространство электронно-ядерных собственных волновых функций оператора H_0, отвечающих мультиплетам ^5I_J ($J = 4, 5, 6, 7, 8$). Полученные матрицы с размерностью $(2S+1)(2L+1)(2I+1)$ диагонализируются численно для фиксированных величин и направлений магнитного поля $\mathbf{B}_0$.

Распределения интенсивности резонансного поглощения на частоте ω в спектральных линиях, соответствующих переходам между сверхтонкими подуровнями j и k основного (Γ) и возбужденного (Γ') синглетов, соответственно, в зависимости от магнитного поля при температуре T были вычислены с шагом изменения поля $\delta B_) = 5\cdot 10^{-4}$ T в соответствии с формулой

$$I(\Gamma\to\Gamma', B_0) = \sum_{j\in\Gamma}\sum_{k\in\Gamma'}\left|\langle k(\mathbf{B}_0)|M_B|j(\mathbf{B}_0)\rangle\right|^2 \times \exp(-E_j(\mathbf{B}_0)/k_BT)I_0[E_k(\mathbf{B}_0) - E_j(\mathbf{B}_0) - \hbar\omega], \qquad (5)$$

где M_B — проекция оператора магнитного момента иона на направление магнитного поля, k_B — постоянная Больцмана, и $I_0(B_0)$ — Лоренцева форм-функция индивидуальных переходов с варьируемой шириной.

Моделирование спектров ЭПР димеров (расстояние между ионами в димере $R_{12} = 0.373\,nm$), содержащих ближайшие магнитно-эквивалентные ионы Ho1 (в позициях $\mathbf{r}_{Y1}$ и $\mathbf{r}_{Y2}$) либо Ho2 (в позициях $\mathbf{r}_{Y3}$ и $\mathbf{r}_{Y4}$), было выполнено с использованием оператора Гамильтона

$$H_{dim} = H(1) + H(2) + H_{dip}(1,2) + H_{ex}(1,2), \qquad (6)$$

где к сумме энергий изолированных ионов (см. (1)) добавлены энергии магнитных взаимодействий (диполь-дипольного H_{dip} и изотропного антиферромагнитного обменного H_{ex}). Оператор обменного взаимодействия $H_{ex}(1,2) = J_{ex}\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2$ (где $\mathbf{S}_i$ — оператор полного спинового момента i-го иона) содержит единственный варьируемый параметр модели, обменный интеграл J_{ex},

величина которого ($J_{\text{ex}} = 0.17\,\text{cm}^{-1}$) была определена из сравнения вычисленных огибающих спектров поглощения (рис. 4) и частотно-полевых зависимостей сигналов ЭПР (см. рис. 5) с данными измерений. Расчеты проводились в пространстве состояний димера, определенном кронекеровским произведением подпространств электронно-ядерных волновых функций основных некрамерсовских дублетов двух ионов гольмия, с использованием распределения интенсивности, аналогичного (5), где оператор магнитного момента одного иона заменяется суммой магнитных моментов двух ионов) и частотно-полевых зависимостей сигналов ЭПР с данными измерений (рис. 5). Ось димера лишь незначительно отклонена от оси c, и, поскольку магнитные моменты изолированных ионов лежат в плоскости ab, антиферромагнитное обменное взаимодействие усиливает магнитное дипольное взаимодействие между ионами. В рамках схемы связи Рассел-Саундерса энергию магнитного дипольного взаимодействия получаем в виде $H_{\text{dip}} = D(S_{1a}S_{2a} + S_{1b}S_{2b})$, где $D = \mu_B^2(1 - 1/g_J)^{-2}/R_{12}^3$ и $g_J = 5/4$ — фактор Ланде мультиплета $^5\text{I}_8$. Таким образом, в рассматриваемых димерах ионов гольмия обменное и магнитное дипольное ($D = 0.21\,\text{cm}^{-1}$) взаимодействия имеют сравнимые величины. Отметим, что магнитные свойства аналогичных по структуре димеров примесных ионов иттербия в кристалле YAlO_3, в которых доминирующую роль играет обменное антиферромагнитное взаимодействие, были исследованы в работе [23].

