

ЭПР ионов Ce^{3+} в монокристаллах тиогаллата свинца

© Г.Р. Асатрян¹, В.В. Бадиков², Д.Д. Крамущенко¹, В.А. Храмцов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия

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

(Поступила в Редакцию 28 марта 2012 г.)

Приведены результаты исследования методом электронного парамагнитного резонанса примесных ионов Ce^{3+} в монокристаллах тиогаллата свинца $PbGa_2S_4$. Ионы Ce^{3+} замещают ионы Pb^{2+} в кристаллической решетке $PbGa_2S_4$. Наблюдается ряд парамагнитных центров иона церия в тиогаллате свинца. Спектры описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии с эффективным спином $S = 1/2$. Получены значения g -факторов основных центров церия. Большое число парамагнитных центров обусловлено как неэквивалентными положениями свинца, так и локальной компенсацией заряда при замещении $Ce^{3+} \rightarrow Pb^{2+}$.

Работа поддержана Министерством образования и науки России в рамках контрактов № 14.740.11.0048 и 16.513.12.3007, программами Российской академии наук „Спиновые явления в твердотельных наноструктурах и спинтроника“, „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“ и грантами РФФИ.

1. Введение

Монокристаллы тиогаллата свинца, легированные церием, являются перспективной активной средой для лазеров среднего ИК-диапазона (от 3 до $5\mu m$) [1,2]. Этот диапазон соответствует так называемому „окну прозрачности“ атмосферы Земли, что приводит к малым потерям излучения при его распространении в атмосфере, и является очень важным для науки и применения в современных технологиях. Лазеры этого диапазона могут использоваться в системах локации, для экологического контроля загрязнения окружающей среды, а также в медицинских целях. Критерием выбора данной кристаллической матрицы для лазерных материалов наряду с оптическими характеристиками является непротяженный фоновый спектр, также эти кристаллы обладают хорошими механическими свойствами и негигроскопичны. В настоящее время успешно выращиваются кристаллические матрицы на основе тиогаллата свинца ($PbGa_2S_4$), активированные ионами неодима, диспрозия и церия.

Исследованию оптических и лазерных свойств монокристаллов $PbGa_2S_4$, активированных редкоземельными элементами, посвящен ряд работ [1,3–6]. Тем не менее в литературе отсутствовали публикации по исследованию кристаллов $PbGa_2S_4$ методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который является одним из наиболее прямых методов исследования структуры примесных центров, активных для применения в квантовой электронике [7,8]. Метод ЭПР позволяет определить спин, зарядовое состояние примеси, найти локальную симметрию центра и состав ближайшего окружения, структуру энергетических уровней, особенности взаимодействия с кристаллической решеткой, выявить наличие различных дефектов структуры в непосредственной близости от примеси и т.д. Прогресс в области

получения и исследования диамагнитных кристаллов для квантовой электроники, активированных ионами переходных и редкоземельных элементов, во многом зависит от полноты изученности спектроскопических свойств активированных кристаллов. Ранее в работе [9] нами исследовались монокристаллы тиогаллата свинца, активированные ионами диспрозия.

2. Выращивание кристаллов и эксперимент

Монокристаллы тиогаллата свинца выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера из шихты стехиометрического состава, состоящей из сульфида свинца и сульфида галлия, в вакуумированных до остаточного давления $2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg кварцевых ампулах диаметром 24 mm и длиной 200 mm. Масса шихты в ампуле составляла 200–250 g. Ампула с шихтой устанавливалась в печь для выращивания в зону разогрева, где температура шихты доводилась до $920\text{--}930^\circ C$, и выдерживалась при этой температуре в течение 3 h, после чего ампула опускалась в зону кристаллизации. Оптимальные параметры ростового процесса следующие: скорость прохода зоны кристаллизации 6 ± 2 mm/day, температурный градиент в зоне кристаллизации $10 \pm 2^\circ C/cm$. Характерная длительность ростового процесса 20 суток. Содержание Ce_2S_4 в шихте составляло примерно 0.1 at.%.

Для исследований были изготовлены монокристаллические образцы тиогаллата свинца, активированные ионами церия, в виде прямоугольных параллелепипедов размером $1.5 \times 2 \times 5$ mm. Образцы предварительно ориентировались рентгеновскими методами в кристаллографических плоскостях с погрешностью не более $30'$. Спектры ЭПР монокристаллов $PbGa_2S_4$ с примесью

ионов Ce^{3+} регистрировались на стандартном радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона в интервале температур 4–30 К.

