

05:07

Влияние композиционной неупорядоченности на спектр электронного парамагнитного резонанса термически заселенного возбужденного состояния ионов Er^{3+} в смешанных гранатах YLuAG

© Г.Р. Асатрян, В.А. Храмцов

Учреждение Российской академии наук, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

194021 Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступило в Редакцию 27 апреля 2009 г.)

Приведены результаты исследования электронного парамагнитного резонанса ионов Er^{3+} в термически заселенном первом возбужденном состоянии в монокристаллах смешанных иттрий-лютециевых гранатов $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YLuAG), где $0 \leq x \leq 1$. В композиционно неупорядоченных YLuAG обнаружен ряд новых, по сравнению с $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), парамагнитных центров Er^{3+} , обусловленных изменением симметрии и величины кристаллического поля при изоморфном замещении Y^{3+} на Lu^{3+} в иттриевой подрешетке гранатов. Установлена природа и рассчитаны вероятности образования новых парамагнитных центров.

Введение

Кристаллические соединения со структурой граната (в частности иттрий-алюминиевый гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), активированные примесями редкоземельных элементов, широко применяются в квантовой электронике [1,2]. В последние годы в связи с применением лазеров в медицине особый интерес представляют гранаты, активированные эрбием, излучающие в области $3 \mu\text{m}$. Прогресс в этой области во многом зависит от надежности информации о спектральных свойствах этих кристаллов. Известно, что уширение спектральных линий используется для увеличения эффективности в лазерных материалах, работающих в режиме модулированной добротности, а также для перестройки лазерной генерации в пределах ширины линии излучения. Наиболее эффективным методом уширения линий излучения является замена части ионов Y примесью другого элемента, в частности Lu. В связи с этим представляет интерес исследование смешанных кристаллов $(\text{YLu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с целью выяснения причин уширения спектров в них.

Одним из прямых и наиболее информативных методов исследования примесных и собственных дефектов в конденсированных средах является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) [3,4], позволяющий провести химическую идентификацию примеси, найти ее зарядовое состояние, локальную симметрию примесного центра и состав ближайшего окружения.

До последнего времени в литературе было сравнительно мало работ по исследованию смешанных гранатов методом ЭПР. К настоящему времени этим методом изучены ионы Mo^{3+} в иттрий-лютециевых кристаллах $\text{Y}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ [5,6]. В этих кристаллах часть ионов Y^{3+} и Al^{3+} изоморфно замещается ионами Lu^{3+} и Sc^{3+} в кристаллической решетке, и образуется ряд твердых растворов. В настоящей работе впервые приводятся результаты детального исследования спектров ЭПР ионов Er^{3+} в монокристаллах смешанного

граната $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YLuAG), с $x = 0.05$ и 0.1 как в основном, так и в термически заселенном первом возбужденном состоянии.

Структура кристалла

Кристаллическая структура иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ принадлежит к пространственной группе симметрии $\text{O}_h^{10}-\text{Ia}3\text{d}$ и подробно описана в ряде работ, например [7,8]. В элементарной ячейке граната атомы алюминия занимают два типа узлов с различной кислородной координацией. 16 ионов Al^{3+} окружены шестью ионами кислорода, образующими октаэдр (α -положения с локальной симметрией C_{3i}) и 24 иона в тетраэдрическом окружении ионов O^{2-} (d -положения с локальной симметрией S_4). 24 иона иттрия находятся в додекаэдрическом кислородном окружении (c -положения, локальная симметрия D_2). Иттриевые (c -узлы) образуют объемноцентрированную решетку; Y^{3+} и ионы алюминия с тетраэдрическим окружением находятся на средних линиях граней куба. Расстояния от центрального иттрия до ионов кислорода ближайшего окружения равны 2.313 и 2.44 \AA . Во второй координационной сфере иттриевого узла, которая будет детально рассмотрена при обсуждении результатов, расположены четыре других иона иттрия. Ионы Y^{3+} или редкоземельных элементов находятся в шести неэквивалентных c -положениях. Поэтому для парамагнитных ионов, локализованных в этих положениях решетки, будет наблюдаться шесть магнитно-неэквивалентных положений в спектрах ЭПР для произвольной ориентации внешнего магнитного поля \mathbf{H} таким образом, что их локальные оси x направлены вдоль $[001]$, а оси y и z совпадают с кристаллографическими направлениями $[011]$ и $[0\bar{1}1]$. При вращении внешнего магнитного поля в плоскости (110) в спектре ЭПР парамагнитного иона, находящегося в c -узлах, из-за попарной эквивалентности некоторых узлов вместо