4. Заключение

Несмотря на то, что спектральные и магнитные свойства разбавленных и концентрированных редкоземельных алюминатов изучаются в течение нескольких десятилетий, и ряд актированных ионами Er^{3+}, Tm^{3+}, Ho^{3+} кристаллов YAlO_3 уже используется в лазерах для получения стимулированного излучения в различных диапазонах частоты [24], параметры кристаллического поля (ПКП), действующего на редкоземельные ионы в позициях с локальной симметрией C_s, остаются неизвестными вследствие отсутствия необходимой для построения оператора H_{CF} информации о структуре его собственных функций — волновых функций штарковских подуровней электронных мультиплетов. Единственный известный нам набор 15 ПКП, приведенный в работе [25] для ионов Tm^{3+}, является недостоверным, поскольку получаемая при использовании этих параметров энергия первого возбужденного состояния ($31\,\text{cm}^{-1}$) на порядок величины превышает данные измерений ($3\,\text{cm}^{-1}$ [11]).

В настоящей работе измерены низкотемпературные спектры субтерагерцового ЭПР ван-флековского парамагнетика $\text{YAlO}_3:\text{Ho}^{3+}$ (1.5%). Обнаружены два типа парамагнитных центров, образованных изолированными ионами Ho^{3+} в магнитно-неэквивалентных позициях ионов Y^{3+}, и димеры, содержащие ближайшие магнитно-эквивалентные ионы Ho^{3+}. Спектры изолированных центров имеют разрешенную сверхтонкую структуру. Наблюдаемые спектральные линии соответствуют резонансным переходам между сверхтонкими подуровнями основного и первого возбужденного синглетов в основном мультиплете $^5\text{I}_8$. Измерена величина штарковского расщепления между этими синглетами. Направления максимального g-фактора магнитно-неэквивалентных центров лежат в плоскости (ab) и отвернуты от кристаллографического направления b на $+37^\circ$ и -37°. На основании анализа спектров и расчетов в рамках модели обменных зарядов определены ПКП, использование которых дало возможность воспроизвести результаты измерений.

Спектры димера соответствуют резонансным переходам между электронно-ядерными подуровнями четырех электронных уровней двух некрамерсовских квази- дублетов. Согласно правилам отбора по четности наблюдались переходы с основного на второй возбужденный и из второго возбужденного на третий возбужденный уровень. Построены две частотно-полевые зависимости переходов для соответствующих ветвей спектра возбуждений. Высокочастотная ветвь спектра димеров наложена на спектр возбуждений изолированных центров и регистрируется в ограниченном диапазоне магнитных полей. Низкочастотная ветвь спектра имеет сложную структуру, содержащую большое число интенсивных и слабых линий. В расчете спектра димера, кроме энергий изолированных ионов, были учтены магнитное диполь-дипольное и изотропное антиферромагнитное обменное взаимодействия. Полученная величина обменного интеграла в димерах может быть использована при построении теории обнаруженного при температуре $T_N = 0.16\,\text{K}$ антиферромагнитного электронно-ядерного упорядочивания в концентрированном соединении HoAlO_3 [26].

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.А. Шустову за ориентацию кристалла на рентгеновском дифрактометре.