3. Экспериментальные результаты

В образцах монокристаллов $PbGa_2S_4$, активированных ионами Ce^{3+} , при низких температурах в трехсантиметровом диапазоне длин волн наблюдается интенсивный спектр ЭПР, состоящий из большого числа компонент (более 45 линий). Линии ЭПР сгруппированы и имеют подобные ориентационные и температурные зависимости. Спектр несомненно принадлежит ионам церия, о чем свидетельствуют значения g -факторов, характерные для Ce^{3+} . На рис. 1 приведен общий вид угловых зависимостей всех сгруппированных линий при вращении в плоскости (yz). При малых значениях угла θ между внешним магнитным полем и кристаллографическим направлением y в плоскости (yz) выделяются преимущественно четыре интенсивные линии и ряд сгруппированных вокруг линий ЭПР малой интенсивности. При увеличении угла ($\theta > 20^\circ$) спектр ЭПР значительно усложняется. Увеличивается число компонент спектра, меняется соотношение интенсивностей между ними, что усложняет однозначный анализ отдельных линий. На рис. 2 приведен вид спектра при значении $\theta = 80^\circ$, где наблюдаемые компоненты разрешены достаточно хорошо. Имея подобные температурные зависимости, интенсивные линии и линии малой интенсивности тем не менее обладают разными временами спин-решеточной релаксации. При повышении температуры линии малой интенсивности уширяются быстрее, интенсивность их падает резко и можно выделить три основных центра. На рис. 3 приведены температурные зависимости спектров $PbGa_2S_4:Ce^{3+}$ при $\theta = 0^\circ$ в плоскости (yz). Это позволяет более подробно исследовать эти центры в

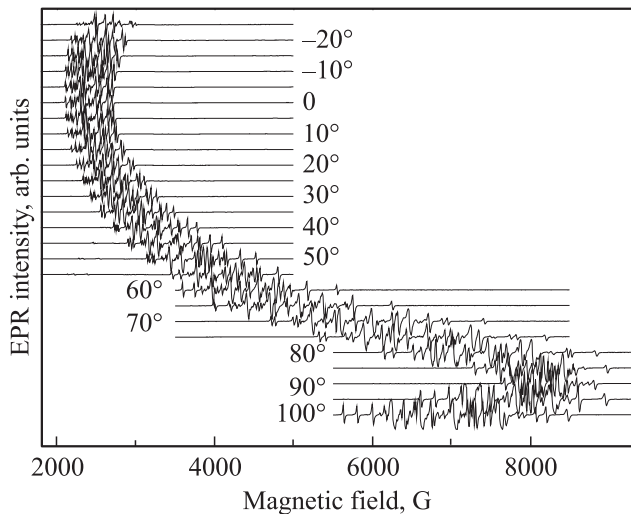


Рис. 1. Угловые зависимости спектров ЭПР ионов Ce^{3+} в титогаллате свинца в кристаллографической плоскости (yz) при $T = 4.2$ К, $\nu = 9.23$ GHz.

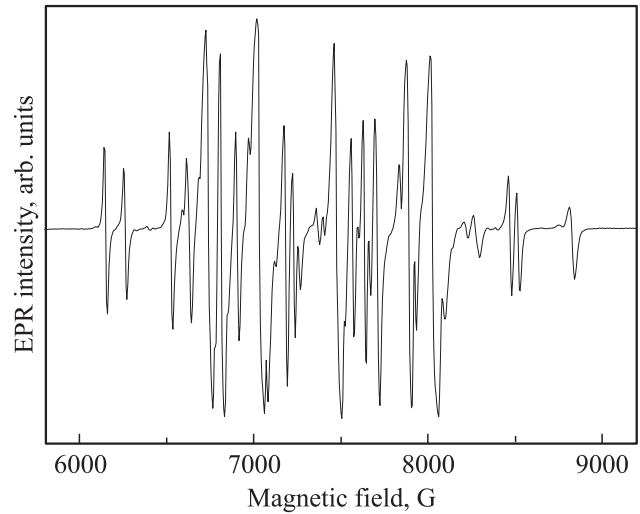


Рис. 2. Спектр ЭПР ионов Ce^{3+} в $PbGa_2S_4$ при $\theta = 80^\circ$ в плоскости (yz) при $T = 4.2$ К.