шести наблюдаются только четыре линии. Эти линии затем сливаются в два сигнала при $\mathbf{H} \parallel [100]$ и $\mathbf{H} \parallel [111]$ и в три сигнала при $\mathbf{H} \parallel [110]$. Соответствующие интенсивности ЭПР сигналов для этих ориентаций должны иметь отношения 4 : 2, 3 : 3 и 4 : 1 : 1.

Экспериментальная часть

Нами исследовались монокристаллы YLuAG, активированные ионами эрбия вплоть до концентрации ~ 0.1 at.%. Кристаллы выращивались методом вертикальной направленной кристаллизации в Институте физических исследований Национальной академии наук Армении (г. Аштарак, Республика Армения). Спектры ЭПР монокристаллов $(Y_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ с примесью ионов Er^{3+} регистрировались на стандартном радиоспектрометре фирмы JEOL трехсантиметрового диапазона в широком температурном интервале 4–100 К. Образцы для исследований предварительно ориентировались рентгенодифракционным методом с погрешностью $\pm 0.5^\circ$ и вырезались в кристаллографических плоскостях (110), и (100) в виде прямоугольных параллелепипедов размером $1.5 \times 2 \times 5$ mm. Более точное ориентирование главных магнитных осей относительно внешнего магнитного поля производилось радиоспектроскопическим методом непосредственно в СВЧ-резонаторе по известным сигналам ЭПР ионов Mo^{3+} .

Результаты и их обсуждение

В кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ ионы эрбия, как и большинство редкоземельных элементов, замещают ионы Y^{3+} . ЭПР ионов Er^{3+} ($4f^{11}$, основное состояние $^4I_{15/2}$) в иттрий-алюминиевом гранате был исследован в работах [9–10]. Из-за небольшого расщепления между штарковскими компонентами ($\Delta = 24 \text{ cm}^{-1}$) в спектрах ЭПР наблюдаются как основное состояние, так и термически заселенное первое возбужденное [12].

На рис. 1 приведены экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) ориентационные зависимости резонансных магнитных полей спектров ЭПР ионов Er^{3+} в монокристалле $Y_3Al_5O_{12}$ в кристаллографической плоскости (110), при частоте 9.35 GHz и температуре 10 К. Эти зависимости описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии вида

$$H = \beta \mathbf{H} \mathbf{g} S + \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I}, \quad (1)$$

где эффективный спин $S = 1/2$, \mathbf{g} и \mathbf{A} — тензоры g -фактора и сверхтонкого взаимодействия соответственно, β — магнетон Бора. Для нечетного изотопа эрбия ^{167}Er ядерный спин $I = 7/2$. Расчетные зависимости на рис. 1 получены путем прямой диагонализации спинового гамильтониана со следующими значениями параметров g -тензора: $g_x = 3.71 \pm 0.05$, $g_y = 7.75 \pm 0.01$, $g_z = 7.35 \pm 0.05$ Er_0^{3+} (основное состояние) и $g_x = 2.036 \pm 0.005$, $g_y = 1.995 \pm 0.001$,

