

PACS: 62.50.+p, 62.65.+k, 64.10.+h, 64.70.Kb

А.А. Прохоров

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНА Gd^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛЕ $TmAl_3(BO_3)_4$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 22 февраля 2012 года

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучено основное состояние примесных ионов Gd^{3+} в монокристалле $TmAl_3(BO_3)_4$. Установлено, что Gd^{3+} замещает ион трехвалентного тулия. Определены параметры спинового гамильтониана ($g_z = 1.986 \pm 0.002$; $g_x = g_y = 1.989 \pm 0.002$; $b_2^0 = (431 \pm 0.13) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $b_4^0 = (-13 \pm 0.08) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $b_6^0 = (0.4 \pm 0.12) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$). Показано, что увеличение температуры приводит к уменьшению расщепления основного состояния.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, бораты, редкоземельные ионы

Методом электронного парамагнитного резонансу (ЕПР) вивчено основний стан домішкових іонів Gd^{3+} в монокристалі $TmAl_3(BO_3)_4$. Встановлено, що Gd^{3+} заміщує іон тривалентного тулію. Визначено параметри спінового гамільтоніана тригональної симетрії ($g_z = 1.986 \pm 0.002$; $g_x = g_y = 1.989 \pm 0.002$; $b_2^0 = (431 \pm 0.13) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $b_4^0 = (-13 \pm 0.08) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $b_6^0 = (0.4 \pm 0.12) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$). Показано, що збільшення температури призводить до зменшення розщеплення основного стану.

Ключові слова: електронний парамагнітний резонанс, борати, рідкоземельні іони

1. Введение

Бораты с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$ (где R – редкоземельные ионы или иттрий, а M – трехвалентные ионы Al, Fe, Ga, Sc, Cr) привлекают внимание исследователей ввиду их хороших люминесцентных и нелинейных оптических свойств. Способность кристаллов вмещать большую концентрацию примесных ионов в сочетании с отличными физическими и химическими свойствами придает этим боратам важное значение как перспективной среде для твердотельных лазеров. Интерес к небольшим лазерам с накачкой светодиодами в зелено-голубой спектральной области поддерживает исследования новых твердотельных лазерных систем, основанных на нелинейных кристаллах [1–3].

Возможность вводить в кристаллы редкоземельные ионы и ионы группы железа делает эти кристаллы привлекательными с точки зрения магнетизма, по-

сколькx взаимодействие двух магнитных подсистем приводит к появлению ряда особенностей. Так, взаимодействие между ионами железа в квазиодномерных цепочках $GdFe_3(BO_3)_4$ приводит к антиферромагнитному упорядочению при 37 К, а взаимодействие с редкоземельной подсистемой – к спин-переориентационному переходу при 10 К [4,5]. При давлениях 25 и 43 ГПа обнаружены два электронных перехода [6]. В некоторых кристаллах наблюдается магнетоэлектрический эффект, что позволяет отнести их к разряду мультиферроиков [7,8].

Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованиям кристаллов данного семейства, имеющих сведения о спектрах ЭПР, а следовательно, и об основном состоянии примесных парамагнитных ионов весьма мало. Спектр ЭПР иона Cr^{3+} наблюдался в работах [9,10]. Известно исследование спектра ЭПР иона Ti^{3+} [11], занимающего, как и Cr^{3+} , позицию Al^{3+} . В статье [12] изучен спектр иона марганца. Из редкоземельного ряда ионов ЭПР наблюдали на ионах Ce^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} [13] и Gd^{3+} [14,16].

Целью настоящей работы было исследование спектра ЭПР иона Gd^{3+} , внедренного в качестве примеси в кристалл $TmAl_3(BO_3)_4$, в широком интервале температур.

2. Кристаллическая структура и детали эксперимента

Кристаллы семейства боратов $RM_3(BO_3)_4$ кристаллизуются в структуре хантита $CaMg_3(BO_3)_4$ с пространственной группой $R32$. Параметры гексагональной ячейки исследуемого $TmAl_3(BO_3)_4$ составляют: $a = b = 9.27166(7)$, $c = 7.21394(7)$, углы $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ (предоставлены доктором Р. Миниакевым, ИФПАН, Варшава). Кристаллическая структура $TmAl_3(BO_3)_4$ показана на рис. 1.