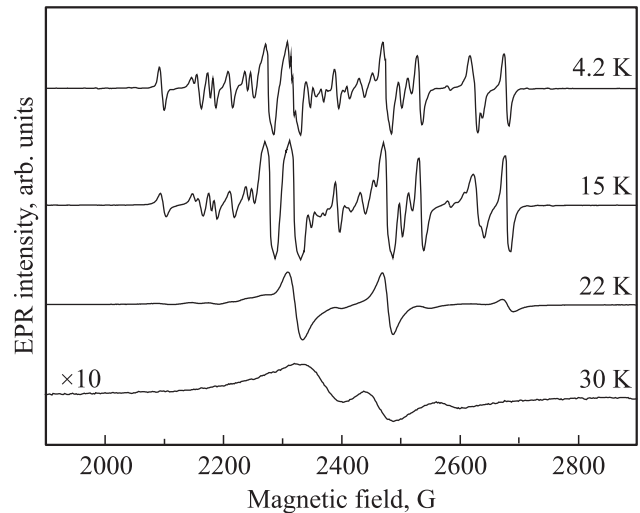


Рис. 3. Температурные зависимости спектров ЭПР ионов Ce^{3+} в $PbGa_2S_4$ при $\theta = 0^\circ$ в плоскости (yz).

широком интервале углов. На рис. 4 приведены экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) угловые зависимости магнитных полей этих линий в плоскостях (yz) при температуре 26 К. На рис. 5 показаны те же угловые зависимости магнитных полей этих линий в плоскости (xy) при температуре 4.2 К. Следует отметить, что в плоскости (xy) при углах θ , близких к 90° , одна из линий расщепляется на две. Ориентационные зависимости от магнитного поля всех линий описываются ромбическим спиновым гамильтонианом вида

$$H = \beta \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S}, \tag{1}$$

где эффективный спин $S = 1/2$, \mathbf{B} — внешнее магнитное поле, \mathbf{g} — тензор, описывающий анизотропный электронный g -фактор.

В таблице приведены главные значения g -тензора для четырех указанных выше интенсивных линий церия, полученные из экспериментальных ориентационных зависимостей спектров ЭПР. При этом направления главных локальных магнитных осей для двух центров ионов Ce^{3+} в титгаллате свинца относительно кристаллографических осей решетки в плоскости (yz) совпадают с направлением z . Для третьего из центров Ce^{3+} эта ось отличается от направления z кристалла поворотом на -4° в плоскости (yz) . Следует отметить, что полученные нами значения величин g -факторов являются характерными для ионов церия, исследованных ранее в различных кристаллах [8,10]. Следует также отметить, что в плоскости (xy) при значениях угла $\theta \approx 46 \pm 2^\circ$ все линии ЭПР совмещаются, т.е. все парамагнитные центры Ce^{3+} становятся магнитно-эквивалентными.

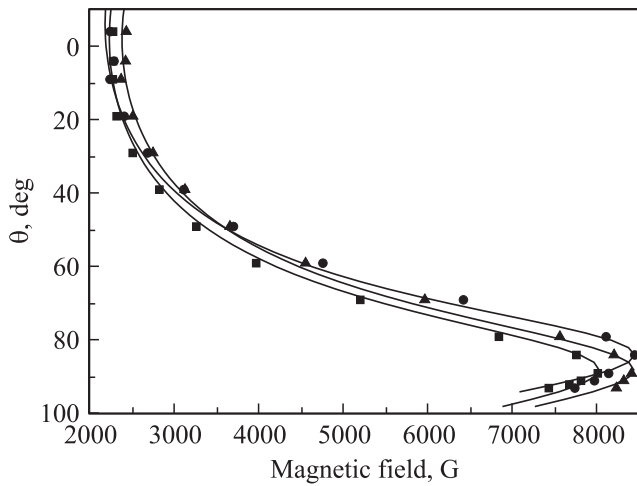


Рис. 4. Экспериментальные и расчетные угловые зависимости резонансных магнитных полей интенсивных центров Ce^{3+} в титгаллате свинца при $T = 26$ К в плоскости (yz) .

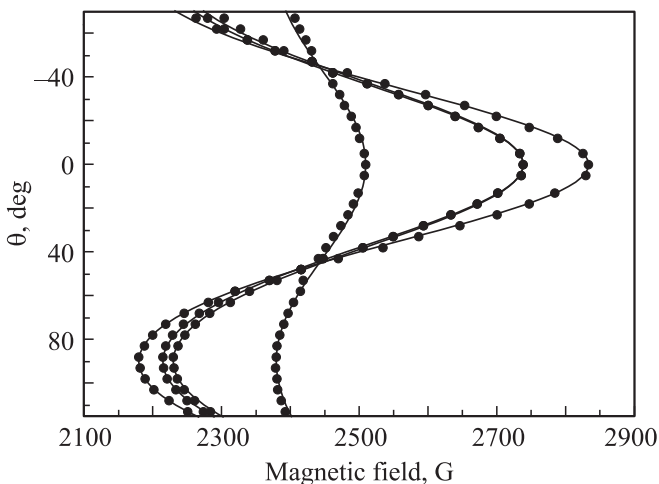


Рис. 5. Экспериментальные и расчетные угловые зависимости резонансных магнитных полей интенсивных центров Ce^{3+} в титгаллате свинца при $T = 4.2$ К в плоскости (xy) .