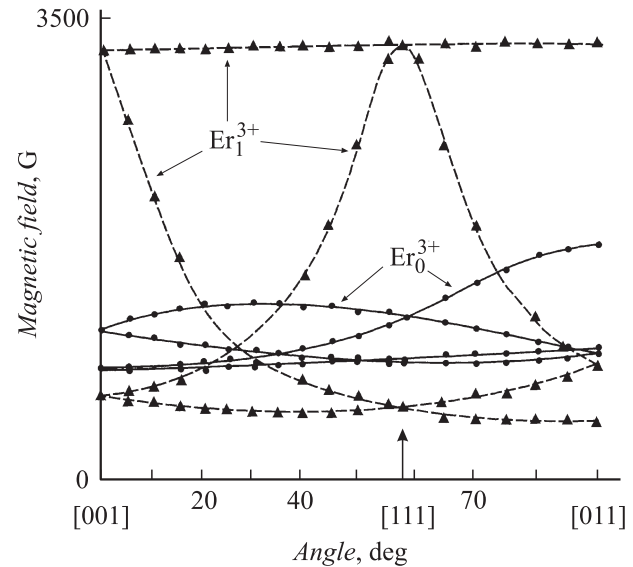


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) ориентационной зависимости магнитных полей спектров ЭПР иона Er^{3+} в YAG в плоскости (110) при $T = 10$ К.

$g_z = 14.6 \pm 0.1$ для Er_1^{3+} (возбужденное состояние). При этом главные локальные магнитные оси ионов Er^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате ориентированы таким образом, что оси x направлены вдоль кристаллографической оси $[100]$ кристалла, а оси y и z расположены в плоскости (110). Локальная магнитная ось $z \parallel [110]$.

На рис. 2 приведены спектры ЭПР монокристаллов $(Y_{0.95}Lu_{0.05})_3Al_5O_{12} : Er^{3+}$ ($x = 0.05$), где наряду с основными наблюдается ряд новых, дополнительных линий. Обозначим новые линии в спектрах ЭПР как $Er_1(1)$ и $Er_1(2)$, где индексы означают их принадлежность к возбужденному состоянию. Эти линии сгруппированы около основных линий эрбия. Интегральные интен-

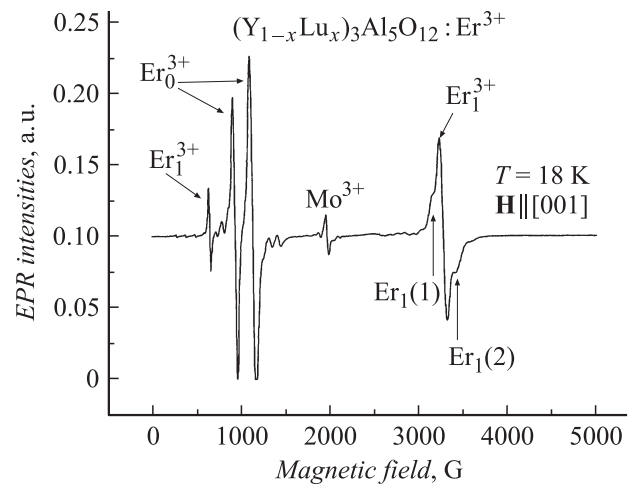


Рис. 2. Спектр ЭПР основного, термически заселенного первого возбужденного состояния, а также дополнительных центров иона Er^{3+} в $(Y_{0.95}Lu_{0.05})_3Al_5O_{12}$ при $\nu = 9.35$ GHz, ориентации $\mathbf{H} \parallel [001]$ и $T = 18$ К.

сивности новых линий ЭПР зависят от концентрации дополнительной примеси лютеция и растут с величиной x .

На рис. 3 приведены спектры ЭПР ионов Er^{3+} в YAG с различным содержанием ионов лютеция. На основании подобных угловых и температурных зависимостей, а также средних значений g -факторов новые линии ЭПР также приписаны ионам Er^{3+} в возбужденном состоянии, замещающим Y^{3+} . Из-за уширений, появления новых линий и усложнения их ориентационных зависимостей нами подробно исследованы спектры ЭПР в YLuAG при малых концентрациях дополнительной примеси Lu ($x < 0.15$).