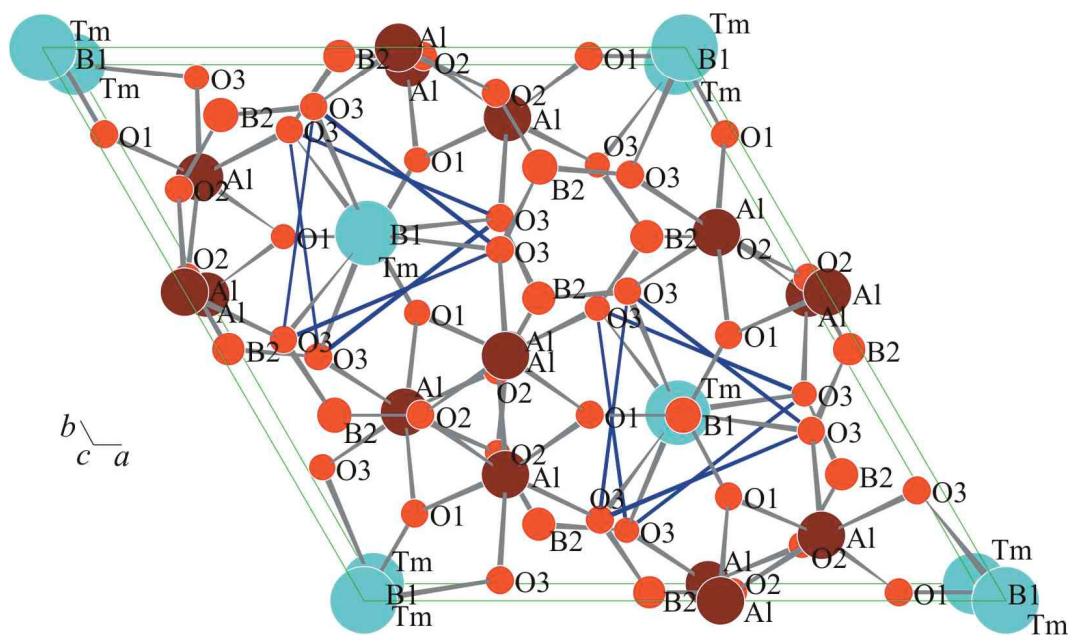


Рис. 1. Кристаллическая структура $TmAl_3(BO_3)_4$

Кристаллы $TmAl_3(BO_3)_4$ с примесью 0.2% Gd^{3+} были получены в результате спонтанной кристаллизации из раствора-расплава по методике, описанной в работе [16]. В качестве растворителя использовали молибдат калия $K_2Mo_3O_{10}$. В растворитель добавляли предварительно синтезированный борат алюминия $Tm_2O_3 + Al_2O_3 + H_3BO_3$ (или B_2O_3) $\rightarrow TmAl_3(BO_3)_4$ в количестве 30%, а в полученную смесь – избыточное (10%) количество B_2O_3 и соответствующую добавку Gd_2O_3 . Рост осуществляли путем охлаждения раствора от 1150 до 900°C со скоростью 2 deg/h.

Получены прозрачные, хорошо ограненные кристаллы с размерами 2–3 mm. Редкоземельный ион находится в окружении шести ионов кислорода, расположенных в углах шестигранной призмы. Основаниями призмы являются правильные треугольники, развернутые друг относительно друга на небольшой угол (рис. 1). Узел, в котором находится редкоземельный ион, имеет симметрию D_3 [16].

3. Тонкая структура спектра ЭПР

Ион трехвалентного гадолиния имеет наполовину заполненную электронную оболочку с конфигурацией $4f^7$. Основной мультиплет $^8S_{7/2}$ характеризуется отсутствием орбитального момента $L = 0$ при величине спинового момента $S = 7/2$. Восьмикратно вырожденный уровень свободного иона трехвалентного гадолиния расщепляется на четыре крамерсовых дублета в кристаллическом поле тулий-алюминиевого бората. Спектр ЭПР состоит из семи линий поглощения, обязанных своим происхождением как внутри-, так и междублетным переходам.

На рис. 2 показан общий вид спектра в ориентации, когда внешнее магнитное поле параллельно оси C_3 кристалла при двух характерных температурах. При $T = 3.8$ К в спектре наблюдаются дополнительные линии, вызванные неконтролируемыми примесями.