Экспериментально полученные значения g -факторов четырех интенсивных линий ЭПР ионов Ce^{3+} в $PbGa_2S_4$

Центр Ce	g_x	g_y	g_z
Ce1	2.43	2.98	0.83
Ce2	2.65	2.79	0.79
Ce3	2.34	3.05	0.79
Ce4	2.43	3.00	0.83

4. Обсуждение результатов

На основании исследования ориентационных и температурных зависимостей спектров ЭПР монокристаллов титгаллата свинца, активированных церием, можно утверждать, что мы наблюдаем спектры от ионов Ce^{3+} , локализованных в узлах Pb^{2+} кристаллической решетки.

Известно, что основное состояние $^2F_{5/2}$ иона Ce^{3+} ($4f^1$) отстоит от возбужденного состояния $^2F_{7/2}$ примерно на 2000 см^{-1} , поэтому возбужденное состояние в спектрах ЭПР в X -диапазоне не обнаруживается. Кристаллическое поле ромбической симметрии в узлах свинца расщепляет основной уровень на три крамерсовых дублета [7], для которых получаются следующие главные значения g -факторов:

$$\begin{aligned} \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle g_{\parallel} &= 0.86, & g_{\perp} &= 2.57, \\ \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle g_{\parallel} &= 2.57, & g_{\perp} &= 0, \\ \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle g_{\parallel} &= 4.29, & g_{\perp} &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Сравнивая полученные нами экспериментально значения g -факторов (см. таблицу) с (2), можно сделать вывод, что для иона Ce^{3+} в $PbGa_2S_4$ нижним является дублет $|\pm \frac{1}{2}\rangle$.

В исследованном нами ранее случае иона Dy^{3+} [9] наблюдался один тип парамагнитных центров, несмотря на то что в кристаллической решетке $PbGa_2S_4$ имеются три структурно-неэквивалентных положения $Pb1$, $Pb2$ и $Pb3$ ионов свинца. Однако в случае церия наблюдается значительно большее количество парамагнитных центров. Природный церий не имеет нечетных изотопов, поэтому в спектрах ЭПР этого иона не наблюдается магнитная сверхтонкая структура; следовательно, все наблюдаемые линии обусловлены магнитно-неэквивалентными положениями иона Ce^{3+} в решетке титгаллата свинца. На рис. 3 показаны изменения спектров ЭПР при повышении температуры. Видно, что линии изменяются с температурой по-разному, что, очевидно, связано с различными релаксационными характеристиками центров. Наблюдаемые изменения в спектрах ЭПР практически исключают возможность дефектности структуры кристаллов, поскольку в случае несовершенства кристалла

(разориентация отдельных блоков, двойникование) все линии при повышении температуры изменялись бы одинаково. Это соответствует данным рентгеновского анализа.

По нашему мнению, такое большое число линий возможно при искажении ближайшего окружения парамагнитного центра дефектом, локализованным в ближайшем окружении Ce^{3+} . Гетеровалентное замещение ионов Pb^{2+} ионами Ce^{3+} требует компенсации лишнего положительного заряда. При локальной компенсации дефекты могут быть образованы вакансиями ионов свинца или галлия в катионном окружении Ce^{3+} . Рассмотрим более подробно ближайшее окружение ионов Pb^{2+} , замещаемых ионами Ce^{3+} .