При малых значениях θ (угол между \mathbf{H} и осью $[100]$ в плоскости (110)) дополнительные линии ЭПР в спектрах не разрешаются, входят в ширину основной линии, и наблюдается обычный спектр ЭПР иона Er^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. На рис. 4 приведены экспериментальные и расчетные угловые зависимости основной и дополнительных линий ЭПР иона Er^{3+} в увеличенном масштабе магнитных полей. Пунктир на рис. 4 соответствует новым центрам эрбия в YLuAG, а сплошная линия соответствует обычному центру Er^{3+} в YAG. Получены следующие значения для x -компонент g -тензора дополнительных центров: $g_x \text{Er}_1(1) = 2.051$ и $g_x \text{Er}_1(2) = 1.947$.

Как это следует из наших исследований, спектры ЭПР иона Er^{3+} в твердых растворах $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, независимо от x , также обусловлены наличием его только в иттриевых узлах. Однако отличием от случая „чистого“ YAG является то, что в монокристаллах смешанных гранатов спектры ЭПР ионов эрбия представляют супер-

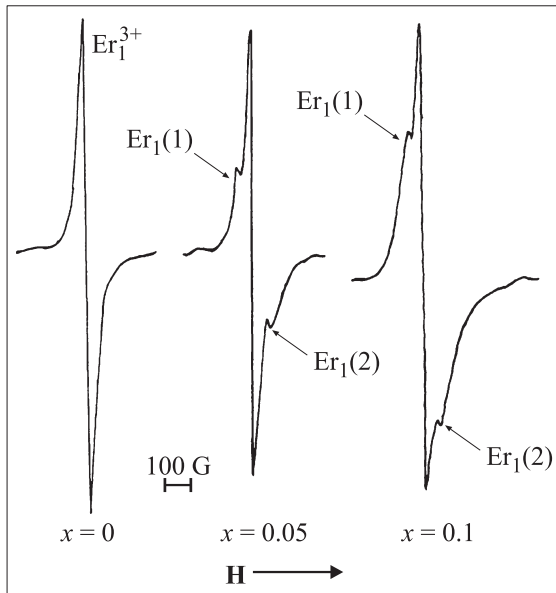


Рис. 3. Концентрационная зависимость интенсивности дополнительных центров Er^{3+} в твердых растворах $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ от содержания дополнительной примеси ионов Lu^{3+} в составе (x).

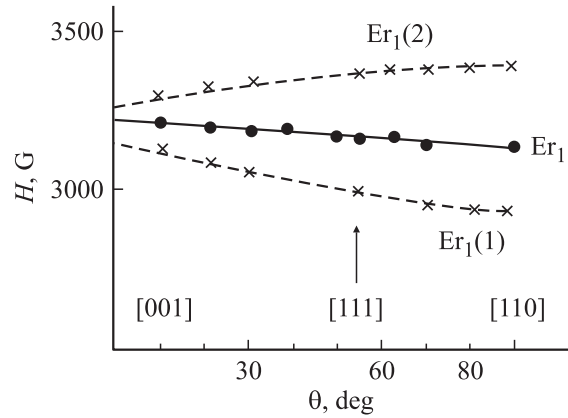


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) угловые зависимости магнитных полей дополнительных центров Er^{3+} в $(\text{Y}_{0.95}\text{Lu}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в плоскости (110) при $\nu = 9.35$ GHz и $T = 10$ K.

позицию нескольких линий. Причиной этого является образование в одном и том же кристалле нескольких, различных по структуре парамагнитных центров. Ионы Er^{3+} , локализуясь только в иттриевых узлах, тем не менее оказываются в кристаллических полях разной симметрии и величины из-за локальной деформации решетки при замещении Y^{3+} на Lu^{3+} в ближайшем окружении парамагнитного центра.