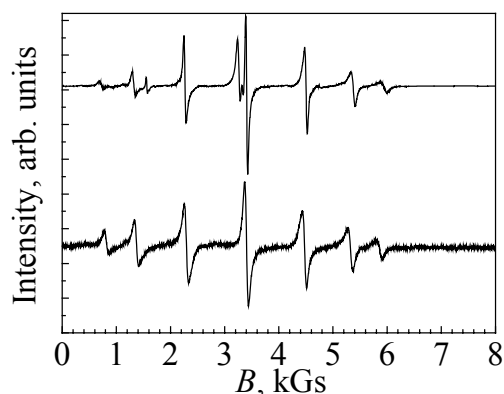


Рис. 2. Спектр ЭПР (первая производная) иона Gd^{3+} в монокристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ при температурах, К: 1 – 3.8, 2 – 290. $B \parallel C_3$

Угловая зависимость спектра ЭПР при 40 К показана на рис. 3. Кристалл вращался в магнитном поле от направления $B \parallel C_3$ (0 на оси ординат) к направлению $B \perp C_3$ (90° на оси ординат). При вращении кристалла в плоскости, перпендикулярной оси C_3 , положение линий оставалось неизменным. Как было установлено в работе [16], примесный ион Gd^{3+} замещает ион основной решетки в узле с симметрией D_3 , поэтому для описания спектра ЭПР взят спиновый гамилтониан тригональной симметрии:

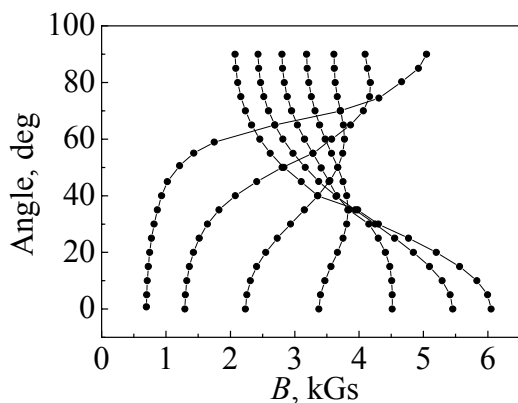


Рис. 3. Угловая зависимость спектра поглощения Gd^{3+} при $T = 40$ К

$$H = \beta \mathbf{V} g \hat{S} + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} (b_4^0 O_4^0 + b_4^3 O_4^3) + \frac{1}{1260} (b_6^0 O_6^0 + b_6^3 O_6^3 + b_6^6 O_6^6), \quad (1)$$

где β – магнетон Бора, \mathbf{V} – вектор магнитной индукции, \hat{S} – оператор электронного спина, O_n^m – спиновые операторы Стивенса [15], b_n^m – определяемые параметры. Измерения спектра в различных ориентациях подтверждают правильность выбранного гамильтониана и дают основание утверждать, что так же, как в кристаллах $YAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$, ион Gd^{3+} замещает редкоземельный ион хозяйской решетки.

Обработка экспериментальных данных, полученных при $T = 290$ К, и расчет параметров спинового гамильтониана при помощи программы EasySpin [17] дают такие результаты: $g_z = 1.986 \pm 0.002$; $g_x = g_y = 1.989 \pm 0.002$; $b_2^0 = (431 \pm 0.13) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $b_4^0 = (-13 \pm 0.08) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$; $b_6^0 = (0.4 \pm 0.12) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Отсюда следует, что g -фактор практически изотропный, а начальное расщепление спектра определяют три параметра: b_2^0 , b_4^0 и b_6^0 , т.е. спектр очень близок к чисто аксиальному. Параметры b_4^3 , b_6^3 , b_6^6 значимо не улучшают результат, поэтому при описании спектра можно ограничиться только аксиальными членами спинового гамильтониана. Так же, как в изоморфных кристаллах $YAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$ [14,16], параметр b_2^0 положительный.

Знаки параметров b_4^0 и b_6^0 однозначно определяются знаком параметра b_2^0 , который получен путем сравнения спектров при комнатной и гелиевой температурах (см. рис. 2). Интенсивность низкополевой линии при низкой температуре меньше интенсивности высокополевой линии, следовательно, параметр b_2^0 , определяющий расщепление мультиплета, положительный.