Ионы Pb^{2+} в титгаллате свинца в ближайшем окружении имеют восемь ионов серы, расположенных на различных расстояниях от центра таким образом, что формируются три структурно неэквивалентные тетрагональные антипризмы. Для положения Pb3 локальной симметрией для этих полиэдров является C_2 , а для положений Pb1 и Pb2 — симметрия D_2 . При этом узел Pb3 имеет два магнитно-неэквивалентных положения, а Pb1 и Pb2 — по одному. Зарегистрированные четыре интенсивные линии ЭПР качественно соответствуют такой картине. В следующей катионной сфере иона Pb^{2+} находятся восемь ионов свинца на расстояниях от 5.1 до 6.1 Å. Следующая (галлиевая) сфера иона свинца представляет собой фигуру, состоящую из двенадцати ионов, удаленных от центра на расстояния от 3.8 до 4.6 Å. При образовании вакансий в каком-либо из свинцовых или галлиевых узлов при всех возможных конфигурациях их расположения в многогранниках кратность неэквивалентных парамагнитных центров значительно увеличивается. При наличии вакансии как в узлах Pb^{2+} , так и Ga^{3+} возможно образование более сорока неэквивалентных положений. Таким образом, локальная компенсация вакансиями свинца и галлия, возможно, и является причиной столь большого числа наблюдаемых линий ЭПР от иона Ce^{3+} . В работе [11] сообщалось о наблюдении спектров ЭПР иона Ce^{3+} в аналогичном кристалле SrGa_2S_4 , где предлагалась модель компенсации заряда в виде дополнительного иона S^{2-} . Наличие дополнительного иона серы в окружении Ce^{3+} не привело бы к образованию такого большого количества неэквивалентных парамагнитных центров в нашем случае. Таким образом, легирование церием титгаллата свинца ведет к замещению ионами Ce^{3+} позиций свинца. При этом часть ионов Ce^{3+} имеет нелокальную компенсацию заряда (интенсивные линии), а часть — локальную компенсацию с вакансией иона свинца или галлия в ближайшем окружении парамагнитного центра. Наблюдение столь большого числа парамагнитных центров иона Ce^{3+} в PbGa_2S_4 также указывает на замещение именно узлов свинца. Если бы локализация ионов Ce^{3+} была в галлиевых узлах, то не было бы никаких дефектов для компенсации лишнего положительного заряда, и мы наблюдали бы

только четыре линии ЭПР от магнитно-неэквивалентных положений. Кроме того, вероятность замещения Ga^{3+} ионами Ce^{3+} очень мала из-за значительной разницы в ионных радиусах: $R(\text{Pb}^{2+}) = 1.29 \text{ \AA}$, $R(\text{Ga}^{3+}) = 0.47 \text{ \AA}$, а $R(\text{Ce}^{3+}) = 1.04 \text{ \AA}$.

Наблюдаемые в низких магнитных полях линии ЭПР малой интенсивности, так же как и в случае титгаллата свинца, активированного диспрозием, по предварительной оценке обусловлены неконтролируемой примесью ионов трехвалентного железа. Число неэквивалентных положений и ориентационные зависимости этих спектров аналогичны приведенным ранее в работе [12], где исследовался ЭПР ионов Fe^{3+} в TlGaS_2 .

Авторы выражают благодарность П.Г. Баранову за подробное и полезное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Д. Бадиков, В. Бадиков, М. Дорошенко, А. Финтисова, Г. Шевырдяева. Фотоника 4, 24 (2008).
- [2] V. Badikov, D. Badikov, M. Doroshenko, V. Panyutin, V.I. Chizhikov, G. Shevirnyaeva. Opt. Mater. **31**, 184 (2008).
- [3] А.Г. Аванесов, Д.В. Бадиков, В.В. Бадиков, М.Е. Дорошенко, Г.С. Шевырдяева. Материалы XIV Всерос. конф. „Оптика и спектроскопия конденсированных сред“. Краснодар, Россия (2008). С. 18.
- [4] T.T. Basiev, M.E. Doroshenko, V.V. Osiko, D.V. Badikov. Adv. Solid-State Photonics (ASSP). Vienna, Austria (2005). TuB10.
- [5] T.E. Peters, J.A. Baglio. J. Electrochem. Soc. **119**, 230 (1972).
- [6] Д.В. Бадиков. Автореф. канд. дис. Кубанский гос. ун-т, Краснодар (2008). 20 с.
- [7] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). 652 с.
- [8] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [9] Г.Р. Асатрян, В.Д. Бадиков, Д.Д. Крамущенко, В.А. Храпцов. ФТТ **54**, 1171 (2012).
- [10] М.В. Власова, Н.Г. Каказей, А.М. Калиниченко, А.С. Литовченко. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов. Наук. думка, Киев (1987). 719 с.
- [11] W.L. Warren, K. Vanheusden, M.A. Rodrigez, C.H. Seager, D.R. Tallant, P.D. Rack, P.H. Holloway, B.K. Wagner, C.J. Summers, P.N. Yocom. Appl. Phys. Lett. **70**, 478 (1997).
- [12] M. Acikgoz, S. Kazan, F.A. Mikailov, E. Kerimova, B. Aktas. Cryst. Res. Technol. **43**, 863 (2008).