Многотипность центров Er^{3+} в смешанных гранатах YLuAG зависит от концентрации лютеция и обусловлена статистическими флуктуациями в распределении ионов Lu^{3+} по узлам иттриевой подрешетки. В случае изовалентного замещения (Y^{3+} на Lu^{3+}) в кристаллах YLuAG характер электростатического взаимодействия между катионами и с их окружением не будет изменяться, и не должно наблюдаться возникновение дефектов, компенсирующих заряд примесного иона и иона основы. Наряду с этим смешанные кристаллы (твердые растворы) обладают статистически неупорядоченной структурой [12]. Ионы лютеция, внедряясь в решетку граната вместо иттрия, попадают в ближайшее окружение активаторного центра Er^{3+} и искажают его, обычную для YAG, симметрию ближайшего окружения. Таким образом, многотипность парамагнитных центров Er^{3+} в смешанных гранатах возникает вследствие статистических флуктуаций.

Для объяснения природы новых линий в спектре ЭПР ионов Er^{3+} рассмотрим структуру ближайшего окружения парамагнитного центра в кристаллической решетке граната. Каждый ион Er^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в непосредственно ближайшем окружении имеет восемь ионов кислорода, образующих додекаэдр (локальная симметрия D_2). В следующую координационную сферу входят четыре иона Y^{3+} (или Lu^{3+}), находящихся на равных расстояниях $R = 3.6791 \text{ \AA}$ от центра.

Рассмотрим подробнее конфигурацию расположения этих узлов относительно парамагнитного центра.

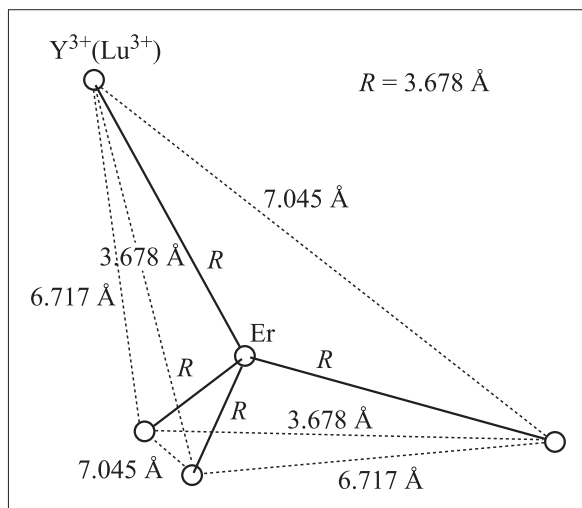


Рис. 5. Структура ближайшего иттриевого окружения парамагнитного центра Er^{3+} в смешанных кристаллах YLuAG . R — расстояние от парамагнитного центра до узлов с ионами Y^{3+} или Lu^{3+} .

На рис. 5 изображена модель такого центра, где указаны также расстояния между ионами Y^{3+} в ближайшем окружении Er^{3+} , а для упрощения не приведены ионы Al^{3+} и O^{2-} .

Внедрение иона Lu^{3+} с меньшим ионным радиусом 0.97 \AA на место Y^{3+} (1.02 \AA) приводит к смещению ионов O^{2-} , одновременно входящих в состав окружения как Er^{3+} , так и Lu^{3+} , образуя при этом неодинаковые кристаллические поля для тех ионов эрбия, в иттриевое окружение которых попал один или несколько ионов лютеция. Величина этого смещения определяется соотношением ионных радиусов Y^{3+} и Lu^{3+} . Таким образом, ион Lu^{3+} , находясь во второй координационной сфере Er^{3+} , влияет на симметрию и величину кристаллического поля, вызывая деформацию кислородного додекаэдра, непосредственно окружающего парамагнитный центр.