4. Экспериментальные зависимости параметров от температуры

При понижении температуры наблюдается изменение расщепления спектра. На рис. 4,а показана зависимость параметра $b_2^0 = [(449.0 \pm 0.21) \cdot 10^{-4} - (0.062 \pm 0.001) \cdot 10^{-4} \cdot T] \text{ cm}^{-1}$ от температуры. Ее можно представить в виде

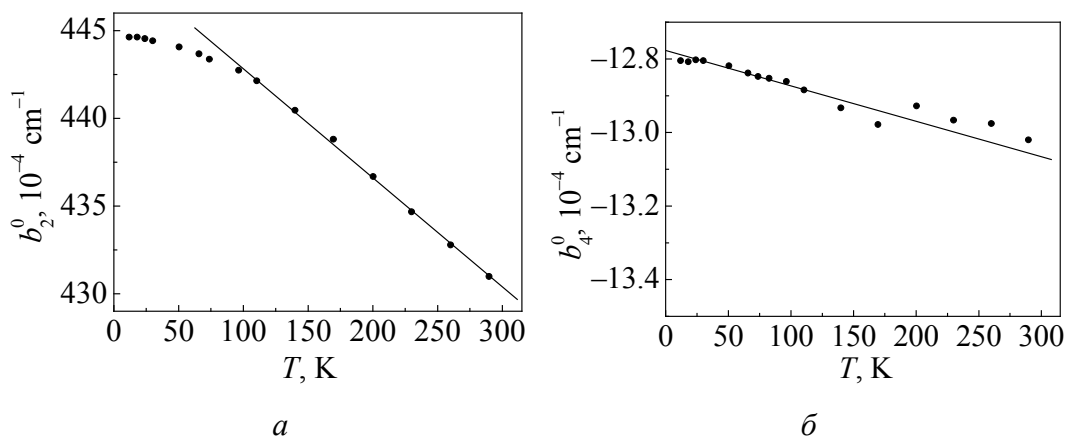


Рис. 4. Температурная зависимость параметров спинового гамильтониана b_2^0 (а) и b_4^0 (б)

двух областей: линейной при температуре выше 100 К и переходной между независимой от температуры низкотемпературной областью и линейной частью зависимости. Следует отметить отсутствие скачка на температурной зависимости, который наблюдался в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$ [14]. На рис. 4,б приведена зависимость от температуры параметра $b_4^0 = [(-12.82 \pm 0.03) \cdot 10^{-4} - (6.62 \pm 1.42) \cdot 10^{-8} \cdot T] \text{ cm}^{-1}$, который изменяется линейно в пределах ошибки измерений.

Расщепление энергетических уровней ионов в S -состоянии обусловлено рядом вкладов. Один из них статический, который выявляется при низкой температуре, когда колебания решетки практически не оказывают влияние на расположение энергетических уровней; другой, вызванный колебаниями решетки, проявляется при более высокой температуре. Вклады, связанные с колебаниями решетки, могут быть разделены на две части. Первая связана с тепловым расширением (сжатием) решетки, вызванным ангармонизмом колебаний, а вторая – это так называемый фононный вклад.

Сравнение спектра ЭПР иона Gd^{3+} в $TmAl_3(BO_3)_4$ с измеренными ранее спектрами Gd^{3+} в изоморфных кристаллах $YAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$ [14,16] показало, что, несмотря на значительное расхождение величин параметров b_2^0 и b_4^0 , их температурные зависимости аналогичны. Это дает основание предположить, что в исследуемом кристалле так же, как в изоморфных $YAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$, температурная зависимость параметров спинового гамильтониана имеет одинаковую природу, а именно определяется тепловым расширением кристалла. Для более обоснованного вывода о температурном изменении спектра требуется детальное теоретическое рассмотрение, для которого необходимы отсутствующие в настоящее время данные о фононном спектре кристалла, упругих свойствах и др.

Таким образом, проведенные измерения позволили определить параметры спектра ЭПР иона Gd^{3+} , знаки параметров, а следовательно, и порядок

расположения энергетических уровней. Самым нижним по энергии является дублет $\pm 1/2$, далее следуют дублеты $\pm 3/2$, $\pm 5/2$, $\pm 7/2$. Соотношение параметров спинового гамильтониана свидетельствует о том, что спектр очень близок к чисто аксиальному, а примесный ион Gd^{3+} замещает в кристалле ион трехвалентного тулия. Температурное изменение спектра предположительно обусловлено тепловым расширением кристалла.

В заключение автор выражает благодарность Л.Ф. Черныш за выращивание монокристаллов, А.Д. Прохорову – за полезное обсуждение результатов, В.П. Дьяконову и Г. Шимчак – за предоставленную возможность измерений спектра при низких температурах, Р. Миникаеву – за предоставленные данные о кристаллической структуре.