Финансирование работы

Работа в КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН. Работа БЗМ была поддержана субсидией, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в области научной деятельности (проект № FZSM-2024-0010), а АГП Госкомитетом по науке Республики Армения в рамках проекта № 1-6/23-I/IPR.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A.A. Kaminskii. Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes, CRC Press (1996). Section 1.4.5.
[2] Х.С. Багдасаров, А.А. Каминский. Письма в ЖЭТФ **9**, 501 (1969).
[3] J. Sulk, M. Nemec, M. Jelínek, H. Jelínkova, V. Kubecek, K. Nejezchleb, J. Polak. Proc. SPIE **11980**, 119800D (2022).
[4] M. Malinowski, M. Kaczkan, A. Wnuk, M. Szuflinska. J. Lumin. **106**, 269 (2004).
[5] E. Galluci, C. Dujardin, M. Boudeulle, C. Pedrini, A.G. Petrosyan, T. Hansen. In: Proceedings of International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT'99). Moscow (2000). P. 506–510.
[6] D.S. Pytalev, E.P. Chukalina, M.N. Popova, G.S. Shakurov, B.Z. Malkin, S.L. Korableva. Phys. Rev. B **86**, 115124 (2012).
[7] A.A. Konovalov, D.A. Lis, B.Z. Malkin, S.I. Nikitin, K.A. Subbotin, V.F. Tarasov, E.N. Vorobieva, E.V. Zharikov, D.G. Zverev. Appl. Magn. Reson. **28**, 267 (2005).
[8] G.S. Shakurov, E.P. Chukalina, M.N. Popova, B.Z. Malkin, A.M. Tkachuk. Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 24727 (2014).
[9] Г.Р. Асатрян, Г.С. Шакуров, А.Г. Петросян, Д.Д. Крамущенко, К.Л. Ованесян. ФТТ **64**, *6*, 697 (2022).
[10] G.R. Asatryan, G.S. Shakurov, N.M. Lyadov, K.L. Hovhannesyan, A.G. Petrosyan. Opt. Memory Neural Networks **32**, *3*, S356 (2023).
[11] Г.Р. Асатрян, А.П. Скворцов, Г.С. Шакуров. ФТТ **55**, 958 (2013).
[12] А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, Л.Н. Демьянец, В.А. Кузнецов, А.Н. Лобачев. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 3. Образование кристаллов. М.: Наука (1980). [English Edition: A.A. Chernov, E.J. Givargizov, K.S. Bagdasarov, V.A. Kuznetsov, L.N. Demianets, A.N. Lobachev. Modern Crystallography III: Crystal Growth (Springer Series in Solid-State Sciences, vol. 36). Springer, Berlin (1984)].
[13] A.G. Petrosyan. J. Cryst. Growth **139**, 372 (1994).
[14] Г.Р. Асатрян, J. Rosa. ФТТ **44**, *5*, 830 (2002).
[15] Э.А. Маркосян, А.Г. Петросян, Э.Г. Шароян. ФТТ **15**, 2504 (1973).
[16] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. Appl. Magn. Reson. **2**, *3*, 571 (1991).
[17] R. Diehl, G. Brandt. Mat. Res. Bull. **10**, 85 (1975).
[18] N.L. Ross, J. Zhao, R.J. Angel. J. Solid State Chem. **177**, 1276 (2004).
[19] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana. J. Chem. Phys. **90**, 3443 (1989).
[20] V.V. Klekovkina, A.R. Zakirov, B.Z. Malkin, L.A. Kasatkina. J. Phys. Confer. Ser. **324**, 012036 (2011).
[21] B.Z. Malkin. In: Spectroscopy of solids containing rare earth ions / Eds. A.A. Kaplyanskii, R.M. Macfarlane. North-Holland, Amsterdam (1987). Ch. 2. P. 13.
[22] B.-Q. Yao, X.-M. Duan, L.-L. Zheng, Y.-L. Ju, Y. Wang, G.-J. Zhao, Q. Dong. Opt. Express **16**, *19*, 14668 (2008).
[23] S.E. Nikitin, Tao Xie, A. Podlesnyak, I.A. Zaliznyak. Phys. Rev. B **101**, 245150 (2020).
[24] F. Cassouret, A. Nady, P. Loiko, S. Normani, A. Braud, W. Chen, V. Petrov, D. Sun, P. Zhang, B. Viana, A. Hideur, P. Camy. Opt. Lett. **49**, 2970 (2024).
[25] J.M. O'Hare, V.L. Donlan. Phys. Rev. B **14**, 3732 (1976).
[26] J. Hammann, M. Ocio. J. Magn. Magn. Mater. **15–18**, 39 (1980).

Редактор Ю.Э. Китаев