В смешанных гранатах $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при одном и том же составе кристалла x возможно образование иона Er^{3+} с различными редкоземельными окружениями. По симметрии и величине кристаллического поля будут различаться такие центры Er^{3+} , у которых в ближайшем окружении имеется разное число соседних ионов Y^{3+} , замещенных на Lu^{3+} (один и более, до четырех).

В кристаллах иттрий-алюминиевого граната при изоморфных замещениях и равновероятном распределении можно принять, что вероятность найти ионы Lu^{3+} в каком-либо из узлов иттриевой катионной подрешетки одинакова для всех позиций, как это имеет место и в других подобных кристаллах, например во флюорите, корунде и шпинели [13]. При таком распределении можно рассчитать вероятность одновременного попадания в ближайшую катионную координационную сферу парамагнитного центра 1, 2, ..., n таких же и других ионов. Концентрация одиночных и сложных центров

определяется по формуле для повторных испытаний по теории вероятностей (случай биномиального распределения) [14]. Поскольку в нашем случае координационное число равно четырем, то эти вероятности определяются

$$P_{4n} = \frac{4!}{n!(4-n)!} x^n (1-x)^{4-n}, \quad (2)$$

Здесь P_{4n} — концентрация ионов Er^{3+} , имеющих n соседних ионов Lu^{3+} в ближайшей иттриевой координационной сфере, x — концентрация ионов Lu^{3+} в $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

На рис. 6 сплошными кривыми представлены эти вероятности в зависимости от содержания Lu^{3+} в монокристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Из этих зависимостей можно оценить наличие различных центров в кристалле. При $x = 0.05$ в твердых растворах образуется в основном два типа центров: 81.4% с $n = 0$, 17.1% эрбиевых центров имеет в ближайшем окружении по одному иону лютеция, 1.4% сочетаются в два иона Lu^{3+} , а концентрация центров Er^{3+} с тремя ионами Lu^{3+} составляет 0.5%. Соотношение интегральных интенсивностей (экспериментальные точки на рис. 6) основной и дополнительных линий ЭПР ионов Er^{3+} в $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с $x = 0.05$ и 0.1 хорошо совпадает с расчетными зависимостями вероятности образования дополнительных центров. Разнообразие типов центров не ограничивается четырьмя, связанными только с числом соседних ионов Lu^{3+} на месте Y^{3+} . Даже при одном и том же n , но при различных

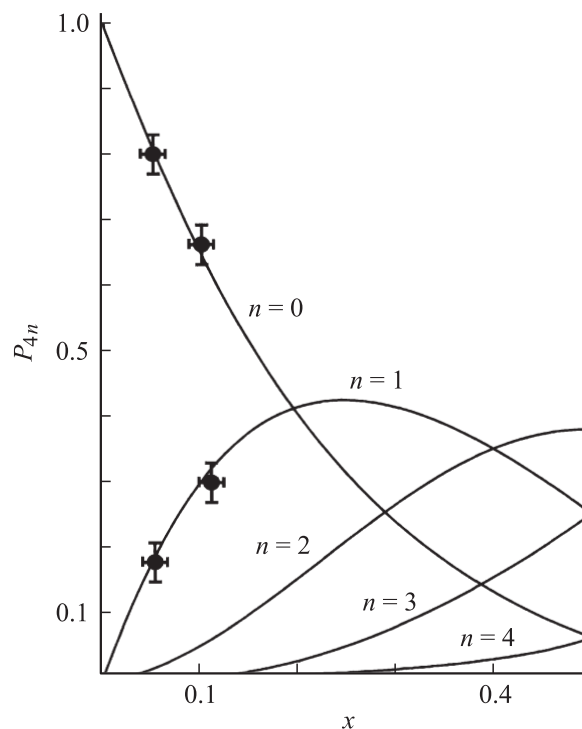


Рис. 6. Зависимость вероятности одновременного попадания n ионов Lu^{3+} в ближайшее иттриевое окружение парамагнитного центра Er^{3+} в $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в зависимости от содержания $\text{Lu}^{3+}(x)$.