1. *D. Jaque*, *Adv. Mater.* **10**, 10 (1998).
2. *P. Wang, J.M. Dawes, P. Dekker, and J.A. Piper*, *Optics Commun.* **174**, 467 (2000).
3. *P.A. Burns, J.M. Dawes, P. Dekker, and J.A. Paper*, *Optics Commun.* **207**, 315 (2002).
4. *A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, and S.A. Kharlamova*, *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 542 (2003).
5. *S.A. Kharlamova, S.G. Ovchinnikov, A.D. Balaev, M.F. Thomas, L.S. Lyubutin, and A.G. Gavriiliuk*, *JETP* **101**, 1098 (2005).
6. *A.G. Gavriiliuk, S.A. Kharlamova, L.S. Lyubutin, I.A. Troyan, S.G. Ovchinnikov, A.M. Potseliuko, M.I. Eremiet, and R. Boehler*, *JETP Lett.* **80**, 426 (2004).
7. *A.K. Zvezdin, S.S. Krotov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, Yu.F. Popov, A.P. Pyatkov, L.N. Bezmaternykh, and E.A. Popova*, *JETP Lett.* **81**, 272 (2005).
8. *A.H. Васильев, Е.А. Попова*, *ФНТ* **32**, 968 (2006).
9. *В.А. Ацаркин, В.Б. Кравченко, И.Г. Матвеева*, *ФТТ* **9**, 3353 (1967).
10. *J-P.R. Wells, M. Yamaga, T.P.J. Han, and M. Honda*, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 539 (2003).
11. *G. Wang, H.G. Gallagher, T.P.J. Han, B. Henderson, M. Yamaga, and T. Yosida*, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 1649 (1997).
12. *А. Воротынов, Г. Петраковский, Я. Шиян, Л. Безматерных, В. Темеров, А. Бовина, П. Алешкевич*, *ФТТ* **49**, 446 (2007).
13. *A. Waterich, P. Aleshkevich, M.T. Borowiec, T. Zayarnyuk, H. Szymczak, T. Beregi, and L. Kovacs*, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 3323 (2003).
14. *A.D. Prokhorov, I.M. Krygin, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, and H. Szymczak*, *Phys. Stat. Sol.* **A206**, 2617 (2009).
15. *С.А. Альтицлер, Б.М. Козырев*, Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, Наука, Москва (1972).
16. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, V.P. Dyakonov, H. Szymczak*, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1546 (2011).
17. *S. Stoll, A. Schweiger, J. Magn. Reson.* **178**, 42 (2006).

A.A. Prokhorov

GROUND STATE OF THE Gd^{3+} ION IN THE $TmAl_3(BO_3)_4$ SINGLE CRYSTAL

Borates with the common formula $RM_3(BO_3)_4$ where R are rare-earth ions or yttrium, M are Al, Fe, Ga, Cr draw attention of researchers because of high luminescent and non-linear optical properties. Possible doping of the crystals by rare-earth ions and ions of iron group makes them interesting from the viewpoint of magnetism, because interaction of two magnetic subsystems results in a number of peculiarities. Despite a great number of papers dealing with study of this series of crystals, the available data about electron spin resonance (ESR) spectrum and the related ground state of doping paramagnetic ions are insufficient. For the rare-earth group, only ESR of Ce^{3+} , Er^{3+} and Yb^{3+} , Gd^{3+} were observed.

The aim of the present paper was studying of ESR spectrum of the interstitial Gd^{3+} ion in the $TmAl_3(BO_3)_4$ crystal in a wide temperature range.

The ground state of impurity ions of Gd^{3+} in the $TmAl_3(BO_3)_4$ single crystal was investigated by ESR method. It was found that Gd^{3+} substitutes the ion of trivalent thulium. The parameters of spin Hamiltonian were estimated ($g_z = 1.986 \pm 0.002$, $g_x = g_y = 1.989 \pm 0.002$; $b_2^0 = (431 \pm 0.13) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $b_4^0 = (-13 \pm 0.08) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $b_6^0 = (0.4 \pm 0.12) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). The ratio of spin Hamiltonian parameters demonstrates that the spectrum is very close to merely axial one. The increase in the temperature results in reduction of ground state splitting. Temperature evolution of the spectrum is determined by heat expansion of the crystal.

Keywords: electron spin resonance, borates, rare-earth ions

Fig. 1. Crystal structure of $TmAl_3(BO_3)_4$

Fig. 2. ESR spectrum (the first derivative) of the Gd^{3+} ion in a single crystal of $TmAl_3(BO_3)_4$ at temperatures, K: 1 – 3.8, 2 – 290. $B \parallel C_3$

Fig. 3. The angular dependence of the absorption spectrum of Gd^{3+} at $T = 40 \text{ K}$

Fig. 4. Temperature dependence of the spin Hamiltonian parameters b_2^0 (a) and b_4^0 (b)