конфигурациях расположения ионов Lu^{3+} в вершинах искаженного тетраэдра, образованного иттриевыми узлами, кристаллические поля на парамагнитных центрах Er^{3+} будут отличаться по значению и симметрии. Например, при замещении одного узла возможно образование двух разных центров. Этим объясняется появление двух дополнительных линий $\text{Er}_1(1)$ и $\text{Er}_1(2)$ в спектре ЭПР иона Er^{3+} в YLuAG (при $x \leq 0.15$) от парамагнитного центра, в иттриевом окружении которого один ион Y^{3+} замещен на Lu^{3+} . При всех возможных комбинациях расположения ионов Y^{3+} и Lu^{3+} в ближайшем окружении Er^{3+} в YLuAG возможно образование 12 различных магнитно-неэквивалентных парамагнитных центров.

Заключение

Исследован ЭПР возбужденного состояния ионов Er^{3+} в композиционно неупорядоченных монокристаллах — смешанных гранатах $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, где $0 \leq x \leq 1$. В этих соединениях обнаружены новые по сравнению с $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ центры Er^{3+} , образующиеся при изоморфном замещении Y^{3+} на Lu^{3+} . Ионы лутеция, внедряясь во вторую координационную сферу парамагнитного центра, влияют на величину и симметрию кристаллического поля, вызывая деформацию непосредственного кислородного окружения Er^{3+} . Наблюдается изменение значений x -компонент g -тензора на величину $\Delta g_x \approx 0.005$. Применяя теорию вероятности, можно рассчитать концентрацию различных типов центров, приводящих к уширению спектральных линий в аналогичных композиционно-неупорядоченных системах.

Авторы выражают благодарность П.Г. Баранову за подробное обсуждение работы и А.Г. Петросяну за предоставленные монокристаллы $\text{YLuAG}:\text{Er}$.

Работа поддержана программами Российской академии наук: „Спин-зависимые эффекты в твердом теле“ и „Спинтроника“; „Поддержка инноваций и разработок“; проект РФФИ № 09-02-0149. Работа также поддержана Федеральным агентством по науке и инновациям по контракту № 02.513.12.3031.

Список литературы

- [1] Каминский А.А. Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 256 с.
- [2] Каминский А.А., Антипенко Б.М. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. М.: Наука, 1989. 270 с.
- [3] Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. 652 с.
- [4] Альтшуллер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
- [5] Asatryan H.R., Petrosyan A.G., Sharoyan E.G., Wojcik M., Zbieranowski W.T. // Phys. Stat. Sol. (b). 1980. Vol. 102. P. 249.
- [6] Asatryan H.R. // Phys. Stat. Sol. (b). 1988 Vol. 150. P. 253.

- [7] Euler F., Bruce J. // Acta. Cryst. (1965) Vol. 19. P. 971.
- [8] Wang F.F. // Treatise on Materials Science and Technology / Ed. by H. Herman. NY: Academic, 1973. Vol. 2. P. 279.
- [9] Wolf W.P., Ball M., Hutchings M.T., Leask M.J., Wyatt A.F.G.J. // Phys. Soc. Jpn. 1962. Vol. 17. Suppl. B-1. P. 443.
- [10] Bull M., Garton G., Leask M.J.M., Ryan D., Wolf W.P.J. // Appl. Phys. 1961. Suppl. to Vol. 32. N 3. P.2675.
- [11] Асатрян Г.Р., Баранов П.Г., Жеков В.И., Мурина Т.М., Прохоров А.М., Храпцов В.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. Вып. 3. С. 976.
- [12] Каминский А.А., Осико В.В. // Изв. АН СССР. Сер. неорганические материалы. 1967. Т. 3. С. 417.
- [13] Осико В.В. // Изв. АН СССР. Сер. неорганические материалы. 1969. Т. 5. С. 433.
- [14] Боровков А.А. // Курс теории вероятностей. М.: Наука, 1972. 287 с.